

ANKARA ÜNİVERSİTESİ

NÜKLEER BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL, SENTETİK VE MANYETİK ZEOLİTLER İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN STRONSIYUM VE SEZYUMUN ADSORPSİYONU**

AYŞENUR MURAT

MEDİKAL FİZİK ANABİLİM DALI

SAĞLIK FİZİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

ANKARA

2022

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
Doğal, Sentetik ve Manyetik Zeolitler İle Sulu Çözeltilerden Stronsiyum ve Sezyumun Adsorpsiyonu

Ayşenur MURAT
Ankara Üniversitesi
Nükleer Bilimler Enstitüsü
Medikal Fizik Anabilim Dalı
Sağlık Fiziği Tezli Yüksek Lisans Programı
Danışman: Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

Medikal, endüstriyel ve nükleer alanlarda kullanılan iki önemli fisyon ürünü olan Sr ve Cs elementleri olası sızıntı veya kaza durumlarında insan ve çevre sağlığına olumsuz etkilere sahiptir. Bu sebeple Sr ve Cs'un özellikle sulardan arındırılması insan ve çevre sağlığı için kritik öneme sahiptir. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre içme sularındaki beta aktivitesi limiti ^{90}Sr ve ^{137}Cs için 10Bq/L 'dir. Bu elementlerin sulardan uzaklaştırılması için adsorpsiyon işlemi ekonomik, kolay uygulanabilir, hızlı ve pratik olması nedenleri ile öne çıkarmaktadır. Adsorbanların yapısı ve adsorpsiyon koşulları adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında öncelikle adsorban olarak kullanılan doğal (klinoptilolit) (CL), manyetik (manyetik klinoptilolit kompoziti) (MCL) ve sentetik (zeolit 4A) (Z4A) zeolitlerin minerolojik ve petrografik analizler ile karakterizasyonları yapılmış ve fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Adsorbanlar kullanılarak sulu çözeltilerden Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırılmasında ortam koşullarının adsorpsiyona etkisi kesikli adsorpsiyon deneyleri ile incelenmiş ve optimum parametreler belirlenmiştir. Ayrıca adsorbanların termodinamik, kinetik ve izoterm modelleri araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri için belirlenen optimum koşullar başlangıç iyon derişimi 200 ppm olduğu durumda pH 8, katı-sıvı oranı 5 g/L, temas süresi 120 dk ve sıcaklık 25°C 'dir. Adsorban materyallerin Sr^{2+} adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri CL için 84,0 mg/g, MCL için 83,3 mg/g ve Z4A için 250,0 mg/g, Cs^+ adsorpsiyonunda ise sırası ile 81,3 mg/g, 85,5 mg/g ve 263,3 mg/g bulunmuştur. Sr^{2+} adsorpsiyonunda MCL Langmuir izotermine uyarken, CL ve Z4A'nın Freundlich izotermine uyduğu ve Cs^+ adsorpsiyonunda ise CL Langmuir izotermine uyarken, MCL ve Z4A'nın Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür. Yapılan kinetik incelemeler sonucunda Cs^+ 'un uzaklaştırılması için CL kullanıldığında adsorpsiyon yalancı ikinci derece kinetik modele uyarken, Sr^{2+} ve Cs^+ 'un uzaklaştırılması için kullanılan adsorbanlarla gerçekleşen diğer adsorpsiyonların zamandan bağımsız olduğu görülmüştür. Termodinamik incelemeler sonucunda Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonunun tüm adsorbanlar için spontan olarak gerçekleştiği, adsorpsiyona katyon değişimi ve elektrostatik etkileşimlerin etkisi olduğu görülmüştür. Hazırlanan ^{90}Sr içeren radyoaktif sulu çözelti için optimum parametrelerde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak doğal, sentetik ve manyetik zeolitlerin sulu çözeltilerden stronsiyum ve sezyum kirliliğini gidermek için kullanılabileceği görülmüştür.

Bu tez "Doğal, Sentetik ve Manyetik Zeolitler ile Sulu Çözeltilerden Stronsiyum ve Sezyumun Adsorpsiyonu" başlıklı ve BAP-21L0405002 kodlu Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyonu Birimi Yüksek Lisans Tez Projesi kapsamında desteklenmiştir.

2022, 103 sayfa

Anahtar Kelimeler: Doğal zeolit, sentetik zeolit, manyetik zeolit sentezi, radyokimyasal ayrıştırma, adsorpsiyon, Sr^{2+} , Cs^+ , ^{90}Sr , LSC

ABSTRACT

Master Thesis

Strontium And Cesium Adsorption From Aqueous Solutions Using Natural, Synthetic And Magnetic Zeolites

Ayşenur MURAT

Ankara University Institute of Nuclear Sciences
Department of Medical Physics
Health Physics Master Degree Program
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL

Sr and Cs elements, which are two important fission products, used in medical, industrial and nuclear fields, have negative effects on human and environmental health in case of a possible leakage or accident. The removal of Sr and Cs from water is of critical importance for human and environmental health. According to the World Health Organization data, the limit of beta activity in drinking water is 10Bq/L for ^{90}Sr and ^{137}Cs . Being economical, easily applied, fast and practical makes adsorption preferable for the removal of these elements. The structure of adsorbents and adsorption conditions affect the adsorption capacity. In this thesis study, first the characterizations of natural (clinoptilolite) (CL), magnetic (magnetic clinoptilolite composite) (MCL) and synthetic (zeolite 4A) (Z4A) zeolites used as adsorbents were performed doing mineralogic and petrographic analyzes and their physicochemical properties were determined. For the removal of Sr^{2+} and Cs^{+} from aqueous solutions using adsorbents, the effect of environmental conditions on adsorption was investigated by batch adsorption experiments and optimum parameters were determined. Besides, thermodynamic, kinetic and isotherm models of adsorbents were investigated. The optimum conditions determined for batch adsorption experiments using initial ion concentration of 200 ppm are pH 8, solid-liquid ratio 5 g/L, contact time 120 min, and temperature 25°C. The maximum adsorption capacities of adsorbent materials were found as 84.0 mg/g for CL, 83.3 mg/g for MCL and 250,0 mg/g for Z4A for Sr^{2+} adsorption, 81.3 mg/g, 85.5 mg/g and 263.3 mg/g for Cs^{+} adsorption, respectively. It was observed that MCL obeyed the Langmuir isotherm, while CL and Z4A followed the Freundlich isotherm for Sr^{2+} adsorption and CL obeyed the Langmuir isotherm, while MCL and Z4A obeyed the Freundlich isotherm for Cs^{+} adsorption. As a result of the kinetic investigations, the adsorption for the removal of Sr^{2+} and Cs^{+} is time-independent with the used adsorbents except the adsorption for the removal of Cs^{+} with CL adsorbent, which obeyed pseudo-second order kinetic model. Thermodynamic investigations showed that Sr^{2+} and Cs^{+} adsorption occurred spontaneously for all adsorbents with cation exchange and electrostatic interactions effecting the adsorption. Adsorption experiments were also carried out at the optimum parameters for the ^{90}Sr containing radioactive aqueous solution. It can be concluded that natural, synthetic and magnetic zeolites can be used to remove strontium and cesium pollution from aqueous solutions.

This thesis is fully supported by A.U BAP via project number BAP-21L0405002 project entitled “Strontium and Cesium Adsorption from Aqueous Solutions Using Natural, Synthetic and Magnetic Zeolites”.

2022, 103 pages

Key Words: Natural zeolite, synthetic zeolite, magnetic zeolite synthesis, radiochemical separation, adsorption, Sr^{2+} , Cs^{+} , ^{90}Sr , LSC

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgileriyle ışık tutan, yol gösteren ve her anlamda destek olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Gaye Özgür ÇAKAL'a,

Tez aşamam ve laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgisini ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Rufiyet GÜVEN'e,

Tez çalışmalarımda kullanmak üzere doğal zeolit temini konusundaki desteği için Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU'na, zeolit 4A temini konusundaki desteği için ise INNOSYS Ar-Ge Müh. San. Tic. Ltd. Şti'ye,

Analiz işlemlerim için verdikleri destek için ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na, Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi ile Dr. Öğr. Üyesi Kıymet DENİZ'e, Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Laboratuvar Ölçüm ve İzleme Daire Başkanı Soner OLGUN ile Çevre Referans Laboratuvarı Müdürü Mevlana KARAKAYA'ya, analiz işlemlerimde destek olan Doç.Dr. Hande ÇELEBİ'ye,

Tez projesi destekleri için Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne,

Sağladığı imkanlar ve yardımları için Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü çatısı altındaki herkese ve Enstitü Müdürü Prof. Dr. Haluk YÜCEL'e,

Hayatımın her aşamasında desteklerini sunan annem ve babama, hiçbir zaman yalnız hissettirmeyen kardeşim Aslınur'a, elimi tutan ve beraber yürüdüğüm eşim Onur'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayşenur MURAT

Ankara, Ağustos 2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Radyoaktif Atıklar	4
2.1.1 Sezyum	5
2.1.2 Stronsiyum.....	8
2.1.3 Stronsiyum ve sezyumun sulardan temizlenmesi için kullanılan radyokimyasal yöntemler.....	10
2.2 Adsorpsiyon	13
2.2.1 Adsorpsiyon izotermi.....	17
2.2.2 Adsorpsiyon kinetiği.....	20
2.2.3 Adsorpsiyon termodinamiği	22
2.3 Zeolit	22
2.4 Sulu Çözeltilerden Stronsiyum ve Sezyumun Adsorpsiyonu İçin Zeolitlerin Kullanıldığı Çalışmalar	25
2.5 Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC)	26
3. MATERYAL VE METOD	30
3.1 Adsorban Materyaller	30
3.2 Manyetik Klinoptilolit Kompozitinin Sentezi	30
3.3 Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonu	31
3.4 Adsorbanların Fiziko-kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	32
3.5 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	34

3.6	Optimum Adsorpsiyon Koşullarında ^{90}Sr Adsorpsiyonu	36
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1	Adsorban Materyallerin Yapısal Karakterizasyonu	39
4.1.1	X-ışınımı difraktometresi (XRD) analizleri.....	39
4.1.2	X-Işını floresans (XRF) analizleri	40
4.1.3	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) analizleri	41
4.1.4	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri	45
4.2	Adsorban Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri.....	46
4.2.1	Adsorbanların su tutma kapasiteleri ve suda çözünme analizleri	46
4.2.2	Adsorbanların ortalama parça boyutları	48
4.2.3	Adsorbanların BET yüzey alanları	49
4.2.4	Adsorbanların katyon değişim kapasiteleri	50
4.2.5	Adsorbanların sıfır yük noktaları	51
4.2.6	Adsorbanların zeta potansiyelleri	52
4.2.7	MCL adsorbanının manyetik özelliği	54
4.3	Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri	55
4.3.1	Başlangıç pH'ının Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonuna etkisi.....	56
4.3.2	Temas süresinin Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonuna etkisi.....	62
4.3.3	Katı-sıvı oranının Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonuna etkisi	68
4.3.4	Başlangıç iyon derişiminin Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonuna etkisi	71
4.3.5	Sıcaklığın Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonuna etkisi.....	76
4.3.6	Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonrasında adsorban materyallerin yapısal analizi	80
4.4	Sıvı Şintilasyon Sayım Sistemi Kullanılarak ^{90}Sr Adsorpsiyonunun Optimum Koşullarda İncelenmesi	82
5.	SONUÇ	85

KAYNAKLAR.....	92
-----------------------	-----------



SİMGELER DİZİNİ VE/VEYA KISALTMALAR

AAS	Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (American Society for Testing and Materials)
b	Sınır tabaka kalınlığı
BET	Brnauer-Emmett-Teller yüzey alanı
C_e	Denge durumundaki iyon derişimi [ppm]
CEC	Kasyon değişim kapasitesi (Cation exchange capacity)
C_i	Başlangıç iyon derişimi [ppm]
CL	Klinoptilolit (Clinoptilolite)
C_t	t anındaki iyon derişimi [ppm]
E	Adsorpsiyon enerjisi [J]
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EU	Avrupa Birliği
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier-transform infrared spectroscopy)
ICP-OES	İndüktif Eşlenmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
k₁	Yalancı birinci derece kinetik hız sabiti [dk⁻¹]
k₂	Yalancı ikinci derece kinetik hız sabiti [mg·g⁻¹·dk⁻¹]
k₃	Parçacık içi difüzyon modeli hız sabiti [mg·g⁻¹·dk^{-0,5}]
K_d	Dağılım katsayısı [L/g]
K_F	Freundlich sabiti [mg/g]
K_L	Langmuir sabiti [L/mg]
LSC	Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi
m	Adsorban kütlesi [g]
MCL	Manyetik klinoptilolit kompoziti
MDC	Asgari Ölçülebilen Derişim (Minimum Detectable Concentration) [Bq/L]
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü

ODTÜ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
ÖİK	Özel İhtisas Komisyonu
PMT	Fotoçoğaltıcı Tüp (Photomultiplier Tube)
PSA	Puls Şekil Analizi (Puls Shape Alanysis)
PZC	Sıfır yük noktası (Point of zero charge)
q	Adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_e	Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_m	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
R	Gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
SEM	Taramalı elektron mikroskopu (Scanning electron microscope)
SMD	Sauter ortalama çapı (Sauter mean diameter)
T	Sıcaklık [°C]
TENMAK	Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu
V	Çözelti hacmi [L]
VSM	Titreşimli Numune Manyetometresi (Vibrating Sampe Magnetometer)
WHO	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
XRD	X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffraction)
XRF	X-Işını Floresans (X-Ray Fluoresans)
YEBİM	Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi
Z4A	Zeolit 4A (Zeolite 4A)
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi değişimi [kJ/mol]
ΔH°	Entalpi değişimi [kJ/mol]
ΔS°	Entropi değişimi [kJ/mol·K]
ε	Polanyi potansiyeli

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 ^{137}Cs 'un bozunma şeması (Turner, 2007).....	6
Şekil 2.2 Cs radyoizotoplarının döngüsü ve vücuda alımı (Rai ve Kawabata, 2020)	7
Şekil 2.3 ^{90}Sr 'un bozunma şeması (Turner, 2007).....	9
Şekil 2.4 Adsorban materyal yüzeyine adsorbatın adsorbsiyonunun şematik gösterimi	14
Şekil 2.5 Tek ve çok katmanlı adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.6 Zeolitin yapısal gösterimi (Mondal vd., 2021).....	23
Şekil 2.7 Sıvı sintilasyon sayım sisteminin çalışma prensibi (Güven, 2015).....	27
Şekil 2.8 Sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılarak elde edilen alfa yayınlıyıcı ^{241}Am ve beta yayınlıyıcı $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ radyonüklitlerinin spektrumları (Güven, 2015).....	28
Şekil 3.1 Manyetik klinoptilolit kompozit sentezinin akış şeması	31
Şekil 4.1 Adsorban materyallerin XRD analiz sonuçları.....	39
Şekil 4.2 Adsorban materyallerin SEM analiz sonuçları; (a)CL (Mag: 2 kX) ve (b) CL (Mag: 10 kX), (c) MCL (Mag: 2 kX) ve (d) MCL (Mag: 10 kX), (e) Z4A (Mag: 2 kX) ve (f) Z4A (Mag: 10 kX)	42
Şekil 4.3 Adsorban materyallerin EDS analiz sonuçları a) CL, b) MCL, c) Z4A.....	43
Şekil 4.4 Adsorban materyallerin FTIR spektrumları	45
Şekil 4.5 Adsorban materyallerin parça boyutu dağılım eğrileri a) CL b) MCL c) Z4A	49
Şekil 4.6 Adsorban materyallerin metilen mavisi deneyi görselleri a) CL, b) MCL, c) Z4A	50
Şekil 4.7 Adsorban materyallerin sıfır yük noktası eğrileri a) CL, b) MCL, c) Z4A	52
Şekil 4.8 Adsorban materyallerin pH=8'deki zeta potansiyel analizi sonuçları a) CL, b) MCL, c) Z4A	53
Şekil 4.9 MCL Adsorbanının VSM eğrisi	54
Şekil 4.10 Mıknatısın kuru halde ve sulu çözeltilerde MCL'yi çektiği görseller.....	55

Şekil 4.11 Başlangıç pH'nın adsorbanların a) Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr^{2+} uzaklaştırma yüzdesine ve d) Cs^+ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (sıcaklık: 25 °C, başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, temas süresi: 1440 dk, katı-sıvı oranı: 5 g/L, çalkalama hızı: 75 dev/dk).....	58
Şekil 4.12 Pourbaix diagramları a) Sr, b) Cs (Takeno, 2005)	61
Şekil 4.13 Temas süresinin adsorbanların a) Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr^{2+} uzaklaştırma yüzdesine, ve d) Cs^+ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (pH: 8, sıcaklık: 25 °C, başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, katı-sıvı oranı: 5 g/L, çalkalama hızı: 75 dev/dk).....	65
Şekil 4.14 CL adsorbanının Cs^+ adsorpsiyonu için zamana bağlı davranışının kinetik incelenmesi a)yalancı birinci derece kinetik model, b) yalancı ikinci derece kineik model, c) parçacık içi difüzyon kinetik modeli	67
Şekil 4.15 Katı-sıvı oranının adsorbanların a) Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr^{2+} uzaklaştırma yüzdesine, ve d) Cs^+ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (sıcaklık: 25 °C, başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, temas süresi: 120 dk, pH: 8, çalkalama hızı: 75 dev/dk).....	70
Şekil 4.16 Başlangıç iyon derişiminin adsorbanların a) Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr^{2+} uzaklaştırma yüzdesine, ve d) Cs^+ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (sıcaklık: 25 °C, temas süresi: 120 dk, katı-sıvı oranı: 5 g/L, pH: 8, çalkalama hızı: 75 dev/dk).....	73
Şekil 4.17 Adsorpsiyon izoterm modellerinin eğrileri a) Sr^{2+} için Langmuir izotermi, b) Cs^+ Langmuir izotermi, c) Sr^{2+} Freundlich izotermi, d) Cs^+ Freundlich izotermi.....	75
Şekil 4.18 Sıcaklığın adsorbanların a) Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr^{2+} uzaklaştırma yüzdesine ve d) Cs^+ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, temas süresi: 120 dk, katı-sıvı oranı: 5 g/L, pH: 8, çalkalama hızı: 75 dev/dk).....	78
Şekil 4.19 Adsorban materyallerin a) Sr^{2+} , b) Cs^+ adsorpsiyonu sonrasında elde edilen FTIR spektrumları	82

Şekil 4.20 Ard arda yapılan adsorpsiyon deneyleri ile beta spektrumlarının değişimi a) CL, b) MCL, c) Z4A.....	84
--	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Cs elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri (https://atom.kaeri.re.kr/ , 2022)	6
Çizelge 2.2 Sr elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri (https://atom.kaeri.re.kr/ , 2022)	9
Çizelge 2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun genel özellikleri (Artoli, 2008).....	14
Çizelge 3.1 Sr^{2+} ve Cs^{+} iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan kesikli adsorpsiyon deney parametreleri	36
Çizelge 4.1 Adsorban materyallerin XRF analiz sonuçları	40
Çizelge 4.2 Adsorban materyallerin EDS analizine göre elementel içerikleri (%)	44
Çizelge 4.3 Adsorban materyallerin fizikokimyasal özellikleri	47
Çizelge 4.4 Adsorbanların suya bıraktıkları iyonlar (ppm)	48
Çizelge 4.5 Adsorban materyallerin sıfır yük noktası deneyi verileri, sıfır yük noktaları ve zeta potansiyelleri	51
Çizelge 4.6 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^{+} uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin pH ile değişimi	56
Çizelge 4.7 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^{+} uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresi ile değişimi	62
Çizelge 4.8 CL adsorbanının Cs^{+} adsorpsiyonu için zamana bağlı davranışının incelenmesinde elde edilen model parametreleri.....	67
Çizelge 4.9 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^{+} uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranı ile değişimi.....	68
Çizelge 4.10 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^{+} uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon derişimi ile değişimi.....	72
Çizelge 4.11 Adsorbanların izoterm modelleri için hesaplanan parametreler.....	75
Çizelge 4.12 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^{+} uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık ile değişimi.....	77
Çizelge 4.13 Termodinamik modelleme sonucunda elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerleri	79
Çizelge 4.14 Adsorban materyallerin Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonu sonrası gerçekleştirilen XRF analizi ile elde edilen kimyasal içerikleri.....	80
Çizelge 4.15 Radyoaktif stok çözeltisinin ve adsorpsiyon sonrası çözeltilerin sayım hızları, toplam beta aktiviteleri ve yüzde uzaklaştırma değerleri	83
Çizelge 5.1 Çeşitli adsorbanların izoterm ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri	89

1. GİRİŞ

Nükleer teknoloji medikal tedavi uygulamaları, enerji üretimi ve endüstri başta olmak üzere günümüzde çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Zhang vd., 2019). Bu alanlarda gerçekleştirilen uygulamalar sırasında olası sızıntı ve kazalar sonucunda radyoaktif izotopların tesislerdeki duvarlara tutunması, soğutma sularına karışması ya da havada kalması gibi istenmeyen durumlar gerçekleşebilmekte ve tehlikeli radyoaktif atıklar oluşabilmektedir. Ayrıca olası kaza durumunda nükleer enerji santrallerinden ortama fisyon ürünleri salınmakta olup, bunların ortamdaki temizlenmesi ve bertarafı insan ve çevre sağlığı açısından önem arz etmektedir (Munthali vd., 2015). Bu fisyon ürünlerinin başlıcaları sezyum ve stronsiyumdur.

Doğal olmayan ^{137}Cs izotopu, nükleer fisyon sonucu nükleer güç santrallerinden elde edilebilmektedir. Oda sıcaklığında sıvı olan ^{137}Cs izotopu gri-beyaz renklerinde bir metaldir. Yarı ömrü $30,08 \pm 0,09$ yıl olan ^{137}Cs , beta bozunmasına uğrayarak ^{137}Ba izotopuna dönüşmekte, enerjisi 1,17 MeV olan bu bozunum sonrası 662 keV'lik gama ışınması oluşturmaktadır. ^{137}Cs izotopu radyasyon dedektörlerinin kalibrasyonlarında, tedavi amaçlı hasta ışınlamalarında ve endüstri uygulamalarında materyal kalınlık ölçümlerinde kullanılmaktadır. Yüksek miktarda maruz kalan ^{137}Cs , yüksek enerjili gama ışınlarından dolayı radyasyon yanıklarına, akut radyasyon hastalığına neden olmaktadır. Kaynama noktasının düşük olması (671°C) sebebiyle nükleer kazalarda salınan Cs izotopları tamamen uçar ve aerosol parçacıklar ile bulutlarda yakalanır. Havada ve suda oldukça kolay yayılan sezyum, toprak ve beton üzerinde de güçlü bir şekilde tutunabilmektedir. Gıdadan insana geçen radyoaktif kirliliğin ana kaynağı olması nedeniyle bertarafı önem arz etmektedir (Gad ve Pham, 2014).

Bir diğer doğal olmayan izotop olan ^{90}Sr , nükleer fisyon ile elde edilebilmekte ve tedavi amaçlı olarak kullanılmaktadır. Gümüşü bir renkte olan ^{90}Sr izotopunun yarı ömrü $28,79 \pm 0,06$ yıldır ve bozunumunu beta ışınması yaparak gerçekleştirmektedir. Bozunum sonrası ^{90}Y izotopuna dönüşen ^{90}Sr , bu bozunum sonrasında 546 keV'lik beta parçacığı açığa çıkarmaktadır. En riskli senaryo bu izotopun tüketilen besinler aracılığı ile vücuda

alınmasıdır. Stronsiyum, kalsiyum gibi davranarak kemik ve dişlerde tutunduğundan, kanser yapıcı etkilerinin kemiklerde ve çevre yumuşak dokularda görülebilmesi stronsiyumun bertarafını önemli kılmaktadır (Gad, 2014).

Sr ve Cs izotoplarının fisyon ürünleri olmasının yanısıra tıp, nükleer yakıt üretimi, havacılık sanayii ve radyoaktif izleyiciler olarak da kullanılması geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır (Huang vd., 2012). Bunlara ek olarak atmosferdeki ^{90}Sr ve ^{137}Cs aktivite derişimleri, atmosferdeki potansiyel radyoaktif kirliliği ortaya çıkarmak için yaygın olarak kullanılan göstergelerdir. Örneğin, Cao vd., (2021) 2012-2019 yılları arasında QNPP (Quinshan Nükleer Enerji Santrali) çevresinde atmosferdeki ^{90}Sr ve ^{137}Cs için gözlemlenen yıllık ortalama aktivite derişimlerinin $0,44 \pm 0,97 - 1,68 \pm 0,51 \text{ Bq/m}^2$ aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO)'nın içme sularındaki ^{90}Sr ve ^{137}Cs beta aktiviteleri için tavsiye ettiği değer 10 Bq/L 'dir (WHO, 2008). Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency) verilerine göre ise içme sularındaki beta/foton yayan radyonüklitler için azami seviye 4 mrem/yıl 'dır (EPA, 2002).

Stronsiyum ve sezyumun sulardan temizlenmesi için çöktürme ve ekstraksiyon kromatografisi literatürde en çok kullanılan yöntemlerdendir (Munthali vd., 2015). Bunlara alternatif yeni yöntemler üzerine de araştırmalar yapılmakta olup, adsorpsiyon ile ayırıştırma yöntemi, uygulama kolaylığı, ekonomisi ve etkinliği nedeniyle tercih edilmektedir. Adsorpsiyon, bir katının yüzeyine başka bir gaz veya sıvının difüzyon olmaksızın tutunmasıdır (Artioli, 2008). Adsorpsiyon yönteminde adsorban materyal seçimi ve adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi bu yöntemin uygulama etkinliğinin belirlenmesi için gereklidir. Adsorpsiyonu etkileyen ortam koşulları arasında sıcaklık, pH, zaman, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, iyon derişimi sayılabilir. Bu koşulların etkisi adsorbana ve hedef parçacığa göre değişim göstermektedir. Hedef parçacıklar (kirletici iyon ya da radyoizotoplar) (bu çalışmada Sr veya Cs) seçilen bu adsorban materyallerin yüzeyine tutunur. Adsorpsiyon, reaksiyonun enerjisine bağlı olarak fiziksel veya kimyasal olabilir. Adsorpsiyon işlemi sonunda hedef parçacıklar adsorban materyal ile

birlikte sistemden uzaklaştırılır ve uzun işlemler gerekmeden ayırıştırma gerçekleştirilir (Rao, 2017),

Düşük seviyeli sıvı radyoaktif atıkların depolanması ve saklanması için ayırıştırma işlemlerinde kullanılan adsorbanlar; doğal inorganik adsorbanlar (zeolit, kil mineralleri, perlit), doğal organik adsorbanlar (canlı organik adsorban, cansız organik adsorban) ve sentetik adsorbanlar (aktif karbon, aktif alümina, uçucu kil, zeolit 4A, zeolit X, polimerler, silika jel) olarak üç ana başlıkta sınıflandırılmaktadır (Demir, 2017). İnorganik adsorbanlar doğal ya da modifiye olabilmektedir. Dinamik arıtma koşullarında radyokimyasallar için en iyi doğal adsorban ve en iyi kimyasal çöktürme için katkı maddesi olması sebebiyle, Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi Düşük Düzeyli Radyoaktif Atık Yönetimi Birimi'nde de düşük seviyeli sıvı radyoaktif atıkların arındırılması işlemi için adsorban olarak doğal zeolitler (klinoptilolit) kullanılmaktadır (Osmanlioglu, 2006).

Bu tez çalışmasında çevresel parametrelerin Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyon kapasitesine etkisinin klinoptilolit, manyetik klinoptilolit ve zeolit 4A adsorbanları ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda birlikte çöktürme metodu ile manyetik klinoptilolit sentezi gerçekleştirilmiştir. Manyetik klinoptilolit, doğal klinoptilolit ve zeolit 4A adsorbanlarının yapısal karakterizasyonları (XRD, XRF, FTIR, SEM-EDS) yaptırılmış ve fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, BET yüzey alanı, sıfır yük noktası, katyon değişim kapasitesi, ortalama parça boyutu, su tutma ve suda çözünme) belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde pH, sıcaklık, iyon derişimi, katı/sıvı oranı ve temas süresinin kontrollü olarak kirletilmiş sularda adsorpsiyon kapasitesine etkisi hem Sr^{2+} hem de Cs^{+} için üç farklı adsorbanla incelenmiş ve adsorpsiyon parametreleri belirlenmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen veriler ışığında adsorpsiyonun kinetiğine, izotermine ve termodinamik değerlerine ulaşılmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan adsorban materyallere göre belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında ^{90}Sr radyoizotopu ile deney tekrarı yapılarak sıvı sintilasyon sayım sisteminde de adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Radyoaktif Atıklar

Radyoaktif madde içeren veya radyoaktivite ile kirlenmiş atıklar radyoaktif atık olarak adlandırılır. Radyoaktif atıklar en az bir radyoizotop içermeli, radyoaktivitesi otoriteler tarafından belirlenen muafiyet sınırlarının üzerinde olmalı ve kullanım dışı olmalıdır (Jack ve Robertson, 2008).

Radyoaktif atıklar çok düşük seviyeli radyoaktif atık (VLLW), düşük seviyeli radyoaktif atık (LLW), orta seviyeli radyoaktif atık (ILW), yüksek seviyeli radyoaktif atık (HLW), çok kısa ömürlü radyoaktif atıklar (VSLW), muaf radyoaktif atık (EW) olarak gruplandırılır. Radyoaktif atığın bu gruplardan hangisine dahil olduğunun belirlenmesi için farklı kriterler mevcuttur. Atığın radyoaktivitesi, atığın yarı-ömürü, atığın yaydığı radyasyonun tipi kriterleri atığın hangi radyoaktif atık grubunda olacağını belirler (Murray ve Zinn, 1955). Ülkemizde uygulanan 28582 sayılı Resmî Gazetede yayımlanmış olan Radyoaktif Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre, radyoaktif atıklar, radyoaktivite seviyelerine ve içerdikleri radyonüklitlerin yarı ömürlerine göre çok kısa ömürlü, çok düşük seviyeli, düşük ve orta seviyeli ile yüksek seviyeli radyoaktif atıklar olarak sınıflandırılır. Radyoaktivite seviyeleri çok düşük seviyeli radyoaktif atıkların aktivite derişiminden fazla olan ancak yüksek seviyeli radyoaktif atık sınıfına girmeyen atıklar düşük ve orta seviyeli radyoaktif atık olarak sınıflandırılmaktadır.

Dünyada ve Türkiye'de radyoaktif atıkların en önemli kaynakları nükleer reaktörler, araştırma Reaktörleri, NORM malzemeler, endüstriyel kaynaklar (yoğunluk, seviye, kalınlık ve nem ölçme cihazları), kontamine metaller ve hurdalar, cüruflar, gamagrafi cihazları ve zırhları, paratonerler, duman dedektörleri, nükleer tıp (radyoterapi, brakiterapi kaynakları ve kan ışınlama kaynakları), radyoizotop ve radyofarmasi laboratuvarları, radyokimya laboratuvarları, nükleer araştırma laboratuvarları ve kalibrasyon kaynaklarıdır (IAEA, 2005). Bu radyoaktif atıklar kontrol altında tutulmadığında şiddetli deterministik etkilere yol açabilen radyasyon kaynakları olup,

kontrol edilmediği durumlarda bireyin ölümü veya yaşam kalitesini düşüren kalıcı yaralanması ile sonuçlanabilecek etkiler yaratmaktadır.

2.1.1 Sezyum

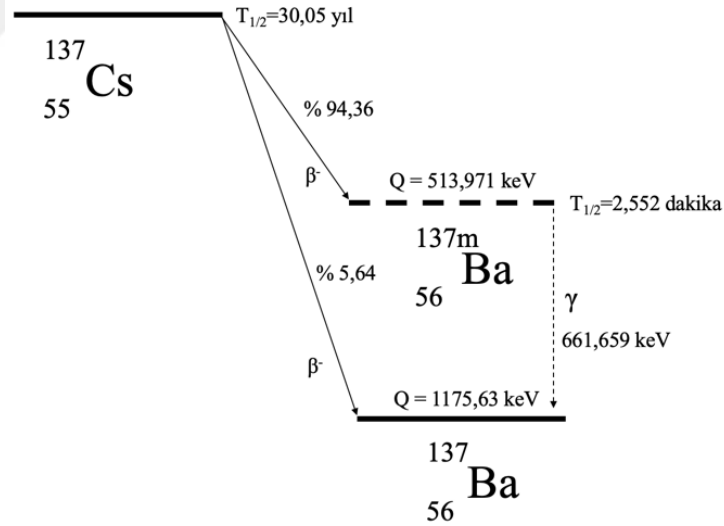
19. yüzyılın ortalarında keşfedilen sezyum elementi gümüşü bir renkte, çoğunlukla sıvı formda (erime derecesi 28,4°C) bir metaldir. Doğada 2,6 ppm civarında bulunan sezyum granit kayalarda 1 ppm, çökelmiş tortul kayalarda ise 4 ppm civarındadır. Sezyumun kullanım alanları arasında atom saatleri, fotovoltaiik piller ve sintilatör sayaçlar sayılabilir. En yaygın sezyum minerali olarak ise polüsit gösterilebilir ve içerisinde %5 ile %32 arasında sezyum oksit barındırmaktadır.

Sezyumun doğaya karışması kayaç ve minerallerin ayrıştırılması ile olmaktadır. Su ve karasal besin zincirine karıştıktan sonra vücuda besin yoluyla alınan sezyum elementi bağırsak emilimi ile vücuda girdikten sonra potasyum elementi gibi davranır ve katyon halinde hücre içi sıvısında birikir. Yüksek hacmi nedeniyle kas dokusunda biriken sezyum, potasyum gibi vücuttan da kolayca idrar yoluyla atılabilmektedir. Çocuk ve gençlerde daha hızlı vücuttan atıldığı gözlenen sezyum, yetişkin bireylerde %10 kadarı 2 günlük biyolojik yarı ömürle, geri kalan bölümü de 110 günlük biyolojik yarı-ömürle vücuttan atılmaktadır (Gad ve Pham, 2014).Sezyumun vücuda alınması vücuttaki potasyumu azaltacağı için sinir sistemini etkilemektedir. Akut ve kısa süreli maruz kalmalarda ise vücutta kas spazmları, kaslarda zayıflama, kalp ritminde bozukluk ve halsizlik hissi yaratmaktadır (Gad ve Pham, 2014)

Sezyumun radyoaktif izotopları nükleer fisyon ile üretilmekte ve kanser tedavilerinde kullanılmaktadır. Sezyumun elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Sezyumun en önemli radyoaktif izotopları ^{134}Cs ve ^{137}Cs ’dir. Her ikisi de beta ve gama ışımaları yapmaktadırlar. ^{134}Cs izotopunun yarı ömürü $2,0652 \pm 0,0004$ yıl ve ^{137}Cs izotopunun yarıömürü ise $30,08 \pm 0,09$ yıldır. ^{137}Cs beta bozunmasına uğrayarak ^{137}Ba izotopuna dönüşmekte, enerjisi 1,17 MeV olan bu bozunum sonrası 662 keV’lik gama ışıması oluşturmaktadır (Şekil 2.1).

Çizelge 2.1 Cs elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri (<https://atom.kaeri.re.kr/>, 2022)

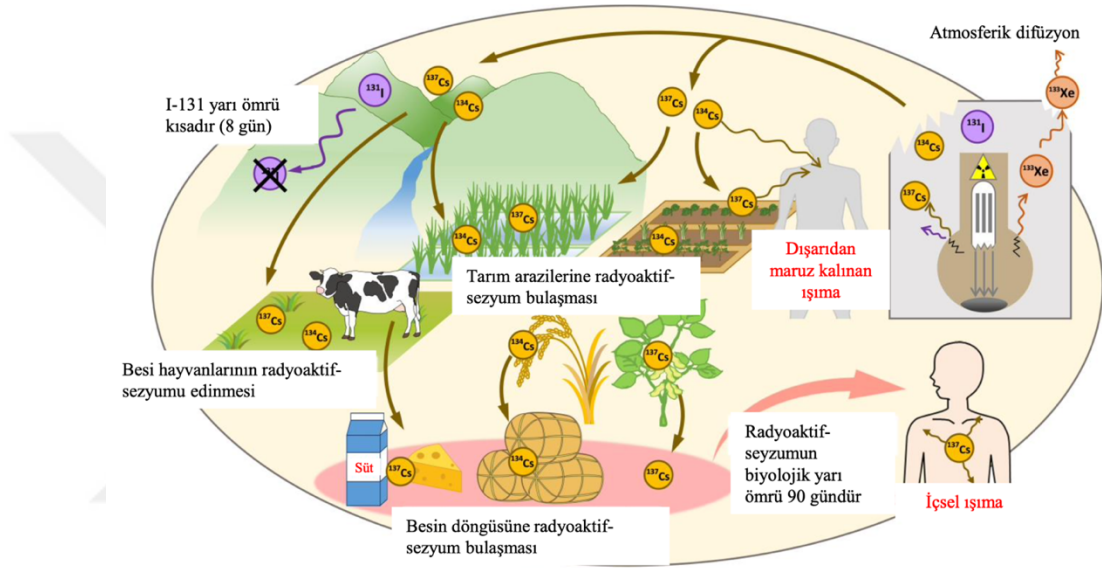
Radyoizotop	Yarı-ömür	Beta Enerjisi (MeV)
Cs-123	5,88±0,03 dk	-5,388693 ± 0,017125 MeV
Cs-125	46,7±0,1 dk	-4,418875 ± 0,013446 MeV
Cs-127	6,25±0,1 sa	-3,422207 ± 0,012653 MeV
Cs-129	32,06±0,06 sa	-2,435964 ± 0,010625 MeV
Cs-131	9,689±0,016 gün	-1,374958 ± 0,005287 MeV
Cs-132	6,48±0,006 gün	1,278742 ± 0,002261 MeV
Cs-134	2,0652±0,0004 y	2,058901 ± 0,000276 MeV
Cs-135	2,3±0,3 My	0,268898 ± 0,001033 MeV
Cs-136	13,16±0,03 gün	2,548224 ± 0,001857 MeV
Cs-137	30,08±0,09 y	1,175629 ± 0,000172 MeV
Cs-138	33,41±0,18 dk	5,374808 ± 0,009159 MeV
Cs-139	9,27±0,05 dk	4,212829 ± 0,003123 MeV



Şekil 2.1 ^{137}Cs 'un bozunma şeması (Turner, 2007)

Cs radyoizotoplarının döngüsü ve vücuda alımı Şekil 2.2'de verilmiştir. Nükleer test veya nükleer güç santrallerindeki sızıntılardan dolayı doğaya karışan radyoaktif izotoplar olan ^{134}Cs ve ^{137}Cs , hava veya su yoluyla doğaya, toprağa karışmaktadır. Toprağa karışan

sezyum elementi maksimum 40 cm derine ilerleyebilmektedir. Sezyum bileşenlerinin sudaki çözünürlükleri oldukça yüksektir ve suda iyon şeklinde taşınırken sudaki katı toprak parçalarının yüzeylerine tutunurlar. Suda çözünmüş halde toprakta bulunan sezyum bileşenleri de su ve karasal besin zincirine kolaylıkla karışır. Topraktaki kil ve zeolit ise sezyum katyonlarını geri dönüşümsüz olarak güçlü bir şekilde kendilerine bağlar (Rai ve Kawabata, 2020).



Şekil 2.2 Cs radyoizotoplarının döngüsü ve vücuda alımı (Rai ve Kawabata, 2020)

^{134}Cs ve ^{137}Cs vücuda alındığında, kararlı sezyumun yaptığı etkilere ek olarak doku zararlarına ve hücre bozukluklarına sebep olabilirler. Maruz kalınan yüksek radyasyon dozları kızarıklık, doku kayıpları, sinir sistemi hasarları ve bağışıklık sisteminde zayıflamalara neden olabilir. Radyasyonun etkilerini gözlemlemek için de hayvanlar üstünde çeşitli testler gerçekleştirilmiştir (Gad ve Pham, 2014). Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda radyoaktif izotopların neden olduğu ışımlar erkeklerde kısırlığa ve sperm sayısında azalmaya, gelişim sürecindeki üyelerde ise motor kaslarında düzensizlik, beyinde morfolojik değişimler, diş gelişiminde hatalara ve daha küçük vücut ve kafa büyümesine neden olduğu kaydedilmiştir (Gad ve Pham, 2014). Aynı zamanda yüksek dozda ^{134}Cs ve ^{137}Cs kaynaklı tüm vücut radyasyonuna maruz bırakılan dişi farelerde

meme kanserinde, dişi ve erkek köpekler de ise tüm kanser türlerinde artış gözlenmiştir (Gad ve Pham, 2014).

İnsanlar üzerinde de çalışmalar yapılmış olup, NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health) günlük 10 saat ve haftalık 40 saat çalışma mesaisi için 2 mg/m^3 sezyum hidroksit limitini tavsiye etmektedir (NIOSH, 2004). EPA (The United States Enviromental Protection Agency) ise bir yılda beta ve gama yayabilen 4 mg radyoaktif izotop limitini uygulamaktadır (EPA, 2002). Dünya Sağlık Örgütü'nün önerisine göre ise içme sularındaki sezyum radyoizotoplarının limiti ^{137}Cs ve ^{134}Cs için 10 Bq/L , ^{135}Cs ve ^{136}Cs için 100 Bq/L , ^{129}Cs ve ^{131}Cs için 1000 Bq/L 'dir (WHO, 2008).

2.1.2 Stronsiyum

18. yüzyılın sonlarında keşfedilen stronsiyum, doğal olarak kayalarda, toprakta, kömürde, petrolde bulunabilen bir elementtir. Stronsiyumun iki önemli minerali vardır. Biri %56,4 SrO içeren selestit (SrSO_4), diğeri de %70,1 SrO içeren stronsiyonit (SrCO_3) mineralleridir (Vengosh vd., 2022). Stronsiyum, cam yapımında, kimyasal renk üretiminde, seramik üretiminde, floresan lamba imalatında, işaret fişeklerinde ve ilaç üretiminde kullanılmaktadır.

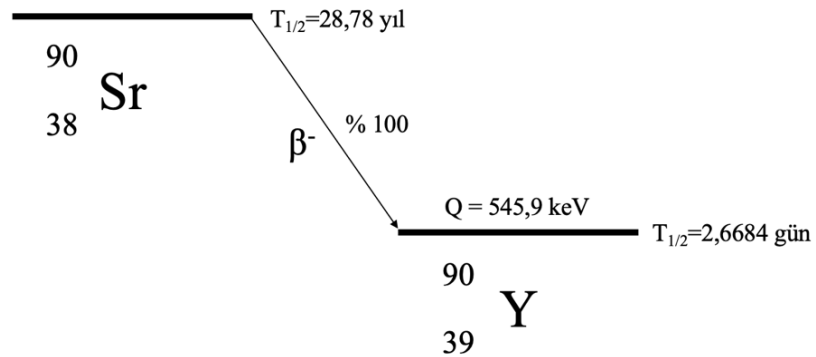
Toprakta, kayalarda, suda bulunabilen stronsiyum havadan, kara ve su kaynaklarına taşınabildiği gibi, su yatakları ve yeraltı suları sayesinde de daha derin seviyelere taşınabilmektedir. Su ve toprakta bulunan stronsiyum besin zinciri üzerinden, havada bulunan stronsiyum da solunum yoluyla vücuda alınabilir (Gad, 2014).

Doğada bulunan kararlı izotopları ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr ve ^{88}Sr 'dir. Birden fazla radyoaktif izotopu bulunan stronsiyumun kararsız, en önemli izotopu ^{90}Sr 'dir (Çizelge 2.2). Nükleer güç santrallerinde veya nükleer silah denemeleri sonucunda açığa çıkan ^{90}Sr izotopu beta parçacığı yaymaktadır ve yarı ömrü $28,79 \pm 0,06$ yıldır (Jelonek vd., 2020). Bozunum sonrası ^{90}Y izotopuna dönüşen ^{90}Sr , bu bozunum sonrasında $545,9 \text{ keV}$ 'lik beta parçacığı

açığa çıkarmaktadır, Şekil 2.3. Oluşan ^{90}Y da beta yayınlıdır ve 2278,7 keV enerjili beta parçacıkları yayımlar ve yarı ömrü 2,6684 gündür (Jelonek vd., 2020).

Çizelge 2.2 Sr elementinin bazı radyoizotopları ve genel özellikleri (<https://atom.kaeri.re.kr>, 2022)

Radyoizotop	Yarı-ömür	Beta Enerjisi (MeV)
Sr-77	9,0±0,2 s	-11,025±0,061
Sr-79	2,25±0,10 dk	-7,12 ± 0,45
Sr-80	106,3±1,5 dk	-9,164578 ± 0,007151
Sr-81	22,3±0,4 dk	-5,816399 ± 0,006259
Sr-82	25,36±0,03 gün	-7,947084 ± 0,008143
Sr-83	32,41±0,03 sa	-4,593081 ± 0,019849
Sr-85	64,853±0,008 gün	-3,261153 ± 0,019173
Sr-89	50,53±0,07 gün	1,500401 ± 0,002335
Sr-90	28,79±0,06 y	0,545944 ± 0,001406
Sr-91	9,63±0,05 sa	2,69947 ± 0,005256
Sr-92	2,66±0,04 sa	1,949662 ± 0,009451
Sr-93	7,43±0,03 dk	4,141741 ± 0,011754



Şekil 2.3 ^{90}Sr 'un bozunma şeması (Turner, 2007)

Stronsiyum ve bileşikleri tıpkı Cs radyoizotopları gibi nükleer test veya güç santrallerindeki kazalar sonucunda doğaya karışarak hava, toprak veya su yoluyla insan ve çevre ile etkileşime geçmektedir (Abdel-Karim vd., 2016). Stronsiyum kalsiyuma benzemektedir ve vücuda alındığında kalsiyum ile kemiklerde tutunur. Radyoaktif stronsiyum da kararlı stronsiyum gibi hareket etmektedir. Bu nedenle radyoaktif stronsiyuma besin yoluyla maruz kalan bireylerin alacakları dozlar tükettikleri besinlerin kalsiyum zenginliği ile ilgilidir. Vücuda alınan radyoaktif stronsiyum kemiklerde tutunduktan sonra beta ışıması ile hücrelere, dokulara zarar vererek kanser riskini de artırmaktadır (Kurtman vd., 2003).

Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalarda akut ve kısa süreli alınan stronsiyum kaynaklı dozların kusma, solunum yetmezliği, kalp yetmezliği ve ölüme neden olduğu kaydedilmiştir. Kronik olarak devam eden dozlarda ise lösemi, kemiklerde, ciğerlerde ve ciltte kanser sonuçları görülmüştür. İnsanlarda ise yüksek dozlarda maruz kalınan radyoaktif stronsiyum sonrasında lösemi vakaları gözlenmiştir (Gad, 2014).

Dünya Sağlık Örgütü'nün önerisine göre ise içme sularındaki stronsiyum radyoizotoplarının limiti sırasıyla ^{90}Sr için 10, ^{89}Sr için 100, ^{85}Sr için ise 100 Bq/L'dir (WHO, 2008).

2.1.3 Stronsiyum ve sezyumun sulardan temizlenmesi için kullanılan radyokimyasal yöntemler

Sularda bulunan iyon ya da radyonüklit halindeki kirleticilerin temizlenmesi aşamalarında kullanılan birçok yöntem mevcuttur. Bunlardan başlıcaları çöktürme, iyon değişimi, ekstraksiyon kromatografisi, ters osmoz ve adsorpsiyondur (Lehto ve Hou, 2010). Stronsiyum ve sezyumun sulardan temizlenmesi işlemleri için bu yöntemlerden çöktürme ve ekstraksiyon kromatografisi literatürde en çok kullanılan yöntemler olmakla birlikte adsorpsiyon ile ayırıştırma yöntemi sağladığı avantajlar nedeniyle de günümüzde sıklıkla tercih edilmektedir (Zhang vd., 2019).

Çöktürme işleminde, çözeltinin içerisinde çökelti halinde oluşması istenilen parçacıklara yönelik spesifik kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanır. Ayırıştırılması istenilen hedef radyonüklitin çözelti derişimleri genelde düşüktür. Bu durumda çöktürülecek radyonüklitin varsa kararlı izotopu yoksa da kimyasal olarak kendisi ile aynı davranışı gösterecek bir taşıyıcı eklenerek, birlikte çöktürme (co-precipitation) gerçekleştirilir. Çöktürme ile ayırıştırma işlemlerinde alkali ve toprak alkali metallerini birbirinden ayırmak için karbonat ve fosfat çöktürmeleri, aktinitleri ayırmak için kalsiyum okzalat ile çöktürme işlemleri gerekmektedir (Lehto ve Hou, 2010). Çöktürme ile radyokimyasal atıkların sulardan arındırılması işlemi ekonomik bir yöntem olmasına rağmen çöktürme işlemleri atık çamur oluşturan çok aşamalı işlemlerdir ve etkinliği düşüktür.

Fang ve arkadaşları (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada deniz sularından Cs^+ iyonunun uzaklaştırılmasında öncelikle çöktürme işlemi yapıp sonrasında da hava baloncuklarına Cs^+ iyonunun tutunmasını sağlanarak ayırıştırma işlemi gerçekleştirmiştir.

Ekstraksiyon kromatografisi ile ayırıştırma işleminin temeli ayrıştırılacak nüklitin birbirine karışmayan iki farklı sıvıdaki çözünürlüğüne dayanır. Burada amaç, hedef parçacık dışındaki maddeleri sistemden uzaklaştırmaktır. Bu ayırıştırma işlemi kromatografik bir kolonda gerçekleşir. Kolona yerleştirilen reçine, gözenekli inert bir desteğe emprenye edilen çözücüdür ve durgun faz olarak görev yapar. Reçine tanelerinin arasındaki boşluk, ayrıştırılacak metalleri içeren mobil fazın geçmesine müsaade eder. Ekstraksiyon kromatografisinde hedef radyonüklitleri sistemden uzaklaştırmak için hedef radyonüklitlere özgü reçineler mevcuttur. Sıvı örnek ekstraksiyon kromatografisi reçinesinin olduğu bir hazneden geçirilir, reçineye bağlı olarak içlerindeki boşluklu yapıya hedef radyonüklitin katyonları tutunurken, diğer maddeler sistemden uzaklaştırılır (Snow ve Ward, 2020). Ekstraksiyon kromatografisi yöntemi Sr, Th, Am, U, Ra ve bazı diğer radyoizotopları olan elementler için kullanılır (Lehto ve Hou, 2010). Sulu çözelti-lerden Sr iyonlarının ayrıştırılması için geliştirilen 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano-18-crown-6 kimyasal formülüne sahip Eichrom Sr reçinesi kromatografik ayırıştırılarda kullanılan bir reçinedir (Swearingen ve Wall, 2016). Ekstraksiyon kromatografisi yöntemi spesifik reçinelerin kullanılması nedeniyle radyonüklitlerin sulardan

temizlenmesinde etkin bir yol olmasına imkan vermekle beraber maliyeti de yüksek bir yöntemdir.

Park ve arkadaşları (2020) ise topraktaki Cs^+ iyonlarını uzaklaştırmak için, kirletilmiş toprağı çözelti haline getirdikten sonra Cs^+ için yeni bir ligand geliştirip metal ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Wang ve arkadaşları (2021) tarafından yapılan çalışmada Sr^{2+} 'nın sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında dibenzo-18-crown-6-ether ile modifikasyona uğratılmış karbon elektrot ve selüloz asetat kullanılarak asimetrik darbeli akım destekli elektrokimyasal (AP-CE) metodu uygulanmıştır. Mellado ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada ekstraksiyon kromatografisi metodu ile Pu, Am, U, Th ve Sr elementlerinin deniz sularından arındırılması incelenmiştir. Chen ve arkadaşları (2022) tarafından yapılan çalışmada ise crown-ether reçinesi kullanımının içecek, yiyecek ve çevreden Sr^{2+} iyonunun uzaklaştırılmasında etkili olabileceği gösterilmiştir.

Adsorpsiyon ile radyokimyasal ayrıştırma işleminde, sulardan uzaklaştırılmak istenilen radyonüklitin yüzeyine tutunması için adsorban adı verilen materyal çözeltiye eklenir. Hedef parçacık adsorbanın yüzeyine tutunur (adsorplanır) ve adsorban filtre edilerek sistemden uzaklaştırılır. Adsorpsiyon ile ayrıştırma işlemleri hızlı, düşük maliyetli ve etkin bir yöntem olmasının yanı sıra işlem sonrasında atık çamur oluşabilen ve tüm metaller için uygulanamayan bir yöntemdir (Demir, 2017).

Sr^{2+} 'un adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak Merceille ve arkadaşları (2012) zeolit A, Mollahosseini ve Toghroli (2015) manyetik klinoptilolit nanokompoziti, Xie ve arkadaşları (2018) zeolit 4A, Chegrouche ve arkadaşları (2009) aktif karbon, Ma ve arkadaşları (2011) montmorillonit kullanmıştır.

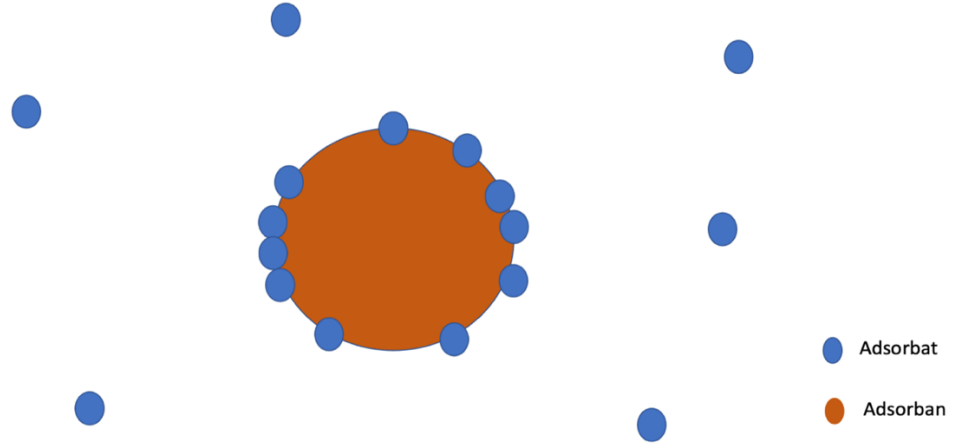
Cs^+ 'un adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için adsorban olarak Valcke ve arkadaşları (1997) klinoptilolit ve modernit, Yeritsyan ve arkadaşları (2013) radyasyonla modifiye edilmiş doğal zeolit, Shahwan ve arkadaşları (2005) kaolinit ve klinoptilolit kullanmıştır. Zhang ve arkadaşları (2022) sulu çözeltilerden ^{133}Cs uzaklaştırması için Prusya mavisini (The Prussian Blue) adsorban olarak kullanmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesinin arttırılmasına yönelik olarak literatürde yapılan parametrik çalışmalara ek olarak adsorbanların yüzey modifikasyonları da yapılmaktadır. Asit aktivasyonu (Kusrini vd., 2017), manyetik özellik kazandırmak (Belviso vd., 2018) ve ışınlama (Znak vd., 2021) yüzey modifikasyonlarına örnek olarak verilebilir. Bu bağlamda Yeritsyan ve arkadaşları (2013) radyasyonla modifiye edilmiş doğal zeoliti Cs^+ adsorpsiyonu için kullanırken, Huang ve arkadaşları (2017) Sr^{2+} adsorpsiyonu için klinoptilolit/ CoFe_2O_4 kompoziti, Faghihian ve arkadaşları (2013) ise hem Sr^{2+} hem de Cs^+ adsorpsiyonu için manyetik klinoptilolit kullanmıştır. Bu tez çalışmasında da doğal, manyetik ve sentetik zeolitler kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sulardan Sr^{2+} veya Cs^+ 'un temizlenmesi çalışılmıştır.

Bahsi geçen bu yöntemler ayrıca izotopların radyokimyasal ayrıştırılması için de kullanılabilir. Stronsiyumun ayrıştırılması için, nitrat çöktürme metodu, kalsiyum hidroksit çöktürme metodu ve ekstraksiyon kromatografisi kullanılmaktadır. Sezyumun gama salan radyoizotoplarının analizi için kimyasal ayrıştırma işlemine gerek yoktur ancak ^{135}Cs ve ^{137}Ba 'a dönüşen ^{137}Cs beta salıcı olduğu için ayrıştırma işlemi gerekmektedir.

2.2 Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin bir diğer fazın yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon adı verilir. Yüzeye tutunan iyon ya da molekül adsorbat, adsorbatın tutunduğu yüzeye ait faz ise adsorban olarak adlandırılır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Adsorban materyal yüzeyine adsorbatın adsorbsiyonunun şematik gösterimi

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağları ve asit-baz reaksiyonları ile gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyon ise elektrostatik etkileşimler, difüzyon ve Van der Waals kuvveti ile gerçekleşmektedir (Artioli, 2008). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun genel özellikleri (Artioli, 2008)

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban ve adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimle gerçekleşir.	Adsorban ve adsorbat arasında kimyasal bağlar oluşur.
Entalpi değişimi 20 kJ/mol’den azdır.	Entalpi değişimi 40 – 400 kJ/mol aralığındadır.
Hem adsorbanın hem de adsorbatın yapısında kimyasal bir değişim gerçekleşmez.	Adsorbanda veya adsorbatta kimyasal yapı değişikliklerine sebep olur.
Oluşan bağları kırmak için sıcaklık değişimi ya da hareket gerekmektedir.	Oluşan bağları kırmak için kuvvet uygulamak gerekmektedir.
Tersinir bir olaydır.	Tersinir bir olay değildir, bileşik oluşumu içerir.
	Gerçekleşmesi aktivasyon enerjisi gerektirir.

Adsorbanlardaki tüm kuvvetler denge durumundadır. Ancak adsorbanların yüzeyinin her tarafının aynı cins molekül ya da atomlardan oluşmadığı göz önüne alındığında, adsorbanların yüzeyinin dengelenmemiş kuvvetler veya çekim kuvvetleri içerdiği söylenebilir. Bu kuvvetler ile adsorbat, adsorbana çekilir ve tutunur. Bu kuvvetlerin artması, yüzeye daha fazla adsorbatın tutunmasını sağlar. Adsorbandaki bu kuvvetlerin artması için de daha fazla dengesiz yük ve daha fazla yüzey gerekir. Adsorban olarak kullanılacak malzemenin kimyasal ve fiziksel yapısı, yüzeyindeki yük dağılımını etkiler (Abdullah vd., 2019). Adsorpsiyon, belirli bir sıcaklık ve basınçta adsorbanın birim kütlesi başına düşen adsorban yüzey alanının artması ile de artar. Bunlara ek olarak adsorpsiyon, sıcaklık, pH, adsorbat derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, temas süresi gibi ortam koşullarına bağlıdır. Bu parametrelerin adsorpsiyona etkileri de kullanılan adsorbanın türüne ve adsorbata göre değişiklik gösterir (Abdullah vd., 2019).

Adsorpsiyonun sağlık, endüstri, nükleer ve elektronik gibi çeşitli alanlarda kullanımı önem arz etmektedir. Adsorpsiyonun kullanım alanlarından bazıları şunlardır (Abdullah vd., 2019).

- Çözelti, atık su veya hava gibi ortamlardaki istenmeyen kirliliğin giderilmesi (endüstride kullanım)
- Zehirli gazların temizlenmesi (gaz maskeleri)
- Nem giderilmesi (elektronik aletler, ilaçlar ve gıda paketlerinde bulunan silika jeller)
- Suların yumuşatılması (Ca, Mg iyonlarının zeolit ile adsorpsiyonu)
- Heterojen kataliz (gaz reaktantların katı katalist yüzeyine adsorpsiyonu)
- Bakterilerin ilaçların yüzeyine adsorpsiyonu ya da ilaçların dokularına adsorpsiyonu

- Kumaş yüzeylerine boyaların adsorpsiyonu
- Radyokimyasal ayrıştırıcılar
- Kromatografik analiz işlemleri.

Adsorpsiyonun uygulama alanlarının geniş olmasında adsorpsiyonun sağladığı avantajların etkisi büyüktür. Adsorpsiyonun kolay uygulanabilir olması, ekonomik oluşu, yüksek kalitede ürün elde edilebilmesi ve fiziksel parametrelere bağlı oluşu temel avantajlarıdır. Doğal adsorban olarak kullanılan minerallerin ülkemizde oldukça fazla bulunması ise kimyasal ve radyokimyasal ayrıştırma işlemlerinde hem adsorpsiyonun hem de doğal adsorbanların tercih edilme sebeplerinden biridir. Bunlara rağmen kullanım sonrasında atık çamur oluşturmaması, tüm metal adsorbatlar için uygulanamaması, tekrar kullanımda performans kayıpları olması, adsorbanın şişme faktörünün basınç düşmesine sebep olması (gaz adsorpsiyonunda) gibi dezavantajlar oluşturmaktadır (Demir, 2017). Bunun yanı sıra adsorpsiyonda kullanılan adsorbana özgü avantaj ve dezavantajlar mevcuttur.

Adsorbanlar, doğal inorganik adsorbanlar (zeolit, kil mineralleri, perlit), doğal organik adsorbanlar (canlı organik adsorban, cansız organik adsorban) ve sentetik adsorbanlar (aktif karbon, aktif alümina, uçucu kil, zeolit 4A, zeolit X, polimerler, silika jel) olarak üç ana başlıkta sınıflandırılmaktadır (Demir, 2017). Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi Düşük Düzeyli Radyoaktif Atık Yönetimi Birimi'nde sıvı atıkların arındırılması işlemi için adsorban olarak doğal zeolitler kullanılmaktadır (Osmanlioglu, 2006). Doğal inorganik adsorbanlar arasından zeolitler, bolluğu, sentetik adsorbanlara göre ekonomik oluşu, tekrar kullanılabilirliği ile ön plana çıkmaktadır.

Adsorpsiyonun etkinliği, adsorpsiyon kapasitesi (q_t), uzaklaştırma yüzdesi ($R\%$) ya da dağılım katsayısı (K_d) ile değerlendirilmekte olup, eşitlikler sırasıyla Eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3.)'de verilmiştir (Huang vd., 2017).

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{M} \quad (2.1)$$

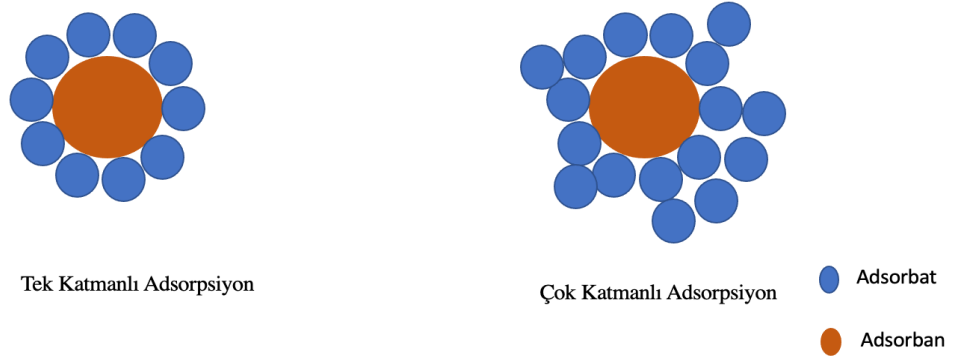
$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$K_d = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{C_t \cdot M} \quad (2.3)$$

Verilen eşitliklerde q_t t anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_t t anındaki küttelece adsorbat derişimini (mg/L), C_0 adsorbatın başlangıç anındaki küttelece derişimini (mg/L), V çözelti hacmini (L), M adsorban kütlesini (g), $R\%$ uzaklaştırma yüzdesini, K_d ise dağılım katsayısını ifade etmektedir. Adsorpsiyon süreci dengeye ulaştığında, adsorpsiyon kapasitesi $q_t = q_e$ ve çözelti derişimi $C_t = C_e$ olarak ifade edilir.

2.2.1 Adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan madde miktarının, sistem basıncı (gaz adsorpsiyonu) veya adsorbat derişimi (sıvı adsorpsiyonu) ile ilişkisini veren bağlantılar adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Bu kapsamda adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde miktarı ile dengede olan adsorbatın çözelti derişimi arasındaki bağlantıyı temsil eder (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020). Söz konusu bu bağlantıyı ifade etmek için çeşitli adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bunların en yaygın olarak kullanılanları Langmuir ve Freundlich izotermidir. Bu izotermi araştırılan adsorbat – adsorban çifti için adsorpsiyonun yapısı ve adsorpsiyonun tek katmanlı ya da çok katmanlı olduğu hakkında bilgi verir. Tek ve çok katmanlı adsorpsiyonun şematik gösterimi Şekil 2.5 verilmiştir.



Şekil 2.5 Tek ve çok katmanlı adsorpsiyonun şematik gösterimi

Adsorpsiyon izotermi incelendiği deneylerde, diğer deney parametreleri (karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, sıcaklık, vd.) sabit tutularak, dengede çözeltide kalan adsorbat derişimi bulunur ve farklı izotermelerin teorik eşitliklerden hangisine uyduğu araştırılır. Eğer izotermi araştırılan bir gaz ise, adsorbat derişimi yerine basınç değişimine bakılır.

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi genellikle kimyasal adsorpsiyonu ifade etmekle beraber adsorpsiyonun tek katmanlı (Şekil 2.5) olduğunu ve adsorpsiyon enerjisinin sabit bir dağılıma sahip olduğu çıkarımlarını verir. Sistemin tek tabaka oluşumunu tamamladığında doygunluğa ulaştığını ifade eden Langmuir izoterm modeli, yüzeyde adsorbatların birbirlerinin yüzeylerine tutunmadıklarını kabul eder. Langmuir izotermi doğrusal eşitlik (2.4) ve doğrusal olmayan eşitlik (2.5) ile ifade edilir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.4)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

Langmuir izotermi için verilen Eşitlik (2.4) ve Eşitlik (2.5)'de q_e dengede adsorban üzerindeki adsorbat miktarını (mg/g), q_m adsorbandaki maksimum adsorbat miktarını (mg/g), K_L adsorpsiyonun denge sabitini (L/mg), C_e dengede çözeltideki adsorbat derişimini (mg/L) ifade etmektedir. Adsorpsiyon için bu izotermin incelenmesinde Eşitlik (2.4)'de verilen eşitliğe göre $C_e/q_e - C_e$ grafiğı çizdirilir. Grafiğın y eksenini kestiğı noktadan K_L sabiti, grafiğın eğiminden ise q_m değeri bulunur.

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi genellikle fiziksel adsorpsiyonu ifade etmekle beraber adsorpsiyonun çok katmanlı olduğunu ve adsorpsiyon enerjisinin sabit (homojen) olmayan bir dağılıma sahip olduğu çıkarımlarını verir. Adsorpsiyonun çok katmanlı (Şekil 2.5) oluşunu ise basınç (gaz sistemlerde) ya da adsorbat derişiminin (sıvı sistemlerde) artışıyla adsorplanan adsorbat miktarının artması ile ilişkilendirmesine rağmen, adsorbat derişiminin yüksek olduğu durumlarda deneysel veriler ve izoterm eğrileri farklılık gösterir. Freundlich izotermi doğrusal eşitlik (2.6) ve doğrusal olmayan eşitlik (2.7) ile ifade edilir (Al-Ghouti ve Da'ana, 2020).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad (2.6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Freundlich izotermi için verilen eşitlikte q_e dengede adsorban üzerindeki adsorbat miktarını (mg/g), K_F birim konsantrasyonda adsorblanan kütlenin sabit değerini $\left(mg^{(1-\frac{1}{n})} * \frac{L^{\frac{1}{n}}}{g} \right)$, C_e dengede çözeltideki adsorbat derişimini (mg/L), n ise adsorpsiyondaki katman sayısını ifade etmektedir. Adsorpsiyon için bu izotermin incelenmesinde Eşitlik (2.6)'de verilen doğrusal eşitliğe göre $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğı çizdirilir. Grafiğın y eksenini kestiğı noktadan K_F sabiti, grafiğın eğiminden ise n değeri bulunur. Adsorpsiyon izoterminin incelenmesi için izotermilerin doğrusal eşitlikleri

izilerek, grafiklerin R^2 'leri karşılaştırılır. R^2 değeri 1,00'e en yakın olan izoterm adsorpsiyon izotermi olarak seçilir.

2.2.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun zamana karşı incelenmesi adsorpsiyonun kinetiği olarak ifade edilir. Söz konusu olan inceleme, adsorblanan madde miktarının zamanla değişimidir. Adsorpsiyonda sistemin doygunluğa ulaşana (dengeye gelene) kadar geçmesi gereken bir zaman mevcuttur ve bu süreçte farklı aşamalarda farklı hızlarda adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Örneğin birim zamanda adsorplanan madde miktarı, sistem doygunluğa yaklaştıkça adsorpsiyonun başlangıç anındakine göre azalır.

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile adsorpsiyon sürecinin daha iyi anlaşılması ve tanınması amaçlanmaktadır. Böylece adsorpsiyon verimi optimize edilir ve en yüksek verime ulaşılacak zaman belirlenir. Bu amaç doğrultusunda kullanılan kinetik modeller mevcuttur. Bunlardan başlıcaları yalancı(pseudo) birinci derece kinetik model, yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon modelidir. Adsorpsiyonun kinetiği incelenirken, sistemde adsorplanan madde derişimine bağlı değerlerin (adsorpsiyon kapasitesi) zamana göre grafiği elde edilir.

Yalancı birinci derece kinetik modelin incelenmesinde kullanılan doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikler sırasıyla Eşitlik (2.8 ve 2.9) verilmiştir (Huang vd., 2017).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2.8)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.9)$$

Yalancı birinci derece kinetik modelin incelenmesinde Eşitlik (2.9)'a göre $\ln (q_e - q_t) - t$ grafiği çizdirilir. Grafiğin y eksenini keştiği noktadan q_e sabiti, grafiğin eğiminden ise k_1 değeri bulunur.

Yalancı ikinci derece kinetik modelin incelenmesinde kullanılan doğrusal ve doğrusal olmayan eşitlikler sırasıyla Eşitlik (2.10 ve 2.11) verilmiştir (Huang vd., 2017).

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} t \quad (2.10)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.11)$$

Yalancı ikinci derece kinetik modelin incelenmesinde Eşitlik (2.10)'a göre $t/q_t - t$ grafiği çizdirilir. Grafiğin y eksenini kestiği noktadan q_e sabiti, grafiğin eğiminden ise k_2 değeri bulunur.

Parçacık içi difüzyon modelinin incelenmesinde kullanılan eşitlik Eşitlik (2.12)'de verilmiştir.

$$q_t = k_3 t^{0.5} + b \quad (2.12)$$

Parçacık içi difüzyon modelinin incelenmesinde $q_t - t^{0.5}$ grafiği çizdirilir. Grafiğin y eksenini kestiği nokta b sabitini, grafiğin eğimi ise k_3 değerini verir.

Eşitlik (2.8, 2.10 ve 2.12)'de verilen yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerindeki k_1 (1/min), k_2 (g /mg/min)ve k_3 (mg /g/min^{1/2}) adsorpsiyon hız sabitlerini, q_e (mg/g)dengedeki adsorpsiyon kapasitesini, q_t t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ve b ise parçacık içi difüzyon model sabitini ifade etmektedir.

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için kinetik modellerin doğrusal eşitlikleri çizilerek, grafiklerin R²'leri karşılaştırılır. R² değeri 1,00'e en yakın olan kinetik model adsorpsiyonun kinetik modeli olarak seçilir.

2.2.3 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklığın değişimiyle adsorpsiyon kapasitesinde artış ya da azalışlar görülebilmektedir. Adsorpsiyonun sürecinin termodinamiği Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişiminin (ΔS°) bulunması ile incelenir. Bunun için öncelikle Eşitlik (2.3) ile dağılım katsayısı (K_d) değerleri bulunur ve Eşitlik (2.13) kullanılarak farklı sıcaklıklardaki ΔG° (kJ/mol) değerleri hesaplanır. Entalpi değişimi (ΔH°) (kJ/mol) ve entropi değişiminin (ΔS°) (kJ/mol-K) ise Eşitlik (2.13) göre çizilen $\ln(K_d) - 1/T$ grafiği ile elde edilir. Grafiğin y eksenini kestiği nokta ΔS° , grafiğin eğimi ise ΔH° değerini verir (Moamen vd., 2016).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln(K_d) \quad (2.13)$$

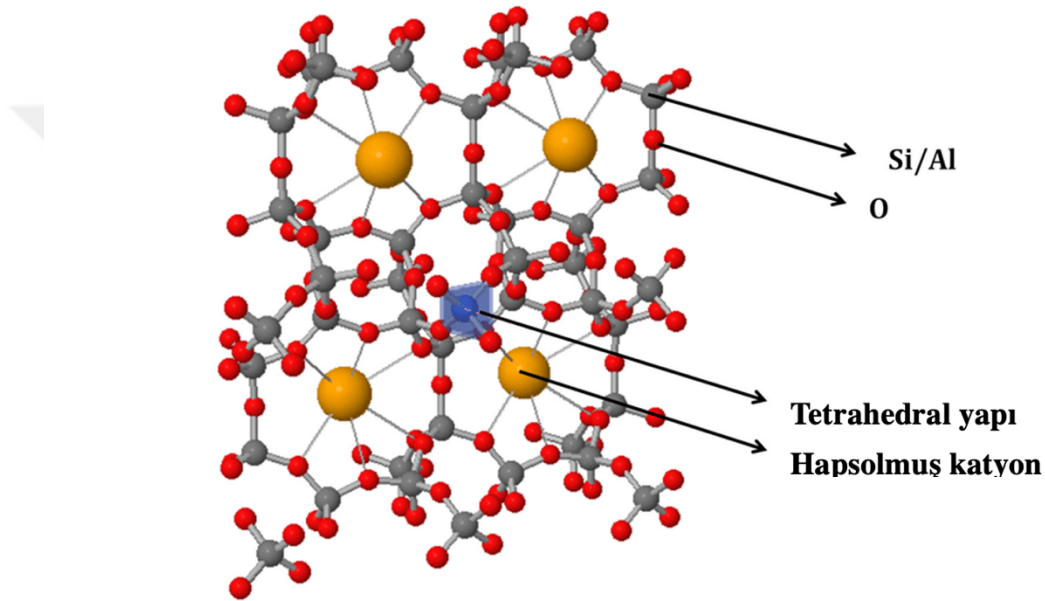
$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.14)$$

Gibbs serbest enerjisi değişimi değeri adsorpsiyonun kendi kendine (spontan) gerçekleşip gerçekleşmediği bilgisini verir. Değerin negatif oluşu adsorpsiyonun kendi kendine gerçekleştiği, pozitif oluşu ise adsorpsiyonun zoraki gerçekleştiği bilgisini verir. Entalpi değişimi gerçekleşen adsorpsiyonun endotermik ya da egzotermik olduğu bilgisine ulaşılmasını sağlar. Entalpi değişiminin pozitif olması reaksiyonun endotermik (ısı alan), negatif olması ise egzotermik (ısı veren) olduğunu gösterir. Entropi değişimi ise gerçekleşen reaksiyonun rastgeleliği ile ilişkilidir. Pozitif entropi değişimi çözeltinin yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonun rastgeleliğindeki artışı temsil eder.

2.3 Zeolit

Mikro gözenekli kristal alüminosilikatlardan biri olan zeolitler oksijen atomlarıyla birbirine bağlı $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedral ağlarından oluşan üç boyutlu yapılara sahiptir (Chiang ve Chao, 2001; Auerbach vd., 2004). Zeolitin yapısal gösterimi Şekil 2.6 verilmiştir. Yapı tipine bağlı olarak, tetrahedral yapılarda gözenek açıklıklarının

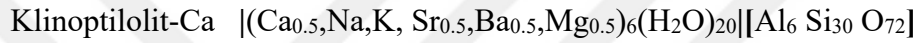
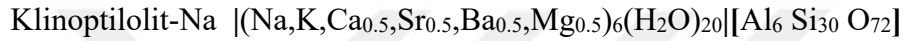
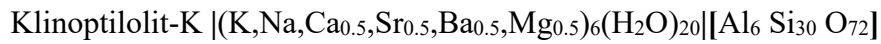
bağlanması ile 0,3-1,0 nm boyut aralığında kafesler oluşur (Khaleque vd., 2020). Bir zeolitin genel kimyasal bileşimi $M_{a/b}[(AlO_2)_a(SiO_2)_y] \cdot cH_2O$ 'dur. Burada M bir alkali metal veya bir alkali toprak metal katyonunu, b değerlik toprak metal katyonunu, c birim hücre başına kristalleşme suyu miktarını, a ve y ise zeolitin birim hücresindeki sırasıyla $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedrallerin toplam sayısını temsil eder (Chiang ve Chao, 2001; Lakiss vd., 2020). y/a oranı doğal zeolitlerde 1,0-5,0 aralığında olsa da sentetik zeolitlerde 100'e kadar çıkabilmektedir (Petrov ve Michalev, 2012).



Şekil 2.6 Zeolitin yapısal gösterimi (Mondal vd., 2021)

Doğada yaklaşık 40 çeşit doğal zeolit olmakla beraber zeolitler laboratuvar da üretilebilir ya da modifiye edilebilirler. Bu bağlamda zeolitler doğal zeolit (klinoptilolit, modernit, garronit vb.) ve sentetik zeolit (zeolit A, X, Y, 4A, P vb) olmak üzere gruplandırılmaktadır. Silika/alümina oranına göre 200'ün üzerinde zeolit mevcuttur. Doğal zeolitlerin termal stabiliteleri ve kimyasal dirençleri daha yüksektir (Khaleque vd., 2020). Bu termal stabilite ve kimyasal direnç doğal zeolitlerde silika/alümina oranının artması ile artış gösterir.

MTA (2018)'ya göre Türkiye'nin endüstriyel ham madde rezervleri arasında 344 Mton doğal zeolit bulunmaktadır ve dünyanın zeolit tüketim miktarı 4Mton/yıl'dır. Doğal zeolitlerin arasında klinoptilolit termal stabilitesinin yanı sıra bol bulunması, düşük maliyetli oluşu, tepkimeleri sırasında zararlı kimyasallar üretmemesi, üzerinde modifikasyonların yapılabilmesi ve Sr^{2+} için yüksek seçiciliğinin olması nedenleri ile en çok kullanılan zeolit tipidir. Yaklaşık 700°C 'ye kadar kimyasal yapısını koruyan klinoptilolitler üç farklı seriden oluşur ve kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir (Petrov ve Michalev, 2012).



Yüksek sıcaklık ve aside dayanıklı klinoptilolitlerin yaklaşık %39 boşluğu bulunmaktadır. Bu sebeple de sıvı ve gaz adsorpsiyonlarında kullanımında yüksek verim elde edilmektedir. Klinoptilolitler, kokulu ve zehirli gazların adsorpsiyonu, tarım ve hayvancılıkta toprakta ağır metal adsorpsiyonu, sıvı atıkların radyokimyasal adsorpsiyonu için kullanılmaktadır.

Sentetik zeolit üretmek için hidrotermal metod, alkali füzyon metodu ve ultrason enerji metodu başta olmak üzere farklı yöntemler mevcuttur. Sentetik zeolit üretim yöntemlerinde hammaddeler (kaolin, cam, porselen, SiO_2 vb.) diğer kimyasallar (NaOH , etanol, su vb.) ile farklı sıcaklık, basınç ve sürelerde tepkimeye sokulur (Petrov ve Michalev, 2012). Üretilmek istenilen sentetik zeolitinin avantaj ve dezavantajlarına göre farklı yöntemler uygulanır. Yüksek tepkime verimleri, saf halde üretilibilmeleri, yüksek iyon değişim kapasitelerine sahip olmaları nedeniyle adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması ve uygulama alanının geniş olması sentetik zeolitlerin avantajları arasındadır. Bu sayede sentetik zeolitlerin, radyoaktif atık bertarafında doğal zeolitlere nazaran daha üstün bir adsorpsiyon verimi vardır (Leventes vd., 2016). Ancak sentetik zeolitlerin üretimlerinin çok aşamalı ve pahalı olması, uzun sürede elde edilmeleri, bazı metodlarda da zehirli kimyasallar oluşturmaları da dezavantajları arasındadır (Lim vd., 2021)

Sentetik zeolitlere nazaran adsorpsiyon kapasitesinin daha az olması sebebiyle doğal zeolitlere yüzey modifikasyonları yapılabilmektedir. Bunlardan biri zeolitin manyetik hale getirilmesidir (Belviso vd., 2015). Manyetik malzeme ve doğal zeolitin birlikte çöktürülmesi ile elde edilen modifiye zeolit sayesinde adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artarken bir yandan da edindiği manyetik özelliği sayesinde sulardan uzaklaştırılması kolaylaşmaktadır.

2.4 Sulu Çözeltilerden Stronsiyum ve Sezyumun Adsorpsiyonu İçin Zeolitlerin Kullanıldığı Çalışmalar

Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonu için literatürde doğal, sentetik ve modifiye zeolitler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Faghihian vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada manyetik zeolit kompoziti kullanılarak Cs^+ ve Sr^{2+} 'un sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında pH, sıcaklık, iyon konsantrasyonu, zamanın etkisi incelenmiş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Cs^+ adsorpsiyonu için 229,3 mg/g, Sr^{2+} adsorpsiyonu için ise 89,1 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüştür (Faghihian vd., 2014). Faghihian vd. (2013) tarafından yapılan bir başka çalışmada da manyetik zeolit nanokompoziti kullanılarak Cs^+ ve Sr^{2+} 'un sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile uzaklaştırılması çalışmasında sıcaklık, zaman, pH, iyon derişiminin optimizasyonu çalışılmıştır. Bu araştırmada adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu belirtilmiş, adsorpsiyon izoterminin ise D-R modele uyduğu görülmüştür (Faghihian vd., 2013).

Huang vd. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada manyetik klinoptilolit kullanılarak Sr^{2+} 'un sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile uzaklaştırılmasında pH, adsorban miktarı, zaman, derişim ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve parametrelerin optimizasyonu çalışılmıştır.. Bu araştırmada da adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmüş, adsorpsiyon izoterminin ise Langmuir modele uyduğu görülmüştür (Huang vd., 2017).

Charkhi vd. (2010) tarafından doğal zeolit olan klinoptilolitin bilyeli öğütücü (ball mill) kullanılarak parçacık boyutu, ıslak ve kuru öğütme farkı, öğütme süresi, öğütme hızı gibi parametrelerin optimize edildiği çalışmada bu parametrelerin adsorpsiyona olan etkisi incelenmiştir. Daha küçük parça boyutuna sahip ve ıslak öğütme ile elde edilen klinoptilolitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

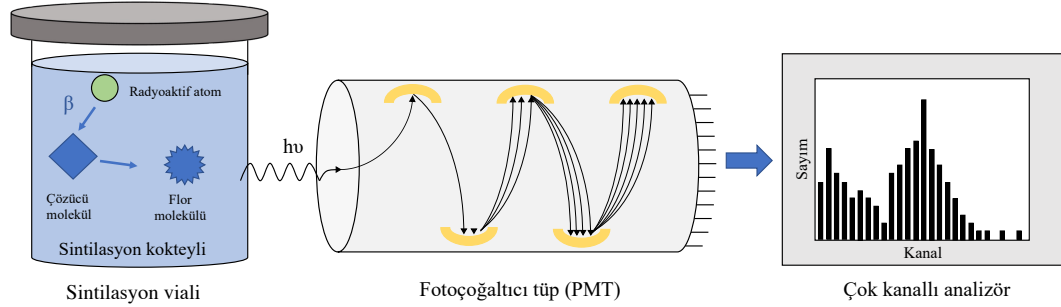
Bu tez çalışmasında manyetik zeolit sentezi yapılarak, sulu çözeltilerden Sr^{2+} ve Cs^{+} 'un temizlenmesi için doğal zeolit, manyetik zeolit ve sentetik zeolit adsorban olarak kullanılmış ve adsorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu yapılmıştır. Literatürde bu üç farklı yapıdaki zeolit adsorban olarak değerlendirildiği ve aynı zamanda bu adsorbanların sulu çözeltilerden Sr^{2+} ve Cs^{+} iyonlarının uzaklaştırılması için yapılmış bir araştırmaya rastlanmamıştır.

2.5 Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC)

Sıvı sintilasyon sayım sistemi nükleer sahalarda, radyoizotop uygulamalarında, nükleer fizikte ve çevresel radyoaktivite kontrolü durumlarında düşük seviyeli radyoaktivite izlemesinde alfa ve beta salan izotopların aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan bir tekniktir.

Sıvı sintilasyon sayım sistemi prensip olarak sintilasyon dedektörü ile benzerlik gösterir fakat LSC tekniğinde sayımı yapılacak numunenin sayım sisteminin içerisine yerleştirilmeden önce sintilasyon kokteyli adı verilen bir sıvının içerisinde çözünmesi gerekmektedir. Sintilasyon kokteyli çözücü molekül, flor molekül ve dalga boyu kaydırıcı olarak üç temel içeriğe sahiptir. Sayımı yapılacak sıvı numune vial içerisine alınarak sintilasyon kokteyli ile karıştırılır ve çözücü moleküller yardımıyla kokteyl içerisine dağılır. Numune içerisindeki radyoaktif atomların bozunması sonucu oluşan radyasyonun kokteyl tarafından emilimi ile flor molekülleri sintilasyon fotonu emisyonu gerçekleştirir. Dalga boyu kaydırıcı moleküller de bu oluşan sintilasyonu mavi ışık dalga boyuna getirir. Sintilasyon fotonları LSC içerisindeki foto çoğaltıcı tüpe (PMT) ulaşır ve oluşan fotonlar sayılıp çok kanallı analizör (MCA) tarafından işlenir. Sintilasyon fotonlarının sayısı

radyoaktif atomların bozunma hızı ile doğru orantılıdır (Sadeghi vd., 2017). Sıvı sintilasyon sayım sisteminin çalışma prensibi Şekil 2.7 verilmiştir.

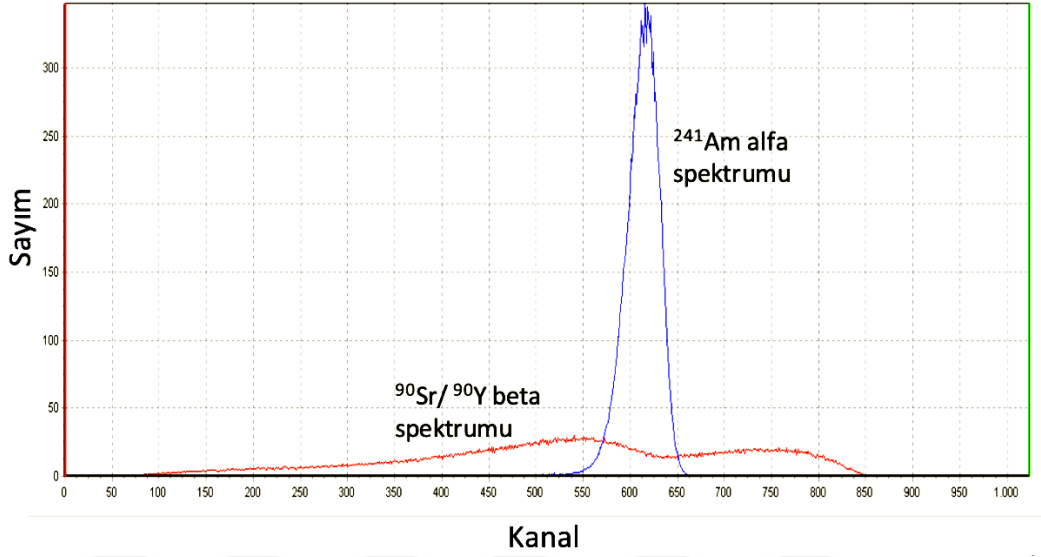


Şekil 2.7 Sıvı sintilasyon sayım sisteminin çalışma prensibi (Güven, 2015)

Sıvı sintilasyon sayım sisteminde numune sayımı yapılmadan önce, alfa pulslarını ve beta pulslarını birbirinden en iyi şekilde ayırmak için PSA (puls şekil analizi) yapılır. PSA (puls şekil analizi) belirleme işlemi alfa ve beta pulslarının şekil farklılıklarından yararlanılarak optimum alfa/beta puls ayırımı yapmaktadır. Bu işlemde beta penceresindeki alfa sayımlarının toplam alfa sayımlarına oranı ve alfa penceresindeki betaların sayımlarının toplam beta sayımlarına oranı, bilinen alfa ve beta standartları için incelenir. Bu iki oranın eşit olduğu PSA noktası sistemin optimum PSA noktası olarak belirlenir ve alfa/beta sayımlarında bu değer kullanılır.

Sıvı sintilasyon sayım sisteminde, radyoaktif bozunumların sintilasyon fotonuna dönüşümü sırasında verimi etkileyen fiziksel, kimyasal veya optik sönümleme faktörleri mevcuttur. Bu faktörlerden kaynaklı olarak radyoaktif bozunum ile açığa çıkan enerji ve sintilasyon fotonunun enerjisi birbirinden farklıdır. Sönümlemenin verime etkisini belirlemek amacıyla farklı kalıntı kütlelerine sahip alfa ve beta standart örnekleri kullanılarak beta ve alfa parçacıklarının hem alfa hem de beta pencerelerinde kalıntı kütlesine karşı dedeksiyon verimi eğrileri çizilir. Alfa/beta aktivite tayininde bu eğriler kullanılır (Güven, 2015).

Sıvı sintilasyon sayım sisteminde PSA kalibrasyonu, verim ve sönüm etkisinin belirlenmesi işlemlerinin ardından doğal fon sayımı ve vial içerisinde sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak hazırlanmış örneklerin sayımı alınır. Şekil 2.8’de LSC ile elde edilen ^{241}Am alfa spektrumu ve $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta spektrumu verilmiştir.



Şekil 2.8 Sıvı sintilasyon sayım sistemi kullanılarak elde edilen alfa yayınlıyıcı ^{241}Am ve beta yayınlıyıcı $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ radyonüklitlerinin spektrumları (Güven, 2015)

LSC’de elde edilen spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen sayım hızı değeri kullanılarak Eşitlik (2.15) ile ilgili radyoizotopun aktivite derişimi hesaplanır.

$$A = \frac{N/t_c}{V \cdot \varepsilon} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.15)’te A sayımı alınan örneğin aktivite derişimi (Bq/L) olmak üzere, N örneğin net sayımını, t_c toplam sayım süresini (s), V örnek hacmini (L) ve ε dedektör verimini (%) ifade etmektedir. Aktivite derişimlerinin hesaplanabilmesi için asgari bir seviyenin üzerinde sayım yapılması gerekmektedir. Asgari ölçülebilir derişim (MDC) dedektöre özgü birçok faktöre bağlıdır. Bu bağlamda LSC’nin MDC değeri Eşitlik (2.16)’daki şekilde hesaplanır.

$$MDC = \frac{2,71 + 4,65 \cdot \sqrt{B \cdot t_c}}{\varepsilon \cdot V \cdot t_b} \quad (2.16)$$

Eşitlik (2.16)'da MDC asgari ölçülebilen derişim olmak üzere, B doğal fon sayım hızını (sayım/s), t_c örneğin sayım süresini (s), t_b doğal fonun sayım süresini (s), V örnek hacmini (L) ve ε dedektör verimini (%) ifade etmektedir (Güven, 2015).

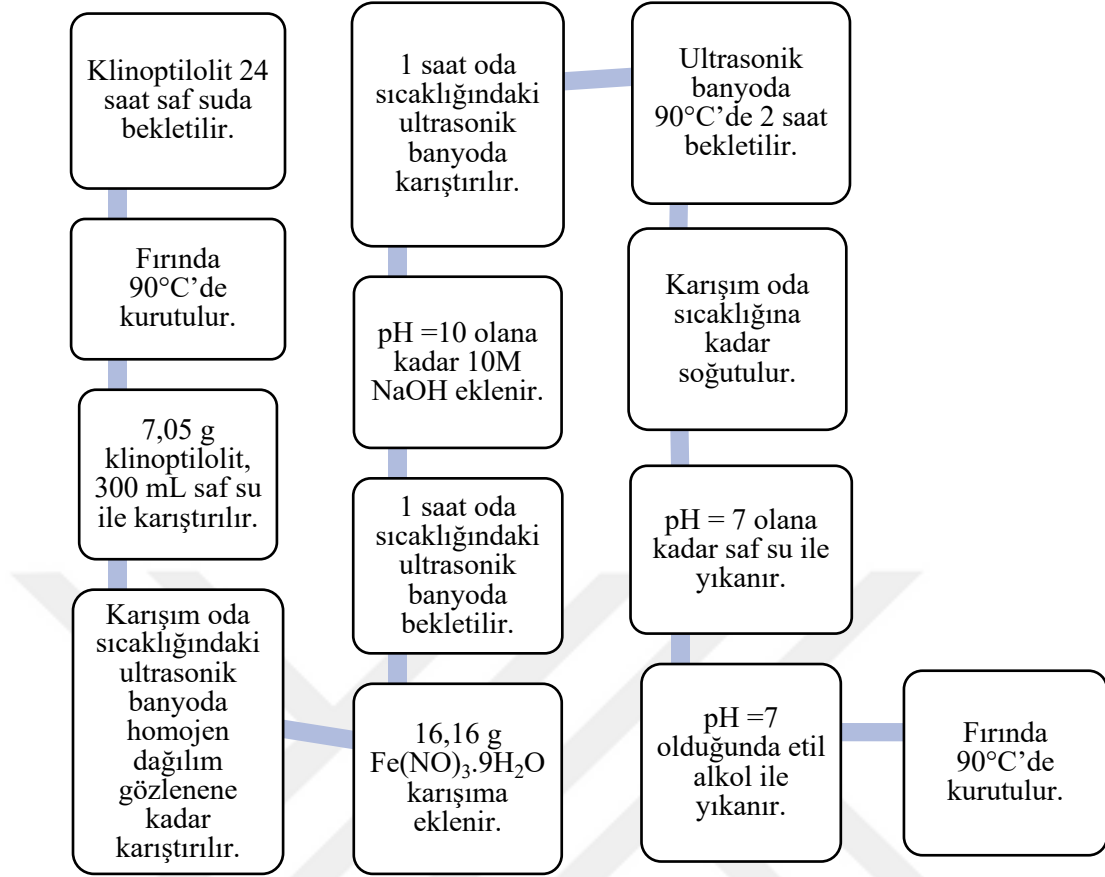
3. MATERİYAL VE METOD

3.1 Adsorban Materyaller

Tez çalışmasında adsorban olarak kullanılan klinoptilolit (CL) Tuz Köy Mevkii Nevşehir'den, zeolit 4A (Z4A) ise INNOSYS Ar-Ge Müh. San. Tic. Ltd. Şti'den temin edilmiştir. Manyetik klinoptilolit kompoziti (MCL) ise Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Radyokimya Laboratuvarında birlikte çöktürme metodu ile Bölüm 3.2.'de detaylı olarak açıklandığı şekilde sentezlenmiştir.

3.2 Manyetik Klinoptilolit Kompozitinin Sentezi

Başlangıçta 24 saat saf suda (Millipore marka Elix 5 UV model) bekletilen, parça boyutu 63µm altında olan klinoptilolit fırında (Mipro marka MLF120 model) 90°C'de kurutulmuştur. Kurutulan klinoptilolitten 7,05 g alınarak, 300 mL saf su bulunan behere aktarılmış ve oda sıcaklığındaki ultrasonik banyoda homojen bir dağılım gözlenene kadar karıştırılmıştır. Ardından 16,16 g $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$ saflık), demir kaynağı olarak sulu klinoptilolit karışımına eklenmiş ve 1 saat oda sıcaklığındaki ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Beklenen süre sonrasında pH değeri 10 olana kadar 10M NaOH damlatılmış ve ilave olarak bir saat daha oda sıcaklığındaki ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Manyetik klinoptilolit kompozitinin oluşması için 90°C'ye ayarlanan ultrasonik banyoda 2 saat bekletilen karışım, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğuyan karışım pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkanmış, istenilen pH değerine ulaştıktan sonra da etil alkol ile yıkanmıştır. Etil alkol ile yıkanan manyetik klinoptilolit kompoziti fırında 90°C'de kurutularak kesikli adsorpsiyon deneylerinde kullanıma hazır hale getirilmiştir. Manyetik klinoptilolit kompozit sentezinin akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Manyetik klinoptilolit kompozit sentezinin akış şeması

3.3 Adsorbanların Yapısal Karakterizasyonu

CL, MCL ve Z4A adsorban örneklerinin minerolojik ve petrografik analizleri X-Işını Difraktometresi (XRD), X-Işını Floresans (XRF), Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizleri ile yapılmıştır. Malzemelerin XRD ve XRF analizleri Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM), FTIR analizleri Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK)-Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), SEM-EDS analizleri ise Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsünde gerçekleştirilmiştir.

Adsorban örneklerinin XRD analizleri Co X-ışını tüplü Inel Equinox 1000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve XRD spektrumları $0,02^\circ$ adımlarla $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$ aralığında

kaydedilmiştir. Kimyasal analizler TS EN 15309 standartlarında PANalytical Epsilon Model 1 X-ray Işınım Spektrometresi (XRF) ile yaptırılmıştır. Adsorbanların IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında Varian/660-IR FT-IR ile kaydedilmiştir. Adsorbanların elektron mikroskop görüntüleri ve elementel içeriklerinin elde edilmesi de ZEISS EVO 40 ile kullanılan EDS dedektörü ile sağlanmıştır.

3.4 Adsorbanların Fiziko-kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Zeolit örneklerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin tayini için örneklerin su tutma kapasiteleri, suda çözünmeleri, ortalama parça boyutları, BET yüzey alanları, katyon değişim kapasiteleri, sıfır yük noktaları, zeta potansiyelleri ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

Su Tutma Kapasitesi: Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan adsorbanların su absorpsiyon kapasitesitelerini saptamak için ASTM C127-88 no'lu test metodu uygulanmıştır (ASTM, 1993). İlk olarak kütlesi bilinen adsorbanlar (1,5 g) 24 saat boyunca 50 mL saf suda bekletilmiştir. Örneklerin üzerindeki fazla su bir peçete yardımı ile alınmış ve ıslak örnekten 1 g alınarak 110°C fırında 3 saat kurutulmuştur. Fırında kurutulduktan sonra adsorban kütlesi tekrar tayin edilmiş ve örneklerin kütle kayıpları bulunmuştur. Bu kütlenin kaybının fırında kuruduktan sonra kalan kütleyle oranı ile de adsorbanların su tutma kapasiteleri ASTM C127-88 no'lu test metodunda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

Suda Çözünme (Dissolution) ve Suyu Salınan İyonlar: Adsorbanların çözünerek suya saldıkları iyonların belirlenmesi amacıyla adsorbanlar 1'er g tartılarak 50 mL saf suda 24 saat bekletilmiştir. 24 saatin sonunda filtre kâğıdı ile süzme işlemi yapıp, elde edilen sıvı örnekler ICP-OES ile incelenmiş ve adsorbanların suya bıraktığı iyonlar ile yüzdeleri saptanmıştır. Filtre kağıdında kalan katı örnekler ise kütle kaybına bakılmak amacıyla önce fırında 80°C'de kuruyana kadar bekletilip sonra tartılmıştır. Adsorbanların suya bırakılmadan önceki ve fırında kurutulduktan sonraki kütle farkları ise adsorbanların suda

çözünme miktarlarını vermiştir. ICP-OES analizleri Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM)’nde yaptırılmıştır.

Kasyon Değişim Kapasitesi (Cation Exchange Capacity – CEC): Adsorbanların kasyon değişim kapasitesitelerinin incelenmesi için ASTM C837-09 no’lu test metoduna uygun olarak metilen mavisi absorpsiyonu yöntemi kullanılmıştır (ASTM, 2009). Bu yöntemde, metilen mavisi zeolitin bulunduğu çamura (zeolit-su karışımı) eklendiğinde, metilen mavisindeki iyonlar (Cl^- ve $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ iyonları) zeolitin iç ve dış yüzeylerindeki iyonlar ile yer değiştirir. Bu sayede zeolitin absorbe edebildiği metilen mavisi miktarı tespit edilmiş ve kasyon değişim kapasitesi belirlenmiş olur. Bu test metodunda CL, MCL ve Z4A adsorbanları bir gece boyunca 110°C fırında bekletilerek nemden arındırılmıştır. Kurutulmuş adsorbandan 2 g alınarak 100 mL saf su ile karıştırılıp, pH değeri 2,5 – 3,8 aralığına gelene kadar 0,1 M H_2SO_4 eklenmiştir. Karıştırma işlemi 10-15 dk daha devam ettirilip, pH testi yenilenerek gerekli görüldüğü takdirde tekrar H_2SO_4 eklenmiştir. pH değeri istenilen aralıkta sabit kaldıktan sonra 5 mL metilen mavisi karışıma eklenip 1 – 2 dk karıştırılmış ve karışımın üzerinden bir miktar örnek pipet ile alınarak filtre kağıdına damlatılmıştır. 5 mL metilen mavisi ekleme işlemi, damlatılan görselde koyu mavi boya çevresinde açık mavi bir hale görene kadar tekrarlanmıştır. Açık mavi hale gözlemlendiğinde 5 dk beklenerek halenin kaybolması durumunda işlem tekrarlanmıştır. Halenin varlığının devam etmesi durumunda ise metilen mavisinin miktarı 1 mL’ye düşürülerek işlemler hale oluşuncaya kadar tekrarlanmış ve çözeltiye eklenen metilen mavisi miktarı not edilmiştir. Adsorbanların kasyon değişim kapasitesi Eşitlik (2.17) ile bulunmuştur (Topal, 1996),

$$CEC = \left(\frac{100}{W_B}\right) \cdot V_{MB} \cdot N_{MB} \quad (2.17)$$

Burada CEC kasyon değişim kapasitesi (mEq/100g), W_B adsorbanın kuru kütlesi (g), V_{MB} mavi halenin görüldüğü metilen mavisi hacmi (mL), ve N_{MB} metilen mavisi normalitesi (0,03125 N)dir.

Sıfır Yük Noktası (Point of Zero Charge – PZC): Sıfır yük noktasının belirlenmesi için tuz ekleme metodu kullanılmıştır (Bakatula, 2018). İlk olarak dörder tane 50 mL'lik santrifüj tüpüne her bir adsorbandan 0,2 g tartılarak eklenmiştir. Ardından 0,1M NaNO₃ çözeltisinden 40 mL alınarak tüplere eklenmiştir. pH değerleri 3, 5, 7, 9 olacak şekilde 0,1M HNO₃ veya 0,1M NaOH eklenerek ile $pH \pm 0,1$ hassasiyetle ayarlanmıştır ve ayarlanan değeri pH_i olarak kayıt edilmiştir. İstenilen pH değerine gelen örnekler oda sıcaklığında 200 dev/dk hızda 24 saat dairesel çalkalamalı inkübatörde (Mipro marka MCI-120 model) çalkalanmıştır. Çalkalama sonrasında bir süre beklenerek üstte kalan çözeltiden final pH değeri (pH_f) ölçülmüştür. ΔpH ($pH_f - pH_i$)'a karşılık pH_i grafiği çizilmiş ve doğrusal bir eğriye fit edilerek, ΔpH 'ın 0 olduğu pH_i değeri sıfır yük noktası olarak belirlenmiştir.

Ortalama parça boyutları: Adsorbanların ortalama parça boyutları ve parça boyut dağılımı analizi saf suda 500 dev/dk karıştırma hızında Malvern Mastersizer 3000E cihazı ile Ankara Üniversitesi Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

BET yüzey alanları: Numunelerin BET yüzey alanı analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında yaptırılmıştır.

Zeta potansiyel analizi: Numunelerin pH=8'deki zeta potansiyel analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında yaptırılmıştır.

Manyetik özellik: Sentezlenen manyetik klinoptilolit kompozitinin manyetometre analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarında yaptırılmıştır.

3.5 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Klinoptilolit, zeolit 4A ve manyetik klinoptilolit kompoziti olmak üzere üç farklı yapıdaki zeolit adsorban olarak kullanılarak Sr²⁺ ve Cs⁺ adsorpsiyon kapasitelerinin tespiti için ASTM 4646-03'e uygun olacak şekilde kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir

(ASTM, 2016). Deneylerde sular stronsiyum ve sezyum ile kontrollü olarak kirletilmiştir. Bunun için $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ saflık) ve $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ nitrat (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ saflık) kullanılmıştır. Deneylerde Cs ve Sr uzaklaştırma yüzdesinin en yüksek olduğu optimum koşulların tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için adsorpsiyon parametreleri değiştirilerek farklı pH (4, 6, 8, 10), temas süresi (15, 30, 60, 120, 240, 360, 1440 dakika), kirleticilerin (adsorbatlar) başlangıç iyon derişimi (100, 200, 400, 800 ppm), katı-sıvı oranı (1, 5, 10, 20 g/L) ve sıcaklıklarda (25, 40 ve 65°C) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde sabit tutulan ve değiştirilen parametreler Çizelge 3.1’de sırasıyla Cs^+ ve Sr^{2+} için verilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde öncelikle kullanılacak adsorbanlar (klinoptilolit, zeolit 4A ve manyetik klinoptilolit kompoziti) tartılıp cam şişelerin içerisine alınmıştır. Belirli derişimlerde hazırlanan her iki adsorbat da adsorbanların bulunduğu şişelere ayrı ayrı aktarılmıştır. Adsorbanları ve adsorbatları içeren sulu çözeltiler ayrı ayrı karıştırılarak, pH değerleri 0,1M NaOH ve 0,1M HCl ile istenilen değerlere getirilmiştir. Çözeltilerin sıcaklığı, karıştırma hızı ayarlanarak, deneylerde ayarlanan süre boyunca dairesel çalkalamalı inkübatörde (Mipro marka MCI-120 model) çalkalanmış ve süre sonunda sulu çözelti filtre edilerek katı ve sıvıları ayrıştırılmıştır. Sıvılarda Sr^{2+} ve Cs^+ iyonlarının tayini ICP-OES ile yaptırılmış, katılarda ise kimyasal bileşim XRF, adsorbanların yapılarındaki değişiklikler ise FTIR analizleri ile incelenmiştir. ICP-OES analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında, Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Çevre Referans Laboratuvarında ve YEBİM’de, XRF analizleri YEBİM’de ve FTIR analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yaptırılmıştır.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği açısından da incelenmiştir.

Çizelge 3.1 Sr^{2+} ve Cs^+ iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan kesikli adsorpsiyon deney parametreleri

Deney grubu	Adsorban Türü	pH	Sıcaklık (°C)	Ads. Mik. (g/L)	Baş.ç İyon Der.(ppm)	Zaman (dk)
pH	CL MCL Z4A	4 6 8 10	25	5	200	1440
Temas süresi	CL MCL Z4A	8	25	5	200	15 30 60 120 240 360 1440
Katı/sıvı oranı	CL MCL Z4A	8	25	1 5 10 20	200	120
Başlangıç iyon derişimi	CL MCL Z4A	8	25	5	100 200 400 800	120
Sıcaklık	CL MCL Z4A	8	25 40 65	5	200	120

3.6 Optimum Adsorpsiyon Koşullarında ^{90}Sr Adsorpsiyonu

Bu çalışmada ^{90}Sr ile kesikli adsorpsiyon deneyleri, kararlı Sr^{2+} adsorpsiyonu için belirlenen optimum adsorpsiyon parametrelerinde tekrarlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen çözeltinin beta aktivitesini belirlemek için Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitü'sünde bulunan Quantulus 1220 (Perkin Elmer) Ultra Düşük Seviye Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC) kullanılmıştır. Sıvı sintilasyon sayım sisteminde PSA kalibrasyonu, verim ve sönüm etkisinin belirlenmesi işlemleri

sayım öncesinde “ASTM D7283-06 Sıvı Sintilasyon Sistemi ile Sularda Alfa ve Beta Aktivitesi için Standart Test Metodu”na uygun olarak yapılmıştır (Güven, 2015).

Kesikli adsorpsiyon deneyleri için ilk olarak hazırlanan 400 ppm’lik Sr stok çözeltisinden 5ml alınarak cam vialde 15ml Optiphase Hisafe3 (Perkinelmer) sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak doğal fon sayımını belirlenmek üzere LSC’de 200 dakikalık sayımlar alınmıştır. Ardından aynı taşıyıcı olarak kullanılan 400 ppm’lik Sr stok çözeltisi içerisine düşük seviyede aktivite içeren ^{90}Sr çözeltisinden 1mL eklenerek $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ile kontamine edilmiş stok çözelti elde edilmiş ve bu çözeltiden de 5mL alınarak cam vialde 15mL Optiphase Hisafe3 sintilasyon kokteyli ile karıştırılarak başlangıçtaki beta aktivitesini belirlenmek üzere LSC’de 200 dakikalık sayımlar alınmıştır. Daha sonra kararlı Sr^{2+} adsorpsiyonu için belirlenen optimum adsorpsiyon parametrelerinde her adsorban için radyoaktif stok çözeltisi kullanılarak adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon sonrası süzüntüden 5’er mL alınarak sintilasyon kokteyli ile karıştırılıp LSC’de sayımlar alınmıştır.

1. adsorpsiyon sonrası elde edilen süzüntüye yeni adsorban eklenerek 2. adsorpsiyon deneyi yapılmış ve aynı şekilde LSC sayımları alınmıştır. Bu şekilde aynı çözelti kullanılarak ard arda 4 defa adsorpsiyon deneyi tekrarlanarak, LSC sayımları alınmıştır. Aynı çözeltiyi kullanmaktaki amaç $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ izotoplarının en verimli şekilde uzaklaştırılmasını izlemektir.

LSC’de bütün örnekler alfa/beta puls ayrımının optimum olduğu puls şekil analizi (PSA) değeri 85’e ayarlanarak sayılmış ve her örnek için en az üç kere sayım yapılmıştır. LSC’de alınan sayımlar sonrası elde edilen beta spektrumları incelenmiş ve toplam beta için net sayım, örneklerin sayımından doğal fon sayımını çıkartarak elde edilmiştir. Net sayım kullanılarak başlangıçta ve her adsorpsiyon sonrasındaki toplam beta aktivite derişimleri Eşitlik (2.15) ile hesaplanmıştır. LSC’nin asgari ölçülebilen derişim (MDC) değeri de Eşitlik (2.16) ile hesaplanmıştır.

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dengesi oluşmuşsa, ^{90}Sr ve ^{90}Y aktiviteleri birbirine eşittir ve ayrı ayrı hesaplanabilir. Fakat bu çalışmada radyoaktif çözeltideki başlangıçta var olan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dengesi ilk adsorpsiyondan sonra bozulduğu ve tekrar denge oluşması için gereken yaklaşık bir ay bekleme süresi uygulanamadığı için sadece ^{90}Sr aktivite derişimi hesaplanamamış, sonuçlar toplam beta derişimi ($^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) olarak bulunmuştur.

Toplam beta aktivite derişimi tayininde deneyler sırasında kullanılan laboratuvar ekipmanına ait belirsizlikler (hassas terazi, mezür, mikropipet vb.), sıvı sintilasyon sayım sisteminden kaynaklı belirsizlikler (dedektör verimi, sayım belirsizliği) ve analizi yapan kişi kaynaklı hata payı eklenerek toplam belirsizlikler hesaplanmıştır. Deneyler bittikten sonra kullanılan bütün çözeltiler ve adsorbanlar atık şişesi içerisinde toplanarak muhafaza edilmiştir.

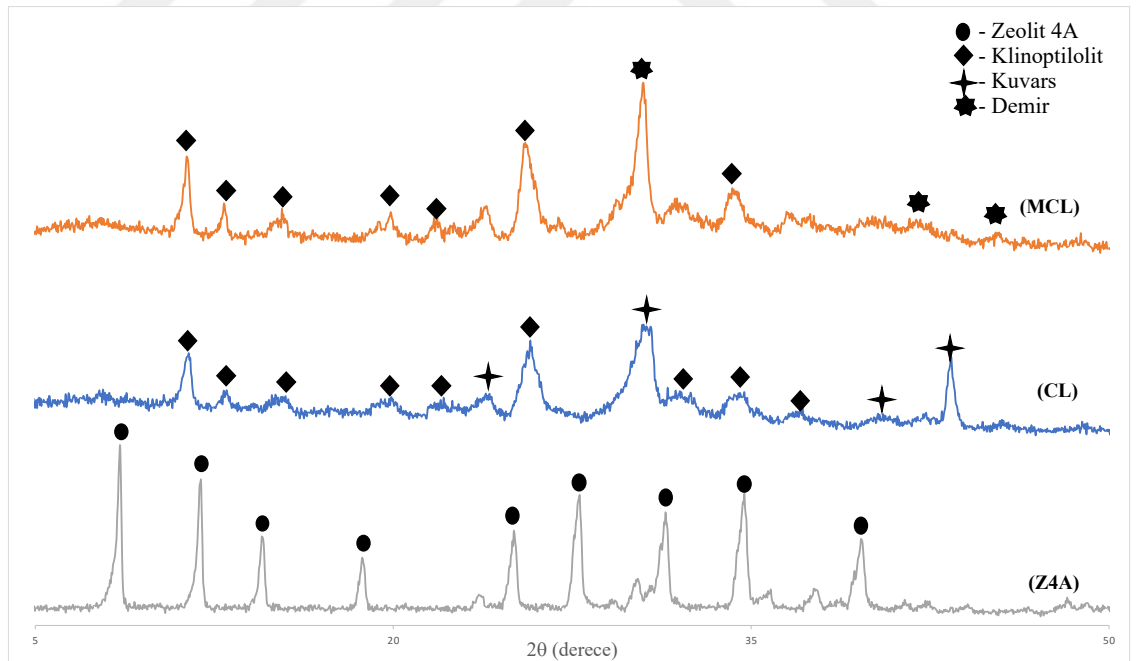
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Adsorban Materyallerin Yapısal Karakterizasyonu

Adsorban olarak kullanılan zeolitlerin (klinoptilolit, manyetik klinoptilolit kompoziti ve zeolit 4A) X-Işını difraktometresi (XRD), X-Işını floresans (XRF), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) analizleri ile karakterize edilerek, yapısal özellikleri incelenmiştir.

4.1.1 X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri

Adsorban olarak kullanılan klinoptilolit (CL), manyetik klinoptilolit kompoziti (MCL) ve zeolit 4A (Z4A) XRD analizleri ile elde edilen eğriler Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Adsorban materyallerin XRD analiz sonuçları

Şekil 4.1’de doğal zeolit (CL) olarak kullanılan adsorbanın XRD eğrisinde klinoptilolitin karakteristik piklerine sahip olduğu görülmektedir. XRD eğrisine göre CL safsızlık olarak kuvars içermektedir. Manyetik klinoptilolit kompozitinin (MCL) ise klinoptilolitin yanı sıra demir de içerdiği görülmektedir. Bunun yanında Z4A’ya ait XRD eğrisine bakıldığında ise sadece ticari Z4A’da mevcut pikler gözlemlenmektedir (Murat vd., 1992). XRD eğrisinde başka bir malzemeye ait pik değeri gözlemlenmeyişi sentetik zeolit (Z4A) safsızlık içermediğini göstermektedir.

4.1.2 X-Işını floresans (XRF) analizleri

Adsorban olarak kullanılan materyallerin kimyasal bileşimleri X-ışını floresans analizi ile incelenmiş ve sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Adsorban materyallerin XRF analiz sonuçları

Adsorban	Na%	Mg%	Al%	Si%	K%	Ca%	Ti%	Fe%	Sr (ppm)	Cs (ppm)	LOI%
CL	0,33	0,49	7,52	31,71	1,75	2,24	0,06	0,60	-	-	8,83
Z4A	10,93	0,01	12,69	22,87	0,10	0,31	0,59	0,25	79,30	9,40	10,38
MCL	0,08	0,02	4,49	23,07	0,84	0,98	0,05	21,45	321,90	18,00	5,73

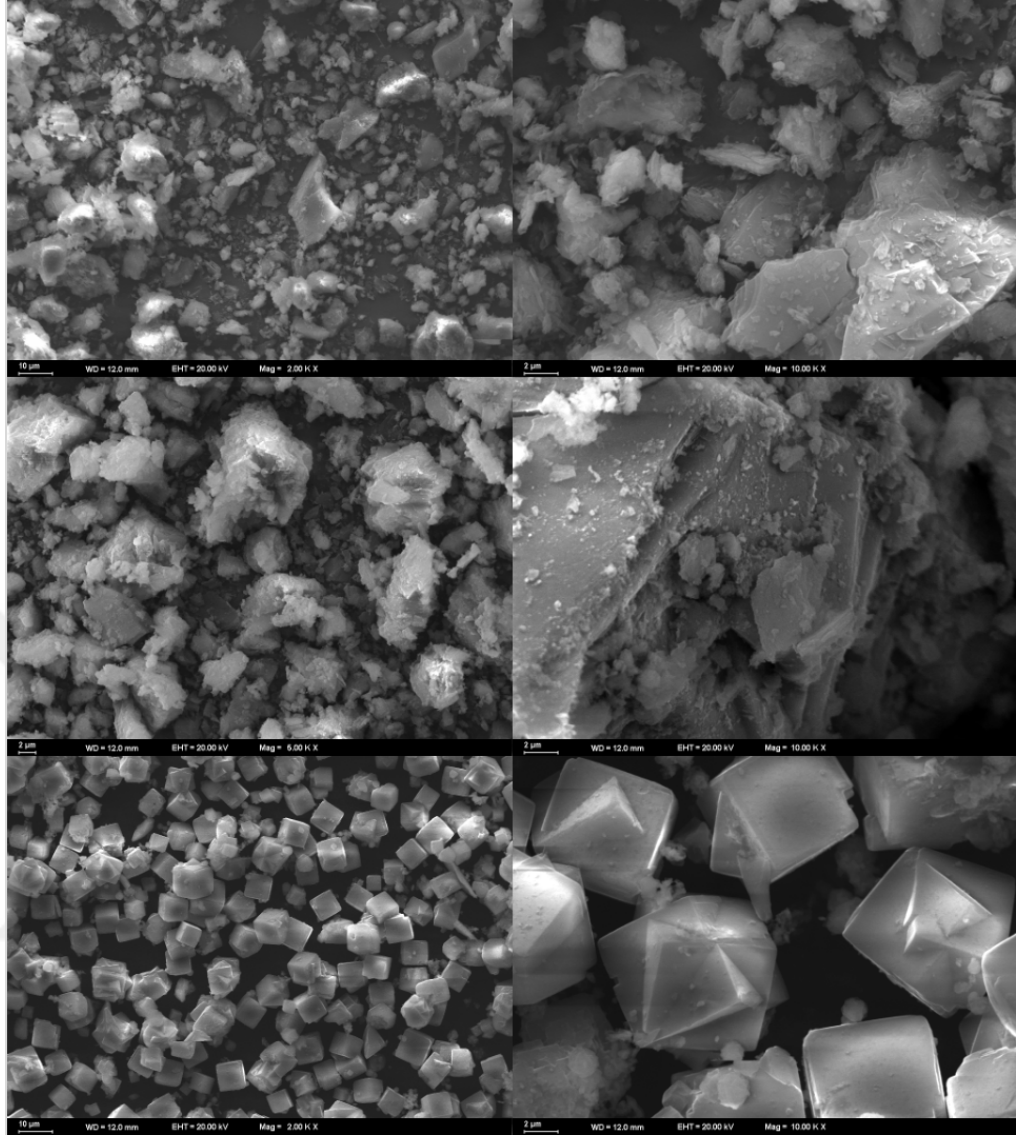
Çizelge 4.1’e göre, adsorbanlar temel olarak alüminyum ve silisyumdan oluşmaktadır. Z4A’nın üretimi sırasında pH değerinin 14’e çıkarılması için NaOH’in kullanımından dolayı yapısında Na miktarı %10,93’dur. Z4A’nın üretiminde yaklaşık olarak kütlece 2:1 Si – Al kullanıldığı analiz sonuçlarında da gözlemlenmiştir. CL’nin içerdiği Si – Al oranı 4,22’dir ve klinoptilolitler için belirtilen aralıktadır (Khaleque vd., 2020). Bu Si/Al oranındaki artışın termal kararlılığa ve adsorpsiyon kapasitesine olumlu etkisi mevcuttur (Delkash vd., 2015). CL örneğinde Ca elementinin miktarı, Na elementine göre %1,91 daha fazladır. Klinoptilolitlerin Ca veya Na’ca zenginliği katyon değişim kapasitesine etki etmektedir (Khaleque vd., 2020). MCL örneği demir katkısı ile elde edildiğinden yüksek miktarda Fe (%21,45) içermektedir. MCL örneğinde CL’ye kıyasla Fe

miktarındaki artışla beraber diğer elementlerin yüzdece miktarında azalma görülmektedir.

Tutuşma kaybı (LOI, %) verileri, yanma sonucunda mineral yapısındaki uçucuların kaybını göstermektedir. Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere CL ve Z4A'nın LOI değerleri (sırasıyla 8,83 ve 10,38) birbirine yakın iken, MCL sentezinde kullanılan demirin yüzeyde oluşturduğu tabaka nedeni ile MCL'nin LOI değeri 5,73 olarak bulunmuştur.

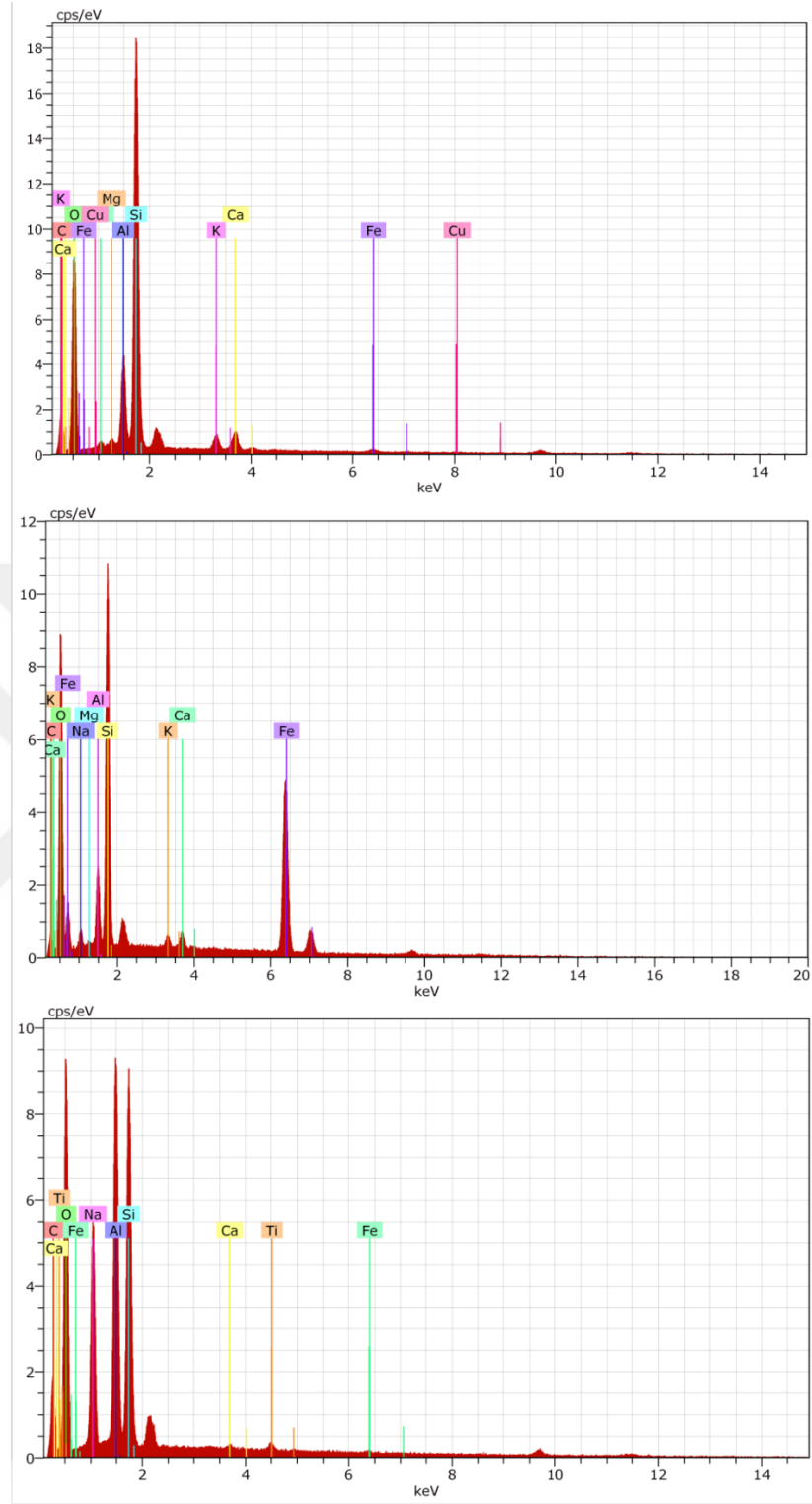
4.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS) analizleri

Şekil 4.2'de adsorbanların SEM analiz görüntüleri verilmiştir. Görüntülere göre; Z4A küp şeklinde ve yaklaşık 8 µm büyüklüğünde farklılık göstermeyen parça boyutuna, ayrıca gözeneksiz yüzey yapısına sahiptir. Bunun yanı sıra CL ve MCL örnekleri katmanlı ve farklı boyutlarda parçacıklar içeren tanecikli yapılara sahiptir. Uygulanan yüzey modifikasyonu ve dolayısıyla yüzeyinde biriken demir nedeniyle MCL'nin yüzeyi daha pürüzlü, girintili olmuş ve parça boyutunda büyüme gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2 Adsorban materyallerin SEM analiz sonuçları; (a)CL (Mag: 2 kX) ve (b) CL (Mag: 10 kX), (c) MCL (Mag: 2 kX) ve (d) MCL (Mag: 10 kX), (e) Z4A (Mag: 2 kX) ve (f) Z4A (Mag: 10 kX)

Adsorbanların yapısındaki elementlerin EDS analizi ile elde edilen yüzdesel dağılımı Çizelge 4.2’de EDS grafikleri ise Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 Adsorban materyallerin EDS analiz sonuçları a) CL, b) MCL, c) Z4A

Çizelge 4.2 Adsorban materyallerin EDS analizine göre elementel içerikleri (%)

Adsorban	O	Si	Al	Ca	Na	C	Fe	Mg
CL	43,86	25,40	15,38	6,46	5,26	1,38	0,63	0,48
MCL	32,61	16,10	4,49	1,54	2,63	2,43	38,60	0,55
Z4A	53,73	11,32	13,31	0,19	11,50	9,17	0,30	-

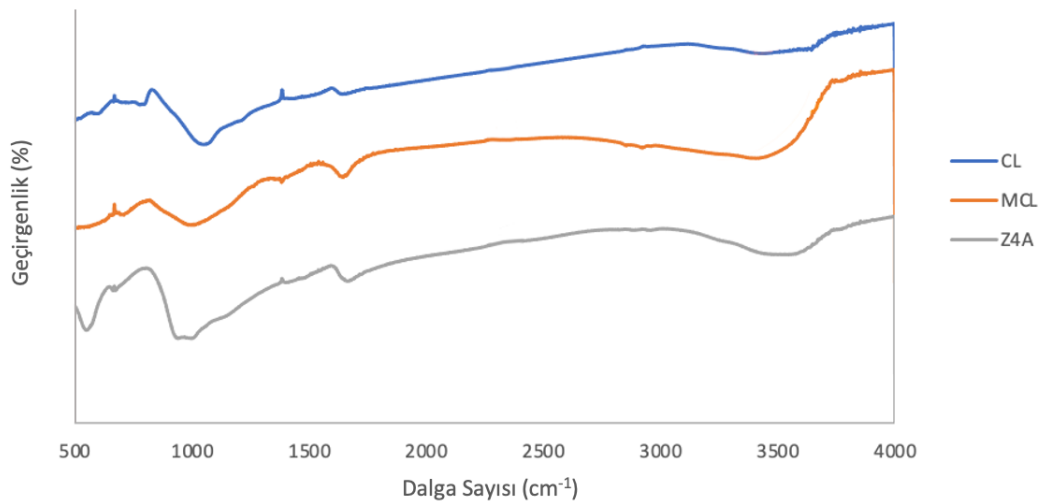
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3'te görüldüğü üzere CL'nin ana bileşenleri oksijen (%46,86), silisyum (%25,40) ve alüminyum (%15,38) olmakla beraber baskın katyon kalsiyumdur (%6,46). MCL'nin ana içeriği ise demir (%38,60), oksijen (%32,61) ve silisyum (%16,10) olmakla beraber baskın katyon sodyumdur (%2,63). MCL'nin elde edilmesi sonrası elementel bileşenlerinde CL'ye göre demir miktarı %37,07 artarken silisyum %9,30, alüminyum %10,91 ve oksijen %11,30 miktarında azalma görülmüştür. Bu azalma ve artışlar demir katkılanmasının gerçekleşmesi sebebiyle örneğin kütlelerinin ve içeriğinin değişmesinden kaynaklı olarak görülmektedir. CL için baskın katyon kalsiyum iken MCL için baskın katyon sodyum olarak görülmüştür. MCL'nin sentezi sırasında NaOH kullanımı baskın katyon değişimine sebep olmuştur. Z4A'nın ana bileşenleri ise oksijen (%53,73), sodyum (%11,50), silisyum (%11,32) ve alüminyumdur (%13,31). Önceki bölümlerde Z4A'nın üretim aşamalarında Si/Al oranını 1 olacak şekilde bir üretim işlemine tabii tutulduğundan bahsedilmiştir. EDS analizi sonucuna göre Z4A için Si/Al oranı 0,85 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1'de verilen XRF analizleri ile Şekil 4.2'de verilen EDS analizlerine göre CL için EDS analizi sonuçları XRF sonuçlarına kıyasla silisyum miktarı %6,31 daha azken, alüminyum, sodyum ve kalsiyum elementleri sırasıyla %8,15, %4,930, %0,863 daha fazladır. MCL için EDS analizi sonuçları XRF sonuçları ile karşılaştırıldığında silisyum miktarının daha %6,97 az, alüminyum miktarının aynı ve sodyum miktarının %2,55, kalsiyum miktarının ise %1,45 fazla olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra MCL için EDS analizindeki demir miktarı %17,14 ile XRF analizindekinden fazladır. Z4A için EDS analizi sonuçları XRF sonuçları ile karşılaştırıldığında silisyum miktarı %11,76, kalsiyum miktarı %0,12 az olmakla beraber; sodyum miktarı %1,15, alüminyum miktarı ise %0,63

fazladır. XRF ve EDS analizleri arasında yapılan kıyaslamalarda iki analiz sonrası elde edilen elementel içerikler birbirine yakın olmakla birlikte, XRD ve EDS analizlerinin sonuçları arasındaki farklılığın (%0-8) ise analiz yöntemlerinden kaynaklı olduğu söylenebilmektedir. Bu farklılık elementel bileşimin XRF analizinde tüm alan üzerinden EDS analizinde ise tek nokta üzerinden gerçekleştirilmesi kaynaklıdır.

4.1.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri

Adsorban materyallerin 400 - 4000 cm^{-1} dalga sayıları aralığındaki IR spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir. CL örneği için 500 - 600 cm^{-1} aralığındaki dalgalanmalarda Si - O bükülmesi (bending), 520 cm^{-1} 'de Al-O-Si bağ titreşimleri, yaklaşık 800 - 1000 cm^{-1} bölgesinde ise O - Si - O simetrik gerilimi (stretching) görülmektedir. 3200 - 3400 cm^{-1} bölgesinde ise OH bağı titreşimi (vibrasyon) kaynaklı adsorpsiyon bandı mevcuttur (Faghihian vd. 2013, Akgül 2014, Kumar ve Lingfa 2020, Jin vd. 2021). MCL için elde edilen spektrumda CL spektrumuna ek olarak 584 cm^{-1} 'de Fe - O bağına ilişkin karakteristik bant görülmelidir, ancak bu bant zeolite atanan bantlarla örtüşmüştür (Faghihian vd. 2013). MCL üzerinde 3200 - 3400 cm^{-1} bölgesindeki adsorpsiyon bandının CL'ye kıyasla daha derin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 Adsorban materyallerin FTIR spektrumları

Z4A'nın FTIR eğrisinde kaolinin zeolite dönüşümü 450 - 1100 cm^{-1} aralığındaki kafes bölgesindeki spektrumlarından açıkça gözlemlenebilir. Kaolin başlangıç malzemesi bu bölgede Si-O, Si-O-Al ve Al-OH titreşimleri mevcuttur. Z4A oluşumu bu bantları tamamen ortadan kaldırır ve ana özellik olarak 1050 - 980 cm^{-1} arasında geniş bir asimetrik bant bırakır (Boroğlu ve Gürkaynak 2011). Ayrıca 787 cm^{-1} 'de bandın kaybolduğu gözlenmiş olup Si-O-Al birimlerinin kaybı; bu, tetrahedral ve oktahedral katmanların bozulması ile tutarlıdır (Zamani vd. 2013). 500 cm^{-2} 'deki zeolit çerçevesi için bant, A tipi zeolitin yapısının ikincil yapı biriminde baskın olan dört tetrahedral (D4R) çift halkasının titreşiminden kaynaklanmaktadır (Rondon vd. 2013). 3700 - 3400 cm^{-1} 'deki bantların Si-OH, Si-OH-Al ve -OH hidroksil gruplarına atanabilir olduğu bilinmektedir (Rondon vd. 2013).

4.2 Adsorban Materyallerin Fizikokimyasal Özellikleri

Zeolit örneklerinin fiziko-kimyasal özelliklerinin olarak su tutma kapasiteleri, suda çözünmeleri, ortalama parça boyutları, BET yüzey alanları, katyon değişim kapasiteleri, sıfır yük noktaları, zeta potansiyelleri ve manyetik özellikleri belirlenmiştir.

4.2.1 Adsorbanların su tutma kapasiteleri ve suda çözünme analizleri

Adsorbanların sulardaki kirlilikten arınmak için kullanılmasındaki verimlerinin yanı sıra kendilerinin sulara hangi iyonlardan ne kadar bıraktığı da önem arz etmektedir. Bu amaçla da adsorbanların su tutma ve suda çözünme analizleri ASTM C127-88'e göre gerçekleştirilmiş ve ardından adsorbanların suya bıraktıkları iyonlar ICP-OES ile incelenmiştir.

Adsorbanların su tutma ve suda çözünme yüzdeleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 4.3'de görüldüğü üzere adsorbanların su tutma kapasiteleri MCL ve Z4A için sırasıyla %83,44 ve %80,48 olarak bulunmuştur. Bu değer CL için %48,19 olarak elde edilmiştir. Bu da doğal mineralin su tutma kapasitenin modifiye ve sentetik adsorbanlara kıyasla yaklaşık 1,7 kat düşük olduğunu göstermektedir. Su tutma kapasitesi yüksek

adsorbanların suyla temasında şişme ve yüzey alanında artış gerçekleşeceğinden adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması beklenmektedir. Sentetik (Z4A) ve modifiye (MCL) zeolitlerde su tutma kapasitelerinin artması adsorpsiyon ortamından alacağı adsorbat miktarını da arttıracığı için tercih edilen bir özelliktir.

Adsorbanların suda çözünme yüzdeleri incelendiğinde doğal mineral olan klinoptilolitin %23,94'ünün suda çözündüğü, buna karşılık modifiye edilen klinoptilolitin (MCL) ise suda çözünürlüğünün %10,23 düşerek %13,71 bulunduğu görülmektedir, Çizelge 4.3. Adsorbanların suda çözünmeleri adsorpsiyon yapılacak ortama iyonların salınmasını ve çözünme nedeni ile çamur oluşumunu sağlayacağından tercih edilen bir özellik değildir. MCL'nin suda çözünme yüzdesinin kullanılan adsorbanlar arasında en düşük bulunması adsorpsiyon esnasında en az çamur oluşturacağını göstermektedir. Z4A'nın suda çözünme yüzdesi ise %17,50 bulunmuştur. Bu değer CL'den %6,44 düşüktür. Bu da sentetik zeolit kullanıldığında CL'ye kıyasla sudaki kirliliğin daha az olacağını göstermektedir. Adsorbanların suya bıraktıkları iyonlar ICP-OES ile incelenmiş ve Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Adsorban materyallerin fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal Özellik	CL	MCL	Z4A
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	17,06	151,14	3,60
Ortalama Parça Boyutu (µm)	7,13	11,20	6,41
Su Tutma (%)	48,19	83,44	80,48
Suda Çözünme (%)	23,94	13,71	17,50
Kasyon Değişim Kapasitesi (meq/100g)	7,63	9,15	9,15

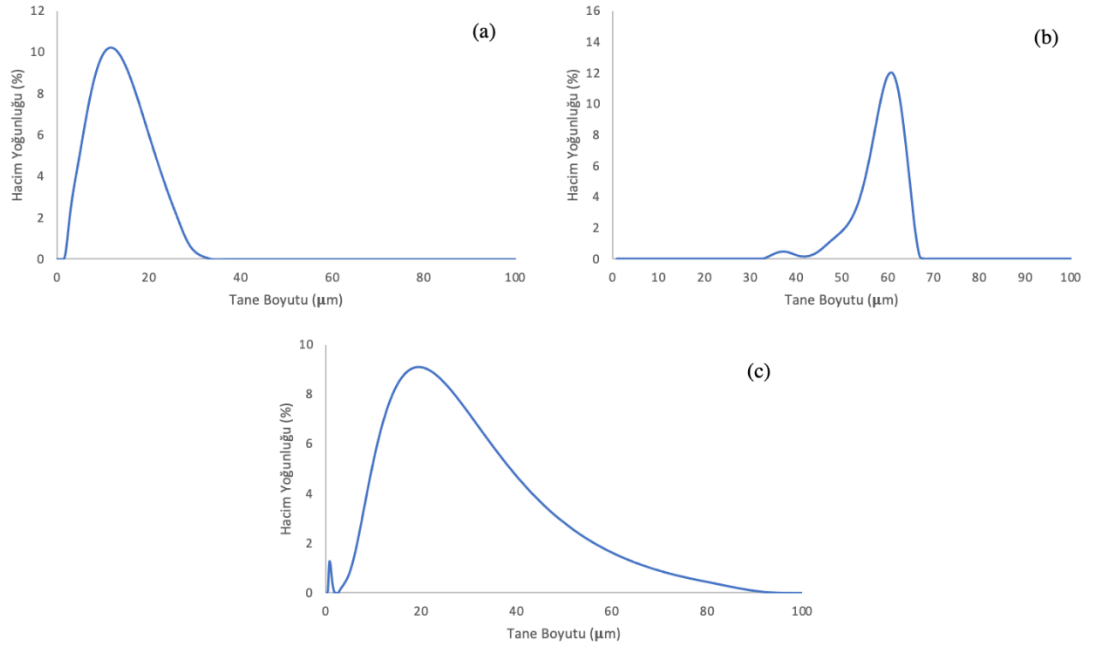
Çizelge 4.4 Adsorbanların suya bıraktıkları iyonlar (ppm)

Adsorban	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na
CL	1,01	0,76	0,14	0,48	0,16	0,14
MCL	0,01	0,56	0,07	0,02	0,00	0,01
Z4A	0,01	0,09	0,07	0,01	0,04	1,83
Saf Su	0,01	0,03	0,07	0,00	0,03	0,73

Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere CL'nin çözünmesinden ortama en çok alüminyum (1,01 ppm) ve kalsiyum (0,76 ppm) salınmaktadır. MCL'nin suda çözünmesinden en çok kalsiyum (0,56 ppm), Z4A'nın çözünmesinde ise en çok sodyum (1,83 ppm) salınmaktadır. MCL'nin çözünmesi ile suya salınan iyonların CL'ye göre her iyon için düşük olduğu görülmektedir. Z4A'nın ana bileşenlerinden birinin sodyum olması (Çizelge 4.2) nedeniyle Z4A'nın suda çözünmesi sonucu suya en çok sodyumun salınması beklenebilir.

4.2.2 Adsorbanların ortalama parça boyutları

Şekil 4.5'te verilen adsorbanların parça boyut dağılım eğrilerine göre adsorbanların Sauter ortalama çapı (ortalama parça boyutu) değerleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile 7,13 μm , 11,20 μm ve 6,41 μm 'dir, Çizelge 4.3. Belirtilen Sauter ortalama çap değeri analizi yapılan parçalıkla aynı hacim / yüzey alanı oranına sahip bir kürenin çapı olarak ifade edilir. Bu değerlere bakıldığında MCL'nin yüzeyindeki demir birikimi nedeni ile parça boyutu CL'den daha büyüktür. Adsorbanların SEM analizinde olduğu gibi, ortalama parça boyut analizinde de adsorbanların sırası ile büyükten küçüğe MCL, CL ve Z4A olduğu görülmüştür.



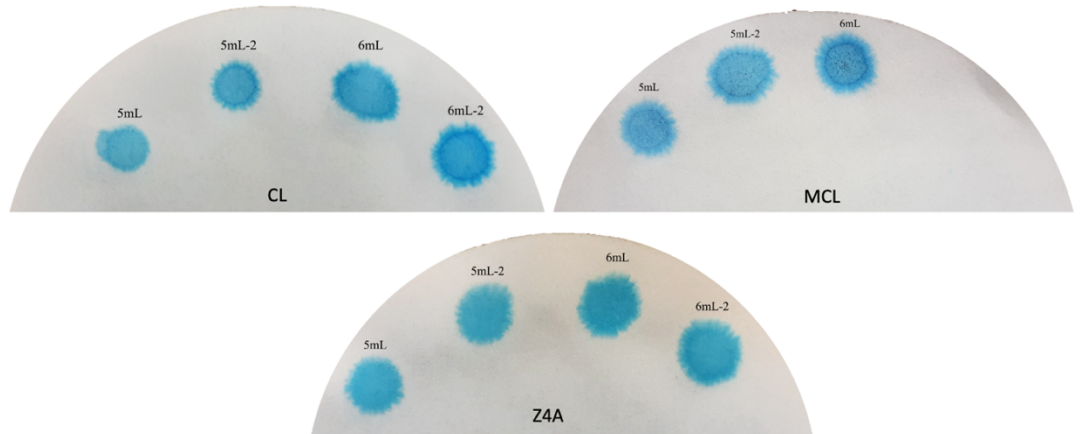
Şekil 4.5 Adsorban materyallerin parça boyutu dağılım eğrileri a) CL b) MCL c) Z4A

4.2.3 Adsorbanların BET yüzey alanları

Adsorpsiyona etki eden en önemli parametrelerden biri de adsorbanların sahip oldukları yüzey alanlarıdır. Yüzey alanının yüksek olması adsorban yüzeyine bağlanabilecek adsorbat miktarının artmasına dolayısıyla adsorpsiyon kapasitenin artmasına neden olur. Adsorbanların BET yüzey alanları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere CL'nin yüzey alanı $17,06 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, yapılan modifikasyonlar ile MCL'nin yüzey alanı $151,14 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşmıştır. Buna rağmen Z4A'nın yüzey alanı $3,60 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Adsorbanların yüzey alanlarında görülen bu farklılığın sebeplerinden biri Z4A'nın düz ve gözeneksiz, CL'nin katmanlı bir yapıya ve MCL'nin ise yüzeyde oluşan demir birikimi nedeni ile pürüzlü ve girintili bir yapıya sahip oluşudur. Bu da yapılan yüzey modifikasyonunun doğal zeolite sağladığı üstünlüğü göstermektedir. Adsorbanların yüzey alanının büyük, ortalama parça boyutunun küçük olması yüzeye adsorplanacak madde miktarını artırmaktadır.

4.2.4 Adsorbanların katyon değişim kapasiteleri

Adsorbanların katyon değişim kapasiteleri ile adsorpsiyon kapasitelerinin arasındaki ilişkiyi incelemek için ASTM C837-09 no'lu standart test metodu uygulanmıştır. Adsorbanların metilen mavisini deneylerinde kullanılan filtre kağıtları Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere CL 5mL, MCL ve Z4A 6 mL boya eklendiğinde metilen mavisine doymuştur. Bu da oluşan koyu mavi boya ve bu boyanın çevresinde oluşan açık mavi hale meydana gelmesinden anlaşılmaktadır. Adsorbanların boyaya doyduğu görseller Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Eşitlik (2.17) ile katyon değişim kapasiteleri (CEC) hesaplanmış ve adsorban materyallerin katyon değişim kapasiteleri CL için 7,63, MCL için 9,15 ve Z4A için 9,15 meq/100g olarak bulunmuştur (Çizelge 4.3). CL'ye yapılan modifikasyonlar sonucunda elde edilen MCL'nin katyon değişim kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan modifikasyonun adsorbanın yüzey alanını arttırması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin de artması beklenen bir sonuç olup, metilen mavisini deneyi ile de bu artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6 Adsorban materyallerin metilen mavisini deneyi görselleri a) CL, b) MCL, c) Z4A

Yapılan literatür araştırmasına göre klinoptilolitlerin katyon değişim kapasiteleri 93 meq/100g (Hussein vd., 2014), 50 meq/100g (Rodriguez vd. 2021) iken Osmanlıoğlu, 2006'ya göre 5-85 meq/100g aralığındadır. Adsorban materyallerin adsorpsiyon

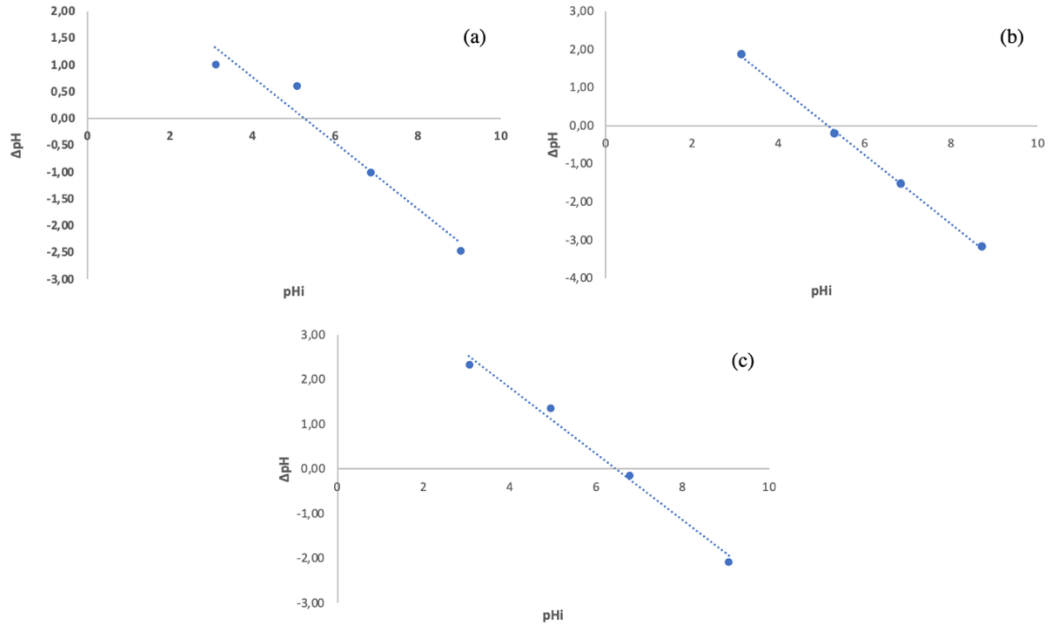
kapasiteleri ve katyon değişim kapasiteleri arasında bağlantı olup, bu bağlantı yapılan tez çalışması kapsamında karşılaştırılmıştır.

4.2.5 Adsorbanların sıfır yük noktaları

Adsorbanların farklı pH değerlerindeki yüzey yüklerinin ve sıfır yük noktasının belirlenmesi için Bakatula vd. 2018’de belirtilen tuz ekleme metodu uygulanmıştır. Adsorban materyallerin sıfır yük noktası, deneylerin başında (pHi) ve sonunda (pHf) elde edilen pH değerleri ile pH değerleri farkı ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) izelge 4.5’te verilmiştir. ΔpH ve pHi değerleri kullanılarak çizilen sıfır yük noktası grafikleri şekil 4.7’de verilmiştir. Grafiklerdeki değerler lineer bir doğruya fit edilerek yüzeydeki pozitif ve negatif yüklerin eşit miktarda olduğu $\Delta pH=0$ değerinde bu doğrunun x-eksenini keştiği nokta sıfır yük noktası olarak alınmıştır.

Çizelge 4.5 Adsorban materyallerin sıfır yük noktası deneyi verileri, sıfır yük noktaları ve zeta potansiyelleri

	pHi	pHf	ΔpH	Sıfır Yük noktası	Zeta Potansiyeli, mV (pH=8)
CL	3,09	4,10	1,01	5,66	-40,5±5,91
	5,06	5,66	0,60		
	6,84	5,83	-1,01		
	9,01	6,55	-2,46		
MCL	3,14	5,00	1,86	5,14	43,5±6,05
	5,29	5,07	-0,22		
	6,83	5,29	-1,54		
	8,72	5,54	-3,18		
Z4A	3,05	5,39	2,34	6,67	55,1±9,39
	4,92	6,28	1,36		
	6,77	6,61	-0,16		
	9,07	7,00	-2,07		



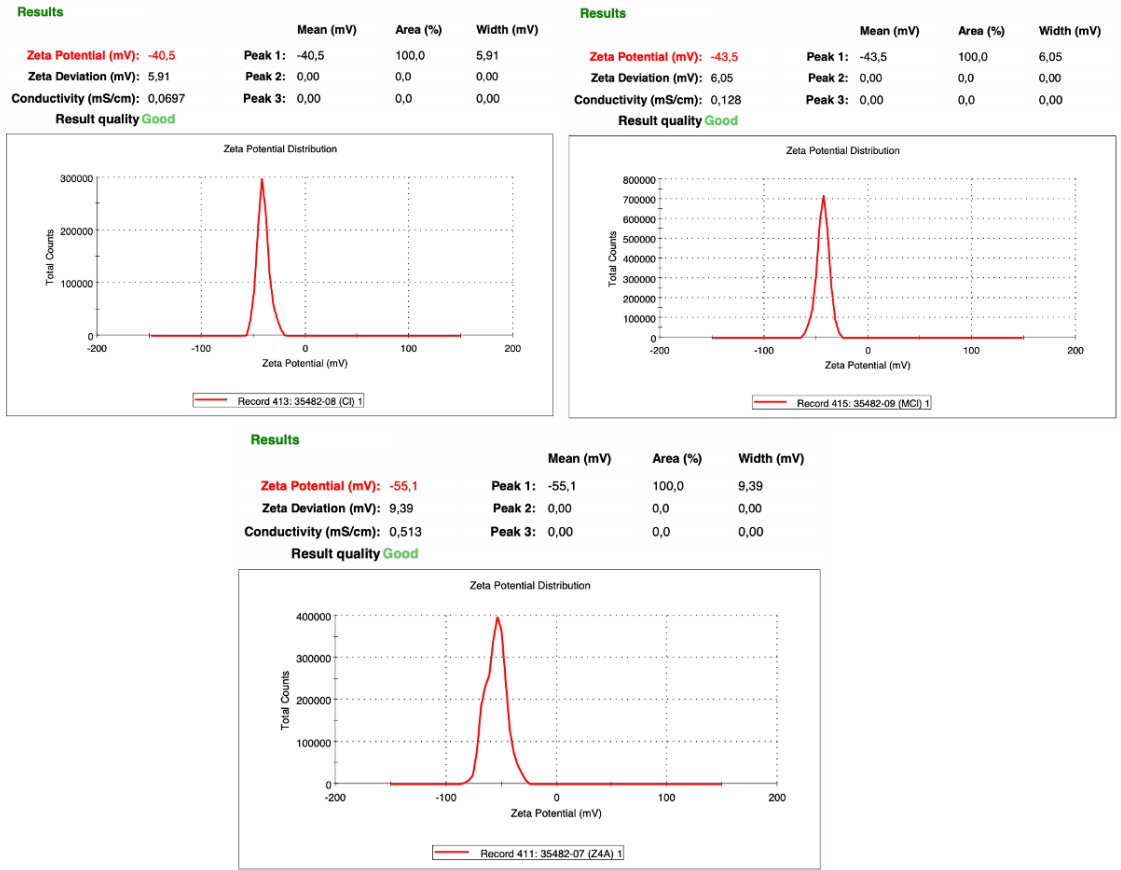
Şekil 4.7 Adsorban materyallerin sıfır yük noktası eğrileri a) CL, b) MCL, c) Z4A

Şekil 4.7 ve Çizelge 4.5'ten görüldüğü üzere adsorban materyallerin sıfır yük noktası değerleri CL'nin pH 5,66, MCL'nin pH 5,14, Z4A'nin pH 6,67 bulunmuştur. Adsorbanların sıfır yük noktalarından küçük pH_i değerlerinde adsorban yüzeyinde pozitif yükler fazla, sıfır yük noktalarından yüksek pH_i değerlerinde ise negatif yükler daha fazla olup, sıfır yük noktasında ise yük dağılımı eşittir. Bu durumda yapılan adsorpsiyon deneylerinde sıfır yük noktalarından yüksek pH_i değerleri kullanılarak, yüzeyde negatif yüklerin daha fazla olmasına ve pozitif yüklü adsorbatı (Sr^{2+} , Cs^{+}) çekmesini sağlaması tercih edilmektedir. Ek olarak, sıfır yük noktasından yüksek pH_i değerlerinde deneyler yapılması adsorban materyallerin adsorpsiyon kapasitelerini de arttıracaktır.

4.2.6 Adsorbanların zeta potansiyelleri

Zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyeli) sıvı ortam ile adsorban parçacığının etrafındaki durgun akışkanın arasındaki potansiyel farkıdır. Bu terim parçacık yüzeyinde mevcut olan yükün de bir göstergesidir. Pozitif bir zeta potansiyeli malzeme yüzeyinde

pozitif yüklerin baskın olduğunu ve buna bağlı olarak sıvı ortam içerisindeki negatif yüklü iyonlar ile malzeme arasında bir çekim oluşacağını, negatif bir zeta potansiyeli ise tam tersi bir durum söz konusu olduğunu ve sıvı ortam içerisindeki pozitif yüklü iyonlar ile malzeme arasında bir çekim oluşacağını gösterir. Sıfır yük noktası deneylerine ek olarak adsorban materyallerin pH 8’de zeta potansiyelleri incelenmiştir, Şekil 4.8. Elde edilen zeta potansiyel değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.



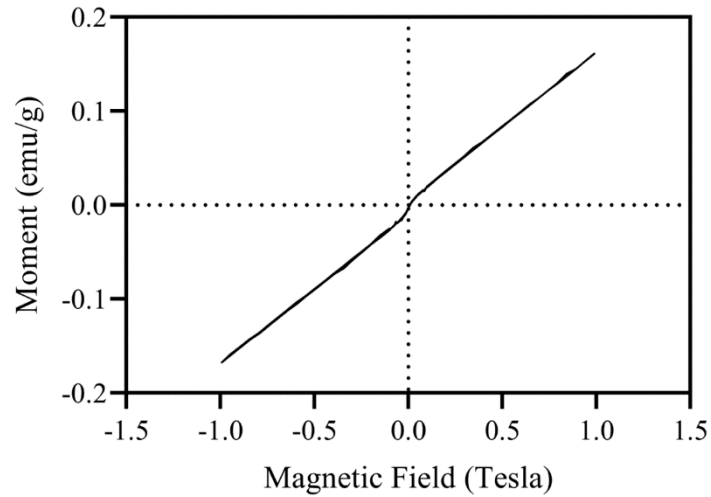
Şekil 4.8 Adsorban materyallerin pH=8’deki zeta potansiyel analizi sonuçları a) CL, b) MCL, c) Z4A

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.3’den de görüldüğü üzere adsorban materyallerin pH=8’de zeta potansiyelleri CL, MCL ve Z4A için sırasıyla $-40,5 \pm 5,91$, $-43,5 \pm 6,05$ ve $-55,1 \pm 9,39$ mV bulunmuştur. Adsorbanların pH 8’de zeta potansiyelleri küçükten büyüğe sırası ile Z4A, MCL ve CL’ye aittir. Bu durumda pH=8’de gerçekleştirilecek adsorpsiyon deneylerinde adsorban materyallerin yüzey yükünün negatif olması nedeni ile pozitif yüklü adsorbat

ile adsorban yüzeyi arasında bir çekim olacaktır. Sıfır yük noktası ve zeta potansiyeli analizlerinden yola çıkılarak nötr ve bazik pH değerlerinde adsorpsiyon deneylerinin yapılmasının adsorbanın daha negatif yüzey yük dağılımına sahip olması nedeniyle adsorpsiyon kapasitelerinin artmasını sağlayacağı söylenebilir. Adsorban materyallerin zeta potansiyelleri, yüzey yük dağılımları ve adsorpsiyon kapasiteleri arasında bir ilişki olup, mevcut ilişki yapılan tez çalışmasında incelenmiştir.

4.2.7 MCL adsorbanının manyetik özelliği

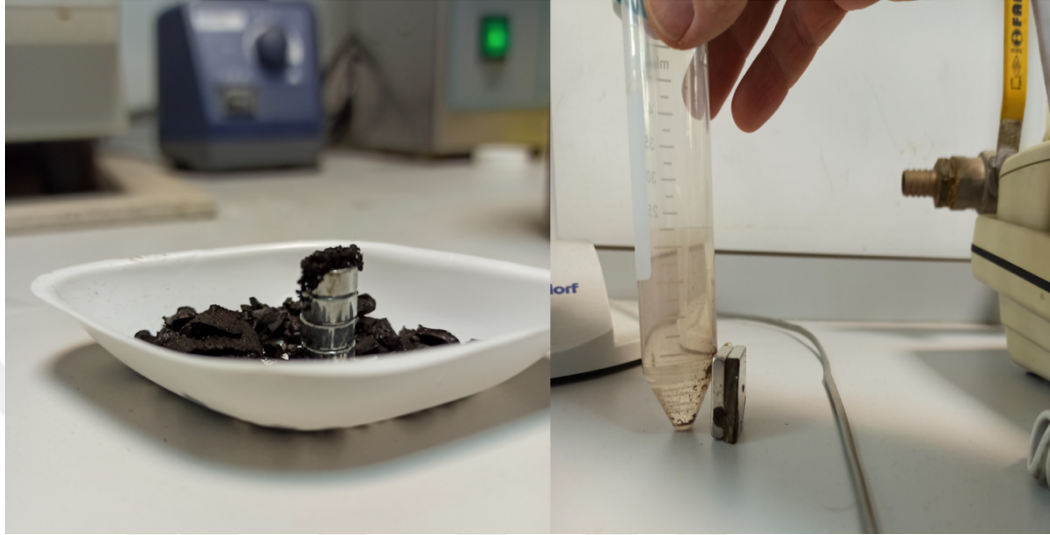
Doğal klinoptilolit yüzey alanını artırıcı bir modifikasyon gerçekleştirerek adsorpsiyon kapasitesini artırmak ve sulu çözelti içerisinde ayrıştırılmasını kolaylaştırmak amacı ile manyetik özellik taşıyan demir metali ile katkılama Bölüm 3.2’de belirtildiği gibi yapılmıştır. Klinoptilolit yüzeyine yapılan bu modifikasyonun başarılı olup olmadığı ve manyetik alana verdiği tepkiyi gözlemlemek amacıyla VSM analizi yaptırılmıştır. MCL adsorbanının manyetik histeresis eğrisi Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9 MCL adsorbanının VSM eğrisi

Şekil 4.9’da MCL adsorbanının paramanyetik özellik gösterdiği ve doyum noktasının 0,1 emu/g olduğu görülmektedir. Manyetik histeresis eğrisinin ince oluşu ve MCL’nin paramanyetik malzeme oluşu MCL’nin küçük bir manyetik alana bile tepki

gösterebildiğini ifade etmektedir (Helmi vd., 2021). Mıknatısın kuru haldeki MCL'yi tutması ve adsorban olarak kullanımında da MCL'nin sulu çözeltiden kolayca ayrıştırılabileceği Şekil 4.10'da görsel olarak verilmiştir.



Şekil 4.10 Mıknatısın kuru halde ve sulu çözeltilerde MCL'yi çektiği görseller

4.3 Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

CL, MCL ve Z4A adsorbanları için Sr^{2+}/Cs^{+} adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi ve optimum adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde sular kontrollü olarak Sr veya Cs ile kontrollü olarak kirletilmiş ve başlangıç pH'ı, temas süresi, sıcaklık, başlangıç iyon derişimi, katı-sıvı oranı değişkenlerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden sonra çözelti filtre edilmiş, sıvıda Sr^{2+}/Cs^{+} iyon derişimi tayin edilmiştir. Bu bağlamda gerçekleştirilen deneylerdeki adsorpsiyon kapasiteleri (q) ve uzaklaştırma yüzdeleri (%) Eşitlik (2.1 ve 2.2) ile hesaplanmıştır. Bazı adsorpsiyon parametrelerinde adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğinin incelenmesi için deneyler tekrarlanmış ve sonuçlar ilgili tablolarda verilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarında yapılan deney sonrası filtre edilen adsorbanların XRF ve FTIR analizleri yaptırılarak, adsorban yüzeyinde tutunan adsorbat iyonu da analiz edilmiştir.

4.3.1 Başlangıç pH'nın Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna etkisi

Absorban olarak CL, MCL ve Z4A kullanılarak kontrollü olarak kirletilmiş sulardan Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın adsorpsiyona etkisi Çizelge 3.1'de verilen deney parametreleri kullanılarak ($\text{pH}=4-10$, $t=24\text{sa}$, $C_{\text{Sr/Cs}}=200$ ppm, $m/V=5$ g/L, 75dev/dk , 25°C) Sr^{2+} ve Cs^+ için ayrı ayrı incelenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir. Sr^{2+} ve Cs^+ un adsorbanlar tarafından uzaklaştırma yüzdelerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç pH'ına bağlı değerleri Çizelge 4.6'da, pH'a bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin ve uzaklaştırma yüzdesinin değişimi de her adsorban için değişimi ise Şekil 4.11'de verilmiştir.

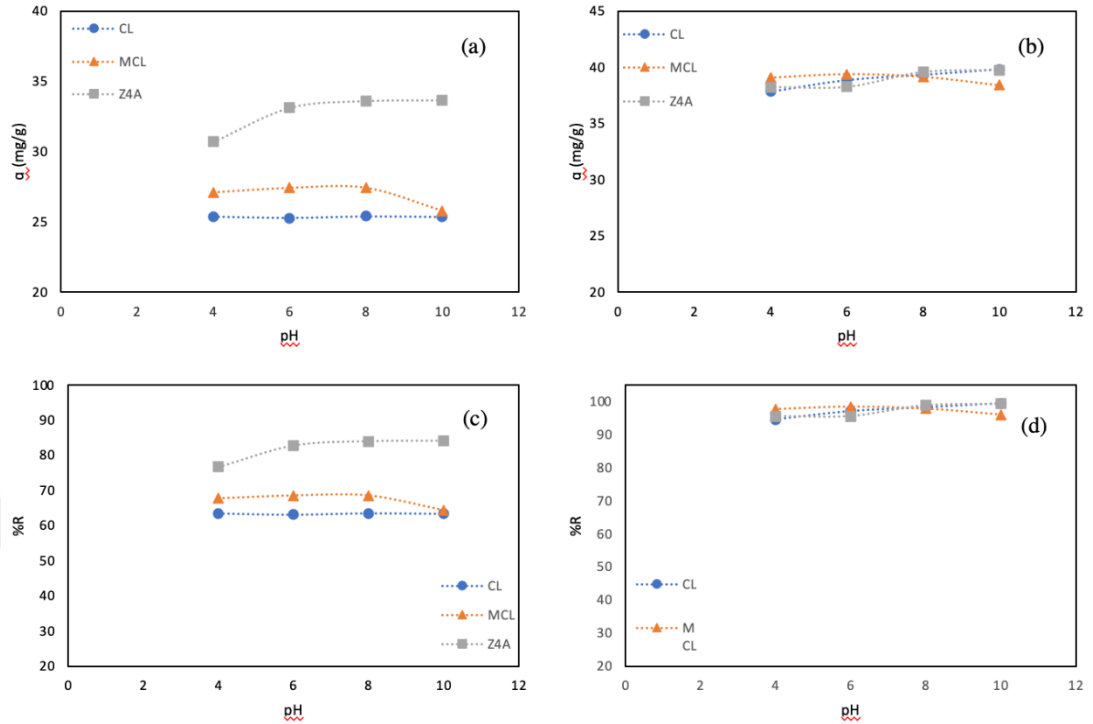
Çizelge 4.6 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin pH ile değişimi

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	pH	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr^{2+}	CL	CL-pH4-Sr	4	200 ± 6	$15,3 \pm 0,8$	$25,4 \pm 1,5$	$63,4 \pm 3,8$
		CL-pH6-Sr	6		$16,1 \pm 0,8$	$25,3 \pm 1,5$	$63,2 \pm 3,8$
		CL-pH8-Sr	8		$15,2 \pm 0,8$	$25,4 \pm 1,5$	$63,5 \pm 3,8$
		CL-pH8-Sr**	8		$15,7 \pm 0,8$	$25,3 \pm 1,5$	$63,3 \pm 3,8$
		CL-pH8-Sr**	8		$15,7 \pm 0,8$	$25,3 \pm 1,5$	$63,3 \pm 3,8$
		CL-pH10-Sr	10		$15,6 \pm 0,8$	$25,3 \pm 1,5$	$63,4 \pm 3,8$
	MCL	MCL-pH4-Sr	4		$18,5 \pm 0,9$	$27,1 \pm 1,6$	$67,8 \pm 4,1$
		MCL-pH6-Sr	6		$16,4 \pm 0,8$	$27,4 \pm 1,6$	$68,6 \pm 4,1$
		MCL-pH8-Sr	8		$16,3 \pm 0,8$	$27,4 \pm 1,6$	$68,6 \pm 4,1$
		MCL-pH10-Sr	10		$15,1 \pm 0,8$	$25,8 \pm 1,5$	$64,4 \pm 3,9$

Çizelge 4.6 (devam)

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	pH	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr ²⁺	Z4A	Z4A-pH4-Sr	4		17,6 ± 0,9	30,7 ± 1,8	76,7 ± 4,6
		Z4A-pH6-Sr	6		3,3 ± 0,2	33,1 ± 2,0	82,8 ± 5,0
		Z4A-pH8-Sr	8		0,4 ± 0,0	33,6 ± 2,0	84,0 ± 5,0
		Z4A-pH10-Sr	10		0,1 ± 0,0	33,6 ± 2,0	84,1 ± 5,0
Cs ⁺	CL	CL-pH4-Cs	4		0,4 ± 0,0	37,8 ± 2,3	94,6 ± 5,7
		CL-pH6-Cs	6		0,2 ± 0,0	38,9 ± 2,3	97,2 ± 5,8
		CL-pH8-Cs	8		0,1 ± 0,0	39,3 ± 2,4	98,3 ± 5,9
		CL-pH10-Cs	10		0,0 ± 0,0	39,8 ± 2,4	99,5 ± 6,0
	MCL	MCL-pH4-Cs	4		0,2 ± 0,0	39,1 ± 2,3	97,7 ± 5,9
		MCL-pH6-Cs	6		0,1 ± 0,0	39,4 ± 2,4	98,4 ± 5,9
		MCL-pH8-Cs	8		0,1 ± 0,0	39,1 ± 2,3	97,9 ± 5,9
		MCL-pH10-Cs	10		0,3 ± 0,0	38,4 ± 2,3	96 ± 5,8
	Z4A	Z4A-pH4-Cs	4		0,3 ± 0,0	38,2 ± 2,3	95,6 ± 5,7
		Z4A-pH6-Cs	6		0,3 ± 0,0	38,2 ± 2,3	95,6 ± 5,7
		Z4A-pH8-Cs	8		0,1 ± 0,0	39,6 ± 2,4	98,9 ± 5,9
		Z4A-pH10-Cs	10		0,0 ± 0,0	39,7 ± 2,4	99,3 ± 6,0

* ve ** Tekrarlanabilirliğin incelenmesi için yapılan deneyleri ifade etmektedir.



Şekil 4.11 Başlangıç pH'nın adsorbanların a) Sr²⁺ adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs⁺ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr²⁺ uzaklaştırma yüzdesine ve d) Cs⁺ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (sıcaklık: 25 °C, başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, temas süresi: 1440 dk, katı-sıvı oranı: 5 g/L, çalkalama hızı: 75 dev/dk)

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.11'den görüldüğü üzere Sr²⁺ adsorpsiyonu için CL ve MCL'nin adsorpsiyon kapasiteleri birbirine yakın bulunmuş ve pH 4 ile 10 arasında adsorpsiyon kapasitelerinin 25,3 – 27,4 mg/g aralığında değiştiği görülmüştür. Z4A'nın adsorpsiyon kapasitesi ise pH 4'te en düşük (30,7 mg/g) bulunmuş olup, pH 6'da artmış (33,1 mg/g), pH 8 ile 10'da da en yüksek değerine (33,6 mg/g) ulaşmıştır. Z4A adsorbanlar içerisinde en yüksek Sr²⁺ adsorpsiyon kapasitesine (33,6 mg/g) sahip adsorban olarak bulunmuştur. Sr²⁺ adsorpsiyonunda uzaklaştırma yüzdeleri pH 4-10 arasında Z4A için %76,7-84,1, CL için %63,2-63,5, MCL için ise %64,6-68,6 aralığında değişmiştir.

Cs⁺ adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın adsorbanların adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği Çizelge 4.6 ve Şekil 4.11'de, pH'ın değişmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin CL, MCL ve Z4A adsorbanları için büyük bir değişiklik göstermediği görülmüştür. CL

için pH 4'te adsorpsiyon kapasitesi en düşük (37,8 mg/g) bulunmuş olup, pH 8 ile 10'da ise en yüksek değerine (39,8 mg/g) ulaşmıştır. MCL'nin adsorpsiyon kapasitesi en düşük değerine pH 10'da (38,4 mg/g), en yüksek değerine ise pH 6'da (39,4 mg/g) ulaşmıştır. Z4A için adsorpsiyon kapasitesi en düşük değerine pH 4'te (38,2 mg/g), en yüksek değerine pH 10'da (39,7 mg/g) ulaşmıştır. Cs⁺ adsorpsiyonunda uzaklaştırma yüzdeleri ise pH 4-10 arasında Z4A için %95,6 – 99,3, CL için %94,6 - 99,5, MCL için ise %96,0-98,4 aralığında değişmiştir.

Bütün adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi incelendiğinde adsorbanların Cs⁺ adsorpsiyon kapasitelerinin Sr²⁺'a kıyasla daha yüksek olduğu görüşmüştür. Osmanlioglu (2006) tarafından çalışmada da klinoptilolitlerin Cs adsorpsiyonunda seçici olduğu belirtilmiştir.

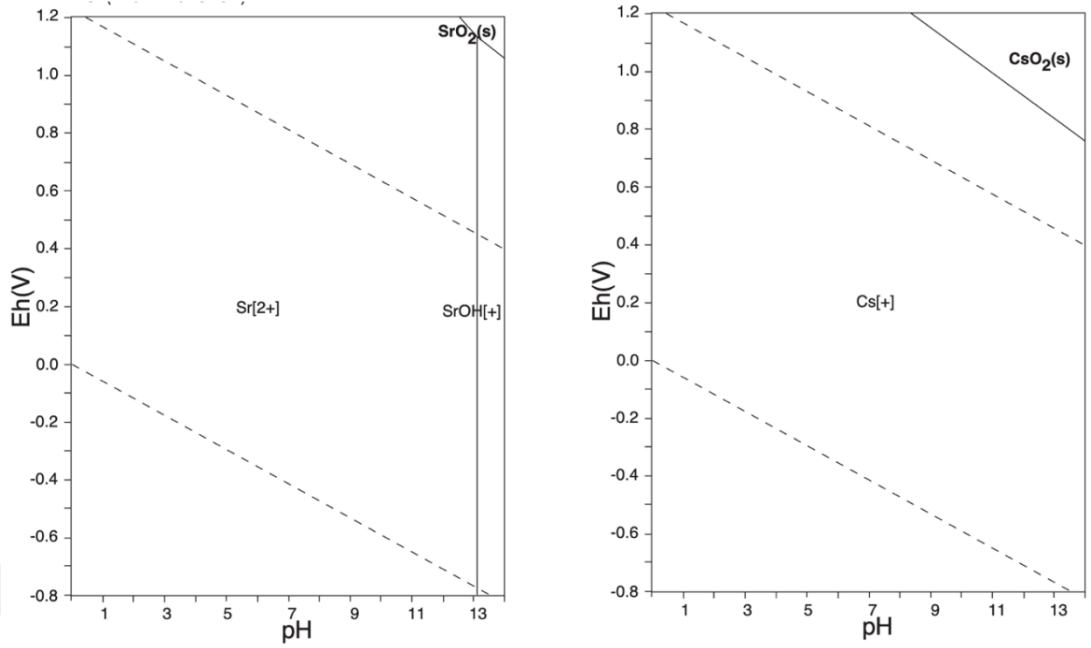
Tekrarlanabilirliğin incelenmesi kapsamında Sr²⁺ kirleticisinin CL adsorbanı ile uzaklaştırılması pH 8'de üç kez tekrarlanmıştır. Yapılan tekrarlar işlemlerinde adsorpsiyon kapasiteleri 36,7, 36,8 ve 36,8 mg/g, uzaklaştırma yüzdeleri ise %63,6, 63,3 ve 63,3 olarak bulunmuştur, Çizelge 4.6'da elde edilen bu değerler yapılan adsorpsiyon deneylerinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Başlangıç pH'ı (pH_i) adsorbanın yüzey yükünü ve sulu çözeltideki adsorbat iyonlarının ya da bileşiklerinin oluşumunu etkilediğinden en önemli parametrelerden biridir. pH'a bağlı olarak adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri de değişmektedir. Bu nedenle kesikli adsorpsiyon deneyleri ile sulu çözeltilerden Sr²⁺ ve Cs⁺ uzaklaştırılmasının başlangıç pH'ı ile değişimini incelemeye ek olarak adsorbanların yüzey yükü zeta potansiyel ve sıfır yük deneyleri ile de belirlenmiştir. Çizelge 4.3'te belirtildiği üzere adsorbanların sıfır yük noktaları CL, MCL ve Z4A için sırasıyla pH 5,66, 5,14 ve 6,67 olarak bulunmuştur. Adsorbanların sıfır yük noktaları incelendiğinde pH>7'de adsorbanların yüzeyinde negatif yüklerin daha fazla olacağını ve pozitif yüklü adsorbat ile adsorban yüzeyi arası bir çekim olacağı için adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin de artacağını göstermektedir. Ayrıca pH=8'deki zeta potansiyeli analizleri ile bu pH değerinde adsorbanların yüzey yükü negatif bulunmuştur. Adsorbanların pH 8'deki zeta

potansiyelleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile $-40,5 \pm 5,91$, $-43,5 \pm 6,05$ ve $-55,1 \pm 9,39$ mV olarak Çizelge... verilmiştir. Başlangıç pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisinin pH 8 için incelendiği durumda zeta potansiyeli daha negatif olan Z4A adsorbanının adsorpsiyon kapasitesinin de CL ve MCL'ye kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. pH 8'de Sr^{2+} ve Cs^+ için Z4A'nın adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 39,8 ve 39,6 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan sıfır yük noktası deneylerinde adsorbanların başlangıç pH değerlerine (pHi) karşılık son pH değerleri (pHf) incelenmiş ve pHf değerlerinin birbirine yakın seyretmekte olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). Buradan hareketle kesikli adsorpsiyon deneylerinde pHi'nin adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerine etkisi incelendiğinde, Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer bir değişimin olmaması pHf'in çok değişim göstermemesi ile açıklanabilir.

İyonların sulu çözeltideki kimyasal bileşiminin anlaşılabilmesi için o iyonun ait Pourbaix (Eh-pH) diyagramının incelenmesi gereklidir. Pourbaix diyagramları, bir elementin farklı pHlardaki elektrokimyasal potansiyelini, kimyasal bileşimini ve çözelti içerisinde termodinamik olarak kararlı fazları gösteren diyagramdır. Şekil 4.12'de strosnsiyum ve sezyum için oluşturulan pourbaix diyagramları verilmiştir. Burada Eh, standard hidrojen elektodu kullanılarak ölçülmüş ve Nernst denklemi ile hesaplanan potansiyel voltajıdır. Pourbaix diagramında üst taraftaki kesikli çizgi 1 atm O_2 basıncını, alt taraftaki kesikli çizgi ise 1 atm H_2 basıncını göstermektedir. Kesikli çizgiler arasındaki alan ise suyun kararlı olduğu bölgeyi ifade etmektedir.



Şekil 4.12 Pourbaix diagramları a) Sr, b) Cs (Takeno, 2005)

Sr'un Eh-pH diagramı incelendiğinde pH 1-13 aralığında Sr (2+) değerlikte, pH 13 ve üzerinde ise SrOH⁺ olarak bulunmaktadır, Şekil 4.12 (Takeno, 2005). Cs ise Eh-pH diagramına göre tüm pH değerlerinde Cs⁺ olarak bulunmaktadır, Şekil 4.12 (Takeno, 2005).

Sr²⁺ ve Cs⁺'un adsorpsiyon kapasitelerinin incelenmesinin yanısıra adsorbanların farklı pH'larda sahip olduğu yüzey yükü ve kimyasal yapısı göz önünde bulundurularak pH=8 optimum pH olarak belirlenmiştir. pH aralığının kaynak sularında 6,5 – 8,5, içme sularında 6,5 – 9,2, deniz suyunda 7,5 – 8,4 ve nükleer güç santrallerinde 7,5 – 8,5 aralığında olması kesikli adsorpsiyon deneylerinin devamında kullanılmak üzere seçilen pH değerinin 8 olmasının sebepleri arasındadır.

Eljamal ve arkadaşları (2019) tarafından Cs⁺ adsorpsiyonu için yapılan çalışmada Fe/Cu katkılmasıyla üretilen manyetik zeolit kullanılmış ve en yüksek uzaklaştırma yüzdesi pH 6'da %73,2 olarak görülmüştür. Faghihian ve arkadaşları (2014) tarafından yapılan çalışmada ise pH arttıkça Sr²⁺ ve Cs⁺'un adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiş ve buna sebep olarak pH arttıkça protondan arındırılmış (deprotonated) yüzeyin artması

yorumlanmıştır. Huang ve arkadaşları (2012) tarafından Sr^{2+} adsorpsiyonu için yapılan çalışmada ise adsorpsiyon kapasitesinin pH'ın artması ile arttığı görülmüş ve buna sebep olarak da pH arttıkça negatif yüklü yüzeylerin artışıyla beraber yüzey ve Sr^{2+} iyonları arasındaki etkileşimin arttığı ifade edilmiş, ayrıca kinetik ve termodinamik incelemeler için sabit tutulacak optimum pH değeri 8 olarak seçilmiştir. Yapılan literatür çalışması göz önünde bulundurulduğunda tezde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri / uzaklaştırma yüzdeleri literatür değerlerinden yüksek ve optimum pH olarak tespit edilen pH=8 değeri literatür ile uyumludur.

4.3.2 Temas süresinin Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna etkisi

Temas süresinin Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla Çizelge 3.1'de verilen deney parametreleri kullanılarak (pH=8, $t=15-1440$ dk, $C_{\text{Sr/Cs}}=200$ ppm, $m/V=5$ g/L, 75 dev/dk, 25°C) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir. Sr^{2+} ve Cs^+ 'un adsorbanlar tarafından uzaklaştırma yüzdelerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresine bağlı değerleri Çizelge 4.7'de, temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin ve uzaklaştırma yüzdelerinin her adsorban için değişimi ise Şekil 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresi ile değişimi

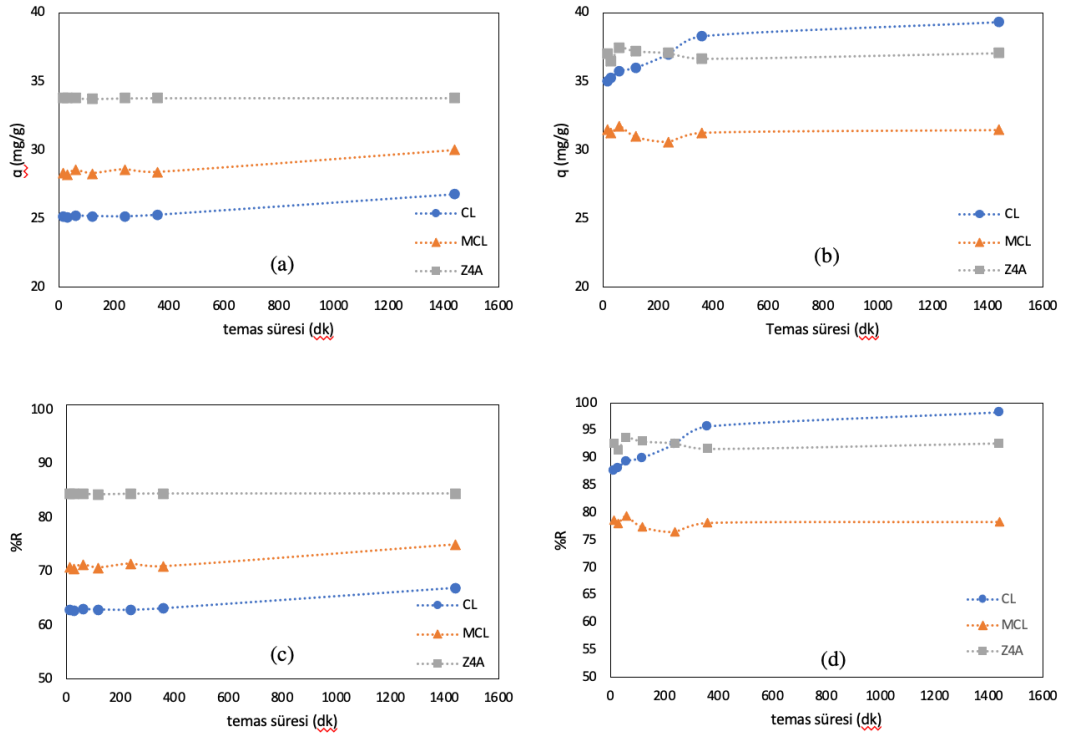
Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	Temas Süresi (dk)	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr^{2+}	CL	CL-15-Sr	15	200 ± 6	$20,0 \pm 1,0$	$25,2 \pm 1,5$	$62,9 \pm 3,8$
		CL-30-Sr	30		$20,5 \pm 1,0$	$25,1 \pm 1,5$	$62,8 \pm 3,8$
		CL-60-Sr	60		$19,5 \pm 1,0$	$25,2 \pm 1,5$	$63,0 \pm 3,8$
		CL-120-Sr	120		$19,7 \pm 1,0$	$25,2 \pm 1,5$	$63,0 \pm 3,8$
		CL-240-Sr	240		$20,1 \pm 1,0$	$25,2 \pm 1,5$	$62,9 \pm 3,8$

Çizelge 4.7 (devam)

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	Temas Süresi (dk)	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr ²⁺	CL	CL-360-Sr	360		18,6 ± 0,9	25,3 ± 1,5	63,2 ± 3,8
		CL-1440-Sr	1440		17,4 ± 0,9	26,8 ± 1,6	67,0 ± 4,0
	MCL	MCL-15-Sr	15		15,9 ± 0,8	28,3 ± 1,7	70,9 ± 4,3
		MCL-30-Sr	30		16,9 ± 0,8	28,2 ± 1,7	70,6 ± 4,2
		MCL-60-Sr	60		14,0 ± 0,7	28,5 ± 1,7	71,4 ± 4,3
		MCL-120-Sr	120		16,3 ± 0,8	28,3 ± 1,7	70,8 ± 4,2
		MCL-240-Sr	240		13,6 ± 0,7	28,6 ± 1,7	71,5 ± 4,3
		MCL-360-Sr	360		15,5 ± 0,8	28,4 ± 1,7	71,0 ± 4,3
		MCL-1440-Sr	1440		15,0 ± 0,8	30,0 ± 1,8	75,0 ± 4,5
	Z4A	Z4A-15-Sr	15		0,1 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,5 ± 5,1
		Z4A-30-Sr	30		0,1 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,5 ± 5,1
		Z4A-60-Sr	60		0,1 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,5 ± 5,1
		Z4A-120-Sr	120		0,2 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,4 ± 5,1
		Z4A-240-Sr	240		0,1 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,5 ± 5,1
		Z4A-360-Sr	360		0 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,5 ± 5,1
		Z4A-1440-Sr	1440		1,1 ± 0,1	33,8 ± 2,0	84,5 ± 5,1
Cs ⁺	CL	CL-15-Cs	15		24,8 ± 1,2	35,0 ± 2,1	87,6 ± 5,3
		CL-30-Cs	30		23,8 ± 1,2	35,2 ± 2,1	88,1 ± 5,3
		CL-60-Cs	60		21,3 ± 1,1	35,7 ± 2,1	89,4 ± 5,4
		CL-120-Cs	120		20,0 ± 1,0	36,0 ± 2,2	90,0 ± 5,4
		CL-240-Cs	240		15,0 ± 0,8	37,0 ± 2,2	92,5 ± 5,5

Çizelge 4.7 (devam)

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	Temas Süresi (dk)	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Cs ⁺	CL	CL-360-Cs	360		8,6 ± 0,4	38,3 ± 2,3	95,7 ± 5,7
		CL-1440-Cs	1440		2,6 ± 0,1	31,3 ± 1,9	78,4 ± 4,7
	MCL	MCL-15-Cs	15		1,8 ± 0,1	31,5 ± 1,9	78,7 ± 4,7
		MCL-30-Cs	30		3,4 ± 0,2	31,2 ± 1,9	78,1 ± 4,7
		MCL-60-Cs	60		0,1 ± 0,0	31,8 ± 1,9	79,4 ± 4,8
		MCL-120-Cs	120		4,9 ± 0,2	31,0 ± 1,9	77,4 ± 4,6
		MCL-240-Cs	240		7,3 ± 0,4	30,6 ± 1,8	76,5 ± 4,6
		MCL-360-Cs	360		3,1 ± 0,2	31,3 ± 1,9	78,2 ± 4,7
		MCL-1440-Cs	1440		3,0 ± 0,2	31,3 ± 1,9	78,2 ± 4,7
	Z4A	Z4A-15-Cs	15		8,4 ± 0,4	37,0 ± 2,2	92,6 ± 5,6
		Z4A-30-Cs	30		10,9 ± 0,5	36,5 ± 2,2	91,3 ± 5,5
		Z4A-60-Cs	60		6,1 ± 0,3	37,5 ± 2,2	93,6 ± 5,6
		Z4A-120-Cs	120		14,0 ± 0,7	37,2 ± 2,2	93,0 ± 5,6
		Z4A-240-Cs	240		8,2 ± 0,4	37,1 ± 2,2	92,7 ± 5,6
		Z4A-360-Cs	360		10,3 ± 0,5	36,7 ± 2,2	91,6 ± 5,5
		Z4A-1440-Cs	1440		8,8 ± 0,4	37,1 ± 2,2	92,7 ± 5,6

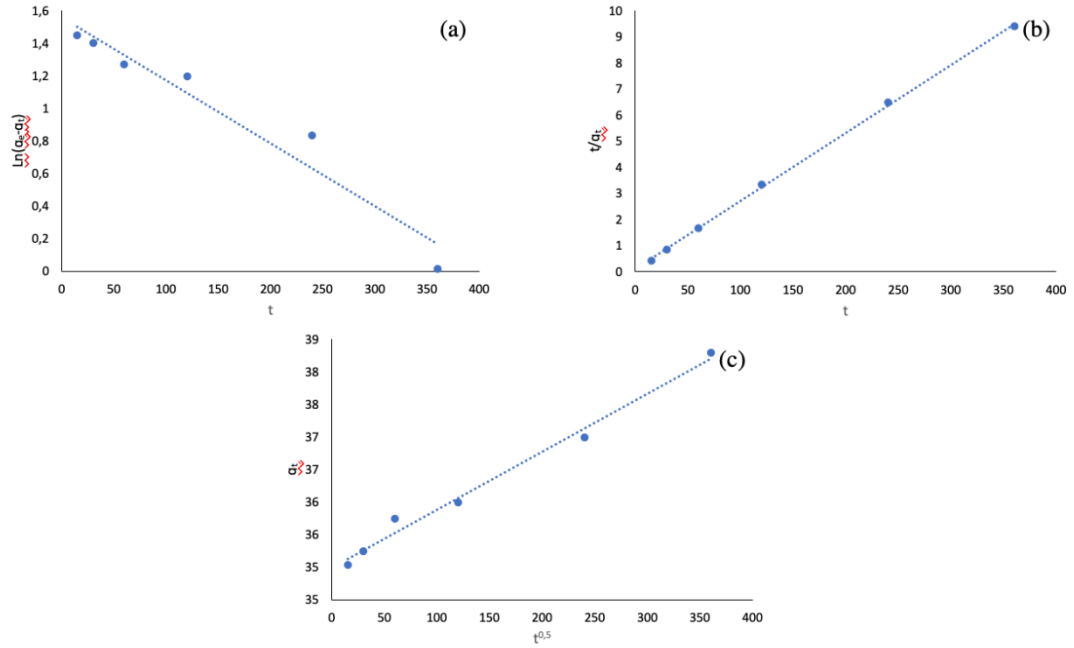


Şekil 4.13 Temas süresinin adsorbanların a) Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs^{+} adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr^{2+} uzaklaştırma yüzdesine, ve d) Cs^{+} uzaklaştırma yüzdesine etkisi (pH: 8, sıcaklık: 25 °C, başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, katı-sıvı oranı: 5 g/L, çalkalama hızı: 75 dev/dk)

Temas süresinin Sr^{2+} adsorpsiyonu için adsorbanların adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği Çizelge 4.7 ve Şekil 4.13'te, temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin CL, MCL ve Z4A adsorbanları için büyük bir değişiklik göstermediği görülmüştür. Adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri Sr^{2+} için yüksekten düşüğe Z4A, MCL ve CL olmak üzere sıralandığı görülmüştür. CL için adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sırası ile 25,1-26,8 mg/g ve %62,9-63,3 aralığındadır. MCL için adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sırası ile 28,3-30,0 mg/g ve %70,9-75,0 aralığındadır. Z4A için tüm temas sürelerinde adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sırası ile 33,8 mg/g ve %84,5 olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere Sr^{2+} adsorpsiyonu zamandan bağımsız olarak gerçekleşmiştir. 15 ve 1440 dakika arasında uzaklaştırma yüzdelerindeki değişim CL için %0,4, MCL için %4,1 olmuş ve Z4A için ise değişim olmamıştır.

Temas süresinin Cs^+ adsorpsiyonu için adsorbanların adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği Çizelge 4.7 ve Şekil 4.13'te, temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesinin CL, MCL ve Z4A adsorbanları için büyük bir değişiklik göstermediği görülmüştür. Adsorbanlar adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri Cs^+ için yüksekten düşüğe Z4A, CL ve MCL olmak üzere sıralanmaktadır. CL için adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sırası ile 35,0-39,3 mg/g ve %87,6-98,3 aralığındadır. MCL için adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sırası ile 30,6-31,8 mg/g ve %76,5-78,4 aralığındadır. Z4A için adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma yüzdesi sırası ile 36,5 37,5 mg/g ve %91,3-93,6 aralığındadır. Görüldüğü üzere Cs^+ adsorpsiyonunun MCL ve Z4A için zamandan bağımsız olarak gerçekleştiği söylenebilir. 15 ve 1440 dakika arasında uzaklaştırma yüzdelerindeki değişim MCL için %1,9 ve Z4A için %2,3 olmuştur. CL'nin ise Cs^+ uzaklaştırma yüzdesindeki değişim ise %10,7 olmuştur.

Adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin temas süresinin değişmesiyle belirgin bir değişimi Cs^+ 'un CL ile adsorpsiyonu hariç gözlemlenememiştir. Cs^+ 'un adsorpsiyon kinetiği CL adsorbanı için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri ile incelenmiş, Şekil 4.14 ve elde edilen kinetik model parametreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.14 CL adsorbanının Cs^+ adsorbsiyonu için zamana bağlı davranışının kinetik incelenmesi a)yalancı birinci derece kinetik model, b) yalancı ikinci derece kineik model, c) parçacık içi difüzyon kinetik modeli

Çizelge 4.8 CL adsorbanının Cs^+ adsorbsiyonu için zamana bağlı davranışının incelenmesinde elde edilen kinetik model parametreleri

Kinetik Model	Parametreler		
	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
Yalancı Birinci Derece	0,0039	4,75	0,9434
Yalancı İkinci Derece	k_2 (mg/g·dk)	q_e (mg/g)	R^2
	6,32E-03	38,31	0,9994
Parçacık İçi Difüzyon	k_3 (mg/g·dk ^{0.5})	b	R^2
	0,0089	34,99	0,9888

Şekil 4.13'te görülmektedir ki 15 dk-360dk arasında gerçekleştirilen kinetik incelemelerde uzaklaştırma yüzdesinin değişimi %2,6'dır. Çizelge 4.8 de verilen R^2 değerleri incelendiğinde CL adsorbanının Cs^+ adsorbsiyonu için zamana bağlı davranışının yalancı ikinci derece denkleme uyduğu görülmektedir.

Huang ve arkadaşlarının (2012) Sr^{2+} için, Eljamal ve arkadaşlarının (2019) Cs, Faghihian ve arkadaşlarının (2013) Sr^{2+} ve Cs^+ için yaptığı kinetik çalışmalarda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı temas süresi 120 dk'dır. Motsi ve arkadaşlarının (2009) zeolit adsorbanı ile ağır metal adsorpsiyonunun temas süresine bağlı incelemesinde ise adsorpsiyonun ilk 40 dk içerisinde daha hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir. Alver ve Metin (2012) tarafından modifiye edilmiş zeolit adsorbanı ile yapılan çalışmada ise adsorpsiyonun temas süresine bağlı olmadığı gözlenmiştir ve kinetik çalışması yapılamamıştır.

Temas süresi deneylerinde elde edilen sonuçlar ve yapılan literatür incelemesi ışığında, diğer parametrelerin incelendiği kesikli adsorpsiyon deneylerinde temas süresinin 120 dk olarak alınması uygun bulunmuştur.

4.3.3 Katı-sıvı oranının Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna etkisi

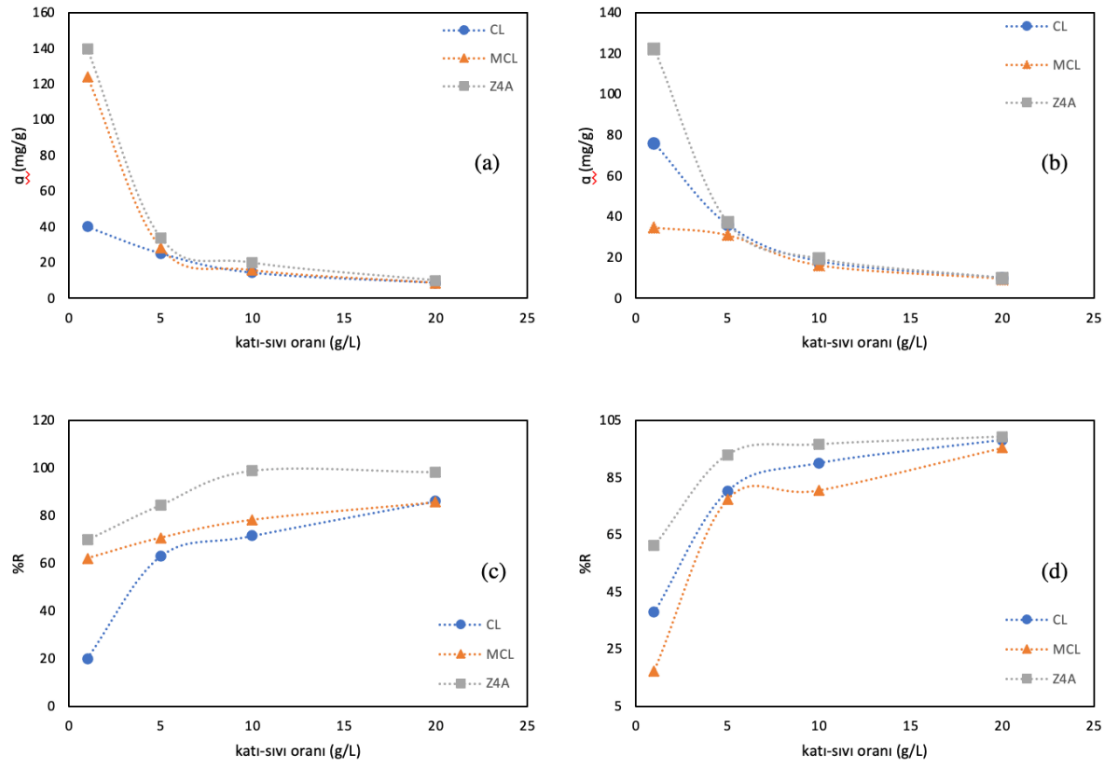
Katı – sıvı oranının Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla Çizelge 3.1'de verilen deney parametreleri kullanılarak ($\text{pH}=8$, $t=120$ dk, $C_{\text{Sr/Cs}}=200$ ppm, $m/V=1-20$ g/L, 75 dev/dk, 25°C) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir. Sr^{2+} ve Cs^+ 'un adsorbanlar tarafından uzaklaştırma yüzdelerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranına bağlı değerleri Çizelge 4.9'de, katı-sıvı oranına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin ve uzaklaştırma yüzdelerinin her adsorban için değişimi ise Şekil 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.9 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranı ile değişimi

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	Katı-Sıvı Oranı (g/L)	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr^{2+}	CL	CL-1-Sr	1	200 ± 6	$160,0 \pm 8,0$	$40,0 \pm 2,4$	$20,0 \pm 1,2$
		CL-5-Sr	5		$15,2 \pm 0,8$	$25,2 \pm 1,5$	$63,0 \pm 3,8$
		CL-10-Sr	10		$56,9 \pm 2,8$	$14,3 \pm 0,9$	$71,6 \pm 4,3$
		CL-20-Sr	20		$27,7 \pm 1,4$	$8,6 \pm 0,5$	$86,1 \pm 5,2$

Çizelge 4.9 (devam)

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	Katı-Sıvı Oranı (g/L)	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr ²⁺	MCL	MCL-1-Sr	1		75,9 ± 3,8	124,1 ± 7,4	62,1 ± 3,7
		MCL-5-Sr	5		16,4 ± 0,8	28,3 ± 1,7	70,8 ± 4,2
		MCL-10-Sr	10		43,3 ± 2,2	15,7 ± 0,9	78,3 ± 4,7
		MCL-20-Sr	20		28,5 ± 1,4	8,6 ± 0,5	85,8 ± 5,1
	Z4A	Z4A-1-Sr	1		60,2 ± 3,0	139,8 ± 8,4	69,9 ± 4,2
		Z4A-5-Sr	5		0,4 ± 0,0	33,8 ± 2,0	84,4 ± 5,1
		Z4A-10-Sr	10		2,4 ± 0,1	19,8 ± 1,2	98,8 ± 5,9
		Z4A-20-Sr	20		3,6 ± 0,2	9,8 ± 0,6	98,2 ± 5,9
Cs ⁺	CL	CL-1-Cs	1		131,5 ± 6,6	75,9 ± 4,6	37,9 ± 2,3
		CL-5-Cs	5		20,0 ± 1,0	36,0 ± 2,2	80,2 ± 4,8
		CL-10-Cs	10		69,0 ± 3,5	18,0 ± 1,1	90,1 ± 5,4
		CL-20-Cs	20		3,5 ± 0,2	9,8 ± 0,6	98,2 ± 5,9
	MCL	MCL-1-Cs	1		160,0 ± 8,0	34,6 ± 2,1	17,3 ± 1,0
		MCL-5-Cs	5		4,9 ± 0,2	18,7 ± 1,1	77,4 ± 4,6
		MCL-10-Cs	10		124 ± 6,2	16,1 ± 1	80,6 ± 4,8
		MCL-20-Cs	20		58 ± 2,9	9,6 ± 0,6	95,5 ± 5,7
	Z4A	Z4A-1-Cs	1		69 ± 3,5	122,3 ± 7,3	61,2 ± 3,7
		Z4A-5-Cs	5		14 ± 0,7	37,2 ± 2,2	93 ± 5,6
		Z4A-10-Cs	10		6,4 ± 0,3	19,3 ± 1,2	96,6 ± 5,8
		Z4A-20-Cs	20		1,4 ± 0,1	9,9 ± 0,6	99,3 ± 6



Şekil 4.15 Katı-sıvı oranının adsorbanların a) Sr²⁺ adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs⁺ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr²⁺ uzaklaştırma yüzdesine, ve d) Cs⁺ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (sıcaklık: 25 °C, başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, temas süresi: 120 dk, pH: 8, çalkalama hızı: 75 dev/dk)

Katı-sıvı oranının Sr²⁺ adsorpsiyonu için adsorbanların adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği Çizelge 4,9 ve Şekil 4,15'te, adsorpsiyon kapasitesi en yüksek örnek Z4A iken sırasıyla onu MCL ve CL takip etmektedir. Sr²⁺ adsorpsiyonunda CL, MCL ve Z4A için en düşük ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 8,6–40,0; 8,6–124,1; 9,8 – 139,8 mg/g iken en yüksek ve en düşük uzaklaştırma yüzdeleri sırası ile %20,0- 86,1; %62,1-85,8; %69,9-98,8'dir.

Katı-sıvı oranının Cs⁺ adsorpsiyonu için adsorbanların adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği Çizelge 4,9 ve Şekil 4,15'te, adsorpsiyon kapasitesi en yüksek örnek Z4A, en düşük örnek ise MCL olarak görülmektedir. Cs⁺ adsorpsiyonunda CL, MCL ve Z4A için en düşük ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 9,8 – 68,4; 6,9 – 31,6; 9,9 -127,4 mg/g iken en yüksek ve en düşük uzaklaştırma yüzdeleri sırası ile %34,2 - 98,2; %15,8 – 77,4; %63,7 – 99,3 olarak görülmüştür.

Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna katı-sıvı oranının etkisi incelendiğinde, katı-sıvı oranının artması ile adsorpsiyon kapasitesinde azalma görülmüştür. Çizelge 4.9’da görüldüğü gibi katı-sıvı oranının artması ile adsorplanan madde miktarı artmış ve çözeltideki iyon derişimi azalmıştır. Bunun sebebi ise birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarının, adsorban kütlesi arttıkça azalacak olması ve katı-sıvı oranı arttıkça adsorbanların doygunluktan uzaklaşmasıdır. Adsorpsiyon kapasitesinde katı/sıvı oranının artışına bağlı görülen azalmalara rağmen uzaklaştırma yüzdelerinin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi de sulu çözeltideki katı miktarının artması adsorbatın tutunacağı daha çok yüzey ve daha çok bağ yapabileceği bölge olması anlamına gelmesidir. Adsorpsiyon ile ayırıştırma işlemlerinde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek ancak adsorban miktarının az olması tercih edilmektedir. Bu nedenle diğer deneylerde katı/sıvı oranının 5 g/L olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

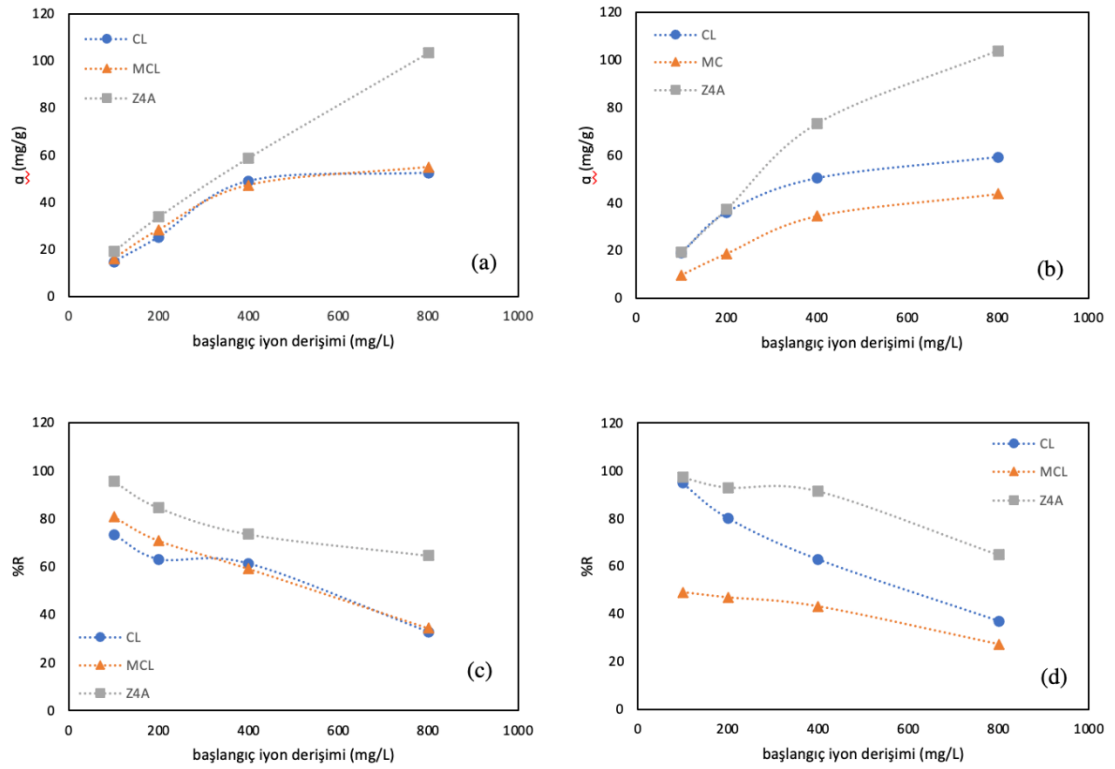
Yapılan literatür çalışmalarına göre Huang ve arkadaşları (2012), Huang ve arkadaşları (2017), Eljamal ve arkadaşları (2019) gerçekleştirdikleri adsorpsiyon çalışmalarında da katı/sıvı oranı ile adsorpsiyon kapasitesinin ters orantıya sahip olduğunu, Katı/sıvı oranı artarken adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını belirtmişlerdir.

4.3.4 Başlangıç iyon derişiminin Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna etkisi

Başlangıç iyon derişiminin Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla Çizelge 3.1’de verilen deney parametreleri kullanılarak ($\text{pH}=8$, $t=120$ dk, $C_{\text{Sr/Cs}}=100-800$ ppm, $m/V= 5$ g/L, 75 dev/dk, 25°C) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir. Sr^{2+} ve Cs^+ ’un adsorbanlar tarafından uzaklaştırma yüzdelerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranına bağlı değerleri Çizelge 4.10’da başlangıç iyon derişimine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin ve uzaklaştırma yüzdelerinin her adsorban için derişimi ise Şekil 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin başlangıç iyon derişimi ile değışimi

Adsorbat / kirletici iyon	Adsorban	Deney kodu	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Başlangıç İyon Derşimi (ppm)	Çözeltide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr^{2+}	CL	CL-100-Sr	100 ± 3	100	$1,03 \pm 0,7$	$14,7 \pm 0,9$	$73,3 \pm 4,4$
		CL-200-Sr	200 ± 6	200	$15,2 \pm 0,8$	$25,2 \pm 1,5$	$63,0 \pm 3,8$
		CL-400-Sr	400 ± 12	400	$115,3 \pm 5,8$	$49 \pm 2,9$	$61,2 \pm 3,7$
		CL-800-Sr	800 ± 24	800	$457,5 \pm 22,9$	$52,4 \pm 3,1$	$32,8 \pm 2,0$
	MCL	MCL-100-Sr	100 ± 3	100	$9,4 \pm 0,5$	$16,1 \pm 1,0$	$80,7 \pm 4,8$
		MCL-200-Sr	200 ± 6	200	$16,4 \pm 0,8$	$28,3 \pm 1,7$	$70,8 \pm 4,2$
		MCL-400-Sr	400 ± 12	400	$121,6 \pm 6,1$	$47,3 \pm 2,8$	$59,1 \pm 3,5$
		MCL-800-Sr	800 ± 24	800	$447 \pm 22,4$	$54,9 \pm 3,3$	$34,3 \pm 2,1$
	Z4A	Z4A-100-Sr	100 ± 3	100	$2,2 \pm 0,1$	$19,1 \pm 1,1$	$95,5 \pm 5,7$
		Z4A-200-Sr	200 ± 6	200	$0,4 \pm 0,0$	$33,8 \pm 2,0$	$84,5 \pm 5,1$
		Z4A-400-Sr	400 ± 12	400	$78,9 \pm 3,9$	$58,8 \pm 3,5$	$73,5 \pm 4,4$
		Z4A-800-Sr	800 ± 24	800	$241,4 \pm 12,1$	$103,3 \pm 6,2$	$64,5 \pm 3,9$
Cs^+	CL	CL-100-Cs	100 ± 3	100	$39,6 \pm 2,0$	$36,0 \pm 2,2$	$80,2 \pm 4,8$
		CL-200-Cs	200 ± 6	200	$5,2 \pm 0,3$	$19,0 \pm 1,1$	$94,8 \pm 5,7$
		CL-400-Cs	400 ± 12	400	$148,6 \pm 7,4$	$50,3 \pm 3,0$	$62,9 \pm 3,8$
		CL-800-Cs	800 ± 24	800	$504,3 \pm 25,2$	$59,1 \pm 3,5$	$37,0 \pm 2,2$
	MCL	MCL-100-Cs	100 ± 3	100	$51,0 \pm 2,6$	$9,8 \pm 0,6$	$49,0 \pm 2,9$
		MCL-200-Cs	200 ± 6	200	$106,3 \pm 5,3$	$18,7 \pm 1,1$	$46,9 \pm 2,8$
		MCL-400-Cs	400 ± 12	400	$227,5 \pm 11,4$	$34,5 \pm 2,1$	$43,1 \pm 2,6$
		MCL-800-Cs	800 ± 24	800	$580,9 \pm 29$	$43,8 \pm 2,6$	$27,4 \pm 1,6$
	Z4A	Z4A-100-Cs	100 ± 3	100	$2,8 \pm 0,1$	$19,4 \pm 1,2$	$97,2 \pm 5,8$
		Z4A-200-Cs	200 ± 6	200	$45 \pm 2,2$	$37,2 \pm 2,2$	$93,0 \pm 5,6$
		Z4A-400-Cs	400 ± 12	400	$34,3 \pm 1,7$	$73,1 \pm 4,4$	$91,4 \pm 5,5$
		Z4A-800-Cs	800 ± 24	800	$281,9 \pm 14,1$	$103,6 \pm 6,2$	$64,8 \pm 3,9$



Şekil 4.16 Başlangıç iyon derişiminin adsorbanların a) Sr²⁺ adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs⁺ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr²⁺ uzaklaştırma yüzdesine, ve d) Cs⁺ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (sıcaklık: 25 °C, temas süresi: 120 dk, katı-sıvı oranı: 5 g/L, pH: 8, çalkalama hızı: 75 dev/dk)

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.16'da görüldüğü üzere Sr²⁺ adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişiminin etkisinin incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban Z4A iken onu sırasıyla MCL ve CL takip etmiştir. Sr²⁺ adsorpsiyonunda CL, MCL ve Z4A için en düşük ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile: 14,7-52,4; 16,1-54,9; 19,1-103,3 mg/g'dır. Sr²⁺ adsorpsiyonu için adsorbanların uzaklaştırma yüzdeleri ise CL, MCL ve Z4A için sırası ile %73,3-32,8; 80,7-34,3; 95,5-64,5'tir. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere Sr²⁺ adsorpsiyonunda başlangıç iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin değişiminde CL ve MCL benzer biçimde bir artış gösterirken Z4A daha ivmeli bir artış göstermektedir. Bu farklılığın sebebi ise maksimum adsorpsiyon kapasitelerindeki farklılıktır.

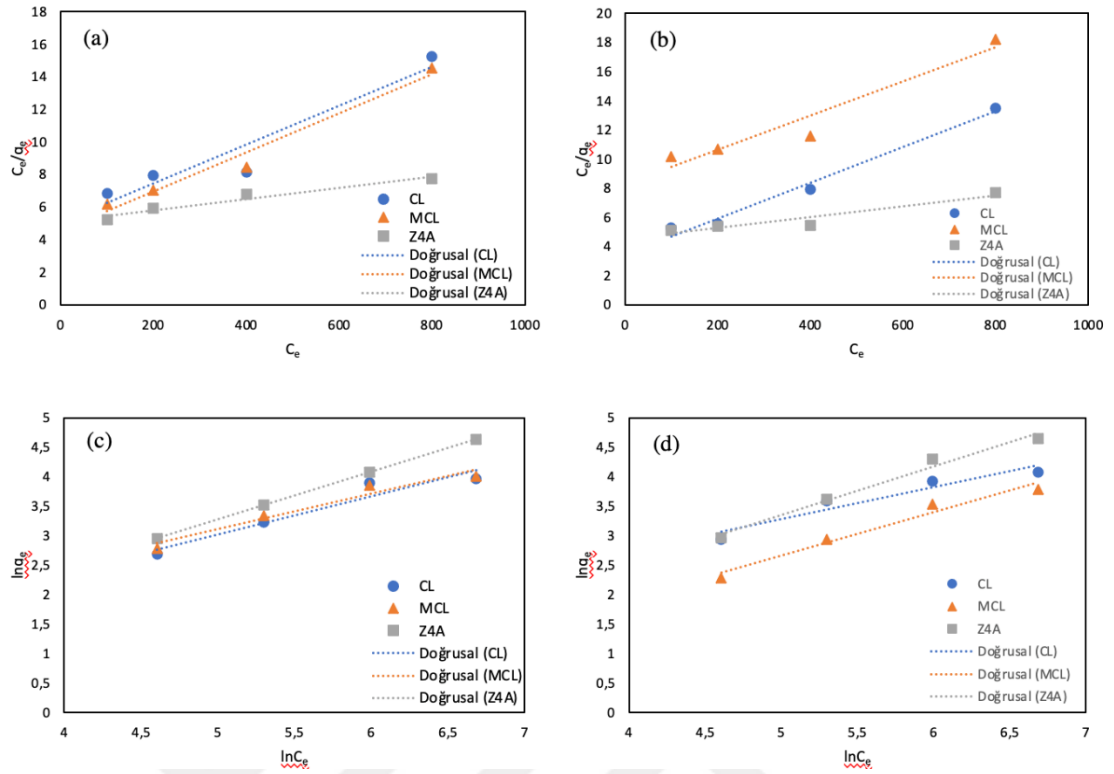
Cs⁺ adsorpsiyonuna başlangıç iyon derişiminin etkisi incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban Z4A iken onu sırasıyla CL ve MCL takip

etmiştir. CL, MCL ve Z4A için en düşük ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile: 19,0-59,1; 9,8-43,8; 19,4-103,6 mg/g'dır. Cs^+ adsorpsiyonu için adsorbanların uzaklaştırma yüzdeleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile %94,8-37,0; 49,0-27,4; 97,2-64,8'dir. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere Cs adsorpsiyonunda başlangıç iyon derişiminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin değişiminde CL, MCL ve Z4A benzer biçimde bir artış gösterirken Z4A 200 ppm başlangıç derişiminden itibaren daha ivmeli bir artış göstermektedir. Bu farklılığın sebebi ise maksimum adsorpsiyon kapasitelerindeki farklılıktır.

Yapılan çalışmada CL'in Cs^+ adsorpsiyon kapasitesinin Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesine kıyasla yüksek, MCL'nin Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesinin Cs^+ adsorpsiyon kapasitesine kıyasla yüksek ve Z4A'nın Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyon kapasitelerinin ise aynı olduğu görülmüştür. Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonunda adsorbanlar doygunluğa ulaşmamıştır. Bunun nedeni de yüksek adsorbat derişimlerinde adsorbanların yüzeylerinde bağ yapacak daha çok adsorbatın çözeltide bulunmasıdır. Çizelge 4.10 ve Şekil 4.16'da görüldüğü üzere başlangıç adsorbat derişimi arttıkça uzaklaştırma yüzdesi düşmektedir. Bu durum adsorbat miktarı arttıkça adsorban yüzeylerinin doyuma yaklaşarak daha fazla adsorbatı adsorbe edememesinden kaynaklanmaktadır.

Gerçekleştirilen literatür çalışmasına göre hem Eljamal ve arkadaşları (2019) hem de Faghihian ve arkadaşları (2013) Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonunu başlangıç iyon derişimine göre gerçekleştirirken manyetik zeolitlere de yer vermiş ve Sr^{2+} için adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Adsorpsiyon kapasitesi – başlangıç iyon derişimi verileri Langmuir (Eşitlik 2.4) ve Freundlich (Eşitlik 2.6) eşitliklerine uygulanarak Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonunun izotermi belirlenmiştir. Langmuir izotermi için C_e/q_e 'ye karşılık C_e , Freundlich izotermi için $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_e$ eğrileri çizdirilerek, doğrusal bir eğriye fit edilmiş ve doğruların R^2 değerleri karşılaştırılmış, doğru denklemlerinden eşitlik katsayıları belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm modelleri için çizilen eğriler Şekil 4.17'de eğrilerin R^2 değerleri ve elde edilen parametreler ise Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Adsorpsiyon izoterm modellerinin eğrileri a) Sr^{2+} için Langmuir izotermi, b) Cs^{+} Langmuir izotermi, c) Sr^{2+} Freundlich izotermi, d) Cs^{+} Freundlich izotermi

Çizelge 4.11 Adsorbanların izoterm modelleri için hesaplanan parametreler

İzoterm Modeli		Sr^{2+}			Cs^{+}		
		CL	MCL	Z4A	CL	MCL	Z4A
Langmuir	R^2	0,9156	0,9727	0,9508	0,9839	0,9338	0,9040
	$q_{\max}$	84,0	83,3	250,0	81,3	85,5	263,3
	K_L	2,3E-03	3,6E-03	1,5E+03	3,5E-03	1,4E-03	8,1E-04
Freundlich	R^2	0,9249	0,9488	1,00	0,9235	0,9650	0,9825
	n	1,5	1,7	1,2	1,9	1,4	1,2
	K_F	0,8	0,9	0,5	1,8	0,4	0,5

Şekil 4.17’de doğrusal eğrilerin fitlerinden elde edilen R^2 değerleri Çizelge 4.11’de karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.11’de verilen R^2 değerleri incelendiği Sr^{2+} ve Cs^{+} adsorpsiyonu için Z4A Freundlich izotermine, CL Sr^{2+} adsorpsiyonu için Freundlich, Cs^{+} adsorpsiyonu için Langmuir izotermine ve MCL ise Sr^{2+} adsorpsiyonu için Langmuir, Cs^{+} adsorpsiyonu için Freundlich izotermine uygun davranış gösterdiği görülmüştür. Bu

durumda Sr^{2+} MCL yüzeyinde ve Cs^+ CL yüzeyinde tek katmanlı bir adsorpsiyon gerçekleştirip kimyasal bağ oluştururken, Sr^{2+} CL ve Z4A yüzeylerinde ve Cs^+ MCL ve Z4A yüzeylerinde çok katmanlı ve fiziksel çekime dayalı bir adsorpsiyon gerçekleştirdiği bilgisine ulaşılmaktadır (Artioli, 2008). Bu durumda MCL'nin maksimum Sr^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 83,3 mg/g ve CL'nin maksimum Cs^+ adsorpsiyon kapasitesi ise 81,3 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorbatların çeşitli adsorbanların yüzeyindeki adsorpsiyon kapasiteleri ve uydukları adsorpsiyon izotermi Çizelge 4.11'de verilmiştir.

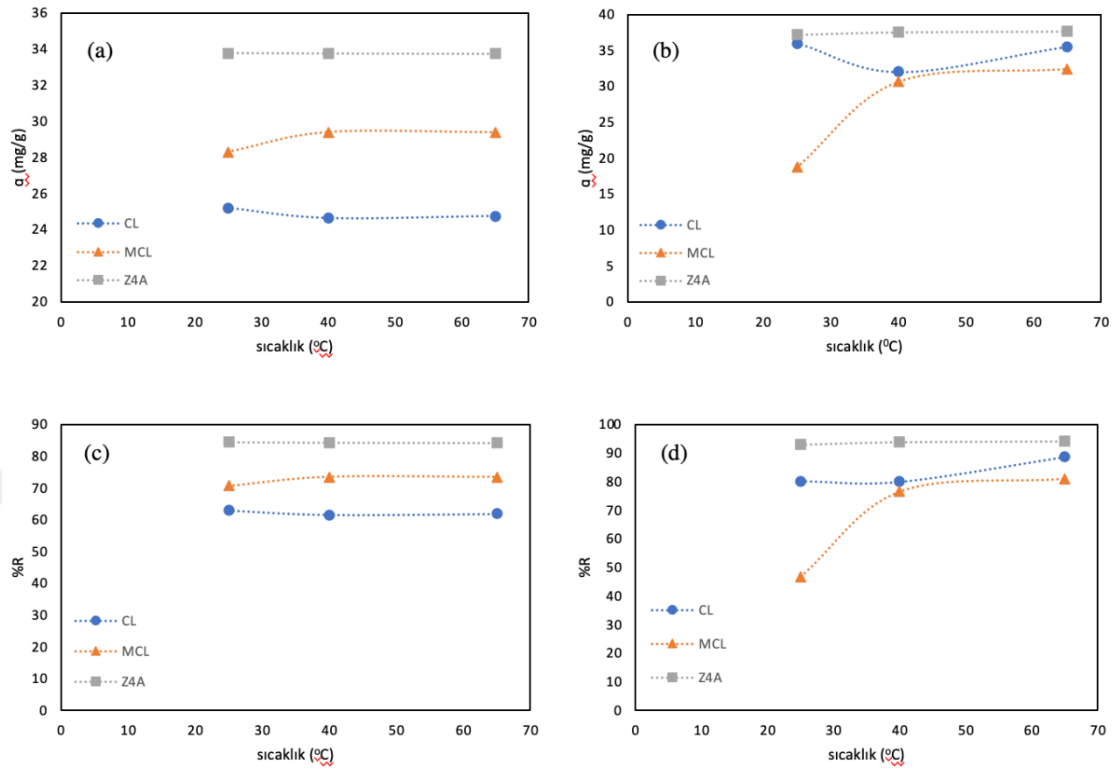
Literatürde Sr^{2+} ve Cs^+ 'un adsorpsiyonunu kıyaslamalı gerçekleştirilen izoterm modellemelerinde Abdel-Karim ve arkadaşları (2016) Sr^{2+} adsorpsiyonu için izoterm modelini Langmuir ve Cs adsorpsiyonu için olan izoterm modelini Freundlich bulurken, Amanipour ve Faghihian (2017), Vipin ve arkadaşları (2016) ve Faghihian ve arkadaşları (2014) hem Sr^{2+} hem de Cs^+ adsorpsiyonu için izoterm modellerini Langmuir olarak bulmuşlardır. Bunun yanı sıra Faghihian ve arkadaşları (2013) ise hem Sr^{2+} hem de Cs^+ adsorpsiyonu için izoterm modellerini D-R model olarak bulmuştur.

4.3.5 Sıcaklığın Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonuna etkisi

Başlangıç iyon derişiminin Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi amacıyla Çizelge 3.1'de verilen deney parametreleri kullanılarak ($\text{pH}=8$, $t=120$ dk, $C_{\text{Sr/Cs}}=200$ ppm, $m/V= 5$ g/L, 75 dev/dk, $T:25-60^\circ\text{C}$) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ile uzaklaştırma yüzdeleri belirlenmiştir. Sr^{2+} ve Cs^+ 'un adsorbanlar tarafından uzaklaştırma yüzdelerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin katı-sıvı oranına bağlı değerleri Çizelge 4.12'de, başlangıç iyon derişimine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin ve uzaklaştırma yüzdelerinin her adsorban için değişimi ise Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Adsorbanların Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırma yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklık ile değişimi

Adsorbat / kirlenici iyon	Adsorban	Deney kodu	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Başlangıç İyon Derişimi (ppm)	Çözültide kalan iyon Derişimi (ppm)	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Uzaklaştırma Yüzdesi (%)
Sr^{2+}	CL	CL-25-Sr	25	200 ± 6	$15,2 \pm 0,8$	$25,2 \pm 1,5$	$63,0 \pm 3,8$
		CL-40-Sr	40		$4,4 \pm 0,2$	$24,6 \pm 1,5$	$61,6 \pm 3,7$
		CL-65-Sr	65		$3,5 \pm 0,2$	$24,8 \pm 1,5$	$61,9 \pm 3,7$
	MCL	MCL-25-Sr	25		$16,3 \pm 0,8$	$28,3 \pm 1,7$	$70,8 \pm 4,2$
		MCL-40-Sr	40		$4 \pm 0,2$	$29,4 \pm 1,8$	$73,5 \pm 4,4$
		MCL-65-Sr	65		$4 \pm 0,2$	$29,4 \pm 1,8$	$73,5 \pm 4,4$
	Z4A	Z4A-25-Sr	25		$0,4 \pm 0$	$33,8 \pm 2,0$	$84,4 \pm 5,1$
		Z4A-40-Sr	40		$0,3 \pm 0$	$33,8 \pm 2,0$	$84,4 \pm 5,1$
		Z4A-65-Sr	65		$0,3 \pm 0$	$33,7 \pm 2,0$	$84,4 \pm 5,1$
Cs^+	CL	CL-25-Cs	25	200 ± 6	$20,0 \pm 1$	$36,0 \pm 2,2$	$80,2 \pm 4,8$
		CL-40-Cs	40		$40,0 \pm 2$	$32,0 \pm 1,9$	$80,0 \pm 4,8$
		CL-65-Cs	65		$22,5 \pm 1,1$	$35,5 \pm 2,1$	$88,8 \pm 5,3$
	MCL	MCL-25-Cs	25		$4,9 \pm 0,2$	$18,7 \pm 1,1$	$46,9 \pm 2,8$
		MCL-40-Cs	40		$46,8 \pm 2,3$	$30,6 \pm 1,8$	$76,6 \pm 4,6$
		MCL-65-Cs	65		$38,0 \pm 1,9$	$32,4 \pm 1,9$	$81,0 \pm 4,9$
	Z4A	Z4A-25-Cs	25		$14,0 \pm 0,7$	$37,2 \pm 2,2$	$93,0 \pm 5,6$
		Z4A-40-Cs	40		$12,3 \pm 0,6$	$37,5 \pm 2,3$	$93,8 \pm 5,6$
		Z4A-65-Cs	65		$11,8 \pm 0,6$	$37,6 \pm 2,3$	$94,1 \pm 5,6$



Şekil 4.18 Sıcaklığın adsorbanların a) Sr²⁺ adsorpsiyon kapasitesine, b) Cs⁺ adsorpsiyon kapasitesine, c) Sr²⁺ uzaklaştırma yüzdesine ve d) Cs⁺ uzaklaştırma yüzdesine etkisi (başlangıç iyon derişimi: 200 mg/L, temas süresi: 120 dk, katı-sıvı oranı: 5 g/L, pH: 8, çalkalama hızı: 75 dev/dk)

Çizelge 4.12 ve Şekil 4.18’de Sr²⁺ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban Z4A iken onu sırasıyla MCL ve CL takip etmiştir. Sr²⁺ adsorpsiyonunda CL, MCL ve Z4A için en düşük ve en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile: 24,6-25,2; 28,3-29,4; 33,7-33,8 mg/g’dır. Sr²⁺ adsorpsiyonu için adsorbanların uzaklaştırma yüzdeleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile %61,6-63,0; 70,8-73,5; 84,4-84,4’tür.

Çizelge 4.12 ve Şekil 4:18’de Cs⁺ adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban Z4A iken onu sırasıyla CL ve MCL takip etmiştir. Cs⁺ adsorpsiyonunda CL, MCL ve Z4A için en düşük ve en yüksek adsorpsiyon

kapasiteleri sırası ile: 32,0-36,0; 18,7-32,4; 37,2-37,6 mg/g'dır. Cs^+ adsorpsiyonu için adsorbanların uzaklaştırma yüzdeleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile %80,0-88,8; 46,9-81,0; 93,0-94,1'dir.

Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişiminin incelendiğinde, MCL'nin Cs^+ adsorpsiyonunda sıcaklığın 25 °C'den 40°C' ye artması ile adsorpsiyon kapasitesinin artması haricindeki bütün koşullarda adsorbanlar Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonu için benzer davranış göstermişlerdir. Bu durumda sıcaklık değişiminin adsorpsiyona etkisi gözlenmemiştir. Adsorbanların incelenen sıcaklıklardaki dağılım katsayısı değerleri (K_d) ve Gibbs serbest enerjisi değişimleri (ΔG°) Eşitlik (2.13) ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13 Termodinamik modelleme sonucunda elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerleri

Adsorbat	Adsorban	ΔG° (kJ/mol)		
		25 °C	45 °C	60 °C
Sr^{2+}	CL	-1,25	-4,47	-5,47
	MCL	-1,36	-5,18	-5,57
	Z4A	-10,87	-12,68	-13,07
Cs^+	CL	-1,45	-0,58	-1,28
	MCL	-3,30	-1,11	-0,45
	Z4A	-2,42	-2,90	-3,26

Çizelge 4.13'e göre yapılan bütün deney koşullarda Gibbs serbest enerjisi değişimlerinin negatif oluşu tüm adsorbanların incelenen sıcaklık değerlerindeki Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonlarının spontan gerçekleştiğini ve literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir (Artioli 2008, Huang vd. 2017, Faghihian vd. 2013).

4.3.6 Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonrasında adsorban materyallerin yapısal analizi

Gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda başlangıç iyon derişimi olan 200 ppm’de, optimum koşullar pH 8, temas süresi 120 dk, katı/sıvı oranı 5 g/L, sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sırasında kullanılan adsorban materyallerin yapısal değişikliğe maruz kalıp kalmadığının incelenmesi ve yüzeylerindeki adsorbatın varlığının tespit edilmesi amacıyla, optimum adsorpsiyon koşullarında yapılan deneylerden filtrasyon ile ayrıştırılmış katıların XRF ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban materyallerin Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonu sonrası gerçekleştirilen XRF analizi sonuçları Çizelge 4.14’te verilmiş olup, elde edilen sonuçlar adsorpsiyon öncesi adsorbanların XRF analizi, Çizelge 4.15, ile kıyaslandığında malzemelerinin elementel yüzdelelerindeki değişimlerin yanı sıra Sr^{2+} ve Cs^+ elementlerinin varlığı da tespit edilmiştir.

Çizelge 4.14 Adsorban materyallerin Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonu sonrası gerçekleştirilen XRF analizi ile elde edilen kimyasal içerikleri

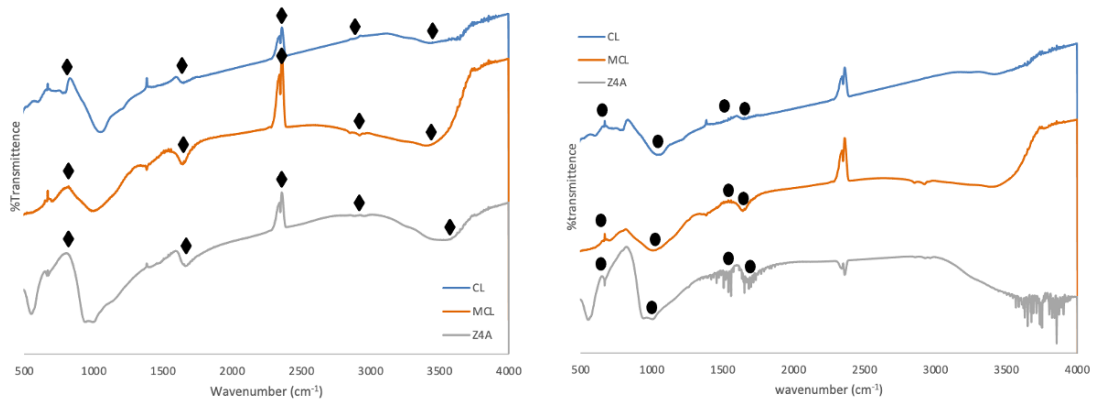
Adsorbat	Adsoban	Na %	Mg %	Al %	Si %	Ca %	Fe %	Sr ppm	Cs ppm
Sr^{2+}	CL	0,16	0,33	2,92	19,37	1,71	0,80	5293	34
	MCL	0,09	0,02	1,51	10,07	0,89	21,60	33280	25
	Z4A	8,26	0,18	14,79	23,04	0,54	0,42	32650	22
Cs^+	CL	0,07	0,27	2,29	15,88	1,53	0,70	500,7	26030
	MCL	0,08	0,09	1,52	10,69	0,69	21,83	304	11270
	Z4A	9,53	0,18	14,22	19,58	0,59	0,35	67,80	17130

Çizelge 4.14’e göre adsorpsiyon işlemi uygulanmış CL mineralinin Çizelge 4.1’deki Sr^{2+} adsorpsiyonu sonrasındaki XRF analizine göre içerdiği Na, Mg, Al, Si, Ca ve Fe elementlerinin sırası ile %0,17, %0,16, %4,58, %12,34, %0,53 ve %0,20 azaldığı görülmüştür. CL mineralinin Cs^+ adsorpsiyonu sonrasında ise içerdiği Na, Mg, Al, Si, Ca ve Fe elementlerinin sırası ile %0,26, %0,22, %5,23, %15,83, %0,71 ve %0,39 azaldığı görülmüştür. CL’nin Cs^+ ve Sr^{2+} adsorpsiyonuna göre benzer bir elementel kayba uğradığı görülmüştür. Adsorpsiyon öncesi ppm değerlerinde Sr^{2+} ve Cs^+ içeren CL’nin Sr^{2+} ve Cs^+ ’u başarılı bir şekilde adsorpladığı ve adsorpsiyon sonrasında yapısındaki Sr^{2+}

miktarının 5293 ppm, Cs^+ miktarının ise 26030 ppm olduğu görülmüştür. MCL adsorbanının Sr^{2+} adsorpsiyonu sonrasında ise içerdiği Na, Mg, Al, Si, Ca ve Fe elementlerinin sırası ile %0,0008, %0,002, %2,98, %12,99, %0,09 ve %0,15 azaldığı görülmüştür. MCL adsorbanının Cs^+ adsorpsiyonu sonrasında ise içerdiği benzer şekilde Mg, Al, Si, Ca ve Fe elementleri için sırası ile %0,07, %2,97, %12,38, %0,29 ve %0,38 azalmakla birlikte Al_2O_3 miktarında da %0,06 artış görülmüştür. Adsorpsiyon öncesi ppm değerlerinde Sr^{2+} ve Cs^+ içeren MCL'nin adsorpsiyon sonrasında yapısındaki Sr^{2+} miktarının 33280 ppm, Cs^+ miktarının ise 11270 ppm olduğu ve Cs^+ ile Sr^{2+} 'u başarılı bir şekilde adsorpladığı görülmüştür. Z4A'nın Çizelge 4.14'deki Sr^{2+} adsorpsiyonu sonrasındaki XRF analizine göre içerdiği Na ve Fe bileşiklerinin sırası ile %2,67 ve %0,17 azalırken Mg, Al, Si ve Ca elementlerinin %0,16, %2,11, %0,17 ve %0,23 arttığı görülmüştür. Z4A'nın Cs^+ adsorpsiyonu sonrasında ise içerdiği Na ve Si elementlerinin sırası ile %1,39 ve %3,29 azalırken Mg, Al, Ca ve Fe bileşiklerinin sırası ile %0,17, %1,54, %0,28 ve %0,10 arttığı görülmüştür. Z4A'nın Sr^{2+} ve Cs^+ 'u başarılı bir şekilde adsorplarken, adsorpsiyon sonrası Z4A'nın elementel içeriklerinde belirgin bir fark bulunmamakla beraber adsorpsiyon sonrasında yapısındaki Sr^{2+} miktarının 32650 ppm, Cs^+ miktarının ise 17130 ppm olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon, hem adsorbanların yüzey yüklerinden kaynaklı elektrostatik etkileşim ile hem de adsorban yüzeyindeki iyonlar ile adsorbatların yer değiştirmesi sonucu meydana gelmektedir. Adsorpsiyon esnasında adsorbanların elementel içeriklerindeki değişiklik hem adsorban yüzeyindeki iyonların değişimi (adsorpsiyon) ile hem de adsorbanların çözünerek iyonlarını suya salmaları sebebiyle olmuştur, Çizelge 4.1, Çizelge 4.14.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonrası adsorban materyallerin yapısal analizlerinin incelenmesi amacıyla FTIR analizi de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Adsorban materyallerin a) Sr^{2+} , b) Cs^+ adsorpsiyonu sonrasında elde edilen FTIR spektrumları

Şekil 4.19’da verilen FTIR analizleri Şekil 4.4 ile kıyaslandığında adsorban materyallerin yapısında değişim olduğu ve adsorbanlar ile adsorbat (Sr^{2+} veya Cs^+) arasında bağ oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.19’da görülen FTIR analizlerinde Şekil 4.4’te verilen FTIR analizine ek olarak Sr (♦) ve Cs (●) elementlerine ait pik noktaları grafik üzerinde işaretlenmiştir. Şekil 4.4.a ile adsorpsiyon öncesi elde edilen pikler ile Şekil 4.19.a pikleri kıyaslandığında 854 , 1778 , 2425 , 2917 ve 3602 cm^{-1} ’de Sr’a ait pikler gözlenmektedir (Abdelghany vd., 2018). Şekil 4.4.b ile adsorpsiyon öncesi elde edilen pikler ile Şekil 4.19.b. pikleri kıyaslandığında 601 , 1078 , 1552 ve 1630 cm^{-1} ’de Cs’a ait pikler gözlenmektedir (Ji vd., 2012).

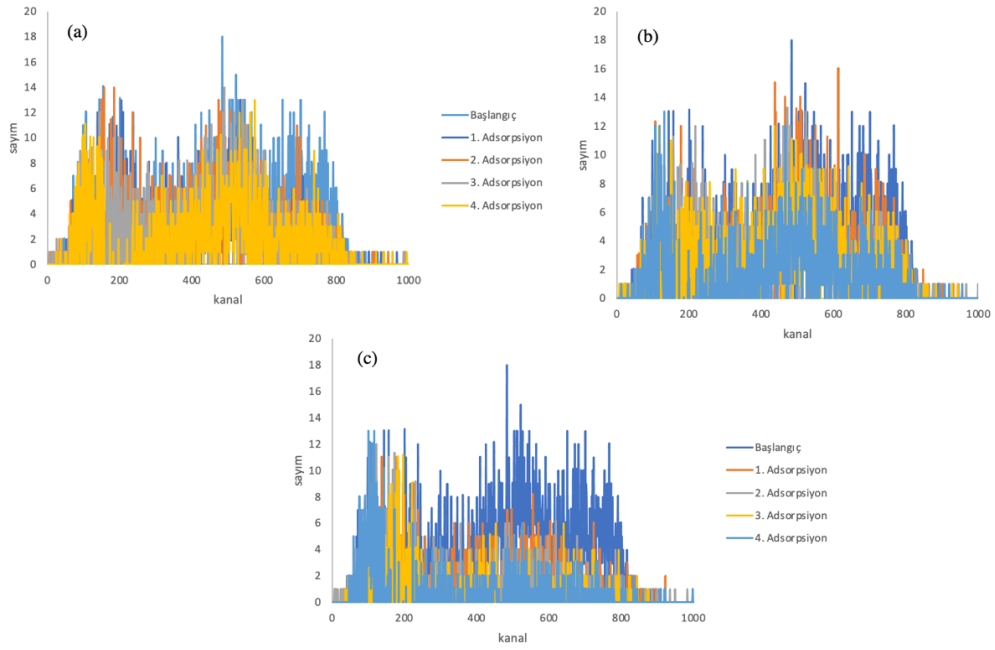
4.4 Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi Kullanılarak ^{90}Sr Adsorpsiyonunun Optimum Koşullarda İncelenmesi

Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen optimum koşullarda ($\text{pH}=8$, katı/sıvı oranı 5 g/L , $t=2 \text{ sa}$, $T=25^\circ\text{C}$) 400 ppm başlangıç iyon derişiminde ^{90}Sr ’ın adsorpsiyonu çalışılmıştır. Öncelikle $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ile denge durumunda olan çözeltiden hazırlanan radyoaktif ^{90}Sr stok çözeltisi ve doğal fon olarak kararlı kurşun ile hazırlanan çözelti Sıvı Sintilasyon Sayım Sistemi (LSC) ile sayılmış ve net sayım bu iki değerin farkı olarak belirlenmiştir, Çizelge 4.15. Adsorban materyaller ile adsorpsiyon işlemi ard arda dört kere tekrarlanmış ve adsorpsiyon sonrası elde edilen çözeltilerin sayımları yukarıda

belirtildiği şekilde alınmıştır, Çizelge 4.15. Başlangıçta hazırlanan stok çözelti ile ve adsorbanlar için ard arda tekrarlanan adsorpsiyonlar sonrası elde edilen spektrumlar Şekil 4.20’de verilmiştir. Ard arda yapılan adsorpsiyonlar sonrası ^{90}Sr ve ^{90}Y dengesi oluşana kadar (1 ay) beklenmediği için Çizelge 4.15 ve Şekil 4.20’de toplam beta aktiviteleri verilmiştir.

Çizelge 4.15 Radyoaktif stok çözeltisinin ve adsorpsiyon sonrası çözeltilerin sayım hızları, toplam beta aktiviteleri ve yüzde uzaklaştırma değerleri

Adsorpsiyon		dpm	Toplam Beta Aktivite	%	
Sayısı		(sayım/dk)	Derişimi (Bq/L)	Uzaklaştırma	
⁹⁰ Sr Stok		-	17,59±0,57	58,62±2,71	-
Çözeltisi					
Adsorban	CL	1	14,81±0,88	49,38±3,35	15,78±6,78
		2	14,66±0,88	48,87±3,34	16,64±6,83
		3	10,85±0,53	36,16±2,13	38,31±5,90
		4	6,38±0,50	21,26±1,82	63,73±8,57
	MCL	1	12,33±0,54	41,11±2,25	29,88±5,48
		2	9,84±0,53	32,79±2,06	44,06±6,27
		3	9,71±0,53	32,36±2,05	44,80±6,33
		4	4,27±0,49	14,24±1,70	75,71±11,97
	Z4A	1	3,38±0,49	11,26±1,66	80,79±14,76
		2	0,55±0,47	1,82±0,06	96,90±3,28
		3	-	<MCD _β	>99,9
		4	-	<MCD _β	>99,9
MCD _α = 0,03 Bq/L, MCD _β = 0,26 Bq/L					



Şekil 4.20 Ard arda yapılan adsorpsiyon deneyleri ile beta spektrumlarının değişimi a) CL, b) MCL, c) Z4A

Çizelge 4.15'e göre, özellikle Z4A'nın adsorban olarak kullanıldığı deneylerde Z4A'nın ^{90}Sr adsorpladığı esnada ^{90}Y 'da adsorpladığı ve üçüncü adsorpsiyon sonrası toplam beta aktivitesinin minimum ölçülebilen sayım seviyesinin altına düştüğü görülmektedir. Bununla beraber Z4A'nın kullanıldığı ikinci adsorpsiyon deneyi ile WHO'nun içme suyu beta aktivite limiti olan 10 Bq/L seviyesinin altına inilmiştir. CL ve MCL adsorbanları için WHO'nun içme suyu beta aktivite limiti olan 10 Bq/L seviyesine 4 adsorpsiyon deneyiyle inilememesine rağmen adsorpsiyon deneylerinin sayısı artırıldığında ya da katı/sıvı oranı artırıldığında 10 Bq/L seviyesine ulaşılacağı Çizelge 4.15'da görülmektedir.

Adsorpsiyon sonrası örnekler 1 ay bekletildiği takdirde ^{90}Sr ve ^{90}Y dengeye ulaşacağından ^{90}Sr aktivite değişimi bulunabilir ve buna bağlı olarak adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri ve uzaklaştırma yüzdeleri kararlı stronsiyum ile yapılan kesikli adsorpsiyon deneyleri karşılaştırılabilir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında doğal zeolit mineralinden manyetik zeolit kompoziti elde edilmiş, ardından doğal (CL), manyetik (MCL) ve sentetik (Z4A) zeolitlerin XRD, XRF, FTIR, SEM/EDS analizleri ile karakterizasyonları yapılmış ve fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Manyetik klinoptilolit kompoziti (MCL), klinoptilolit (CL) ve $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak birlikte çöktürme metodu ile elde edilmiştir. Belirtilen zeolit çeşitleri sulu çözeltilerden Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırılması için kesikli adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak kullanılmış ve pH, başlangıç iyon derişimi, katı-sıvı oranı, sıcaklık, temas süresinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bunun yanı sıra optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiş, adsorpsiyon izotermi, termodinamiği ve kinetiği incelenmiştir. Ayrıca optimum adsorpsiyon koşullarında sulu çözeltilerden ^{90}Sr 'ın doğal, manyetik ve sentetik zeolitler kullanılarak adsorpsiyon ile uzaklaştırılması gerçekleştirilip, adsorpsiyon sonrası çözeltideki toplam beta aktivitesi sıvı sintilasyon sayım sistemi (LCS) kullanılarak bulunmuş ve adsorpsiyon sonuçları değerlendirilmiştir.

XRD analizleri sonucunda doğal zeolit (CL) olarak kullanılan adsorbanın XRD eğrisinde klinoptilolit karakteristik piklerine sahip olduğu, safsızlık olarak kuvars içerdiği görülmüştür. Manyetik klinoptilolit kompozitinin (MCL) ise klinoptilolit yanı sıra demir de içerdiği belirlenmiştir. Bunun yanında Z4A'ya ait XRD eğrisine bakıldığında ise sadece ticari Z4A'da mevcut pikler gözlemlenmiştir. XRF ve EDS analizleri sonucunda ise CL, MCL ve Z4A'nın ana içeriğinin silisyum ve alüminyum olduğu görülmektedir. Bununla beraber MCL'nin %33,64 Fe_2O_3 içermesi de kompozite demir katkısı yapıldığını gösterirken, Z4A ise üretim aşamasında NaOH kullanılmasından dolayı %14,73 oranında Na_2O içerdiği bulunmuştur. FTIR analizleri ile Al-O-Si, Al-OH, Si-O, Si-OH-Al bağları ve adsorpsiyon bantları görülmüştür. Adsorban materyallerin SEM analizlerinde CL'nin taneli ve gözenekli bir yapıda olduğu, MCL'nin CL gibi taneli ve gözenekli ancak daha büyük parçacıklara sahip ve katmanlı olduğu, Z4A'nın ise düz bir yüzeye sahip ve küp şekline olduğu görülmüştür.

Adsorban materyallerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi kapsamında BET yüzey alanı, ortalama parça boyutu, su tutma, suda çözünme, katyon değişim kapasitesi, sıfır yük noktası ve zeta potansiyelleri incelenmiştir. Adsorban materyallerin BET yüzey alanları CL, MCL ve Z4A için sırası ile 17,06 cm²/g, 151,14 cm²/g, 3,60 cm²/g olarak bulunmuştur. MCL'nin yüzey alanının CL'ye kıyasla yüksek oluşu klinoptilolit parçacıklarının yüzeyinde yapılan demir katkılandırmasının etkisi olarak görülmektedir. Adsorban materyallerin ortalama parça boyutları CL, MCL ve Z4A için sırası ile 7,13 µm, 11,20 µm, 6,41 µm olarak tespit edilmiştir. Adsorban materyallerin su tutma kapasiteleri ASTM C127-88'e uygun olarak gerçekleştirilmekle birlikte CL, MCL ve Z4A için sırası ile %48,19, %83,44, %80,48; suda çözünme oranları ise %23,94, %13,71, %17,50 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ve katyon değişim kapasitesinin birbiri ile olan bağlantısını incelemek amacıyla adsorban materyallerin katyon değişim kapasiteleri ASTM C837-09'a göre gerçekleştirilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda adsorban materyallerin katyon değişim kapasiteleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile 7,63 meq/100g, 9,15 meq/100g, 9,15 meq/100g olarak bulunmuştur. Kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilirken Sr²⁺ ve Cs⁺ iyonlarının tutulmasının yüksek olması amacıyla adsorban materyallerin yüzeylerindeki toplam yükün negatif olduğu pH değerinde çalışılması amaçlandığı için sıfır yük noktası deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda adsorban materyallerin yüzey yük noktaları CL, MCL ve Z4A için sırası ile pH 5,66, 5,14, 6,67 bulunmuştur. Bu sebeple sıfır yük noktalarından daha büyük bir değer olan pH 8'de zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban materyallerin pH 8'deki zeta potansiyeli değerleri CL, MCL ve Z4A için sırası ile -40,5±5,91 mV, 43,5±6,05 mV, 55,1±9,39 mV olarak elde edilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile CL, MCL ve Z4A adsorban olarak kullanıp başlangıç pH'ı, başlangıç iyon derişimi, katı-sıvı oranı, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin değişiminin sulu çözeltilerden Sr²⁺ ve Cs⁺ iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sr²⁺ ve Cs⁺ iyonlarının adsorpsiyonuna kullanılan adsorban materyaller için pH, sıcaklık ve temas süresinin belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir. Bu durumda bütün adsorbat-adsorban eşleşmelerinden farklı olarak CL'nin Cs⁺ adsorpsiyonunda temas süresine karşı adsorpsiyon kapasitesindeki değişim yalancı ikinci derece kinetik

modele uymaktadır. Çizelge 5.1’de verilen Sr^{2+} ve Cs^+ adsorpsiyonunun aynı anda karşılaştırmalı olarak çalışıldığı literatür taramasında belirtilen adsorban-adsorbat eşleşmelerinde, adsorpsiyon kapasitesinin temas süresine karşı değişimi ikinci yalancı derece denklem ile uymaktadır. Adsorban materyallerin sıfır yük noktası incelemelerinde sonda elde edilen pH (pH_f) değerlerinin belirgin bir değişiklik göstermemiş olmasının kesikli adsorpsiyon deneylerinde başlangıç pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etki etmemesine sebep olduğunu düşündürmüştür. Kullanılan adsorbanlar için Sr^{2+} ve Cs^+ iyonlarının adsorpsiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi nedeni ile temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine belirgin bir etkisinin gözlenmemiş ve bu sebeple adsorban materyallerin kinetik modellemeleri gerçekleştirilememiştir. Kesikli adsorpsiyon deneyleri sonucunda sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin olmadığı görüldüğü için entalpi değişimi ve entropi değişimi değerleri bulunamamış olmakla birlikte Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri üç adsorban için de hem Sr^{2+} hem de Cs^+ adsorpsiyonunda çalışılan üç sıcaklık değeri için negatif bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonun kendi kendine spontan olarak gerçekleşen bir reaksiyon olduğu bilgisini vermektedir.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde adsorban materyaller için katı-sıvı oranının adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiş ve katı-sıvı oranı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi mg/g cinsinden azalırken uzaklaştırma yüzdesinin arttığı görülmüştür. Yüksek iyon derişimlerinde katı-sıvı oranının ve adsorbanın yüzey alanının artırılması ile adsorpsiyonun uzaklaştırma yüzdesinin yükseltilebileceği görülmüştür. Başlangıç iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelenmesinde ise başlangıç iyon derişiminin artması ile adsorpsiyon kapasitesinde artış, uzaklaşma yüzdesinde ise azalma görülmektedir. Başlangıç iyon derişiminin adsorpsiyona etkisi ile adsorban materyallerin hem Sr^{2+} hem de Cs^+ adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğuna bakılmıştır. Adsorban materyallerin izoterm modellemeleri sırasında Sr^{2+} iyonunun adsorpsiyonu için CL’nin Freundlich, MCL’nin Langmuir, Z4A’nın Freundlich izoterm modeline uyduğu, Cs^+ iyonunun adsorpsiyonu için ise CL’nin Langmuir, MCL’nin Freundlich, Z4A’nın ise Freundlich izoterm modeline uyduğu bulunmuştur.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri adsorbanların yüzeylerindeki aktif bölgelere tutunabilecek en yüksek iyon miktarını ifade etmektedir. Yapılan tez çalışmasındaki adsorbanların Sr^{2+} hem de Cs^+ iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ve izoterm modelleri literatürle kıyaslanabilir olup Çizelge 5.1’de ifade edilmiştir. Çizelge 5.1’e göre tez çalışmasında kullanılan zeolit 4A’nın adsorpsiyon kapasitesinin (Sr^{2+} için 250,0 mg/g, Cs^+ için 263,3 mg/g) tabloda belirtilen çalışmalarda hem Sr^{2+} hem de Cs^+ iyonunun adsorpsiyonu için kullanılan tüm adsorbanların adsorpsiyon kapasitesinden yüksek olduğu görölmektedir. Tez çalışmasında kullanılan manyetik klinoptilolit kompozitinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Sr^{2+} için 83,3 mg/g, Cs^+ için 85,5 mg/g) Sr^{2+} iyonu için Abdel-Karim ve arkadaşları (2016) ve Amanipour ve Faghihian (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha yüksek; Vipin ve arkadaşları (2016), Faghihian ve arkadaşları (2014) ve Faghihian ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha düşüktür. Tez çalışmasında kullanılan manyetik klinoptilolit kompozitinin Cs^+ iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi Abdel-Karim ve arkadaşları (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha yüksek; Amanipour ve Faghihian (2017), Vipin ve arkadaşları (2016), Faghihian ve arkadaşları (2014) ve Faghihian ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha düşüktür. Bu tez çalışmasında kullanılan klinoptilolit maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Sr^{2+} için 84,0 mg/g, Cs^+ için 81,3 mg/g) Sr^{2+} iyonu için Abdel-Karim ve arkadaşları (2016) ve Amanipour ve Faghihian (2017) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha yüksek; Vipin ve arkadaşları (2016), Faghihian ve arkadaşları (2014) ve Faghihian ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha düşüktür. Klinoptilolit Cs^+ iyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi Abdel-Karim ve arkadaşları (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha yüksek; Amanipour ve Faghihian (2017), Vipin ve arkadaşları (2016), Faghihian ve arkadaşları (2014) ve Faghihian ve arkadaşları (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan adsorbanlara kıyasla daha düşüktür. Çizelge 5.1’den elde edilen sonuçlara göre tez çalışmasında kullanılan adsorbanlar literatürdeki çalışmalarla uygunluk göstermekle birlikte Z4A’nın diğer çalışmalardaki materyallere kıyasla daha verimli bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.1 Çeşitli adsorbanların izoterm ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri

Adsorban	Adsorbat	q (mg/g)	Adsorpsiyon İzotermi	Kinetik model	Referans
Klinoptilolit	Sr ²⁺	84,0	Freundlich	-	Bu çalışma
	Cs ⁺	81,3	Langmuir	Yalancı 2.D	
Manyetik klinoptilolit kompoziti	Sr ²⁺	83,3	Langmuir	-	
	Cs ⁺	85,5	Freundlich	-	
Zeolit 4A	Sr ²⁺	250,0	Freundlich	-	
	Cs ⁺	263,3	Freundlich	-	
Zeolit A	Sr ²⁺	96,2	Langmuir	Yalancı 2.D	Vipin vd. 2016
	Cs ⁺	102,0	Langmuir	Yalancı 2.D	
Zeolit - MWCNT	Sr ²⁺	107,5	Langmuir	Yalancı 2.D	
	Cs ⁺	113,6	Langmuir	Yalancı 2.D	
KNiFC-klinoptilolit	Sr ²⁺	70,4	Langmuir	Yalancı 2.D	Amanipour ve Faghihian 2017
	Cs ⁺	185,2	Langmuir	Yalancı 2.D	
Manyetik zeolit kompoziti	Sr ²⁺	89,1	D-R	Yalancı 2.D	Faghihian vd. 2013
	Cs ⁺	229,3	D-R	Yalancı 2.D	
Kaolinit	Sr ²⁺	39,7	Langmuir	Yalancı 2.D	Abdel-Karim vd. 2016
	Cs ⁺	46,3	Freundlich	Yalancı 2.D	
Manyetik zeolit kompoziti	Sr ²⁺	83,7	Langmuir	Yalancı 2.D	Faghihian vd. 2014
	Cs ⁺	207,4	Langmuir	Yalancı 2.D	

Kesikli adsorpsiyon deneyleri sırasında başlangıç iyon derişimi 200 ppm olduğu durumda optimum adsorpsiyon koşulları pH 8, katı-sıvı oranı 5g/L, temas süresi 120 dk, sıcaklık 25°C olarak tespit edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda adsorban materyallerin CL, MCL ve Z4A'nın Sr²⁺ adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25,2 mg/g (%63,0), 28,3mg/g (%70,8), 33,8 mg/g (%84,4) iken, Cs⁺ adsorpsiyonu için 36,0 mg/g (%90,0), 31,0 mg/g (%77,4), 37,2 mg/g (%93,0) olarak bulunmuştur.

Optimum koşullarda gerçekleştirilmiş kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorbanların yüzeyinde adsorbatların tespiti ve adsorbanların yapısal değişikliklerinin

incelenmesi için XRF ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan XRF analizi sonrasında adsorban materyallerin büyük ölçüde alüminyum, silisyum ve sodyum kaybettiği görülmüştür. Bu durum da adsorpsiyon sırasında yüzeydeki iyonların adsorbatlar ile yer değiştirdiğini göstermiştir. Katı örneklerin FTIR analizleri sonucunda ise adsorbanların yapısında Sr ve Cs elementlerine ait pikler görülmüştür. Bu da adsorpsiyon sonucu adsorbatların adsorban yüzeyine tutunduğunu ve adsorban-adsorbat arası bağ oluştuğunu göstermiştir.

Optimum koşullarda ^{90}Sr adsorpsiyonun LCS ile incelenmesi için aktivitesi bilinen ($58,62 \pm 2,71$ Bq/L) denge durumundaki $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ çözeltisi kullanılmış ve taşıyıcı olarak kullanılan kararlı stronsiyumun başlangıç iyon derişimi 400 ppm olarak hazırlanmıştır. LSC ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri her adsorpsiyon sonrası elde edilen sıvı örnek ile toplamda 4 kez olacak şekilde tekrarlanarak, toplam uzaklaştırma yüzdeleri ve toplam beta aktivite derişimleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda CL için her bir adsorpsiyon sonrası uzaklaştırma yüzdeleri sırası ile $15,78 \pm 6,78$, $16,64 \pm 6,83$, $38,31 \pm 5,90$, $63,73 \pm 8,57$ 'dir. Bahsi geçen incelemelerde MCL için uzaklaştırma yüzdeleri yapılan adsorpsiyon deneylerine göre sırası ile $29,88 \pm 5,48$, $44,06 \pm 6,27$, $44,80 \pm 6,33$, $75,71 \pm 11,97$ 'dir. Z4A için ise bu değerler sırası ile $80,79 \pm 14,76$, $96,90 \pm 3,28$, $>99,9$, $>99,9$ olarak bulunmuştur. CL ve MCL adsorbanları ile adsorpsiyon işlemlerinin dördüncüsü sonrasında elde edilen $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ toplam beta aktivite derişimleri sırası ile $21,26 \pm 1,82$ Bq/L, $14,24 \pm 1,70$ Bq/L iken bu değer Z4A ile üçüncü adsorpsiyon sonrasında minimum ölçülebilen derişim (MDC) değerinin ($\text{MDC}_\alpha = 0,03$ Bq/L, $\text{MDC}_\beta = 0,26$ Bq/L) altına düşmüştür. 400 ppm Sr^{2+} derişimine ve $58,62 \pm 2,71$ Bq/L $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ toplam beta aktivitesine sahip çözelti Z4A'nın adsorban olarak kullanımı ile ilk adsorpsiyon sonrasında WHO içme suyu beta aktivite limiti olan 10 Bq/L seviyesinin altına inmiştir.

Gerçekleştirilen tez çalışması sonucunda klinoptilolite demir katkılandırmasıyla yüzey modifikasyonu yapılarak elde edilen manyetik klinoptilolit kompozitinin Sr^{2+} ve Cs^+ uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği, ayrıca bir mıknaatıs yardımı ile ortamdan kolayca uzaklaştırılabileceği görülmüştür. Kesikli adsorpsiyon

deneyleri incelendiğinde Sr^{2+} adsorpsiyonunda en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban Z4A, sonrasında MCL ve sonrasında da CL olarak görülmüştür. Cs^+ adsorpsiyonunda ise en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban Z4A, sonrasında CL ve sonrasında da MCL olarak görülmüştür. Z4A ve CL adsorbanları Cs^+ adsorpsiyonunda Sr^{2+} adsorpsiyonundakine göre daha yüksek uzaklaştırma yüzdelere sahipken, MCL adsorbanı Sr^{2+} adsorpsiyonunda Cs^+ adsorpsiyonundakine göre daha yüksek uzaklaştırma yüzdesine sahiptir. LSC kullanılarak analizi yapılan ^{90}Sr adsorpsiyonu, Sr^{2+} ve Cs^+ için gerçekleştirilen kesikli adsorpsiyon deneylerinin sonuçları, safsızlık içermemesi, katyon değişim kapasitesinin yüksek olması (9,15 meq/100g), ortalama parça boyutunun az oluşu (6,41 μm) (bu sebeple birim kütlede diğer adsorbanlara göre daha fazla yüzey alanına sahip oluşu), suda çözünme (%17,50) ve suya bıraktığı iyonların az oluşu, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yüksek oluşu (Sr^{2+} için 250 mg/g, Cs^+ için 263,33 mg/g) nedeni ile Z4A'nın diğer adsorbanlara kıyasla sulu çözeltilerden Sr^{2+} ve Cs^+ iyonlarının uzaklaştırılmasında, ^{90}Sr kaynaklı radyoaktivitenin giderilmesinde kullanılmaya daha uygun bir adsorpsiyon olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abdel-Karim, A. A. M., Zaki, A. A., Elwan, W., El-Naggar, M. R., & Gouda, M. M. (2016). Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal. *Applied Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
- Abdelghany, A. M., El-Damrawi, G., Oraby, A. H., & Madshal, M. A. (2018). Optical and FTIR structural studies on CoO-doped strontium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499(July), 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.022>
- Abdullah, N. H., Shameli, K., Abdullah, E. C., & Abdullah, L. C. (2019). Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. *Composites Part B: Engineering*, 162, 538–568. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.075>
- Akgül, M. (2014). Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptilolite by Fe³⁺-grafting. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.040>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393(February), 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Alver, E., & Metin, A. ü. (2012). Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.038>
- Amanipour, S., & Faghihian, H. (2017). Potassium hexacyanoferrate–clinoptilolite adsorbent for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Studies*, 74(1), 86–104. <https://doi.org/10.1080/00207233.2016.1245063>

- Artioli, Y. (2008). Adsorption. İçinde *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*.
<https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4>
- ASTM International. (1993). Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Adsorption of Coarse Aggregate.
- ASTM International. (2009). Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay.
- ASTM International. (2016). Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A., & Dutta, P.K. (2004). *Handbook of Layered Materials (1st ed.)*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203021354>
- Bakatula -Nsimba, Elisee & Richard, Dominique & Neculita, Carmen & Zagury, Gérald. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*. 25. 10.1007/s11356-017-1115-7.
- Belviso, C., Agostinelli, E., Belviso, S., Cavalcante, F., Pascucci, S., Peddis, D., Varvaro, G., & Fiore, S. (2015). Synthesis of magnetic zeolite at low temperature using a waste material mixture: Fly ash and red mud. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202(C), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.059>
- Belviso, C., Kharjiko, A., Agostinelli, E., Cavalcante, F., Peddis, D., Varvaro, G., Yaacoub, N., & Mintova, S. (2018). Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 270(December 2017), 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.038>
- Boroglu, M., & Gurkaynak, M. (2011). Fabrication and characterization of silica modified polyimide-zeolite mixed matrix membranes for gas separation properties. *Polymer Bulletin*, 66(4), 463–478. <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0286-x>
- Cao, Y., Zhao, Z., Wang, P., Yu, S., Lai, Z., Zhang, M., Gao, X., Zhao, Y., Xuan, Z., Ren, H., Zhang, D., & Lou, X. (2021). Long-term variation of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in

- environmental and food samples around Qinshan nuclear power plant, China. *Scientific Reports*, 11(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00114-y>
- Charkhi, A., Kazemian, H., & Kazemeini, M. (2010). Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders. *Powder Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.034>
- Chegrouche, S., Mellah, A., & Barkat, M. (2009). Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 235(1–3), 306–318. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.018>
- Chen, F., Yan, L., Gao, F., Ge, X., Xiong, Q., Zhang, Z., Zhang, F., & Fan, J. (2022). Fast analysis method of strontium-90 after separation using crown ether resin. *Radiation Medicine and Protection*, 3(2), 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.radmp.2022.01.002>
- Chiang, A. S. T., & Chao, K. jung. (2001). Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(9–10), 1899–1910. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00122-6)
- Delkash, M., Ebrazhi Bakhshayesh, B., & Kazemian, H. (2015). Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. İçinde *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>
- Demir, E. (2017). *Adsorbentler : S ı n ı fland ı rma , Özellikler , Kullan ı m ve Öngörüler / Adsorbents : Classification , Properties , Use and Projections Adsorbents : Classification , Properties , Use and Projections. June.*
- Eljamal, O., Shubair, T., Tahara, A., Sugihara, Y., & Matsunaga, N. (2019). Iron based nanoparticles-zeolite composites for the removal of cesium from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.115>
- EPA. (2002). Radionuclides in Drinking Water: A Small Entity Compliance Guide. *United States Environmental Protection Agency*, 1–117.

www.epa.gov/safewater%0Ahttps://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/compliance-radionuclidesindw.pdf

Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A., & Iravani, M. (2013). Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.010>

Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A., & Iravani, M. (2014). Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Comptes Rendus Chimie*, 17(2), 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.02.006>

Fang, D., Wang, Y., Liu, H., Zhang, H., Ye, X., Li, Q., Li, J., & Wu, Z. (2021). Efficient extraction of Rb⁺ and Cs⁺ by a precipitation flotation process with ammonium phosphowolframate as precipitant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608(July 2020), 125581. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125581>

Gad, S. C. (2014). Strontium. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 4, 405–406. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00931-3>

Gad, S. C., & Pham, T. (2014). Cesium. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 1, 776–778. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00827-7>

Güven, R. 2015. Düşük seviye sıvı sintilasyon sayımı (LSC) tekniği ile içme sularında toplam alfa ve beta aktivitesinin ölçülmesi için standart bir yöntem uygulanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, 79s., Ankara.

Helmi, M., Ghadiri, M., Tahvildari, K., & Hemmati, A. (2021). Biodiesel synthesis using clinoptilolite-Fe₃O₄-based phosphomolybdic acid as a novel magnetic green catalyst from salvia mirzayanii oil via electrolysis method: Optimization study by Taguchi method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105988>

<https://www.kaeri.re.kr/> (2022.08.24)

Huang, C. P., Lin, T. Y., Chiao, L. H., & Chen, H. Bin. (2012). Characterization of radioactive contaminants and water treatment trials for the Taiwan Research Reactor's spent fuel pool. *Journal of Hazardous Materials*, 233–234, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.009>

Huang, Y., Wang, W., Feng, Q., & Dong, F. (2017). Preparation of magnetic clinoptilolite/CoFe₂O₄ composites for removal of Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.005>

Hussein, M. M., Khader, K. M., & Musleh, S. M. (2014). Characterization of raw zeolite and surfactant-modified zeolite and their use in removal of selected organic pollutants from water. *International Journal of Chemical Sciences*, 12(3), 815–844.

IAEA. (2005). Categorization of Radioactive Sources IAEA Safety Standards Series No. RS-G-1.9. IAEA, Safety Guide, 70. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/Pub1227_web.pdf

Jack, T., & Robertson, J. (2008). *Utah Nuclear Waste Summary*.

Jelonek, Z., Drobniak, A., Mastalerz, M., & Jelonek, I. (2020). Journal of Pre of. *Science of the Total Environment*, 141267. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136015>

Ji, J., Wu, D., Liu, L., Chen, J., & Xu, Y. (2012). Preparation, characterization, and in vitro release of folic acid-conjugated chitosan nanoparticles loaded with methotrexate for targeted delivery. *Polymer Bulletin*, 68(6), 1707–1720. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0674-x>

Jin, Y., Li, L., Liu, Z., Zhu, S., & Wang, D. (2021). Synthesis and characterization of low-cost zeolite NaA from coal gangue by hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*, 32(3), 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.01.024>

- Khaleque, A., Alam, M. M., Hoque, M., Mondal, S., Haider, J. Bin, Xu, B., Johir, M. A. H., Karmakar, A. K., Zhou, J. L., Ahmed, M. B., & Moni, M. A. (2020). Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental Advances*, 2(August), 100019. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019>
- Kumar, A., & Lingfa, P. (2020). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22, 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>
- Kurtman, C., Akfırat, C., Andrieu, M. N., & Hicsonmez, A. (2003). Three-dimensional conformal radiation therapy in gliomas. İçinde *Experimental Oncology* (C. 25, Sayı 4).
- Kusrini, E., Susanto, B. H., Nasution, D. A., Jonathan, R., & Khairul, W. M. (2017). Removal of Mercury in Liquid Hydrocarbons using Zeolites Modified with Chitosan and Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/75/1/012010>
- Lakiss, L., Gilson, J. P., Valtchev, V., Mintova, S., Vicente, A., Vimont, A., Bedard, R., Abdo, S., & Bricker, J. (2020). Zeolites in a good shape: Catalyst forming by extrusion modifies their performances. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299(November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110114>
- Lehto, J., & Hou, X. (2010). Chemistry and Analysis of Radionuclides. İçinde *Chemistry and Analysis of Radionuclides*. <https://doi.org/10.1002/9783527632770>
- Levenets, V. V., Lonin, A. Y., Omelnik, O. P., & Shchur, A. O. (2016). Comparison the sorption properties of clinoptilolite and synthetic zeolite during sorption strontium from the water solutions in static conditions: Sorption and quantitative determination of strontium by the method PIXE. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 3961–3966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.011>

- Lim, W. R., Lee, C. H., & Hamm, S. Y. (2021). Synthesis and characteristics of Na-A zeolite from natural kaolin in Korea. *Materials Chemistry and Physics*, 261(January), 124230. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124230>
- Ma, H., Li, J. B., Liu, W. W., Miao, M., Cheng, B. J., & Zhu, S. W. (2015). Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.048>
- Mellado, J., Llauradó, M., & Rauret, G. (2001). Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 443(1), 81–90. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01191-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01191-6)
- Merceille, A., Weinzaepfel, E., Barré, Y., & Grandjean, A. (2012). The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.018>
- Moamen, O. A. A., Ibrahim, H. A., Abdelmonem, N., & Ismail, I. M. (2016). Thermodynamic analysis for the sorptive removal of cesium and strontium ions onto synthesized magnetic nano zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 223, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.009>
- Mollahosseini, A., & Togholi, M. (2015). Synthesis and Identification of Fe₃O₄/Clinoptilolite Magnetic Nanocomposite. *Journal of Asian Scientific Research*, 5(3), 120–125. <https://doi.org/10.18488/journal.2/2015.5.3/2.3.120.125>
- Mondal, M., Biswas, B., Garai, S., Sarkar, S., Banerjee, H., Brahmachari, K., Bandyopadhyay, P. K., Maitra, S., Brestic, M., Skalicky, M., Ondrisik, P., & Hossain, A. (2021). Zeolites enhance soil health, crop productivity and environmental safety. *Agronomy*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/agronomy11030448>

- Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92(1–2), 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>
- MTA. (2018). *Madencilik Politikaları Özel İhtisas Komisyonu Raporu*
- Munthali, M. W., Johan, E., Aono, H., & Matsue, N. (2015). Cs + and Sr 2+ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3(3), 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.04.002>
- Murat, M., Amokrane, A., Bastide, J. P., & Montanaro, L. (1992). Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. *Clay Minerals*, 27(1), 119–130. <https://doi.org/10.1180/claymin.1992.027.1.12>
- Murray, R. L., & Zinn, W. H. (1955). Introduction to Nuclear Engineering. İçinde *American Journal of Physics* (C. 23, Sayı 1). <https://doi.org/10.1119/1.1933896>
- NIOSH (2004). *Respirator Selection Logic*
- Osmanlioglu, A. E. (2006). Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 332–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.013>
- Park, K., Kim, T., Park, J., Yan, X., & Kim, H. (2020). Development of a carbamate-conjugated catechol ligand and its application to Cs extraction from contaminated soil by using supercritical CO₂. *Chemosphere*, 242, 125210. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125210>
- Petrov, I., & Michalev, T. (2012). Synthesis of Zeolite A: A Review. *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ (Proceedings - Chemical Technologies)*.
- Rai, H., & Kawabata, M. (2020). The Dynamics of Radio-Cesium in Soils and Mechanism of Cesium Uptake Into Higher Plants: Newly Elucidated Mechanism of

- Cesium Uptake Into Rice Plants. *Frontiers in Plant Science*, 11(May), 80–90. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00528>
- Rao, S. N. (2017). Adsorption. İçinde *Interface Science and Technology* (C. 21). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801970-2.00005-7>
- Rodríguez Valdivia, M., Urday Urday, E., & Ocharán Velásquez, G. (2021). Evaluación De La Capacidad De Intercambio Catiónico, Cic, De Zeolita Natural O De Zeolita Intercambiada Con Sodio De Formaciones Ignimbríticas En Puno, Perú, Por Medición De La Remoción De Amonio Y De Metales Pesados. *Revista Boliviana de Química*, 38(2), 95–103. <https://doi.org/10.34098/2078-3949.38.2.5>
- Rondón, W., Freire, D., Benzo, Z. de, Sifontes, A. B., González, Y., Valero, M., & Brito, J. L. (2013). Application of 3A Zeolite Prepared from Venezuelan Kaolin for Removal of Pb (II) from Wastewater and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, 04(10), 584–593. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410069>
- Sadeghi, M., Yekta, S., Ghaedi, H., & Babanezhad, E. (2017). MnO₂ NPs-AgX zeolite composite as adsorbent for removal of strontium-90 (⁹⁰Sr) from water samples: Kinetics and thermodynamic reactions study. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.033>
- Shahwan, T., Akar, D., & Eroğlu, A. E. (2005). Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs + ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.016>
- Snow, M., & Ward, J. (2020). Fundamental distribution coefficient data and separations using eichrom extraction chromatographic resins. *Journal of Chromatography A*, 1620, 460833. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460833>

- Swearingen, K. J., & Wall, N. A. (2016). Batch Comparisons of Sr and Ba Retention and Capacities on AnaLig® Sr-01 and Eichrom Sr Resins. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 34(4), 355–361. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1187528>
- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tokyo*, 419, 285. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Atlas+of+Eh-pH+diagrams+Intercomparison+of+thermodynamic+databases#0>
- Topal, T. (1996). The Use of Methylene Blue Adsorption Test to Assess the Clay Content of the Cappadocian Tuff. *Icomos*, 2, 791–799. https://pdfs.semanticscholar.org/28b3/2744611ef7f5f8e223d07b08e7744df2d9c4.pdf?_ga=2.22434005
- Turner, J. E. (2007). Atoms, Radiation, and Radiation Protection: Third Edition. İçinde *Atoms, Radiation, and Radiation Protection: Third Edition*. <https://doi.org/10.1002/9783527616978>
- Valcke, E., Vidal, M., Cremers, A., Ivanov, J., & Perepelyatnikov, G. (1997). The use of zeolites as amendments in radiocaesium- And radiostrontium-contaminated soils: A soil-chemical approach. Part III: a soil-chemical test to predict the potential effectiveness of zeolite amendments. *Zeolites*, 18(2–3), 212–217. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(96\)00147-9](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(96)00147-9)
- Vengosh, A., Wang, Z., Williams, G., Hill, R., Coyte, R. M., & Dwyer, G. S. (2022). Science of the Total Environment The strontium isotope fingerprint of phosphate rocks mining. *Science of the Total Environment*, 850(July), 157971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157971>
- Vipin, A. K., Ling, S., & Fugetsu, B. (2016). Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from water using MWCNT reinforced Zeolite-A beads. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.024>

- Wang, W., Luo, J., Wei, W., Liu, S., He, J., & Ma, J. (2021). An asymmetric pulsed current-assisted electrochemical method for Sr(II) extraction using supramolecular composites. *Chemosphere*, 271, 129531. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129531>
- WHO. (2008). *Guidelines for Drinking-water Quality. 1.*
- Xie, W. M., Zhou, F. P., Bi, X. L., Chen, D. D., Li, J., Sun, S. Y., Liu, J. Y., & Chen, X. Q. (2018). Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 358(January), 441–449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.007>
- Yeritsyan, H., Sahakyan, A., Harutyunyan, V., Nikoghosyan, S., Hakhverdyan, E., Grigoryan, N., Hovhannisyan, A., Atoyan, V., Keheyanyan, Y., & Rhodes, C. (2013). Radiation-modified natural zeolites for cleaning liquid nuclear waste (irradiation against radioactivity). *Scientific Reports*, 3(January 2015). <https://doi.org/10.1038/srep02900>
- Zamani, F., Rezapour, M., & Kianpour, S. (2013). Immobilization of L-Lysine on zeolite 4A as an organic-inorganic composite basic catalyst for synthesis of α,β -unsaturated carbonyl compounds under mild conditions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(8), 2367–2374. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.8.2367>
- Zhang, X., Gu, P., & Liu, Y. (2019). Decontamination of radioactive wastewater: State of the art and challenges forward. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.029>
- Zhang, Y., Wang, H., Gao, K., Huang, D., Hou, L., & Yang, Y. (2022). Efficient removal of Cs(I) from water using a novel Prussian blue and graphene oxide modified PVDF membrane: Preparation, characterization, and mechanism. *Science of the Total Environment*, 838(June), 156530. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156530>
- Znak, Z., Zin, O., Mashtaler, A., Korniy, S., Sukhatskiy, Y., Gogate, P. R., Mnykh, R., & Thanekar, P. (2021). Improved modification of clinoptilolite with silver using

ultrasonic radiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 73, 105496.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105496>

