T.C.

MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

FİZİKOKİMYA BİLİM DALI

DENİZLİ BÖLGESİ DİATOMİTİN MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Esengül DEMİRCİ

Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Manisa 2017

Esengül DEMİRCİ	**DENİZLİ BÖLGESİ DİATOMİTİN MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**	**2016**

TEZ ONAYI

Esengül DEMİRCİ tarafından hazırlanan **"Denizli Bölgesi Diatomitin Modifikasyonu, Karakterizasyonunun İncelenmesi "** adlı tez çalışması 17/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**' nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak savunulmuş ve **oyçokluğu / ~~oybirliği~~** ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman	**Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ** **Celal Bayar Üniversitesi**	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Uğur AVCIBAŞI** **Celal Bayar Üniversitesi**	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Hüseyin TEL** **Ege Üniversitesi**	.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Esengül DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER I

ŞEKİLLER DİZİNİ V

TABLOLAR DİZİNİ VII

TEŞEKKÜR VIII

ÖZET IX

ABSTRACT XI

1.GİRİŞ 1

2.GENEL BİLGİLER 10

2.1. Adsorbsiyon 10

2.1.1. Adsorblayıcı Katılar 12

2.1.2 Adsorpsiyon İzotermleri 12

2.1.2.1 Langmuir İzotermi 15

2.1.2.2.Freundlich İzotermi 16

2.1.3 Adsorbsiyon Kinetiği 16

2.1.4 Adsorbsiyon Termodinamiği 18

2.2.Diatomit 19

2.2.1.Tanım ve Sınıflandırma 19

2.2.2.Tüketim Alanları 21

2.2.3. Dünyada Mevcut Durum 22

2.2.3.1. Rezervler 22

2.2.4. Türkiye'deki Mevcut Durum 23
2.2.4.1. Rezervler 23
2.3.Stronsiyum 24
2.3.1.Tanım Ve Sınıflandırma 24
2.3.2. Stronsiyum izotopları 25
2.3.3 . Tüketim Alanları 25
2.3.4. Nükleer Atıklarda Stronsiyum 26
2.4.Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FITIR) 26
2.5. X-Işınları Fluoresans Spektrometresi (XRF) 27
2.6.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 29
2.6.1.Çalışma Prensibi 29
2.7.BET Yüzey Analizi 30
2.8.Katyon Adsorpsiyonu Ve Değişimi 31
3.DENEYSEL KISIM 34
3.1.Materyal Ve Yöntem 34
3.1.1.Kullanılan Kimyasallar Ve Cihazlar 34
3.1.2.Adsorban Hazırlanması 34
3.2.Adsorbanın Karakterizasyonu 37
3.3.Deneysel Metot 37
3.3.1. Metilen mavisi ile katyon değişim kapasitesinin tayini 37
3.3.2.İzoelektrik Nokta Tayini 38

3.3.3.Stronsiyum Adsorbsiyon Denemeleri 38
3.3.4.Geri Alım Koşulları 39
4.BULGULAR VE TARTIŞMA 40
4.1. Katyon Değişim Sonuçları 40
4.2. İzoelektronik Nokta Tayini Sonuçları 41
4.3.Örneklerin Yapısal Analizi 43
4.3.1. XRF Analiz Sonuçları 43
4.3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sonuçları 44
4.3.3. Örneklerin Yüzey Analizleri 44
4.4.Adsorbsiyon çalışmaları parametreler 48
4.4.1.Başlangıç pH etkisi 48
4.4.2.Başlangıç Sr konsantrasyonu 50
4.4.3.Çalkalama Zamanı ve Sıcaklık 51
4.5.Adsorbsiyon Kinetiği 53
4.5.1.Yalancı 1. mertebe 53
4.5.2.Yalancı ikinci mertebe 53
4.6.Optimum Koşullar 56
4.7.Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması 58
4.7.1.Langmuir izotermi 58
4.7.2.Frendlich İzotermi 59
4.8.Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi 60

4.9. Geri Alım Koşulları 62

5. SONUÇ VE ÖNERİLER 65

KAYNAKLAR 67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi 13

Şekil 2.2.Stronsiyumun bozunma şeması 25

Şekil 2.3. EDXRF ve WDXRF spektrometreleri 27

Şekil 2.4. Kullanılan İYT'de taramalı elektron mikroskobu 29

Şekil 2.5. Sem Cihazının Çalişma Şekli 30

Şekil 2.6. Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli zeta potansiyelinin pH değişimi 33

Şekil 3.1.Reflaks işlemi 35

Şekil 3.2. Al-diatomit tozları 36

Şekil 3.3.Saf Diatomitin Hazırlanması 36

Şekil 3.4.Adsorbanın Asitle Modifikasyonu 36

Şekil 3.5. Asitli Diatomitin AlCI3 Modifikasyonu 37

Şekil 3.6. Metilen mavisi deneyinde halka oluşumu 38

Şekil 4.1. a) Normal diatomit izoelektrik nokta değişimi b)2M H_3PO_4 ile işlenmiş diatomit izoelektrik nokta değişimi 41

Şekil 4.2. c) 2 M H_3PO_4 3 gr $AlCI_3$ ile işlenmiş diatomitin izoelektrik nokta değişimleri d)4 M H_3PO_4 3 gr $AlCI_3$ ile işlenmiş diatomitin izoelektrik nokta değişimleri 41

Şekil 4.3. e) 2 M H_3PO_4 6 gr $AlCI_3$ ile işlem görmüş diatomitin izoelektrik nokta değişimi ve f) 4 M H_3PO_4 6 gr $AlCI_3$ ile işlem görmüş diatomitin izoelektrik nokta değişimi 42

Şekil 4.4. g) 2 M H_3PO_4 3 gr $AlCI_3$ ile birlikte hazırlanan diatomitin izoelektrik nokta değişimleri h) 2M H_3PO_4 oda sıcaklığı $AlCI_3$ ile işlem görmüş diatomitin izoelektrik nokta değişimi 42

Şekil 4.5. a) 2M H_3PO_4 Diatomit; b) 4M H_3PO_4 Diatomit; c) 2M Al-Diatomit d) 4M Al-Diatomit 44

Şekil 4.6. Diatomit, fosfatla işlenmiş diatomit ve Al-diatomit örneklerinin adsorbsiyon-desorpsiyon grafiği 46

Şekil 4.7. Diatomit örnekleri için çapa(A^0) karşı por hacmi (cc/g) değişimi .....

Şekil 4.8. Diatomit örnekleri için çapa(A^0) karşı yüzey alanı değişimi 47

Şekil 4.9. Diatomit örnekleri için çapa(A^0) karşı Dv(log d) değişimi 47

Şekil 4.10. 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş ve 2M H_3PO_4 ile 3 gram $AlCI_3$ modifikasyonlu diatomitlerde Sr tutulumuna pH etkisi (m= 0,25 g, 25 mL 50 $mg.L^{-1}$ Sr, 6 saat çalkalama, oda sıcaklığı)..... 49

Şekil 4.11. 2M H_3PO_4 lü Al-diatomitte Sr^{+2} tutulumuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (m= 0,25 gr, 50 mL çözelti, PH= 8, çalkalama 6 saat) 51

Şekil 4.12. 2M H_3PO_4 lü Al-diatomitte denge konsantrasyonuna karşı Sr^{+2} tutulumu . 51

Şekil 4.13. Sıcaklık ile yüzde adsorpsiyon değişimi (Katı= 0,25 g, 50 mg/L , 50 mL Sr çözeltisi, pH= 8)..... 53

Şekil 4.14. 2M Al-diatomit üzerinde Sr tutulumunun yalancı 2. mertebe kinetiği..... 54

Şekil 4.15. Stronsiyumun 2M- Al diatomit üzerine adsorpsiyonun Langmuir izotermi 58

Şekil 4.16. Stronsiyumun 2M- Al diatomit üzerine adsorpsiyonun Frendlich izotermi . 59

Şekil 4.17. Stronsiyumun 2M Al-diatomit üzerine adsorpsiyonu 61

Şekil 4.18. Farklı geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri 64

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar [25]. 11

Tablo 2.2. Bazı diatomit örneklerin kimyasal bileşimleri [38] 20

Tablo 2.3. Diatomit rezervleri [38]. 23

Tablo 2.4. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin karşılaştırılması [43] 28

Tablo 4.1. Sentezlenen farklı diatomit örneklerinin yapılan fiziksel özellikleri 40

Tablo 4.2. Kullanılan diatomitin kimyasal bileşimi [15] 43

Tablo 4.3. Farklı diatomit örneklerinin BET yüzey alanı sonuçları 45

Tablo 4.4. 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitin başlangıç pH' nın etkisi (m= 0,25 g, kons=50 ppm Sr, V= 50 mL, çalkalama= 6 saat) 48

Tablo 4.5. 2M H_3PO_4 ile 3 gram $AlCI_3$ işlem görmüş diatomitin başlangıç pH'nin etkisi(m= 0,25 g, kons=50 ppm Sr, V= 50 mL, çalkalama= 6 saat) 49

Tablo 4.6. 2M Al-diatomitte Sr tutulumuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (m= 0,25 g, 50 mL çözelti, pH= 8, çalkalama 6 saat) 50

Tablo 4.7. Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık ve çalkalama süresinin etkisi (pH=8, m=0,25g, Kons=50ppm Sr, V=25mL). 52

Tablo 4.8. Stronsiyum iyonlarının adsorpsiyonu için kinetik parametreleri 55

Tablo 4.9. Diatomit Ve Modifiye Diatomit Tarafından İyonların Uzaklaştırılmasına İlişkin Veriler 57

Tablo 4.10. Stronsiyum adsorbsiyonunda izoterm parametreleri 60

Tablo 4.11. Sr Adsorbsiyonu için termodinamik parametreler 61

Tablo 4.12. Farklı geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri (V: 10mL, Süre: 60 dk, m: 0,25 g, Sıcaklık: 25˚C) 63

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, beni aydınlatan ve desteğini hiç eksik etmeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ'e, deney çalışmalarımdaki yardımlar için Araş. Gör. Dr. Sibel GÜLE ve Araş. Gör. Yük. Kimyager Feray KOÇAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgi ve destekleriyle yanımda olan eşim Mahmut DEMİRCİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok sevdiğim aileme de teşekkürlerimi sunarım.

Esengül DEMİRCİ

Manisa, 2016

ÖZET

Yüksek Lisans

Denizli Bölgesi Diatomitin Modifikasyonu, Karakterizasyonunun İncelenmesi

Esengül DEMİRCİ

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

Bu çalışmada Denizli yöresi diatomit toprağı kullanılmıştır. Öncelikle, yüzey alanı arttırmak ve oksit yapıları açığa çıkarılarak hidrojenleme amacı ile diatomit yapısına asit ile aktifleme işlemi uygulanmıştır. Fosforik asit miktarı parametre olarak incelenmiştir. Bu işlem geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, inorganik elementlerin adsorbsiyon güçleri yüksek olduğundan asitle işlem görmüş diatomitler, alüminyum tuzu ile modifikasyon yapılarak diatomit yapısı zeolit formuna dönüştürülmek istenmiştir. İlave edilecek Al konsantrasyonları ve koşullar değiştirilerek, oluşturulan yapılardaki değişiklikler tespit edilmiştir. Zeolitler, adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek maddelerdir. Bu nedenle, Al katkılı diatomitin sulu çözeltiden Sr uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği incelenmiştir. Belirli konsantrasyonlardaki Sr çözeltileri ile kesikli sistemde deney tüplerinde adsorbsiyon denemeleri yapılmıştır.

Çalışmada karakterizasyon analizleri için; Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Isını Difraktometresi (XRD), Çok noktalı yüzey analizi (BET) yöntemi, FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Böylece diatomit ve modifiye diatomit yapılarındaki değişmeler gözlenmiştir. Yapılan analizler ışığında materyellerdeki fiziksel ve kimyasal gelişmelere bağlı olarak tespit edilen adsorbanın adsorbsiyon özellikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyona etki eden; çözelti pH'si, başlangıç stronsiyum konsantrasyonu, çalkalama süresi ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden adsorbsiyon kinetiği ve adsorbsiyon izotormleri oluşturularak, adsorbsiyon mekanizması araştırılmıştır.

Sonuçlarda doğal diatomit örneğinde yüzey alanı 28,12 m^2/g iken, fosforik asit ile işlem görmüş diatomit (49,99 $m^2.g^{-1}$) ve Al ile modifikasyonlu diatomitte (43,21 $m^2.g^1$) arttığı

görülmüştür. Stronsiyum adsorbsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu, kinetik modelinin de Yalancı 2. Mertebe olduğu saptanmıştır. Adsorbsiyon verimliliği için en iyi şartların; pH=8, Kons.= 50 $mg.L^{-1}$, çalkalama süresi= 120 dakika ve sıcaklık=305 K olduğu durumda adsorpsiyon verimi ve standart sapma = %91,39 ± 2,40 olarak bulunmuştur.

Ülke kaynağı olan modifiye diatomitin düşük maliyetli sorbent olarak Sr tutulumunda kullanılmasının mümkün olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorbsiyon, Diatomit, Modifikasyon, Alüminyum, Stronsiyum

2016, 71 sayfa

ABSTRACT

Master Thesis

Investigation of its Characterization, Modification of Denizli Region Diatomaceous Earth

Esengül DEMİRCİ

Manisa Celal Bayar Üniversity

Institute of Sciences

Chemistry is İnstant

Supervisor: Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ

In this study, obtained diatomite from Denizli region was used. Diatomite was treated with phosphoric asid to increase the surcafe area, create oxide structures and perform a good proton transfer. The phosphoric acid concentration was investigateas as a parameter. This process was carried out under condencer. Because adsorption forces of inorganic elements are high, the diatomites treated with acid were modification with aluminum. Thus, diatomite structure was wanted to make similar zeolite form. Alterations in the build-ups were determined by changing the Al concentrations and conditions. Zeolites have very high adsorption capacities. The use of diatomite supprted Al for the removel of Sr from aqueous solution was investigated. Adsorption experiments were made with Sr solutions at certain concentrations by the bach sistem in experimental tupes.

In the study, the scanning electron mikroscopy (SEM), multi-surfaces analysis method (BET), Xray fluorescence spectrum (XRF) and FITIR were used for the characterization analysis. Thus, changes in diatomite and modified diatomite structures have been observed. In the light of the analys made, adsorbtion properties of the adsorbent were examined by means of developments in the physical and chemical in the materials. The perameters affecting adsorption as the pH of solution, initial strontium concentration, shaking time and temparature were investigated. Adsorbtion kinetic and isoterms applied to describe the adsorption mechanism from the experimental data obtained.

It was seen that the surface areas of diatomite treated with phosphoric acid and modified with Al is increase as 49,99 m2.g-1 and 43,21 m2.g-1, respectively, when natural diatomite is

28,12 $m^2.g^{-1}$. It is observed that the strontium adsorbtion is well fitted with Langmuir isoterm and the kinetic model follows the Pseudo second order. The optimum condition for adsorption efficiency was determined as Sr^{+2} solution containg 50 $mg.L^{-1}$ at pH=8 and in 120 minutes. Under these conditions, the efficiency was calculated as 92,9±%.

It is seen that the modified diatomite which is the source of our country, as low cost adsorbent, will be able to use for Sr^{+2} uptake.

Keywords: Adsorption, Diatomite, Modification, Aluminium, Strontium

2016, 71 pages

1.GİRİŞ

Dünyamız, fosil rezervlerinin aşırı tüketiminden kaynaklanan çevre hasarı ve makul fiyatlarla enerji temin edebilme güvencesine sahip olamamak gibi iki tehditle birden, aynı anda karşı karşıyadır.

Nükleer reaktörden çıkan kullanılmış yakıt yüksek radyoaktiviteye sahip bir çok madde içerir. Yüksek aktiviteli bu nükleer atıkların çevreye ve insana zarar vermeden tasfiye edilmesi çok önemli bir problemdir. Bu atıkların dış ortamla irtibatı telafisi mümkün olmayan sorunlara yol açabilir. Atıkların bertarafı için en popüler yöntem nükleer atıkların yeryüzünün 500 ile 1200 m altında inşa edilen özel depolara gömülmesidir. Kullanılmış yakıtların tekrar işlenip kullanılması niyetinden dolayı, bu sınırlı miktardaki yüksek radyoaktif kullanılmış yakıtlar camlaştırılıp, etrafları korozyona ve bozulmaya dayanıklı bir metalle çevrilip uygun bir yerde depolanabilir [1].

Ağır metallerin ve radyonüklitlerin giderilmesinde; kimyasal çöktürme, koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, biyosorpsiyon vb. işlemler kullanılan en etkin yöntemlerdir. Adsorpsiyon yöntemiyle metallerin arıtılmasında inorganik adsorban malzeme olarak killer, oksit tipi mineraller ve benzeri karma adsorbanlar (kırmızı çamur, uçucu kül vb.) kullanılmaktadır. Ayrıca, bu doğal adsorbanlar çeşitli şekillerde modifiye edilerek daha selektif yapılabilmekte ve kapasiteleri arttırılabilmektedir.

Modifikasyon, çeşitli metotlar kullanarak adsorbentin yüzey özelliklerinin değiştirilmesidir. Yüzey modifikasyonu termal, hidrotermal ve kimyasal yollarla gerçekleştirilebilir. Modifiye edilmiş adsorbentler, kimyanın birçok alanında büyük bir öneme sahiptir. Son yıllarda adsorbent yüzeylerinin modifikasyonu yüksek yüzey alanı, porozite, rijitlik ve mekaniksel direnç gibi özelliklerden dolayı geniş bir şekilde incelenmektedir. Adsorbent yüzeyindeki hidroksil grupları modifikasyon reaksiyonunda aktif noktalar olarak rol oynar [2].

Doğal adsorbanların kullanımı; doğada bol olmaları, kolay bulunmaları, ucuz olmaları ve kimyasal reaktiflere karşı dayanıklı olma nedenleriyle önem kazanmaktadır. Ancak böyle doğal materyellerin adsorpsiyonunu arttırmak için gözeneklerinin açılması ve çeşitli maddelerle modifiye edilmesi işlemleri uygulanmaktadır. Özellikle asidik ve bazik çözeltilerle yıkama, anorganik katyonların etkisi ve kalsinasyon işlemleri ile adsorpsiyon kapasitesi arttırılmaktadır.

Son zamanlarda, özellikle ucuz adsorban kullanımı ve farklı maddelerle modifiye edilerek aktifleştirilen adsorbanların, adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılması konusunda yoğun olarak çalışılmaktadır.

Canbaz ve diğerleri (2006) çalışmalarında, hidrofilik yapıda olan saf kilin (SMt) kitosan biyopolimeri ile optimum etkileşimini sağlamak amacıyla, kil katyonik bir yüzey aktif olan hekzadesitrimetil amonyum bromür (HDTABr) ile modifiye edilerek orgonofilik yapıya dönüştürmüş ve HDTABr/kil (OSMt) organokili elde etmişlerdir. SMt ve OSMt killenin su bazlı dispersiyonlarında reolojik, elektrokinetik ölçümler ve mikro yapı analizleri yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile kil ve organakil, kitosan polimeri ile etkileştirilerek nanokompozit filmler elde edilmiştir. Bu filmlerin karakterizasyonları çeşitli metodlar ile yapılmıştır. Kompozitler, kilin veya organokilin kitosan biyopolimeri ile etkileşimine göre yapraklanmış veya tabakalaşmış nanokompozitler olarak tanımlanmışlardır. Filmlerin sert ve kırılgan özelliğinin giderilmesi, elastikliklerinin artırılması için yapılan gliserin ilavesinin optik geçirgenliği azaltması nedeniyle; filmlerde UV geçirgenliğinin engellenmesi için gliserin kullanılabileceği anlaşılmıştır [3].

Alacabey (2006) çalışmalarında; krom, kobalt ve kadmiyum iyonlarının doğal ve $MnCl_2.2H_2O$ ile modifiye edilmiş (Mn–diatomit) diatomit üzerinde 25 °C, 30 °C, 40 °C deki adsorpsiyonu üç farklı pH değerinde araştırmıştır. Bu iyonlarının doğal ve Mn–diatomit (modifiye edilmiş) üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan ağır metallerin miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 90 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerden kobalt, krom ve kadmiyum ağır metal iyonlarının orijinal ve modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin çözelti pH' ı, ağır metal iyonlarının konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Doğal ve modifiye diatomit örneklerinin farklı ağır metallere alım verimlilikleri ve dağılım katsayıları karşılaştırılmıştır. Modifiye diatomit üzerindeki adsorpsiyon verimliliği daha fazla olduğu görülmüştür [4].

Bilgiç (2013) çalışmasında öncelikle, Sporopollenin yüzeyine 3-kloropropil-trimetoksisilanın bileşiği modifiye ederek tekli tabaka oluşturmuştur. Hazırlanan modifiye sporopolleninin üç fonksiyonel grubuna 4-[(2-hidroksibenzilidin) amino] benzoikasit bileşiğinin uygun fonksiyonel grubu kovalent yolla immobilize edilmiştir. Sentezlenen

bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTG ve DTA analizleri ile belirlenmiştir. İmmobilize edilmiş sporopollenin üzerine Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının adsorbanlanması, farklı adsorban miktarı, pH, etkileşme süresi, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler ile tespit edilmiştir. Ni(II) iyonunun Freundlich ve Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği fakat Cu(II) ve Co(II) metal iyonlarının sadece Langmuir izotermine uygun adsorpsiyon davranışı gösterdiği bulunmuştur. Sorpsiyonun mekanizmasını incelemek için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermleri çıkarılmış ve ortalama adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermlerine göre Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonlarının kimyasal etkileşmelerle tutulduğu sonucuna varılmıştır. Adsorban için termodinamik parametreler tespit edilmiş ve adsorpsiyonun ΔH^0, ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan metal iyonlarının adsorban üzerine adsorpsiyon reaksiyonlarının endotermik olduğu tespit edilmiş ve ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğu bulunmuştur. Dört farklı sıcaklık seçilerek (20, 30, 40, 50°C) sıcaklığın Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Sabit adsorban için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan adsorban için adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Cu(II) ve Co(II) iyonları Langmuir, Ni(II) iyonlarının ise hem Freundlich hem de Langmuir izotermlerine uyan sorpsiyon davranışı sergilemişlerdir. D-R izotermlerinden, Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin ağırlıklı olarak iyon değişimi mekanizması ile tutuldukları anlaşılmıştır. Burada hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının tutmasında kimyasal sorpsiyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır [5].

Dönmez (2006) tez çalışmasında, zeoliti kullanarak Pb(II) iyonunun uzaklaştırılmasına yönelik araştırmalarda bulunmuştur. CH_3COOH, H_3PO_4, NaOH, KCl ve $CaCO_3$'ın farklı konsantrasyonlarıyla modifiye ettiği zeolit örneklerini kullanarak 90% aşan oranlarda verimle kurşun adsorpsiyonunun gerçekleştiğini belirtmektedir. 1g adsorbanın kullanıldığı denemelerde, 1-15 dk lık zaman aralıklarında çalışılmış, 100mL lik 100mgL^{-1} çözeltiden kurşun giderimi sağlanmıştır. Ca ile modifiye edilen zeolitin (9.92 mg Pb. g^{-1}) K ile modifiye edilene (9.88mgg^{-1}) göre daha yüksek oranda adsorpsiyona katkı yaptığı görülmüştür [6].

Ünaldı ve Yıldırım (2009), Gördes yöresi doğal klinoptiloliti ile bu klinoptilolitin $NH4^+$ formlarının XRF analizini yaparak incelemeye tabi tutmuşlardır. Amonyum formunun değişik konsantrasyonlarının uygulandığı modifiye işlemi sonunda klinoptilolitin yapısındaki değişebilir katyonlar olan Na, K, ve Ca iyonları ile amonyumun yer değiştirdiğini belirgin bir şekilde tespit etmişlerdir [7].

Aras (2007), doğal adsorban olarak ülkemizde oldukça fazla bulunan sepiyolit kil minerali kullanılarak uranyum (VI)'nın adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla ısı ve iki farklı asit ile (H_2SO_4 ve HCl) aktifleştirilmiştir. 200°C sıcaklıkla aktifleştirme, sepiyolitteki zeolitik suyun uzaklaşmasına ve ayrıca mikro gözeneklerin azalmasına neden olmuştur. Isı ile aktifleştirme kanal tıkanmaları ve kristal yapı deformasyonlarına yol açmıştır. H_2SO_4 ve HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolitin yüzey alanı artmıştır. Ancak, adsorpsiyon için uygun mevkiler H^+ ile kaplanmıştır. Bu yüzden çözeltideki uranyum, sepiyolit yüzeyine zayıf kuvvetlerle bağlanmıştır [8].

Özdemir (2007) tez çalışmasında, hekzadesiltrimetil amonyum bromürü doğal zeolitleri modifiye etmek için kullanmıştır. Çalışmadaki deney tasarımı ve analizleri Taguchi yöntemine göre yapılmıştır. Sabit yataklı reaktörde yapılan denemelerde tekstil atık suyundan renk giderimi gerçekleşmiştir [9].

Paunka ve ark.(2012) tarafından Bulgaristan doğal diatomit numunelerinin asit oksit ve mangan oksit modifikasyonu ile metal iyonlarına karşı davranışlarının yapısal parametreleri ve emilimi incelenmiştir. Doğal diatomitin H_2SO_4/H_2O_2 ve MnO_2 ile modifikasyonları karşılaştırılmış, MnO_2 ile modifiye görüntülerinde diatomitin büyük yüzey alanının, gelişmiş gözenekliliği ve daha fazla sayıda aktif bölgesi olduğu saptanmıştır. MnO_4 modifiye diatomit ile ağır metal iyonlarının sorpsiyonu yapısal parametreleri daha yüksek bir ölçüde yansıtmıştır. Kirli sulardaki Fe^{+3},Pb^{+2},Cu^{+2},Cd^{+2},Cr^{+3},Co^{+2},Ni^{+2},Mg^{+2},Ca^{+2},Pd^{+2} gibi ağır metallerin yüksek oranda giderilmesi için MnO_2 modifiye diatomitin düşük maliyetli sorbent olarak kullanılabileceği görülmüştür [10].

Argun (2007) çalışmasında, bazı modifikasyon metotları kullanarak çeşitli ağaçlardan elde edilen adsorbanların suya renk veren bileşenlerinin giderilmesini, bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasını incelemiştir. Ağaç malzemeleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) yapısal olarak lignin, selüloz ve hemi selülozdan oluşmaktadır. Yapılan fenton, HCI ve polimerleştirme modifikasyonlarda lignin yüzdeleri artarken, selüloz ve hemiselüloz yüzdeleri azalmıştır. Bu değişimler yapılan FTIR analizlerinde de gözlenmiştir. Ağaç malzemelerinin SEM görüntüleri gözenekli bir yapıda olduklarını göstermektedir. Gözenekliliğin modifikasyonla arttığı görülmüştür. Modifikasyon işlemleri içerisinde ağır metal iyonlarının giderimi için en uygun kimyasalın NaOH olduğu, diğerlerinin de büyükten küçüğe Fenton, polimerleştirme ve HCl modifikasyonu şeklinde sıralandığı görülmüştür. Adsorbsiyon verimliliğinin en fazla modifiye edilmiş çam kabuklarında olduğu saptanmıştır [11].

Baybaş ve diğerleri (2009) çalışmalarında adsorban olarak, bir amidoksimleştirilmiş iç içe geçmiş ağ yapılı (Interpenetrating Polymer Network) A-IPN kullanılmıştır. A-IPN, Poli(etilen glikol)ün akrilonitrildeki çözeltisinin 60Co γ- kaynağıyla 14 kGy dozda ışınlanmasıyla hazırlanan IPN'nin amidoksimleştirilerek modifikasyonuyla hazırlanmıştır. Modifikasyon FT-IR analizleriyle teyit edilmiştir. Oluşturulan yapının adsorban boyutu, pH ve iyon derişimine bağlı adsorban özellikleri UO_2^{+2} ve Th ile sürekli dengedeki izotoplardan Ac^{+3}, Pb^{+2}, Bi^{+}, ve Tl^{+} için araştırılmıştır. Kullanılan IPN'lerin; gerek doğal kayaçlardan U ve diğer radyoaktif elementlerin kazanılması, özellikle radyoaktif prosesler sonucunda açığa çıkan atık suların arıtımında oldukça verimli bir şekilde kullanılabileceği saptanmıştır [12].

Dikmen (2008) yapmış olduğu çalışmada, magnetik olarak modifiye edilmiş zeolitler (MMZ) üretilmiş ve onların adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikleri incelenmiştir. Çalışmalarda, doğal zeolit minerali olarak Gördes (Manisa) ve Bigadiç (Balıkesir) yöresine ait klinoptilolitler ve Sigma- Aldrich firmasının ürettiği sentetik 13X zeolit seçilmiştir. Bu minerallerin yüzeylerini modifiye etmek için ise Divriği (Sivas) yöresine ait magnetit numunesi kullanılmıştır. Magnetitin zeolit tanecikleri üzerinde tutunması incelenmiştir. Bu nedenle, DTA-TG, XRD, XRF, SEM ve EDX gibi çeşitli ölçüm, görüntüleme ve analiz teknikleri kullanılmıştır. Bunun sonucunda, magnetit taneciklerinin zeolit taneciklerinin yüzeyinde tutunduğu ve MMZ deki magnetit katkısının adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikleri değiştirdiği görülmüştür. Doğal ve sentetik zeolit numunelerine uygulanan magnetik modifikasyon işleminin sonucunda yeni oluşan modifiye zeolit formunda magnetit parçacıklarının nerede tutunduğunun anlaşılabilmesi için 30000 büyütme oranında SEM fotoğrafları çekilmiştir. Magnetik modifiye zeolitlerin aynı zamanda SEM cihazına bağlı olan EDX aparatı ile seçilen bazı bölgelerden EDX analizleri yapılmıştır. Bütün magnetik modifiye zeolitlerde bu analizlerin sonuçlarına göre, SEM fotoğraflarında zeolitin dış yüzeylerinde açık kontrasta sahip bölgelerde magnetitin yoğun olarak bulunduğu, kontrast koyulaştıkça magnetit yoğunluğunun da giderek azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Buna göre MMZ lerde magnetitin zeolit taneciklerinin dış yüzeylerinde tutunduğu sonucuna varılmıştır [13].

Venedik (2006) çalışmalarında sulardaki kromun diatomit adsorpsiyon yöntemi ile giderim veriminin tespiti yapmıştır. Bu çalışmada, atık sularda kirlilik nedeni olan kromun, adsorbsiyon yöntemi ile diatomit kullanılarak uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, $Cr(NO_3)_3 9H_2O$ kullanılarak hazırlanan Cr^{+3} çözeltisi kullanılmış ve kesikli sistemde sorbent boyutu, sorbent miktarı, süre ve sıcaklık parametrelerinin optimum

durumları belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler sonucunda optimum olarak 30 ˚C sıcaklıkta 60 dakikada 1,29 mm tane boyutlu malzemenin kullanıldığı şartlarda % 85 gibi büyük oranlarda krom, kirli sulardan uzaklaştırılmıştır [14].

Ölçücü(2013) tez çalışmasında, diatomite toprağı ve 2-okso-glutarik asit ile modifiye edilmiş olan her iki adsorbanın kesikli sistemde sulu çözeltiden stronsiyum adsorpsiyonla uzaklaştırılabilmesinde kullanımını araştırmıştır. Bu adsorbanların pH, yoğunluk ve katyon değişim kapasiteleri tespit edilmiş ve kimyasal karakterizasyonu için BET, SEM, XRD ve FITIR tekniklerinden yararlanılmıştır. Çalışmada adsorpsiyona etki eden; adsorban miktarı, çalkalama süresi, organik miktarı, çözelti pH'si, başlangıç stronsiyum konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Doğal diatomit için adsorpsiyon verimi % 74,1±2,6' dir. Organik modifiye edilen diatomit için adsorpsiyon verimi % 77,9±1,4' dir. Her ikisi için adsorpsiyon kinetiği yalancı 2. mertebeye uymaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, doğal ve modifiye diatomit adsorbanlar üzerine sulu çözeltilerden stronsiyum adsorpsiyonu için verim ve geri kazanımla kullanılabilirliği saptanmıştır [15].

Çiçek ve diğerleri(2013) çalışmalarında, elektro eğirme yöntemiyle Ce katkılanmış TiO_2 nanofiberler elde etmişlerdir. Elde edilen nanofiberlerin yapısal özellikleri X-Ray difraktometresi ile, mikroyapısal özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Çözelti konsantrasyonu, çözelti akış hızı ve uygulanan gerilim değişiminin elde edilen nanofiberlerin oluşumuna etkisi incelenmiştir. Çözeltiden elde edilen tozun XRD ölçümleri alınmış ve TiO_2 anataz kristal yapısı elde edilmiştir. Elektro eğirme yönteminde üretilen nano fiberlerin özelliklerini; konsantrasyon, kılcal uç ve metal toplayıcı arasındaki mesafe, en uç noktadaki potansiyel, akış hızı gibi parametreler etkilemiştir. Ce katkılı nanofiberlerin çok düzgün şekilde elektro eğirme yöntemi ile elde edilebildiği görülmüştür. Fiberlerin üzerinde herhangi bir topaklanma ya da boncuklanma görülmemiştir. Isıl işlem sonrası ile PVP'nin uzaklaşması nedeniyle yapıda kopmalar meydana geldiği görülmüştür. [16].

Zhang ve diğerleri (2002) çalışmalarında, Ce-Fe adsorbanı tarafından Arsenik giderimini çeşitli şartlar altında değerlendirmişlerdir. 1mg arseniğin Ce-Fe adsorbsiyon kapasitesi 8,3 mg/g kadar dar bir pH aralığı içindeyken aktif alüminada, 16 mg etrafında adsorspsiyon kapasitesi daha geniş bir pH aralığına sahiptir. Adsorpsiyon kinetiği Pseudo birinci dereceden denklemi ifade etmiştir ve hız sabiti K_{ad} = $1,84x10^{-3}$/min dir. Ce-Fe adsorbentinin adsorpsiyon kapasitesinin aktif alüminaya göre daha yüksek olduğu

görülmüştür. Ce-Fe ile alümina arasındaki pH farkının çeşitli nedenlerinin olabileceği ve bunun için ileri adsorpsiyon mekanizmalarına ihtiyaç duyulabilir. Ancak Ce-Fe adsorbenti ile nötr bir pH aralığında çalışılırsa adsorpsiyon kapasitesi bakımından avantaj sağlayacaktır. Adsorblanmış As(V) numuneleri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uymaktadır. M-OH grupları FITIR spektrumunda Ce-Fe nin As adsorbsiyonunda rol oynadığı gözlenmektedir. Tuzluluk, sertlik, zaman ve CI, NO_3, SO_2 gibi inorganik anyonların As(V) adsorbsiyona belirgin etkisi yoktur [17].

Deng ve diğerleri (2011) çalışmalarında, florür için yüksek emme kapasitesine sahip sahip Mn-Ce adsorbentini sentezlemişler, sentezlenen toz ve granül Mn-Ce kalsine karışımından adsorban hazırlanmışlardır. TEM görüntüsü Mn-Ce adsorbsiyonunda 4,5 nm kristallerin oluştuğunu göstermiştir ve XRD analizi CeO_2 kafeslere girerek Mn türlerinin katı solüsyon oluşumunu göstermiştir. Yüzey OH grubunun, flor için yüksek sorbsiyon kapasitesinden esas sorumlu Mn-Ce adsorbentinin üzerine yoğunluğunun 15,3 mmol g^{-1} kadar yüksek olduğu tespit edilmiştir. Adsorbsiyon izotermleri flor sorbsiyonu denge halindeyken 1mg.L^{-1} de toz ve granül adsorbentlerin Flor sorbsiyon kapasiteleri sırayla 79,5 ve 45,5 mg.g^{-1} dır. Buna göre toz adsorbanın kapasitesi daha yüksektir. Buna ek olarak FITIR' da bir saat içinde adsorbsiyon hızlı başlamıştır. XPS analizinde ise flor adsorbsiyonuna OH gurubu, anyon değişimi ve elektrostatik etkileşim dahil edilmiştir. Florürü yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip Mn-Ce ikili çöktürme ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Langmuir adsorbsiyon izotermine göre toz ve granül Mn-Ce üzerine flor adsorbsiyonu 137 ve 103,1 mg.g^{-1} dır. Florür adsorbsiyonu ilk bir saat içinde çok hızlı olmuş ve üç saat sonunda dengeye ulaşmıştır. Mn türleri üzerindeki CeO_2 kafesleri ve aktif OH gruplarıyla yüksek ilişkili olan florürün, Mn-Ce hibrit adsorban üzerinde yüksek kapasitede adsorpsiyonuna neden olmuştur [18].

Huang ve diğerleri (2015) çalışmalarında, lantan katkılı monodispers çiçek gibi gözenekli silis küreler sentezlenmiştir ve ilk kez fosfat adsorbsiyonu için yeni adsorban olarak araştırılmıştır. Sentezlenen yapılar çiçek gibi bir yapıya sahip, gözenekli, kanalları küçük, iç gözenek ve geniş dış gözeneklere sahiptir. Lantan yüklemeyle yüzey alanlarının ve gözenek boyutlarının arttırılmasıyla elde edilen adsorbanların gözenek hacimlerinde sürekli bir azalma gözlenmiştir. Bu adsorbsiyon açısından önemli bir gelişme sağlamıştır. Teorik ile pratik uygulamada adsorbsiyon maliyeti de dikkate alındığında La/Si 0,1 mol oranı iyi bir performansa sahip olup, $LaPO_4$ nanoçubuklar adsorbsiyon esnasında oluşan gözenekleri geniş dış mezoporların difüzyonuyla problemi minimize etmiştir. Fosfatın yüksek adsorpsiyon

kapasitesi pH 3-6,0 aralığında elde edilmiştir. F, CI, SO_4 iyonlarının varlığı ise adsorbsiyon kapasitesini neredeyse etkilememiştir. La modifiye gözenekli silikaların fosfat gideriminde yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir [19].

Yusan ve diğerleri (2014) çalışmalarında kullandıkları ham diatomit örnekleri, Kazakistan'da Aktubinsk bölgesindeki Mugadjar cevherinden toplanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda demir tuzu solüsyonundan birlikte çöktürme metodu ile manyetit diatomit nanokompozitler başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve SEM, FITIR, XRD, DTA/TGA, VSM VE BET ile karakterize edilmiştir. XRD manyetik diatomit nanokompozit numunelerinin kübik merkezli ortalama çapları MDNC-1,MDNC-2 MDNC-3 sırasıyla 4,67, 4,11, 4,82 nm dir. Manyetik diotomik nanokompozitleri için (diatomit/Fe oranı 1:1,5, 1:2, 1:3)manyetik doygunluk sırasıyla 13,81 13,37 ve 16,42 $emug^{-1}$ olarak elde edilmiştir. FITIR spektrumu ile silika yapılarının ana özellikleri ve bazı pik şiddetleri manyetit yükleme ile artmıştır. Sentez yöntemi ile metal konsantrasyonu etkisinin hücre parametresindeki artış ve Fe içeriğindeki azalış ile birlikte yüzey alanı azalışı N_2 adsorbsiyon- desorpsiyonuna kanıt olarak kabul edilmiştir. Çalışmada manyetik diatomit nanokompozitlerin sentezi birlikte çöktürme ile gerçekleştirilmiştir. Bu tür diatomit ve demir tozu gibi maddelere daha az toksik madde karıştığından ucuz, basit, etkili, çevre yanlısı bir yöntemdir. Farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak elde edilen bulgular diatomit çevresinde ve çeperlerinde manyetit varlığıolduğunu göstermiştir. X ışını difraktometresi kübik spinal manyetit oluştuğunu kanıtlamıştır. Sonuçta elde edilen veriler manyetik nanokompozitlerin çevre ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca bu nanokompozitler atık sulardan ağır metallerin ve radyoaktif metallerin giderilmesinde kullanılabilecek özelliklere sahiptir [20].

Yusan ve diğerleri (2012) çalışmalarında Türkiye'den elde eldilen diatomite, kalsine ve flaks kalsine işlemleri uygulayarak Th(IV)' ün alımını araştırmışlar ve optimum koşulları belirlemişlerdir. Kinetik ve termodinamik eşitlikleri ile kalsine ve flaks kalsine diatomitin karşılaştırmışlar, kalsine diatomitten daha olumlu sonuçlar alınmışlardır [21].

Zhang ve diğerleri (2011) çalışmalarında atık sulardan doğrusal yapıya sahip anyonik poliakrilamit(APAM) uzaklaştırmak için, diatomit yüzeyinde $AlCI_3$ hidroliz reaksiyonu ile bir Al_2O_3 filmi elde etmişlerdir. Al_2O_3 kaplı diatomit, FITIR, XRD, veSEM ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar Al_2O_3 filminin diatomitle kaplanabilir olduğunu göstermiştir. Elde edilen Al_2O_3 kaplı diatomit atık suların arıtılması için kullanılmıştır (pH=7). Bu diatomitin 60$mg.L^{-1}$ APAM ve 90 $mg.L^{-1}$ askıda katı içerdiği görülmüştür. Sonuçlar atık sulardan APAM ve

askıda katılar uzaklaştırıldıktan sonra Al_2O_3 kaplı diatomitin geri dönüşüm standardına uygun olduğunu göstermiştir [22].

Pookmanee ve diğerleri (2011) çalışmalarında hidrotermal metod yoluyla mangan klorit ile modifiye diatomit hazırlamışlardır. Doğal ve modifiye diatomitin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu(SEM) ile incelenmiştir. Her iki diatomit partikülü genellikle silindirik, parçacık boyutu 6-10 μm genişliğinde ve 13-17 μm uzunluğundadır. Doğal ve modifiye diatomitin kimyasal bileşimi, X Işını Floresans Spektroskopisi(XRF) ile belirlenmiştir. Enerji dağıtıcı X ışını spektroskopisi(EDS) verileri ile ilgili, modifiye diatomit mangan oksitle yükseltilmiştir ve her iki diatomitte ana bileşen silisyum oksit olarak belirlenmiştir. Onların karakteristik X ışını radyasyonunda enerji pikleri Silisyum(Si) 1,84 keV, Oksijen(O) 0,53 keV ve modifiye diatomitte ekstra pik olarak Mangan(Mn) 5,90 ve 0,64 keV olarak bulunmuştur.

Atomik adsorpsiyon spektroskopisi(AAS) kullanılarak doğal ve modifiye diatomit üzerindeki ağır metaller saptanmıştır. Langmuir izotermi adsorbsiyon dengesini açıklamak için kullanılmıştır. Modifiye diatomitte Cu^{+2}, Cd^{+2} ve Zn^{+2} nin doygunluk kapasiteleri sırasıyla 11,40, 5,41 ve 7,22 $mg.g^{-1}$ iken doğal diatomitte 8,00, 2,32 ve 5,63 $mg.g^{-1}$ elde edilmiştir. Sulu çözeltiden ağır metallerin adsorbsiyonundan sonra her iki diatomitin element bileşimleri EDS ile ölçülmüştür. Her elementin karakteristik X ışını radyasyonunun farklı enerji değerlerine sahip olduğu görülmüştür, bunlar da sırasıyla Cu^{+2} 0,93 keV, Cd^{+2} 3,72 ve Zn^{+2} 1,01 olarak saptanmıştır [23].

Yapılmış olan yüksek lisans çalışmasında, diatomit yapısı asit ve bir inorganik element olan Al ile modifiye edilmiş, modifikasyon sonucunda diatomitin yüzey alanı, gözenekliliği ve por çapı arttırılmıştır. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca modifiye diatomitte Sr için adsorbsiyon verimliliği ve modifiye diatomitin sorbent olarak stronsiyum tutulumunda kullanımı araştırılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Adsorbsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına **adsorbsiyon,** tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon,** katıya a**dsorblayıcı**, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise **adsorblanan** adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorbsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani **adsorbsiyon serbest enerjisi** ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorbsiyon sırasındaki entropi değişimi yani **adsorbsiyon entropisi** ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorbsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (2.1)$$

2.1 Esitliği uyarınca adsorbsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani **adsorbsiyon entalpisi** ΔH'ın daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorbsiyon ısısı da denilen adsorbsiyon entalpisinin eksi işaretli olması daima ısı alan yani **ekzotermik** olduğunu göstermektedir. Adsorbsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorblanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorbsiyon ısısı -20 $kJmol^{-1}$ civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalara **fiziksel adsorbsiyon**, -200 $kJmol^{-1}$ civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalara ise **kimyasal adsorbsiyon** denir. Fiziksel adsorbsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan **van der Waals çekim kuvvetleri** etkindir. Kimyasal adsorbsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir **kimyasal bağ** ve genellikle **kovalent bağ** oluşmaktadır. Kimyasal adsorbsiyon yalnızca **bir tabakalı** yani **monomoleküler** olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı yada **çok tabakalı** yani **multi moleküle**r olabilir. Diğer taraftan fiziksel adsorbsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorbsiyonlar tersinmezdir [24]. İki adsorbsiyon arasındaki farklar Tablo 2.1' de görülmektedir [25].

Tablo 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar [25].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorblanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir.
Geri Dönüşüm(desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genellikle geri dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez oranının tayini için

2.1.1. Adsorblayıcı Katılar [22]

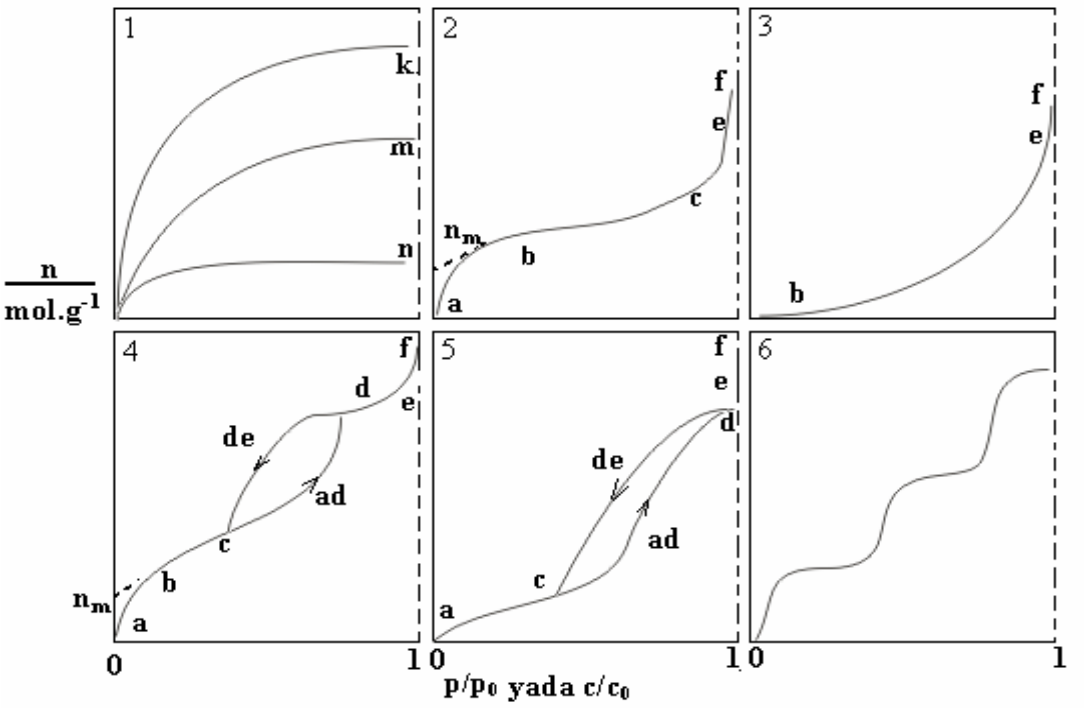
Metaller ve plastiklerde dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorblama gücüne sahiptir. Adsorblama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler, ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler(yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler olmaktadır.

Adsorblama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak **gözenek** adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm ‘den küçük olanlara **mikrogözenek,** 50 nm ‘den büyük olanlara ise **makro gözenek** adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **özgül gözenek hacmi**, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise **özgül yüzey alanı** denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacimlerinden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorblayıcının **gözenek boyut dağılımı** denir.bir katının adsorblama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [24].

2.1.2 Adsorpsiyon İzotermleri [24]

Adsorplayan ve adsorplanan ile birlikte sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca ve çözeltiden adsorpsiyon ise, yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir.

Denel yoldan belirlenen adsorbsiyon izotermleri Şekil 2.1 de çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorbsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden adsorbsiyon için de geçerlidir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1. Monomoleküler (yani tek tabakalı) adsorpsiyon izotermleri k ve n eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, k eğrisi ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisi ile uyumludur. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamıyla dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Aynı şekilde, adsorplanma gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermleri k, n ve m eğrilerinden birine uyar.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gözlenmektedir. İzotermin "b" noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından "Q_m" tek tabaka kapasitesi belirlenebilir. "ef" boyunca doygunluk noktasına gelindiği için adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde sistemden ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılarda bu tip izotermlere rastlanmaktadır.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. Şekil 2.1'den görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler "de" boyunca dolmakta ve "ef" boyunca adsorplanan madde yığın olarak sistemden ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. "Q_m" tek tabaka kapasitesi, izotermin b noktasındaki doğrusal kısımdan bulunabilir.

5. Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşması çok olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. İzotermin "ac" parçası boyunca yüzey tek ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir [24].

Adsorbsiyon verileri genellikle “adsorbsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi veya basıncı ile ilişkisi “adsorbsiyon izotermi” olarak bilinir.

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorbladığı madde miktarı, sıcaklık, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denklemlere eşittir.

$$qe = (co - ce).\frac{v}{m} \qquad (2.2)$$

q_e= adsorbentin adsorbsiyon kapasitesi ($mg.g^{-1}$, $mol.g^{-1}$)

c_o=Adsorbatın(adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi ($mg.L^{-1}$, $mol.L^{-1}$)

c_e=Adsorbatın(adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorblanmadan kalan) derişimi ($mg.L^{-1}$, $mol.L^{-1}$)

V=Çözeltinin hacmi (L)

M=Adsorbentin ağırlığı (g)

Adsorbsiyon izotermleri için önerilen bazı matematiksel modeller vardır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET izotermleridir. Freundlich ve Langmuir izotermleri diğer izotermlere göre daha çok kullanılmaktadır.

2.1.2.1 Langmuir İzotermi [26].

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorblanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorblandığı, adsorbsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin oluştuğu, yüzeyin her tarafında adsorbsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$qe = \frac{qm.KL.Ce}{(1 + KL.Ce)} \qquad (2.3)$$

q_m=Adsorbentin maksimum adsorblama kapasitesi (sabit)

K_L=Langmuir adsorbsiyon sabiti

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapılıp doğrusallaştırılsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{ce}{qe} = \frac{1}{qm.KL} + \frac{1}{qm}ce \qquad (2.4)$$

Bu denkleme göre C_e'ye karşı $\frac{ce}{qe}$ grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden q_m, kayma değerinden K_L sabiti hesaplanır.

2.1.2.2.Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi denklemi:

$$qe = Kf.\, ce^{1/n} \quad (2.5)$$

Burada:

K_f : Freundlich sabiti

n= sabittir (n> 1)

Eğer bu denklemin logaritması alınıp doğrusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$lnqe = lnKf + \frac{1}{n}\ln ce \quad (2.6)$$

Bu denkleme göre lnq_e'ye karşı lnc_e grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden n, kayma değerinden K_f sabiti hesaplanır [26].

2.1.3 Adsorbsiyon Kinetiği

Adsorbsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorbsiyon işleminin hızına etki eden adsorbsiyon basamakalrının anlaşılması için önemli bir adımdır [27].

Bir çözeltide bulunan adsorbantın adsorban tarafından adsorblanması işleminde 4 ana basamak vardır: [28, 29]

1.Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorbsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Adsorbsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır: [30, 31, 32, 33]

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\text{Log}\ \frac{qe-q}{qe} = -\frac{k1.t}{2.303} \qquad (2.7)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(qe-qt)} = \frac{1}{qe} + kt \qquad (2.8)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = 1/k_{2ad}\, q^2_{eq} + t/q \qquad (2.9)$$

k_1: Lagergren adsorbsiyon hız sabiti (dk^{-1})

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorbsiyon hız sabiti ($g.mg^{-1}.dk^{-1}$)

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

qe: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

qt: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

log(qe-qt), t/qt ve 1/(qe-qt) değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorbsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

Adsorbsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler şunlardır:

- Sıcaklığın etkisi
- Çözeltinin ilk pH'sı
- Başlangıç adsorbat derişimi
- Çalkalama hızı
- Çalkalanma zamanı

2.1.4 Adsorbsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için 2.10 denkleminde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir [34,35].

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (2.10)

ΔG°: Serbest enerji değişimi (kJ. mol^{-1})

ΔH°: Entalpi değişim ((kJ. mol^{-1})

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R:Gaz sabiti (8.314 J. .$mol^{-1}K^{-1}$)

k_c: Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorbsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{c_a}{c_e}$$

K_c: Denge sabiti

C_a: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg.g^{-1})

C_e: Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg.L^{-1})

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorbsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur [36].

$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_c$ (2.11)

Aşağıdaki eşitlik kullanılarak, ln K_c değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşan doğrunun eğimi ΔH°'ı ve kesişim noktası da ΔS°' i verecektir [37].

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^{\circ} - \Delta H^{\circ}}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

ΔH°'ın pozitif değerleri adsorbsiyonun endotermik, ΔG°'nin negatif değerleri adsorbsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorbsiyonun uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest ebnerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS°'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki raslantısallığın artışını göstermektedir.

2.2.Diatomit

2.2.1.Tanım ve Sınıflandırma

Aktif diatomit üretiminde kullanılan hammadde Almanca "Kieselgur", veya İngilizce "Diatomite" olarak adlandırılan endüstriyel bir mineraldir. Libya kaynaklı diatomitler resmi dokümanlarda "Tripoli", Danimarka'nın killi diatomitleri ise "maler toprağı" olarak adlandırılmaktadır. Diatomit, algler sınıfından su canlıları olan diatomelerin silisli kabuklarının birikimiyle oluşmuş fosil karakterli bir sedimanter kayadır.

Diatome kavkısının opal sertliği 4,5-6,0 arasında olmakla birlikte kayacın sertliği 1,5 ten fazla değildir. Genellikle gevşek yapılı ve hafif olup rengi beyazdan açık bej, gri ve koyu kahverengiye kadar değişebilir. Absorpsiyon kabiliyeti yüksek olup ağırlığının üç katı su emebilir. En önemli özelliklerinden birisi de % 85-90 lık bir porozite sağlayan yüksek gözenekli yapısıdır.

Diatome kavkısı amorf silis (SiO_2xnH_2O) yapısındadır. Rezervler, oluşma ortamının yapısı ve şartlarına bağlı olarak, genellikle kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar ihtiva ederler. Ticari değere haiz kayaçların % 86-94 ünü silis, geri kalan kısmını ise alüminyum, demir ve muhtevadaki kilden gelen alkaliler tamamlar. Bazı örneklerin kimyasal kompozisyonları aşağıdaki Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Bazı diatomit örneklerin kimyasal bileşimleri [38]

Kompozisyon (%)	Basalt-Nevada	Afyon-Tınaztepe
SiO_2	83,13	84,15
Al_2O_3	4,60	4,5
Fe_2O_3	2,00	3,36
CaO	2,50	1,07
MgO	0,64	1,03
Na_2O	1,60	0,47
K_2O	-	0,44
V_2O_5-TiO_2	0,23	-
Kızdırma Kaybı	5,30	4,92

Isı iletkenliği 100-300 °C de 0,08 $kcal.m^{-2}.°C^{-1}.h^{-1}$, 800 °C ve yukarısında ise 0,11 $kcal.m^{-2}.°C^{-1}.h^{-1}$ mertebesindedir. Ergime noktası ihtiva ettiği safsızlıklara bağlı olarak 1000-1590 °C arasında değişir. Diatomit birçok kimyasal maddeye karşı inert olup yalnız yüksek sıcaklıkta kuvvetli bazlardan ve asit olarak ta sadece HF ten etkilenir.

Ham diatomitin çeşitli şekillerde işlenmesiyle elde edilen aktif diatomit ürünleri tabii (naturel), kalsine, flaks-kalsine olmak üzere başlıca üç gruba ayrılır. Bunlarda kendi aralarında tane iriliği dağılımları, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yeniden sınıflandırılırlar. Ham diatomitin sadece kurutulması ve içindeki yabancı maddelerin kaba olarak ayrılmasıyla tabii (naturel) ürün elde edilir. Bu ara ürünün döner fırında 600-1000 °C

de kalsinasyona tabi tutulmasıyla kalsine ve kalsinasyon esnasında flaks maddesi olarak eriyebilen alkali bir tuz ilavesi ile de flaks-kalsine ürünler elde edilir [38].

2.2.2.Tüketim Alanları

Diatomit ürünleri sanayide birçok işlemlerde ara ve yardımcı malzeme olarak kullanılmaktadır. Başlıca tüketim alanları önem sırasına göre şöyle sıralanabilir :

- Filtre-Yardımcı malzemesi (süzme),

- Dolgu malzemesi,

- İzolasyon malzemesi (ısı, ses, elektrik),

- Absorbent,

- Aşındırıcı ve yüzey temizleyici,

- Katalizör taşıyıcı,

- Hafif yapı malzemesi, refrakter imalatı,

- Birçok kimyasal maddelerin üretiminde silis kaynağı olarak,

- Gübrelerde taşıyıcı ve topraklanmayı önleyici olarak.

Diatomitin % 85-90 gözeneklilik derecesine sahip bir doku meydana getirebilecek özel yapısı, kimyasal inörtlüğü ve steril özelliği nedeniyle en çok tüketildiği ve ikame ürünlere göre hemen hemen rakipsiz olduğu kullanım alanı, süspansiyon halindeki katı tanecikleri sıvılardan ayırmak amacıyla uygulanan filtrasyon işlemleridir. Bu uygulamada filtre yardımcı malzemesi bez, elek gözenekli taş veya metalden yapılan destek yüzeyleri üzerine biriktirilerek filtrasyon keki oluşturmak suretiyle veya doğrudan doğruya süzülecek sıvıya ilave edilerek kullanılır. Filtrasyon işlemi sırasında süzülmekte olan sıvıya kontrollü olarak dozajlama şeklinde ilave edilmek suretiyle kekin gözenekliliği korunur. Böylece istenilen süzme hızı ve berraklık derecesini elde etmek mümkündür.

Yardımcı malzeme kullanılması süzme periyodunu uzatmakta, istenilen hız ve berraklıkta süzme yapılabilme imkanını sağlamakta ve işlemi kolaylaştırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı işletme giderleri ve işçilikte önemli tasarruflar sağlanmaktadır. Diatomit filtre yardımcı malzemeleri ham şeker şerbeti, bira, viski, şarap, yüzme havuzu suları, kuru

temizleme solventleri, eczacılık mamülleri, meyve ve sebze suları, endüstriyel atıklar, kimyasal maddeler, vernik ve lakeler, madeni ve nebati yağların filtrasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diatomit ürünlerinin ikinci büyük kullanım alanı fonksiyonel dolgu işlemleridir. Burada kullanılan dolgu malzemesi nihai mamülün özelliklerini geliştirerek performansını artırmaktadır. Bu amaç için diatomitin hafiflik, dayanıklılık, kimyasal inörtlük, ısı-ses-elektrik izolasyon kabiliyeti, yüksek gözeneklilik ve emicilik özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Diatomitin fonksiyonel dolgu işlemi için kullanıldığı en önemli uygulamalar boya, plastik, lastik, kağıt, ilaç, kozmetik, cila, kibrit, diş macunu ve kimya sanayileridir.

Bazı diatomit çeşitleri % 94'e ulaşan yüksek silis muhtevalarına sahiptirler. Bu sebeple kimyasal reaksiyonların büyük çoğunluğuna karşı ilgisizdirler. 1430 °C civarındaki yüksek ergime sıcaklığı ise aşırı sıcaklıklara karşı dayanıklılık sağlar. Bu sebeple diatomit ürünleri hem katalizör taşıyıcısı, hem de izolasyon elemanı olarak kullanılırlar. Katalizör taşıyıcı uygulamasının en önemli örnekleri hidrojenasyon prosesindeki nikel katalizörler ve sülfürik asit üretimindeki vanadyum katalizörlerdir. Ayrıca çimentoda su mutevası fazlalığını giderme ve homojeniteyi ıslah etmek amacıyla kullanılabilir. Betona % 3 oranında diatomit ilavesinin betonun basınç direncini % 20, çekme direncini ise % 10 oranında artırdığı gözlenmiştir [39].

2.2.3. Dünyada Mevcut Durum

2.2.3.1. Rezervler

Dünyada rezerv bakımından en zengin kıta Avrupa olup onu Amerika takip etmektedir. Mineral Commodity Summaries (2000) verilerine göre rezervler Tablo 2.3.'de gösterilmistir [38].

Tablo 2.3. Diatomit rezervleri [38].

Rezerv	(bin ton)
Amerika	250.000
Fransa	-----
Meksika	----
Diğer	550.000
Toplam	800.000

2.2.4. Türkiye'deki Mevcut Durum

Yurdumuzda oldukça bol ve kaliteli ham diatomit rezervleri mevcuttur. 1974 yılına kadar Türkiye'de diatomit üretimi sadece madencilik seviyesinde olmuştur. 1972 yılında ise Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi Şeker Enstitüsü'nde aktif diatomit üretimi için başlatılan çalışmalar olumlu sonuç verince 1974 yılında bir pilot tesis kurulmuş ve bu tesisin kapasitesi 1976 yılında 2 ton.gün^{-1} çıkarılarak Diatomit Fabrikası haline getirilmiştir. 1980 den itibaren ise kapasitenin üzerine çıkılarak günlük üç ton üretime ulaşılmıştır. Şeker teknolojisinde kullanılması sebebiyle aktif diatomit üretimine basından beri ilgi duyan Şeker Şirketinin artan ihtiyacının karşılanması amacı ile şirketin Etimesgut Tesisleri sahasında kurulan 3.000 ton.yıl^{-1} kapasiteli yeni Diatomit Fabrikası 1992 yılı sonunda deneme kampanyasına alınarak üretim faaliyetlerine başlamıştır. Bu fabrika çeşitli nedenlerle 1994 yılında kapanmış, diatomit yerine perlit kullanılmaya başlanmıştır [38].

2.2.4.1. Rezervler

Türkiye'de diatomit rezervi araştırma çalışmaları önce MTA tarafından başlatılmış, daha sonra Etibank'ta sınırlı bir girişimle bu çalışmalara katılmıştır. MTA tarafından hazırlanan envantere göre ülkemiz diatomit rezervi bakımından oldukça zengin sayılmaktadır. Etibank, 1970 yıllarında Aksaray ve Ihlara vadisi yöresinden alınan üç numuneyi tetkik için Johns Manville firmasına göndermiştir.

1974 yılında gönderilen raporda bunlardan sadece bir tanesinin isletilebilecek kalitede olduğu bildirilmişse de, bu güne kadar Etibank'ın bir girişimi olmamıştır.

Üretim faaliyetleri yanında kalitenin sürekli geliştirilmesi prensibiyle rezerv araştırma çalışmaları da yapan Türkiye Şeker Fabrikaları Anonim Şirketi Diatomit Fabrikası, kısa sayılabilecek bir süre içerisinde daha önce bilinen Aydın-Karacasu madenine ilaveten Afyon-Tınaztepe, Niğde, Aksaray, Çanakkale, Sivas, Kayseri, Konya, Ayvalık, Bingöl gibi yörelerde bulunan diatomit rezervlerinin de ortaya çıkarılmasına yardımcı olarak buralardan getirilen numuneleri muhtelif test ve denemelerden geçirmiş, evsaf ve fiziksel özelliklerini araştırarak bazı tespitler yapmıştır . Ancak yapılan bütün bu nitelik tespit çalışmalarına karşılık, nicelik olarak ülkemizin diatomit rezerv potansiyelini ortaya koyacak kesin bir değer henüz elde edilememiştir. Fakat nitelik olarak çeşitli amaçlara yönelik olarak kullanılabilecek evsafta oldukça kaliteli kaynaklarımız olduğu ve toplam miktarın tahmini olarak 100 milyon tonu astıgı söylenebilir. Tespit edilebilen yataklarımızın bulunduğu iller şunlardır. Afyon, Ankara, Aydın, Balıkesir, Bingöl, Çanakkale, Çankırı, Denizli, Eskişehir, Kayseri, Konya, Kütahya, Niğde, Sivas ve Van'dır. Kayseri-Hırka diatomit yatağı 50 milyon ton rezervi ile Türkiye'nin en büyük yatağıdır.

Çankırı diatomit yataklarının toplam rezervi ise 25 milyon civarındadır. Aydın – Karacasu'da bulunan 90 m kalınlıktaki iyi kalite diatomit yatağı zaman zaman işletilmiştir. Erzurum-Tortum diatomitinin de iyi kaliteli olduğu, rezervinin ise 50 milyon tona ulaşabileceği ifade edilmektedir [38].

2.3.Stronsiyum

2.3.1.Tanım Ve Sınıflandırma

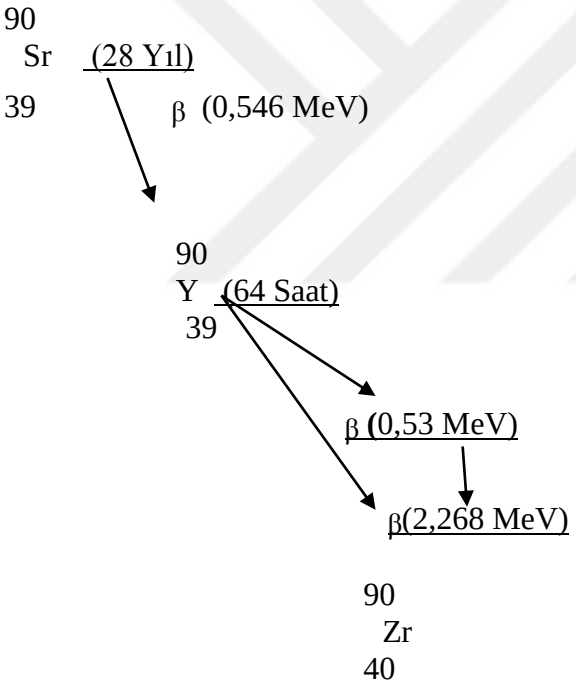
Uzun süre boyunca Ba minerali olarak düşünülen stronsiyonitin yeni bir elementin bileşiği olduğu Adair Crawford (17910) tarafından bulunmuştur. Doğada serbest olarak bulunmayan stronsiyum (Sr), yerkabuğunda diğer olağan alkali toprak elementleri, Ca ve Ba'dan daha az bulunur.

Stronsiyumun iki önemli minerali vardır; %56,4 SrO içeren sölestin ($SrSO_4$) ve % 70,1 SrO içeren Stronsiyonit ($SrCO_3$). Bunlardan önemli olanı, bolluğu ve geniş yayılım göstermesi nedeniyle sölestindir. Stronsiyonit ise daha yüksek stronsiyum içerdiği halde, daha az bulunması nedeniyle ticari önemini kaybetmekte, ayrıca doğrudan doğruya asitle

etkilenmesi ile stronsiyum bileşikleri yapımı için ideal bir durum yaratmasına rağmen, her zaman Ca içermesi nedeniyle yüksek saflıkta stronsiyum bileşikleri elde edilmesinde sölestinin yerini alamamaktadır [40].

2.3.2. Stronsiyum izotopları

Stronsiyumun bilinen 28 tane izotopu vardır. Doğal stronsiyum ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr ve ^{88}Sr kararlı izotoplarının karışımından oluşmaktadır. Diğer izotopları radyoaktiftir. ^{87}Sr yarılanma ömrü 48,8 milyar yıl olan ve yaş tayini çalışmalarında sık kullanılan ^{87}Rb'nin bozunma ürünüdür. ^{90}Sr, uranyum ve plütonyumun nükleer reaktörlerde ve silahlardaki fisyonu sonucu oluşan bir üründür. ^{90}Sr, 29,1 yıl yarı-ömrü ile en önemlisi olup, yüksek enerjili β^-(E_{β^-} = 0,546 MeV) yayımlayıcısıdır, ^{90}Y'a bozunur [41]. ^{90}Sr nın bozunma şeması Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Stronsiyumun bozunma şeması

2.3.3 . Tüketim Alanları

Baryum karbonat düşük derecelerde erimiş camın akışkanlığı ile camın kırılma endeksini artırarak ekranın parlaklığını geliştirdiğinden ve röntgen ışınlarına karşı bir engel oluşturduğundan uzun zamandır siyah-beyaz TV tüplerinde kullanılmaktadır.

Diğer bir kullanım alanı ile ferritlerdir. Ferritler seramik olarak otomotiv sanayinde, demir cevheri seperatörlerinde, fotokopi makinalarında ve özel alaşımlarda kullanılmaktadır.

Ayrıca aleve verdiği kırmızı renk dolayısıyla havai fişekler ve sinyal maddeleri üretiminde; cam, boya, ilaç sanayinde; çinko elektrolizinde; kuru fırın ve uçak motoru gibi makinelerde kullanılan mil yataklarını yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Genelde stronsiyum tüketimi stronsiyum karbonat şeklinde olmaktadır.

2.3.4. Nükleer Atıklarda Stronsiyum

Toprak alkali bir metal olan Sr-90 ve alkali bir metal olan Cs-137, yaklaşık 30 yıllık yan- ömürlere sahip ve nükleer güç reaktörlerinde kullanılmış yakıtlardan ortaya çıkan tipik fisyon ürünleridir. Bu radyonüklitler yüksek düzey radyoaktif atıkların aktivitesinin önemli bir kesrini oluştururlar. Nükleer atık yönetiminde, nispeten uzun yarı-ömürleri ve yüksek aktivitelerinden dolayı, stronsiyum ve sezyumun geniş hacimli atıklardan ayrılması ve immobilize edilmesi önemlidir. Özellikle Sr-90 vücuda alındığında kalsiyum gibi davranarak kemiklerde ve dişlerde kolaylıkla lokalize olur. Kemikte, kemik iliğinde ve kemik çevresindeki yumuşak dokularda kansere neden olur. Bu nedenle rekabet eden iyonlar varlığında, büyük hacimlerden stronsiyumu selektif olarak ayırabilecek ve immobilize edebilecek, yüksek kapasiteli, kimyasallara ve radyasyona karşı kararlılığı iyi ve kinetiği hızlı sorbentlere gereksinim vardır [41].

Stronsiyum üretiminde ve kullanımında çok dikkate değer çevre sorunları çıkmamasına rağmen son yıllarda bazı stronsiyum karbonat üreticileri sölestindeki florun çevre sorunu yarattığı gerekçesini öne sürmüşlerdir.

2.4. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FITIR)

Infrared (IR), görünür bölgenin sonundan(800nm) başlayarak 1 mm ye kadar uzanan elektromanyetik ışımadır. Organik moleküller, IR ışınlarını adsorbladıklarında moleküllerin dönme ve titreşim enerjilerinde artış olur. Moleküllerin dönme enerjisinin ve mekanik titreşimlerinin artışı ile adsorbsiyon bantları ortaya çıkar. Her organik bileşiğin belirli koşullarda karakteristik IR adsorbsiyon spektrumu vardır. Spektrumda bantların yerleri ve şiddeti bileşiğin yapısının aydınlatılmasına, saflık kontrolüne ve miktar tayine olanak sağlar.

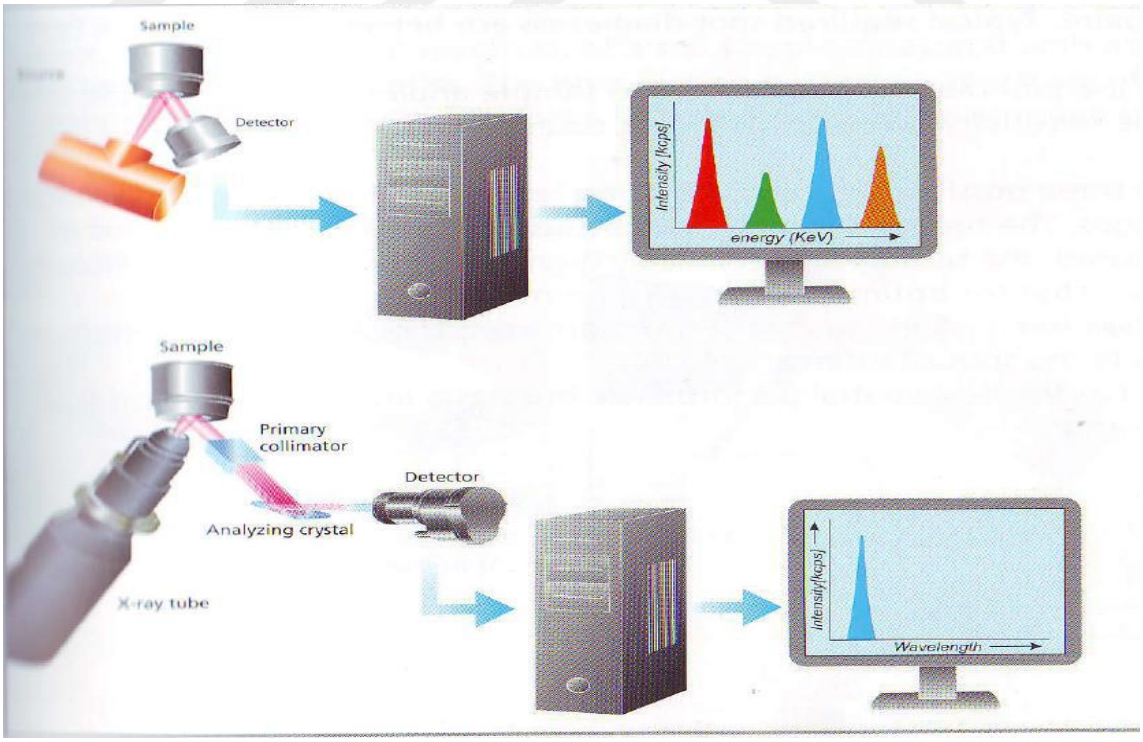
Cihaz ve uygulama bakımından infrared spektrumu, yakın-(12800-4000 cm^{-1}) orta-(4000-200 cm^{-1}) ve uzak-(200-10 cm^{-1}) olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bu üç infrared bölgeye dayanan yöntemlerin teknik ve uygulamaları birbirinden farklılık gösterir [42].

2.5. X-Işınları Fluoresans Spektrometresi (XRF)

XRF, malzemelerin her türlü kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir.

Tüm spektrometreler için temel kavram örnek ve algılama sistemidir. Kaynak örneğe ışın gönderir ve dedektör gelen ışımayı ölçer. Çoğu durumda kaynak bir X-ışını tüpüdür.

Spektrometre sistemleri genellikle iki gruba ayrılırlar; enerji dağıtıcı sistem (EDXRF) ve dalga boyu dağıtıcı sistem(WDXRF). İki sistem arasındaki fark dedektör sisteminden kaynaklanmaktadır. EDXRF spektrometresindeki dedektör ile numuneden gelen direk gelen karakteristik ışımanın enerji farklılıkları ölçülebilir. WDXRF spektrometresi farklı yönlerdeki enerji dağılımları için kristal analizinde kullanılır [43].



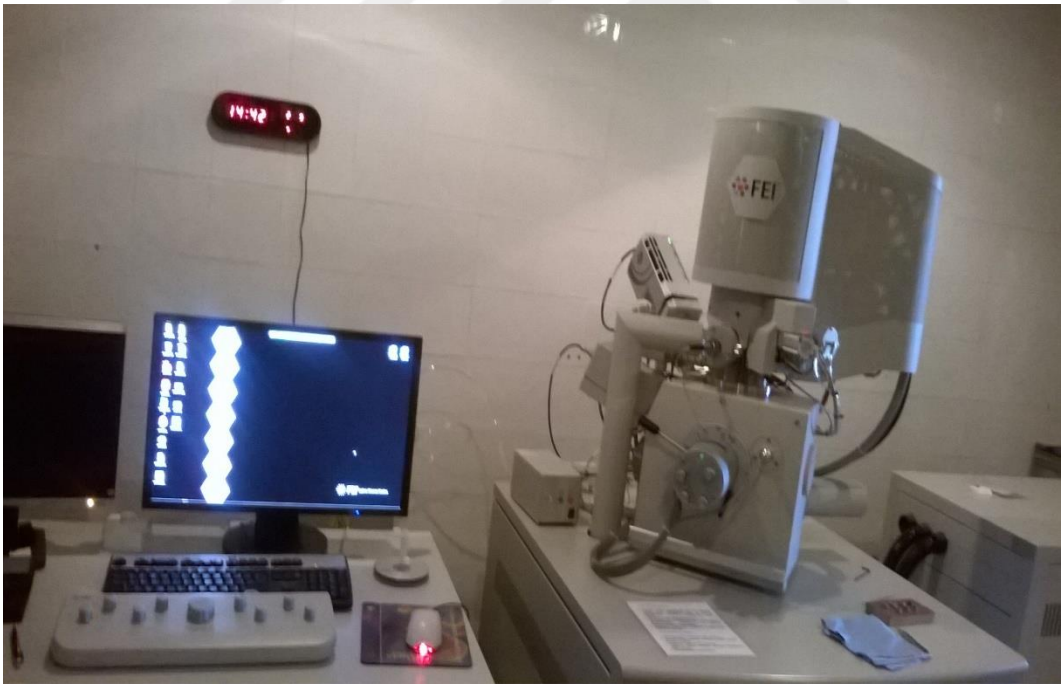
Şekil 2.3. EDXRF ve WDXRF spektrometreleri [43]

Tablo 2.4. EDXRF ve WDXRF spektrometrelerinin karşılaştırılması [43].

	EDXRF	WDXRF
Elementsel Aralık	Na...U (Sodyum…Uranyum)	Be…U(Berilyum…Uranyum)
Algılama Limiti	Hafif Elementler İçin Daha Düşük Uyumlu Ağır Elementler İçin İyi	Tüm Ağır Elementler İçin İyi
Duyarlılık	Hafif Elementler İçin Daha Düşük Uyumlu Ağır Elementler İçin İyi	Hafif Elemenler İçin Makul Ağır Elementler İçin İyi
Çözünürlük	Hafif Elementler İçin Uyumluluğu Düşük Ağır Elementler İçin İyi	Hafif Elementler İçin İyi Ağır Elementler İçin Uygunluğu Daha Düşük
Maliyet	Oldukça Ucuz	Oldukça Pahalı
Güç Tüketimi	5…100 W	200…4000 W
Ölçüm	Eş Zamanlı	Ardışık/Eş Zamanlı
Kritik Hareketli Parçalar	Yok	Kristal, Açı Ölçer

2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya baslanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çesitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

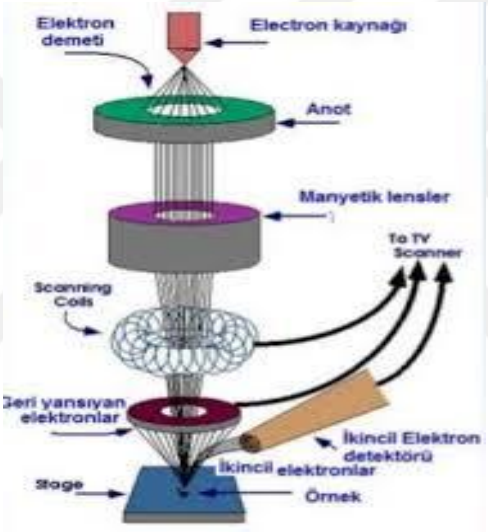


Şekil 2.4. Kullanılan İYT' deki taramalı elektron mikroskobu

2.6.1. Çalışma Prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu, optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin

uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır . Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli ektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [44].



Şekil 2.5. Sem cihazının çalışma şekli [45].

2.7. BET Yüzey Analizi

Bu cihaz ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K' deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorbsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

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

hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri ve adsorbsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmektedir [46].

Fiziksel adsorpsiyon çalışmaları, asıl olarak bir örneğin yüzey alanının, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek şeklinin elde edilmesi amacıyla yapılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon deneylerinde ise bir örnekteki kimyasal olarak aktif bölgelerin belirlenmesi hedeflenmektedir. Böylelikle, kimyasal ve katalizör tepkimeleri sağlayacak olan yüzey aktif alanlarının sayısı bulunabilmektedir [47].

Temiz bir katı yüzeyi bîr gaz ile tepkimeye sokulduğunda gaz molekülleri yüzeye tutulmakta ve adsorbe olmuş tabakalar oluşmaktadır. Sabit şartlar altında, adsorpsiyon miktarı, katının toplam yüzey alanıyla orantılıdır. Adsorpsiyon çalışmasında en önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller tarafından katı yüzeyler üzerine gazların çok tabakalı adsorpsiyonu için derivasyonlarla (türetme) atılmıştır. Çok tabakalı adsorpsiyon teorisi BET denklemi olarak genellikle bilinmektedir ki, gaz adsorpsiyon ve yüzey alanı ölçüm çalışmalarında merkezi konum almıştır [48].

2.8.Katyon Adsorpsiyonu Ve Değişimi

Kolloidal toprak parçacıkları fazlaca negatif elektrik yüke sahiptir. Topraklarda kolloidal kesim, asal olarak kil parçacıklarından oluşmuştur. Fakat fazla miktarda organik madde de toprağın kolloidal kesiminin önemli bir parçasıdır. toprağın kil parçacıkları belirli kristal yapıya sahip, kolloidal büyüklük sınırları içinde (1-1 Omp. arasında) asal olarak alümino-silikatlardan oluşmuştur. Kil minerallerinin yüzeylerindeki negatif yük, kristal ünitelerindeki üç değerlikli Al katyonların iki değerlikli Si katyonlarıyla es yer değiştirmesi sonucu oluşur. Kristal özelliklerine göre, toprakta kaolinit, montmorillonit ve ilit (veya hidratlanmış mika) şeklinde üç grup kil mineralleri bulunmuştur.

Kolloidal kil parçacıklarında eksi yüklere katyonlar bağlanır ve kil parçacıkların yüzeylerinde adsorbe edilmekle kalmazlar, parçacıkların kristal üniteleri arasına da girerler. Topraklarda kil parçacıkları ile organik kökenli kolloidal parçacıklar üzerine mineral elementler Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+} , Na^{+} ve H^{+} seklinde bağlanırlar. Kolloidal parçacıklar üzerinde adsorbe edilen katyonlarla başka katyonlarla yer değiştirebilir. Bu işlem toprağın katı ve sıvı fazı arasında cereyan eder ki buna **“katyon değişimi”** denir. Katyon değişimindeki güç, katyonların adsorpsiyon gücüne bağlıdır.

Öyle ki birleşme değerleri arttıkça katyonların tutulma gücü artar. Örneğin, üç değerlikli katyonlar iki değerlikli katyonlardan daha büyük güçle tutunur. Zayıf bir şekilde tutulan iyonlarda adsorbe edilen katyonlar kolaylıkla yer değiştirirler. O nedenle belli bir katyonun yer değiştirme gücü bağlanma gücü bağlanma gücü ile yakından ilgilidir.

Yer değiştirme yönünden katyonlar Hofmeister tarafından şu şekilde sıralanmıştır:

$Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+} < Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$

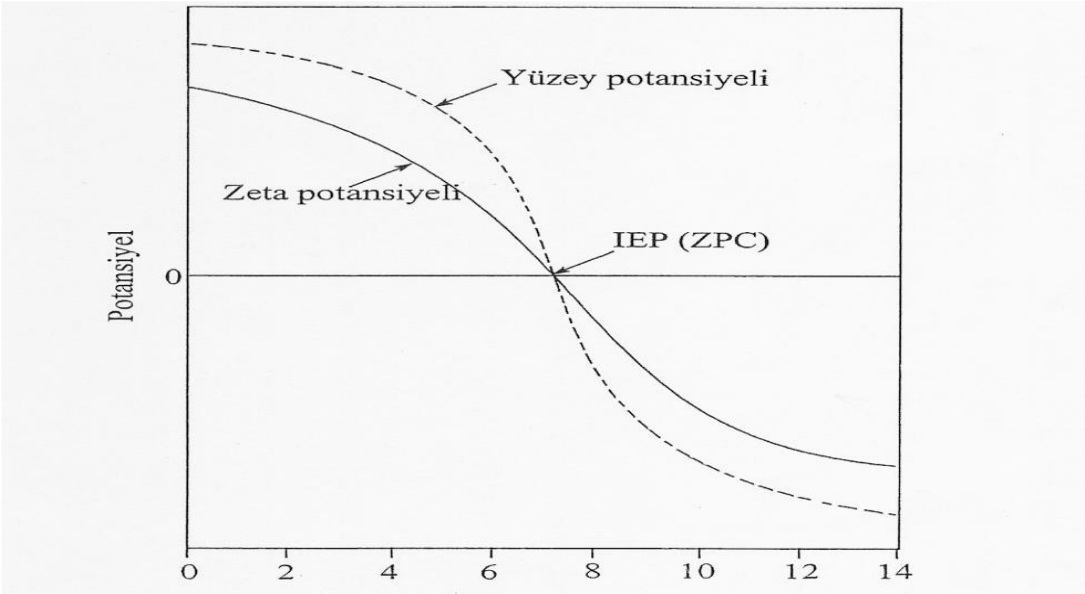
(Yer değiştirme Güçlerine bağlı olarak artar ve hidrotasyon derecelerine bağlı olarak azalır).

Bir katyonun bir başka katyonla yer değiştirme gücü yalnızca ele alınan katyonların çeşidine değil iyonların yoğunluklarına ya da daha doğru olarak iyonların aktivitelerine bağlıdır [25].

Toprağın tutabilecekleri katyonların toplam miktarına eşdeğer kapasiteye toprağın **katyon değişim kapasitesi** denir. Toprak bir tuz veya zayıf bir asit çözeltisi ile yıkandığında tuz çözeltisinde bulunan katyonlar yada asit çözeltisinin hidrojen iyonu, toprağın değişim kompleksinde bağlı katyonlarla uğrarlar ve toprak tarafından tutulurlar [49].

2.9. İzoelektrik Nokta

Sıfır yük noktası, farklı konsantrasyonda aynı elektrolit çözeltisinin yüzey potansiyeli-pH değerinin kesiştiği noktadır. Burada yüzey yükü destekleyici eloktrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası katıların önemli bir özelliğidir. Yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farka zeta potansiyeli denir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH izoelektronik nokta olarak adlandırılır [50].



Şekil 2.6. Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli zeta potansiyelinin pH değişimi [50].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal Ve Yöntem

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar Ve Cihazlar

- Stronsiyum nitrat $(Sr(NO)_3)_2$
- Sodyum hidroksit (NaOH),
- Metilen Mavisi ($C_{16}H_{18}CIN_3S.3H_2O$)
- Gümüş Nitrat ($AgNO_3$)
- Alüminyum Klorür ($AlCI_3$)(argentometrik >%98)
- Potasyum Nitrat (KNO_3)
- Fosforik asit (H_3PO_4)(d: 1,71 $g.cm^{-3}$, % 85, ma:98 $g.mol^{-1}$)
- Hidroklorik asit (HCI) (% 30-33 luk d:1,150-1,160 $g.cm^{-3}$)
- Nitrik asit (HNO_3) (% 65 ma:63,01 $g.mol^{-1}$)
- Etüv (Termal G11540SD),
- Termostatlı çalkalayıcı (GFL 1083),
- pH metre (Hanna HI 221),
- Manyetik ısıtıcılı karıştırıcı (LABART SHT-5)
- Analitik terazi (Sartorius GD603),
- UV-vis spektrofotometre (SHIMADZU UV-1800),
- FT-IR spektrofotometre (Perkin Elmer Spectrum100)
- ICP-OES (Perkin Elmer Optima 8000)
- Kondüktometre (Hanna İnstrument EC 215 Conductivty Meter)

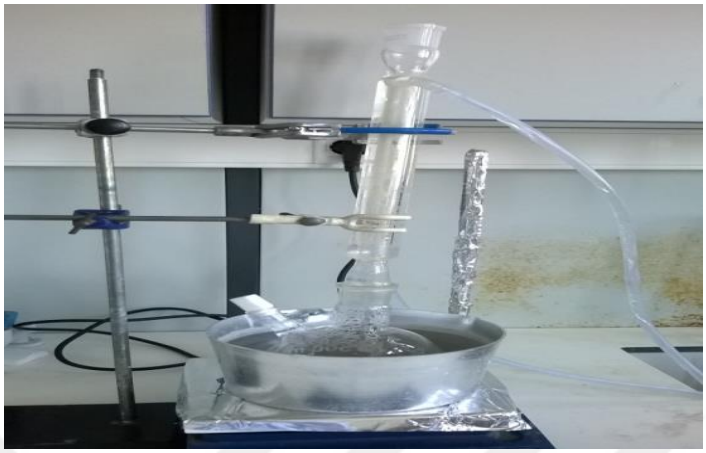
Kullanılan kimyasallar analatik saflıktadır.

3.1.2. Adsorban Hazırlanması

Dokuz Eylül Üniversitesi'nden alınan ve Denizli bölgesine ait diatomit toprağı ilk olarak saf suyla yıkanmış, daha sonra süzme ve kurutma işlemlerine (100 ˚C, 8 saat) tabi tutulmuştur.

Diatomit toprağından farklı koşullarda adsorbanlar sentezlenmiştir. Bu sentezlerin yapılışı kısaca aşağıdaki gibidir:

1 Numaralı Sentez: Yıkanmış diatomitlerden ayrı ayrı 3 gram alınarak 2M H_3PO_4 ve 4M H_3PO_4 (50 mL) ile geri soğutucu altında 80˚C 5 sa 500 rpm magnetik karıştırıcı üzerinde işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.1. Reflaks işlemi

2 Numaralı Sentez: 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitten 1,5 gram alınmış, 3 gram (50 mL su içersinde; Diatomit: Al= 0,5: 0,2) $AlCI_3$ yavaş yavaş ilave edilerek geri soğutucu altında 80 ˚C, 4 sa 300 rpm de modifiye edilmiştir (Al-diatomit).

3 Numaralı Sentez: 4M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitten 1,5 gram alınmış ve 3 gram (50 mL su içersinde; Diatomit: Al= 0,5: 0,2) $AlCI_3$ ile geri soğutucu altında 80 ˚C 4 sa 300 rpm de modifiye edilmiştir.

4 Numaralı Sentez: 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitten 1,5 gram alınmış ve 6 gram $AlCI_3$ ile (50 mL su içersinde Diatomit: Al= 0,5: 0,4) geri soğutucu altında 80 ˚C 4 sa modifiye edilmiştir.

5 Numaralı Sentez: 4M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitten 1,5 gram alınmış ve 6 gram $AlCI_3$ ile (50 mL su içersinde; Diatomit: Al= 0,5: 0,4) geri soğutucu altında 80 ˚C 4 sa modifiye edilmiştir.

6 Numaralı Sentez: 2M H_3PO_4 işlem görmüş diatomitten 3 gram alınmış , 6 gram $AlCI_3$ ile geri soğutucu altında ve 150 ˚C yağ banyosu içinde 7 sa modifiye edilmiştir.

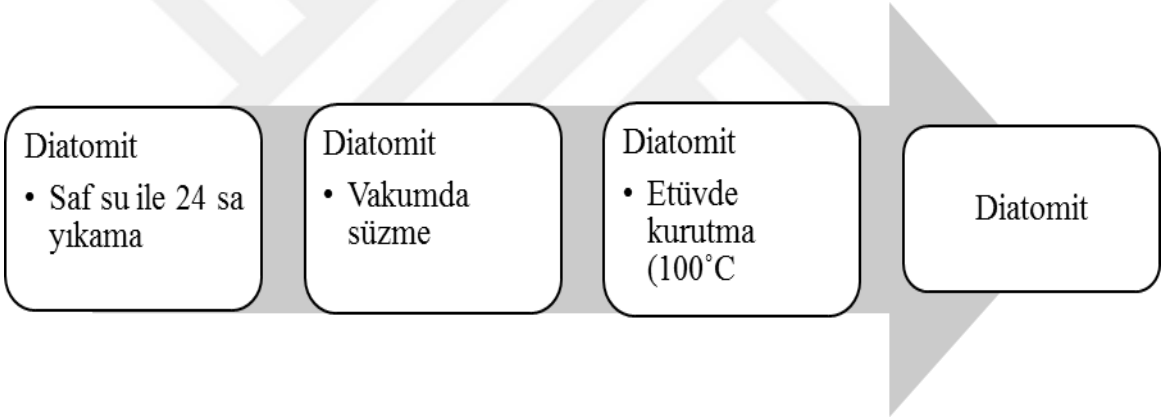
7 Numaralı Sentez: 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitten 1,5 gram alınarak, 3 gram $AlCI_3$ ile oda sıcaklığında modifiye edilmiştir.

Oluşturulan Al-diatomit partikülü Şekil 3.2'de görülmektedir.

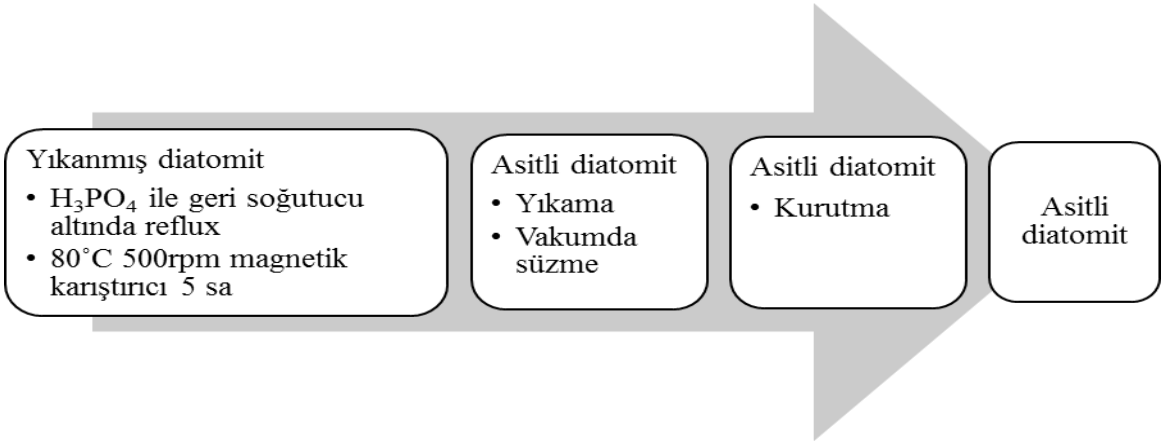


Şekil 3.2. Al-diatomit tozları

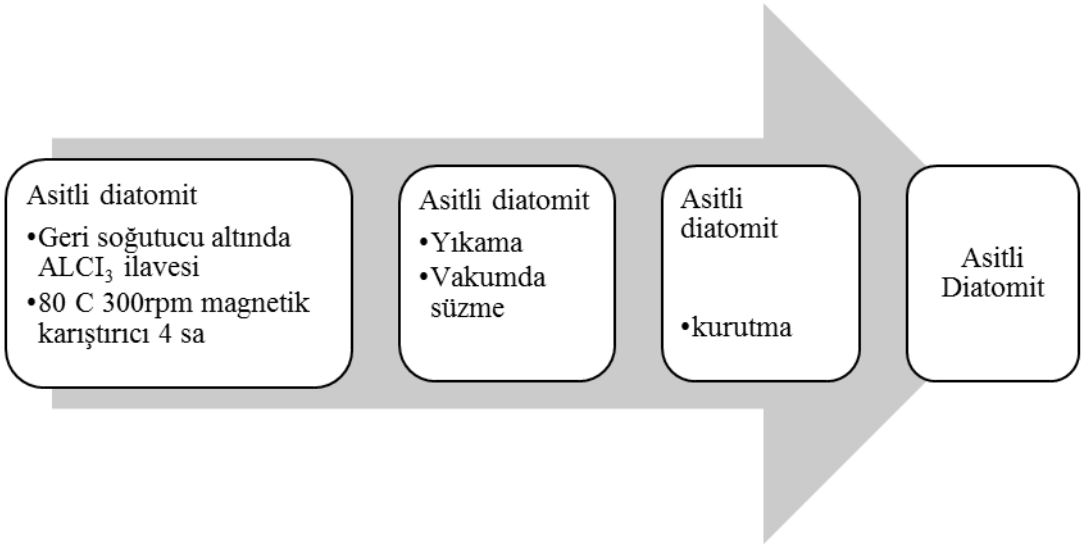
Adsorbanların hazırlanmasına ait akım şemaları Şekil 3.3, 3.4 ve 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Saf diatomitin hazırlanması



Şekil 3.4. Adsorbanın asitle modifikasyonu



Şekil 3.5. Asitli diatomitin $AlCI_3$ modifikasyonu

3.2. Adsorbanın Karakterizasyonu

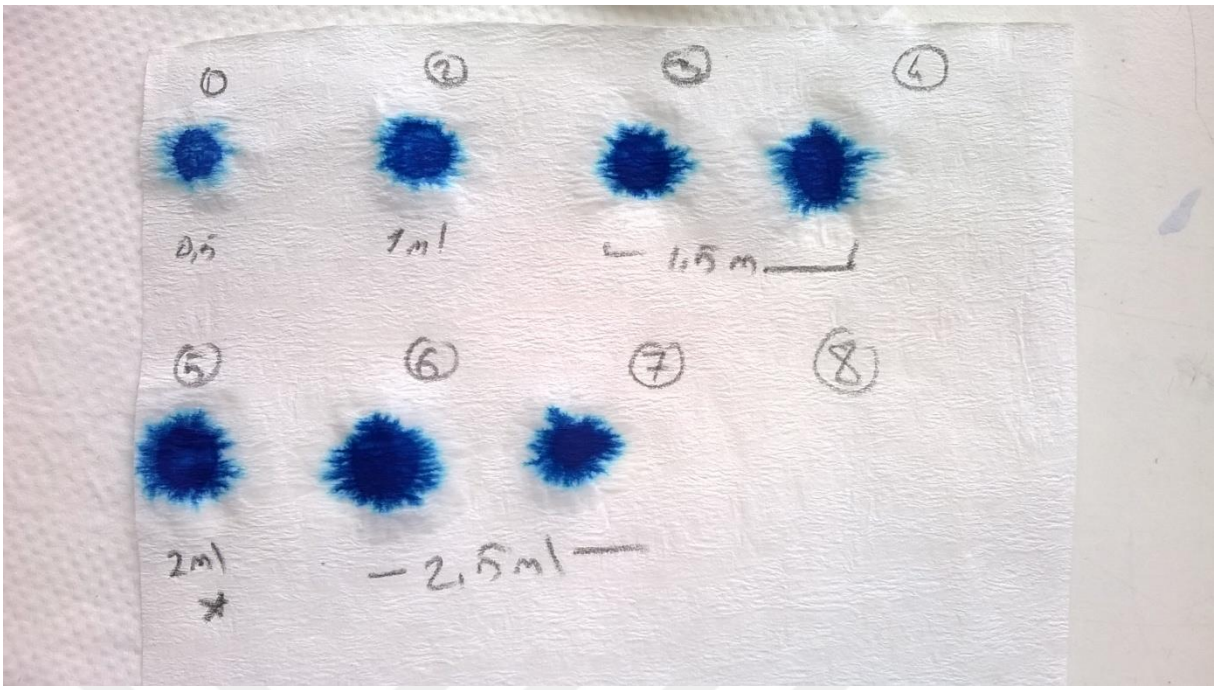
Kantitatif analizler için boyut ve morfolojik özellikleri belirlemek için Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey alanı, gözenek dağılım ve özelliklerini belirlemek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi, kimyasal bileşimi saptamada X-Ray Floresans spektrometre (XRF) yöntemi, bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ve yapısındaki değişiklikleri incelemede FTIR spektrumu kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Metot

3.3.1. Metilen mavisi ile katyon değişim kapasitesinin tayini

Kurutulan Metilen Mavisiden (MM) 0,5050 gram tartılarak balon jojeye konulmuş, saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. 0,3 gram sentezlenen diatomit örneklerinden tartılmış, üzerine 11 mL saf su ilavesi yapılarak iletkenlik ve pH ölçümü yapılmıştır. 150 rpm magnetik karıştırıcı üzerinde % 3'lük metilen mavisi çözeltisinden 0,5'er mL halka oluşumu gözlenene kadar ilave edilmiştir [51]. Halka oluşumu Şekil 3.6' da gösterilmiştir.

KDK (Meşd.$100^{-1}g^{-1}$) = MM derişimi(Normalite)x MM hacmi(mL)xMM milieşdeğer ağırlığı x100/kilin kütlesi formülüyle hesaplanmıştır [52].



Şekil 3.6. Metilen mavisi deneyinde halka oluşumu

3.3.2. İzoelektrik Nokta Tayini

İlk olarak 20 ml 0,01 M KNO_3 erlenlere konularak çözeltilerin pH'ları 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH ile pH= 3, 4, 5, 6, 7 değerlerine ayarlanmıştır. Daha sonra erlen içindeki çözeltiler 0,01 M KNO_3 ile 25 mL'ye tamamlanmıştır. Çözeltilerin pH' ları tekrar ölçülerek kaydedilmiştir. Her bir erlene 0,20 gram sentezlenen diatomit örneğinden konulmuştur. Süspansiyonlar oda sıcaklığında 400-600 rpm deki çalkalayıcıda 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Dengelenme süresinden sonra karışımlar süzülerek süzüntülerin pH'ları ölçülmüştür. Başlangıç ve son pH değerleri arasındaki fark alınmış ($\Delta pH= pH_s-pH_i$), ΔpH ye karşı pH_i grafiği çizilerek izoelektronik nokta tespit edilmiştir [53].

3.3.3.Stronsiyum Adsorbsiyon Denemeleri

Kullanılan reaktif:

100 ppm $Sr(NO_3)_2$ çözeltisi: 0,2415 g $Sr(NO_3)_2$ 100 mL lik balon joje içerisine konulmuştur. 1 mL HNO_3 ile asitlendirilerek saf suyla hacim çizgisi tamamlanmıştır.

Sentezlenmiş olan diatomit örneklerinden 0,25 g alınarak 50 mL polipropilen tüp içine konulmuştur. Üzerine 100 ppm'lik Sr^{+2} çözeltisinden 12,5 mL ve 7,5 mL saf su ilave edilmiştir. HANNA HI 221 model pH metre ile 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH kullanılarak pH

ayarlaması yapılmıştır. Daha sonra seviye 25 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Karışım 6 saat GFL 1083 model termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Çalkalanan karışımlar süzülerek süzüntülerin pH larına bakılmıştır. Süzüntülerden belirli miktarlarda örnekler alınarak seyreltilmiş ve çözeltideki Sr miktarları için CBÜ Merkez Labaratuvarında hizmet alımı yaptırılmıştır. Analiz sonucuna göre de aşağıdaki formülden adsorpsiyon verimi hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon Verimi (%) = ([($m_i - m_s$)] /m_i)x 100 (3.1)

m_i: Başlangıçtaki çözeltideki stronsiyum miktarı (μg)

m_s: Adsorpsiyon sonrası çözeltideki stronsiyum miktarı (μg)

Kd (dağılım katsayısı) değerleri ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

Kd = [($C_i - C_e$) / C_e] x V/m ($mL.g^{-1}$) (3.2)

C_i: Başlangıçtaki stronsiyum konsantrasyonu (ppm)

C_e: Dengedeki uranyum konsantrasyonu (ppm)

V: Çözelti hacmi (mL)

M: Adsorban miktarı (g) göstermektedir.

3.3.4.Geri Alım Koşulları

Stronsiyum geri alım koşullarının belirlenmesi için öncellikle uygun geri alım reaktifleri araştırılmıştır. Stronsiyum yüklenmiş olan alüminyum modifiyeli diatomit numunesi farklı konsantrasyon ve türde çözeltilerle çalkalanmıştır. Denemelerde 10 mL geri alım reaktifi, stronsiyum yüklü alüminyum yüklü diatomit adsorbanı üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra 1 saat oda sıcaklığında termostat kontrollü çalkalayıcıda çalkalanmıştır.Deney sonucunda çözeltiler süzülmüş adsorbandan çözeltiye geçen stronsiyum miktarları da CBÜ DEFAM' dan gelen ICP-OES sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Her biri farklı koşullarda hazırlanan adsorbanların süzüntüleri toplanmış, süzüntülerde bulunan Al konsantrasyonları ICP-OES ile tespit edilmiştir. Ayrıca ön denemeler yapılarak adsorbanlar incelenmiştir. 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomit 3 gram $AlCl_3$ ile modifiye edilen katının süzüntü analiz sonucuna göre 0,206 gram Al yüklendiği hesaplanmıştır. Bu durumda XRF analizine göre %2,78 Al içeren diatomit, modifikasyonla %13,73 Al içeren adsorban haline getirilmiştir.

4.1. Katyon Değişim Sonuçları

Metilen mavisi yöntemiyle katyon değişim kapasiteleri hesaplanmış ve farklı örneklerin katyon değişim kapasiteleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

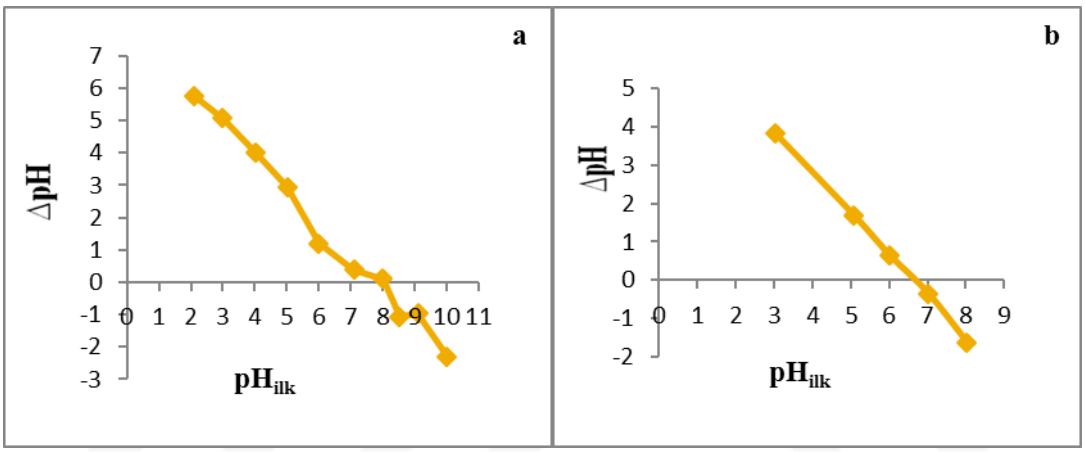
Tablo 4.1. Sentezlenen farklı diatomit örneklerinin yapılan fiziksel özellikleri

Adsorban	**KDK(meş.$100^{-1}g^{-1}$)**	**pH**	**İletkenlik (µS)**
Normal Dia	11,35	7,60	775
2M F.Asitli Dia	17,31	4,65	17
4M F.Asitli Dia	21,62	5,94	22
1M H_3PO_4 Al Dia	12,82	4,88	33
2M H_3PO_4Al Dia	12,82	7,47	23
4M H_3PO_4 Al Dia	29,80	7,88	31
2 M H_3PO_4 $AlPO_4$ Dia (birlikte)	17,32	7,61	13
2M H_3PO_4 6 gr Al Dia	12,9	7,70	20
4M H_3PO_4 6 gr Al Dia	17,30	6,44	12
2M H_3PO_4 Al Yüklü Dia (oda sıcaklığında)	43,26	5,58	49

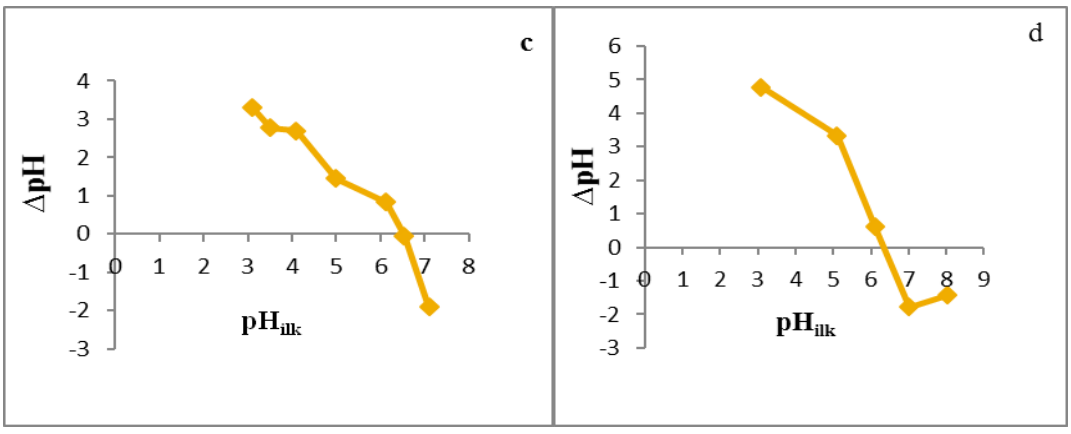
Fosforik asitli diatomitte asit konsantrasyonun artmasıyla katyon değişim kapasitesi artmıştır. Al modifikasyonu da katyon değişim kapasitesilerinin 4M H_3PO_4 ile işlenmiş ditomitlerde ve oda sıcaklığında sentezlenen örneklerde yüksek olduğu görülmüştür.

4.2. İzoelektronik Nokta Tayini Sonuçları

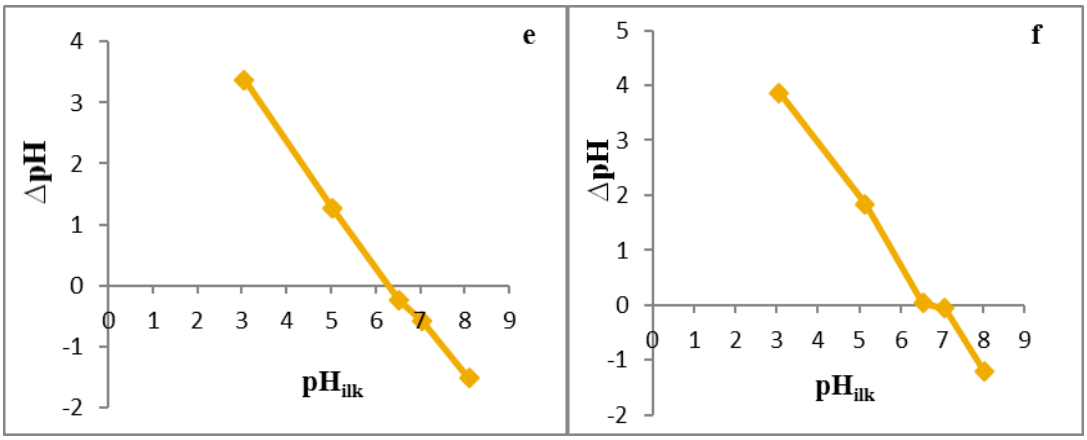
KNO_3 yöntemi kullanılarak örneklerin izoelektrik noktaları saptanmıştır. Okunan pH değerlerinden ilk pH değerleri çıkarılarak ΔpH lar hesaplanmış, Şekil 7-10 grafikleri oluşturulmuştur. Örneklere ait pH ile izoelektrik nokta değişimleri Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4'de gösterilmiştir.



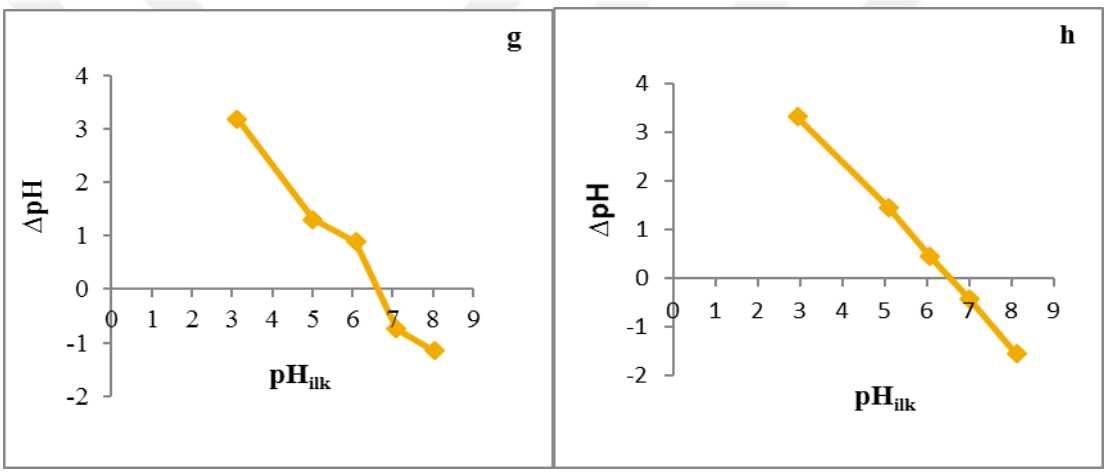
Şekil 4.1. a) Normal diatomit izoelektrik nokta değişimi b)2M H_3PO_4 ile işlenmiş diatomit izoelektrik nokta değişimi



Şekil 4.2. c) 2 M H_3PO_4 3 g $AlCI_3$ ile işlenmiş diatomitin izoelektrik nokta değişimleri d) 4 M H_3PO_4 3 gr $AlCI_3$ ile işlenmiş diatomitin izoelektrik nokta değişimleri



Şekil 4.3. e) 2 M H_3PO_4 6 g $AlCI_3$ ile işlem görmüş diatomitin izoelektrik nokta değişimi ve f) 4 M H_3PO_4 6 g $AlCI_3$ ile işlem görmüş diatomitin izoelektrik nokta değişimi



Şekil 4.4. g) 2 M H_3PO_4 3 g $AlCI_3$ ile birlikte hazırlanan diatomitin izoelektrik nokta değişimleri h) 2M H_3PO_4 oda sıcaklığı $AlCI_3$ ile işlem görmüş diatomitin izoelektrik nokta değişimi

Grafiklere göre izoelektrik nokta için pH lar sırası ile; normal diatomit için 8, 2M H_3PO_4 yüklü diatomit için 6,8, 2M H_3PO_4-3g $AlCI_3$ yüklü diatomit için 6,5, 4M H3PO4-3g $AlCI_3$ yüklü diatomit için 6,1, 2M H_3PO_4-6g $AlCI_3$ yüklü diatomit için 6,1, 4M H_3PO_4-6g $AlCI_3$ yüklü diatomit için 6,5-7,0, 2M H_3PO_4-3g $AlCI_3$ yüklü yağ banyosunda birlikte çöktürme uygulanan diatomit için 6,5, 2M H_3PO_4-3g $AlCI_3$ yüklü oda sıcaklığında modifiye edilmiş diatomit için 6,6 olarak tespit edilmiştir.

4.3.Örneklerin Yapısal Analizi

4.3.1. XRF Analiz Sonuçları

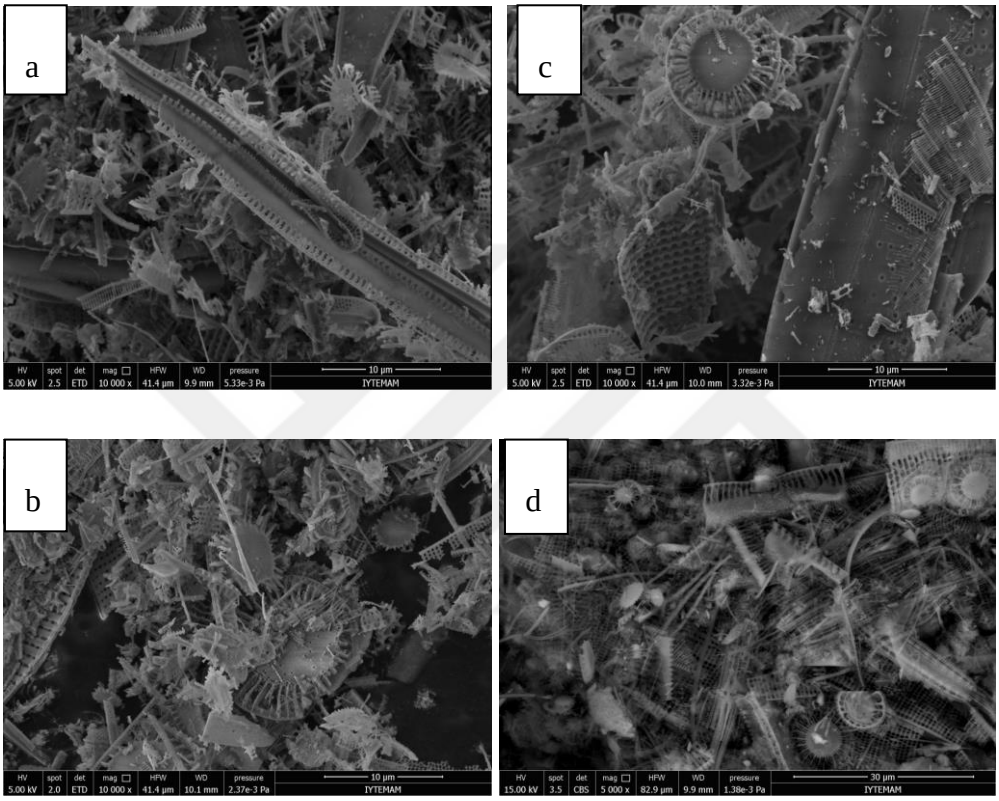
Daha önce elde edilen Diatomit adsorbanının XRF analiz sonuçları Tablo 4.2' de verilmiştir [15].

Tablo 4.2. Kullanılan diatomitin kimyasal bileşimi [15]

Element	%	Bileşen	%
Si	36,61	SiO_2	78,45
Al	2,78	Al_2O_3	10,49
Fe	0,63	Fe_2O_3	1,78
Mg	1,59	MgO	2,66
Ca	0,15	CaO	0,16
Na	0,58	Na_2O	1,57
K	0,47	K_2O	1,14
Ti	0,13	TiO_2	0,34
Mn	0,01	MnO	0,02

4.3.2.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sonuçları

Seçilen adsorbanların farklı boyutlarda SEM görüntüleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü' de Merkez Laboratuvarda (MAM'da Phillips XL-30S marka cihaz) alınmış ve Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. a) 2M H_3PO_4 Diatomit; b) 4M H_3PO_4 Diatomit; c) 2M Al-Diatomit d) 4M Al-Diatomit

Şekil 4.5. (a-b) da H_3PO_4 Diatomit örneğinin SEM görüntüleri verilmiş olup gözenekli yapılar ortaya çıkmıştır.

Şekil 4.5. (c-d) ise verilen SEM görüntülerinde iskelet yapılarda kırılmalar oluşmuştur.

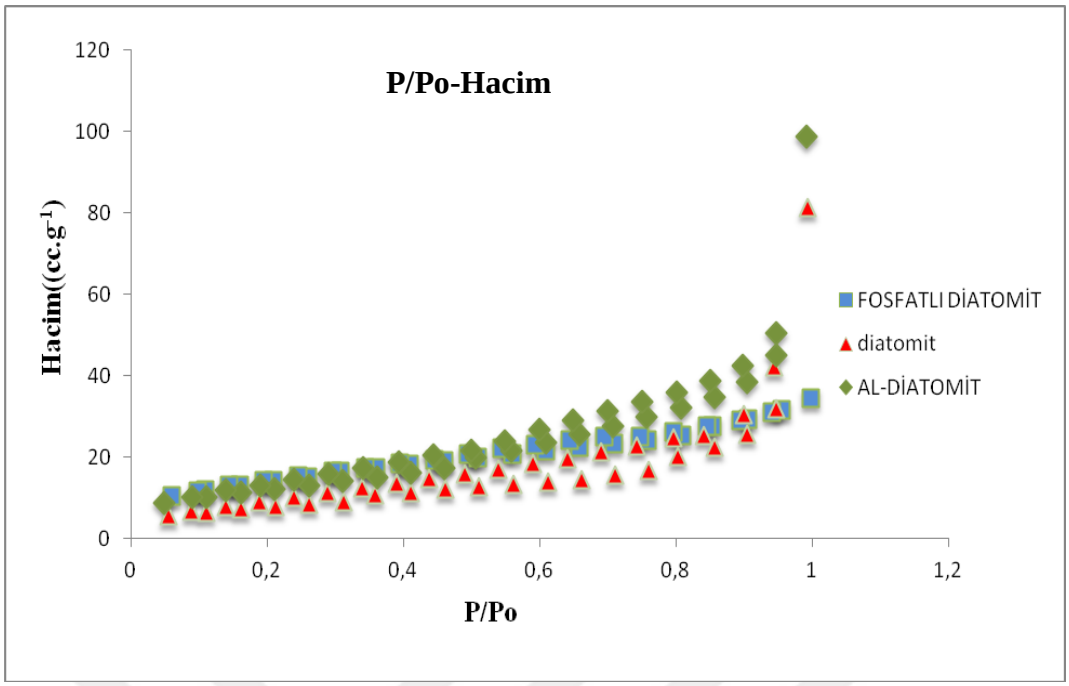
4.3.3. Örneklerin Yüzey Analizleri

Sentezlenen adsorbanların yüzey alanı ölçümü Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda Yüzey Karakterizasyon Cihazı II (AUTOSORB-6B) ile yapılmıştır. Çeşitli koşullarda hazırlanan adsorbanların BET yüzey alanları, Tablo 4.3' de verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı diatomit örneklerinin BET yüzey alanı sonuçları

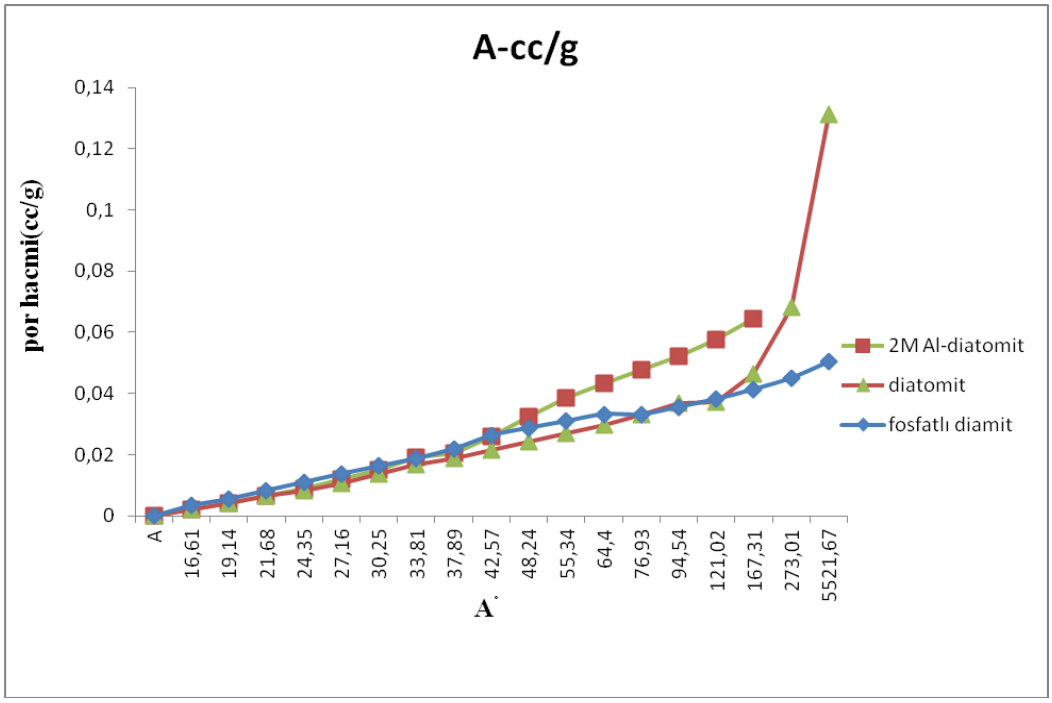
	Doğal Diatomit	2M H_3PO_4 ile işlenen diatomit	Al-diatomit
Çok nokta yüzey alanı ($m^2.g^{-1}$)	28,12	49,99	43,21
DR metod mikro por alanı ($m^2.g^{-1}$)	39,6	70,32	60,21
BJH metod adsorpsiyon por çapı (˚A)	28,03	25,03	39,02
Mikro por hacmi ($cc.g^{-1}$)	0,014	0,015	0,022
Mikro por genişliği (A˚)	39,41	37,37	37,08

Doğal diatomit örneğinde yüzey alanı 28,12 $m^2.g^{-1}$ iken, fosforik asit ile işlem görmüş diatomit (49,99 $m^2.g^{-1}$) arttırılmış ve Al ile modifikasyonlu diatomitte (43,21 $m^2.g^{-1}$) biraz düşme gözlenmiştir. Al porlara girdiği için yüzey alanı biraz küçülmüştür. Diatomitin por alanı asit ve Al modifikasyonlarıyla artırıldığı görülmüştür. Adsorbanların adsorbsiyon–desorpsiyon grafikleri Şekil 4.6’ da verilmiştir.



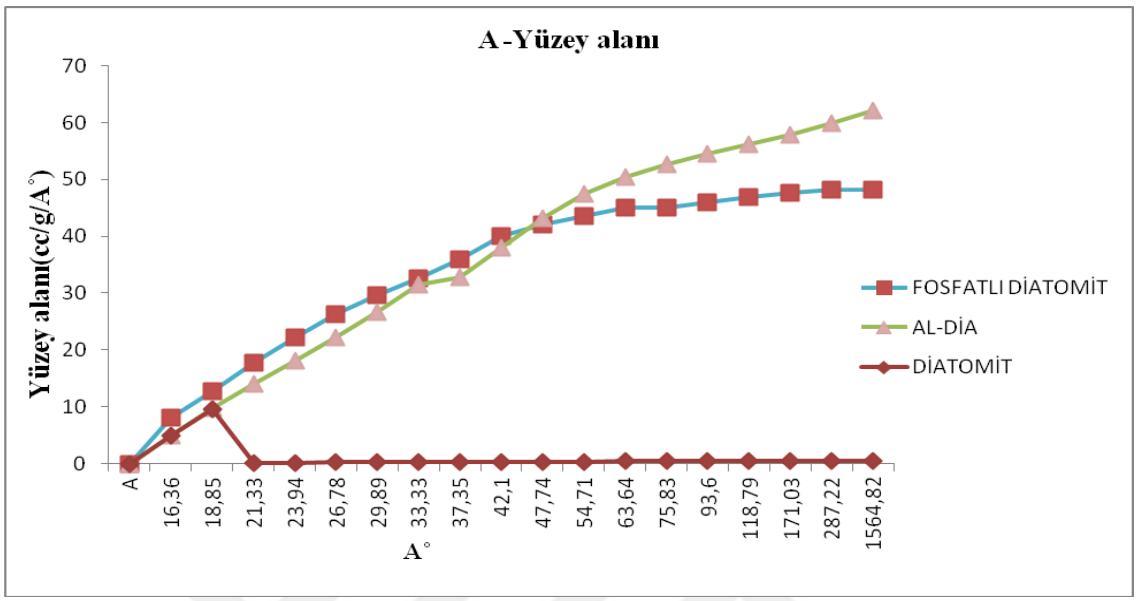
Şekil 4.6. Diatomit, fosfat işlenmiş diatomit ve Al-diatomit örneklerinin adsorbsiyon–desorpsiyon grafiği.

Saf diatomit katısında adsorbsiyon-desorpsiyon farklanması görülürken, fosfat işlenmiş diatomit ve Al-diatomit örneklerinde eğriler çakışmıştır. Her üç örnek için por çapına (A^0) karşı por hacmi ($cc.g^{-1}$) değişimi Şekil 4.7' de görülmektedir.



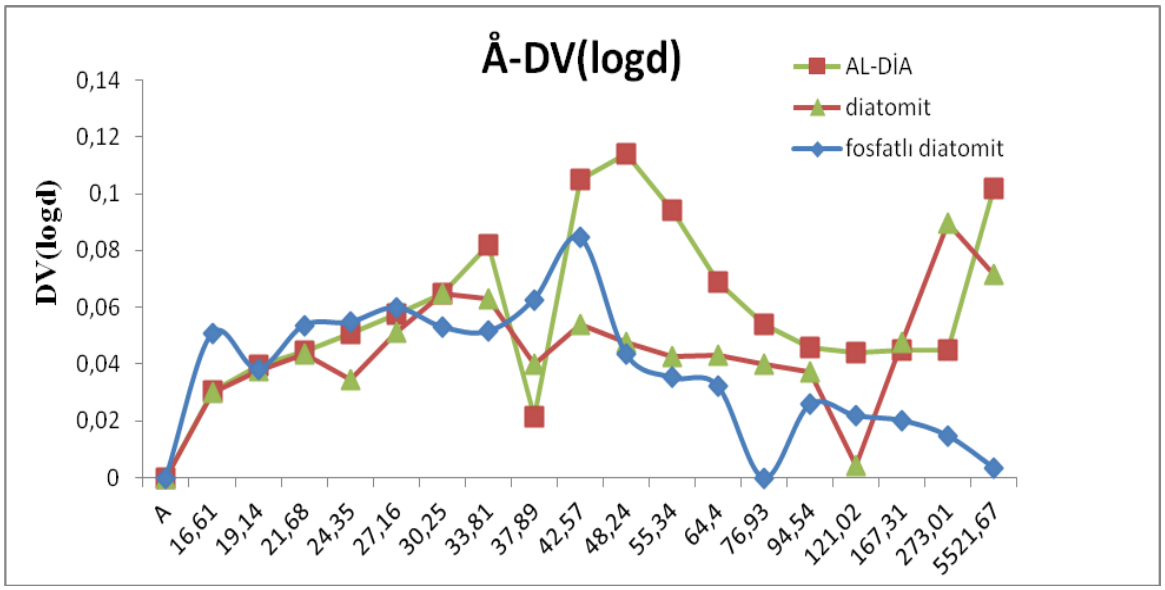
Şekil 4.7. Diatomit örnekleri için çapa (A^0) karşı por hacmi (cc/g) değişimi.

Örneklerin por çapları ve por hacimleri doğru orantılı şekilde artmakta olup en fazla artış 48,24 A^0'dan sonra Al yüklü diatomit örneğinde görülmüştür. Her üç örnek için por çapına (A^0) karşı yüzey alanı değişimi Şekil 4.8' de görülmektedir.



Şekil 4.8. Diatomit örnekleri için çapa(A^0) karşı yüzey alanı (cc/g/A^0) değişimi.

Üç maddenin piki de 16,36 A^0 dan sonra artmıştır.18,85 A^0 da diatomitin yüzey alanı düşerken Al-diatomit ve fosfatlı diatomitte artış gözlenmiştir. Yüzey alanındaki artmanın Al yüklü diatomit maddesinde en yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.8.)



Şekil 4.9. Diatomit örnekleri için çapa(A^0) karşı Dv(log d) değişimi

Maddeler ayrı noktalar maksimum ve minimum pikler vermiştir. Saf diatomit, 29,89 ile 33,50 A˚ aralığında, fosfatlı diatomit 37,89 ile 48,14 A^{o} aralığında, Al-diatomit ise 43,0 ile 90,00 aralığında en fazla boyut dağılımını göstermişlerdir.

4.4. Adsorbsiyon çalışmaları parametreler

4.4.1. Başlangıç pH etkisi

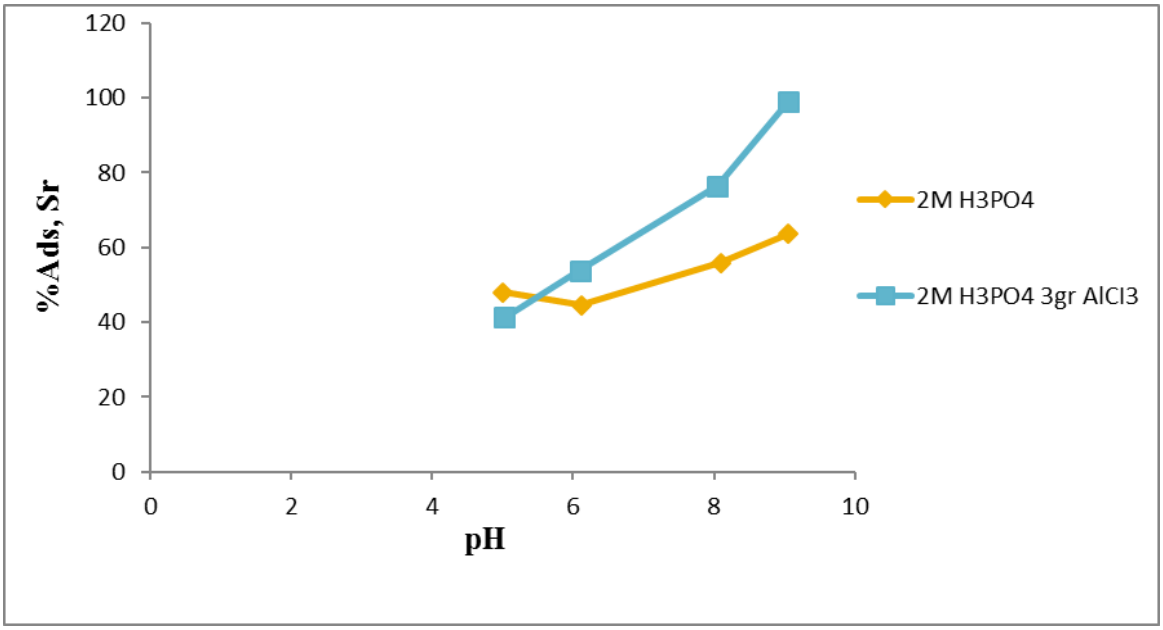
0,25gram 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş ve 2M H_3PO_4 ile 3 gram $AlCI_3$ işlem görmüş diatomit örneklerinden alınarak 50 ppm lik Sr çözeltisiyle 25 mL' lik tüplerde başlangıç pH ları 5, 6, 7, 8 ve 9 ayarlanmıştır. Tüpler 6 sa oda sıcaklığında termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Elde edilen pH değerleri tablo a ve tablo b de verilmiştir. Sr tutulumuna pH etkisi de şekil 4.10 da gösterilmiştir.

Tablo 4.4. 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomitin başlangıç pH' nın etkisi (m= 0,25 g, kons=50 ppm Sr, V= 50 mL, çalkalama= 6 saat)

pH_{ilk}	pH_{son}	% Ads.	K_d
5,01	7,42	47,96	115,21
6,12	7,20	44,56	80,37
7,10	7,20	46,52	86,98
8,10	7,31	55,80	126,24
9,05	7,40	63,56	174,42

Tablo 4.5. 2M H_3PO_4 ile 3 gram $AlCI_3$ işlem görmüş diatomitin başlangıç pH'nin etkisi(m= 0,25 g, kons=50 ppm Sr, V= 50 mL, çalkalama= 6 saat)

pH_{ilk}	pH_{son}	% Ads.	K_d
5,03	7,34	41,26	70,24
6,10	7,47	53,86	116,73
7,03	7,00	25,92	34,98
8,05	7,45	76,44	991,70
9,06	7,65	99,11	1026,12



Şekil 4.10. 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş ve 2M H_3PO_4 ile 3 gram $AlCI_3$ modifikasyonlu diatomitlerde Sr tutulumuna pH etkisi (Katı= 0,25 g, 25 mL 50 $mg.L^{-1}$ Sr, 6 saat çalkalama, oda sıcaklığı).

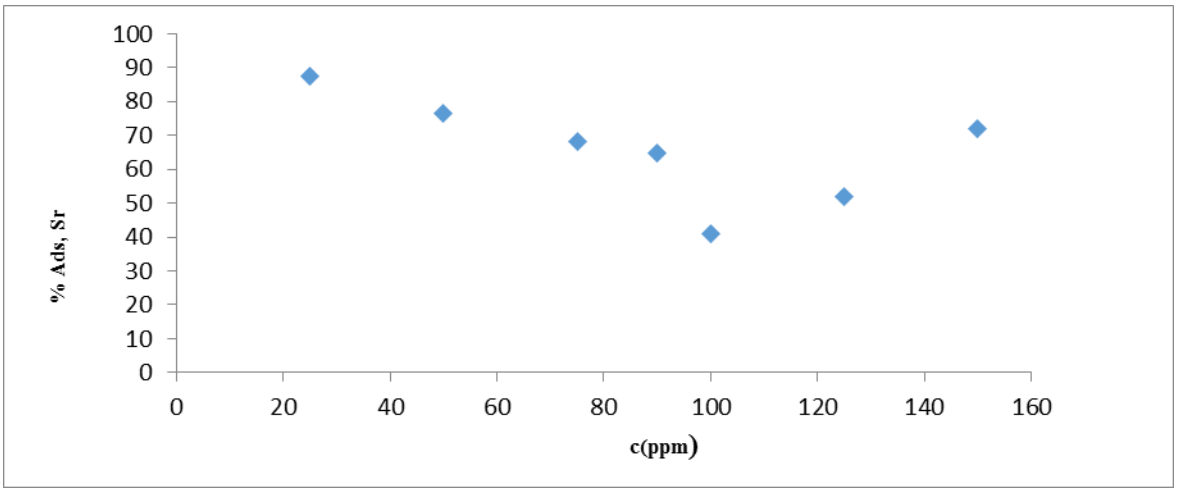
Al-diatomitte pH=6 dan sonra hızlı bir artma görülmüştür. Asit modifikasyonununda düşük olan adsorbsiyon verimliliği, Al modifikasyonu ile arttırılmıştır.

4.4.2. Başlangıç Sr konsantrasyonu

0,25 g sentezlenen diatomit örneği üzerine hazırlanmış olan 1000 ppm lik Sr çözeltisinden 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm olmak üzere çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin pH' sı 8 ayarlanarak çalkalayıcıda 6 saat çalkalanmıştır. Bu konsantrasyonlarda 2M Al-diatomitte tutulan Sr miktarları ile dağılma katsayısı hesaplanmış ve değerler Tablo 4.4' de verilmiştir.

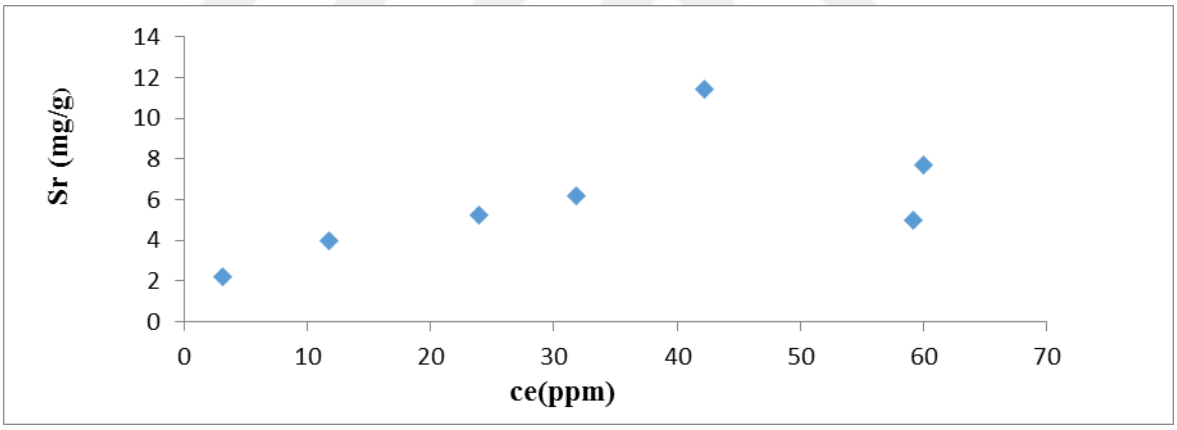
Tablo 4.6. 2M Al-diatomitte Sr tutulumuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (m= 0,25 g, 50 mL çözelti, pH= 8, çalkalama 6 saat)

Sr Kons. (ppm)	Çözeltide kalan Sr Kons. (ppm)	Adsorplanan Sr miktarı ($mg.g^{-1}$)	% Adsorbsiyon Sr	Kd ($mL.g^{-1}$)
25	3,09	2,23	87,64	709,10
50	11,78	4,01	76,44	324,50
75	23,88	5,23	68,16	214,11
90	31,85	6,20	64,61	182,60
100	59,20	5,02	40,80	68,90
125	59,98	7,71	52,02	108,40
150	42,26	11,45	71,82	254,90



Şekil 4.11. 2M H_3PO_4 lü Al-diatomitte Sr^{+2} tutulumuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (m= 0,25 g, 50 mL çözelti, pH= 8, çalkalama 6 saat)

25 ppm den sonra konsantrasyon arttıkça Sr^{+2} tutulumu azalmaya başlamıştır. 100 ppm sonra Sr^{+2} tutulumda artma söz konusu gibi görünse de buradaki atışın sebebinin meydana gelen çökelmeler olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12. 2M H_3PO_4 lü Al-diatomitte denge konsatrasyonuna karşı Sr^{+2} tutulumu

Stronsiyum derişimi arttıkça Sr alımı kapasitesi artmış, 2,23 $mg.g^{-1}$' dan 11,45 $mg.g^{-1}$'a yükselmiştir.

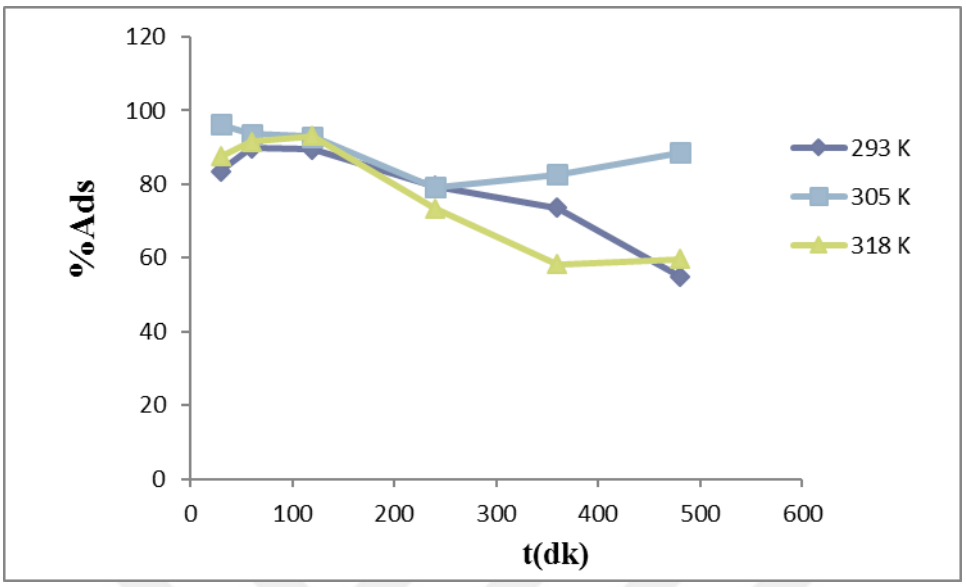
4.4.3. Çalkalama Zamanı ve Sıcaklık

Al-diatomit1 katıları ile farklı sıcaklıklarda (293K, 305K 318K), farklı çalkalama sürelerinde (30, 60, 120, 240, 360, 480 dk) denemeler yapılmıştır. Elde edilen veriler her sıcaklık için Tablo 4.5' de verilmiştir.

Tablo 4.7. Stronsiyumun diatomit üzerine adsorpsiyonunda sıcaklık ve çalkalama süresinin etkisi (pH=8, m=0,25g, Kons=50ppm Sr, V=25mL).

Sıcaklık= 293K				
Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Ads.Sr miktarı ($mg.g^{-1}$)	% Ads. Sr	Kd ($mL.g^{-1}$)
30	9,52	4,04	80,96	425
60	5,21	4,48	89,58	860
120	8,55	4,15	82,9	484
240	10,23	3,98	79,54	388
360	13,21	3,68	73,58	278
480	22,49	2,75	55,02	122
Sıcaklık= 305 K				
Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Ads.Sr miktarı ($mg.g^{-1}$)	% A Sr	Kd ($mL.g^{-1}$)
30	1,85	4,81	96,3	2602
60	3,17	4,68	93,6	1477
120	3,53	4,64	92,9	1316
240	13,94	3,60	79,12	258
360	8,66	4,13	82,68	477
480	5,69	4,43	88,62	778
Sıcaklık= 318 K				
Süre (dk)	Çözeltide kalan Sr kons. (ppm)	Ads.Sr miktarı ($mg.g^{-1}$)	% A Sr	Kd ($mL.g^{-1}$)
30	6,21	4,38	87,58	705
60	4,21	4,58	91,58	1087
120	3,44	1,56	93,12	1353
240	13,30	3,67	73,4	275
360	20,82	2,92	58,36	140
480	20,17	2,98	59,66	147

Zamana bağlı olarak sıcaklık ile Al-diatomit üzerine Sr adsorbsiyon yüzde verimleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Sıcaklık ile yüzde adsorpsiyon değişimi (m= 0,25 g, 50 mg.L^{-1}, 50 mL Sr çözeltisi, pH= 8)

Farklı sıcaklıklarda Al-diatomit üzerine Sr adsorbsiyonu 305 K 120 dakikada %93,12 adsorbsiyon verimliliğine sahip olmuştur.

4.5. Adsorbsiyon Kinetiği [15]

Zaman parametresinin verilerinden adsorbsiyon kinetiği incelenmiştir.

4.5.1. Yalancı 1. mertebe

$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-k_1 t$ (4.1)

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

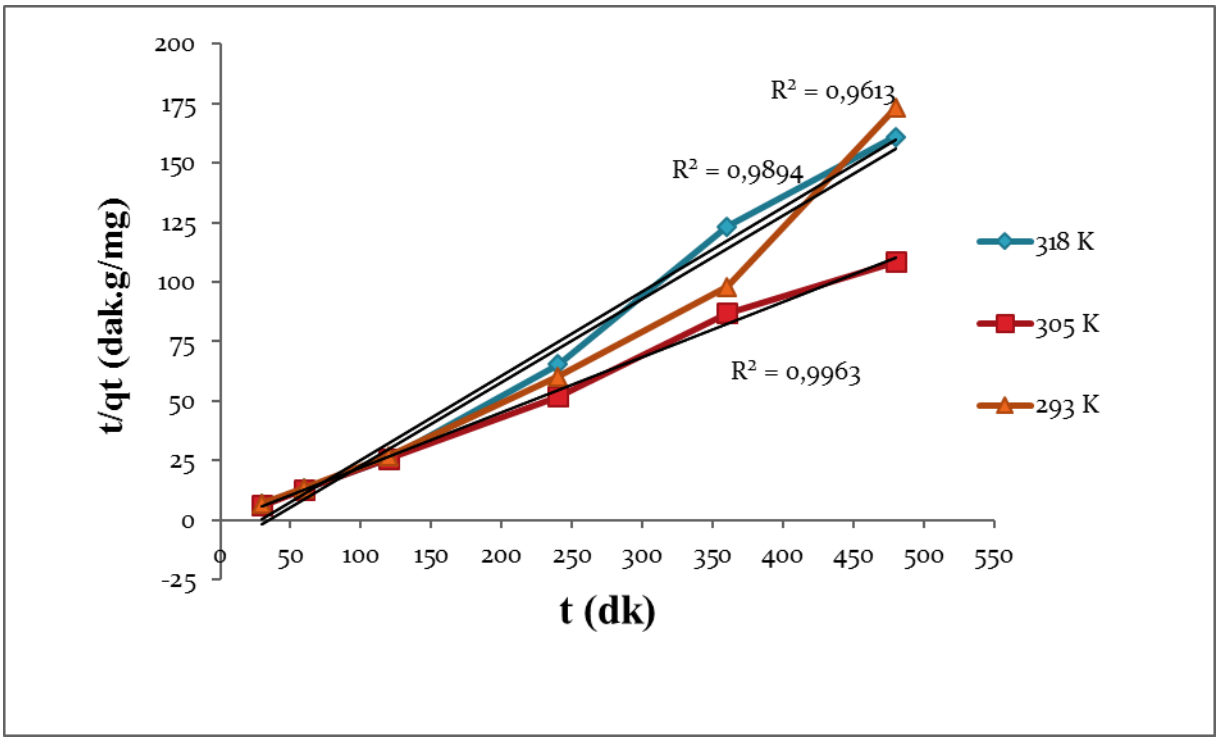
4.5.2. Yalancı ikinci mertebe

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{k_2 q_e^{\,2}}+\frac{t}{q_e} \qquad (4.2)$$

ln(qe-qt) ve t/qt değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiklerinin oluşturulmasıyla $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler kullanılarak yalancı 1. Mertebe (4.1) nolu denklem ile ve yalancı 2. Mertebe (4.2) nolu denklem uygulanarak farklı sıcaklıklar için grafikler oluşturulmuştur. Grafikler incelenerek adsorbsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunmuştur.

Stronsiyum adsorbsiyonunun yalancı 1.yalancı mertebeye uymadığı saptanmıştır. Adsorbsiyonun tüm sıcaklık değerleri için 2. yalancı mertebeye uyduğu Şekil 4.12'de görülmüştür.



Şekil 4.14. 2M Al-diatomit üzerinde Sr tutulumunun yalancı 2. mertebe kinetiği

Grafikte Al-diatomit üzerine stronsiyum tutulumunun tüm sıcaklık değerleri için regrasyon katsayısına bakıldığında yalancı 2. Mertebeye uyduğu görülmüştür. Hesaplanan kinetik parametreleri Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.8. Stronsiyum iyonlarının adsorpsiyonu için kinetik parametreleri

Sıcaklık (K)	Süre (dk)	Qt ($mg.g^{1}$)	Yalancı I.mertebe			Yalancı II. mertebe		
			k_1 (dk^{-1})	Qe ($mg.g^{1}$)	R^2	k_2 ($g.mg^{1}.dk^{-1}$)	Qe ($mg.g^{-1}$)	R^2
293	30 60 120 240 360 480	4,05 3,80 4,15 4,00 3,68 2,76	0,0046		0,5114	0,010	2,85	0,9613
305	30 60 120 240 360 480	4,82 4,68 4,65 3,61 4,14 4,43	0,0027		0,4246	0,094	4,25	0,9963
318	30 60 120 240 360 480	4,38 4,58 4,66 3,67 2,92 2,98	0,0039		0,7729	0,012	2,82	0,9894

4.6. Optimum Koşullar

Laboratuvarda yapılmış olan parametre incelemeleri sonucunda stronsiyum adsorpsiyonunda optimum alım koşulları aşağıdaki gibidir:

Adsorban Miktarı : 0,25 gram

Çözelti Hacmi : 25 mL

Çalkalama Süresi : 2 saat

pH : 8

Stronsiyum Konsantrasyonu : 50 ppm

Sıcaklık : 305 K

Optimum koşullarda yapılmış olan denemeler sonucunda stronsiyum adsorbsiyon verimi ve standart sapma hesaplanmış adsorbsiyon verimi %91,39 ± 2,40 olarak bulunmuştur. Literatürde sulu ortamda bazı iyonların giderimi için diatomit ile yapılan çalışmalar gösterilmiştir (Tablo 4.9.). Adsorpsiyon kapasitesi kalsine edilmiş diatomitin çalışmalarında elde edilen değerlere yakın bulunmuştur.

Tablo 4.9. Diatomit Ve Modifiye Diatomit Tarafından İyonların Uzaklaştırılmasına İlişkin Veriler

Tür	Materyal	Kons. .($moldm^{-3}$)	Yüzey alanı (m^2/g)	pH	T(K)	Adsorbent kapasitesi (mmol/g)	Kaynak
As(V)	Kalsine Diatomit	$2.4x10^{-6}$	50-55	2	298	$2.7x10^{-2}$	Wu, 2005
As(V)	Kalsine Diatomit	$2.4x10^{-6}$	50-55	7	298	$2.7x10^{-2}$	Wu, 2005
Pb (II)	MnO_2 Modifiye diatomit	$2.4x10^{-4}$	80	4	296	$4.78x10^{-1}$	Degs ,2001
Zn(II)	Diatomit	$1.5x10^{-3}$	-	-	298	$7.52x10^{-1}$	Murathan, 2008
Zn(II)	Diatomit	$7.6x10^{-5}$	48	7.26	298	$4.12x10^{1}$	Çalışkan, 2011
Cd(II)	Diatomit		1.24	6	293	$5.80x10^{-2}$	Miretzky, 2011
Co(II)	Diatomit	$1.7x10^{-4}$	-	9	293	$1.7x10^{-1}$	Sheng, 2012
As(V)	Fe(25%)-Diatomit	$1.3x10^{-2}$	62.3	8	-	$3.207x10^{-1}$	Jang, 2006
Th (IV)	Kalsine diatomit	$2,15\ x10^{-6}$	23,93	4	293	$6\ x10^{-2}$	Yusan, 2012
Th (IV)	Flaks kasine diatomit	$2,15\ x10^{-6}$	1,25	4	293	$5\ x10^{-2}$	Yusan, 2012
Sr(II)	Al-diatomit	$5,7\ x10^{-6}$	43,21	8	305	$4,25x10^{-2}$	Bu çalışmada

4.7. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

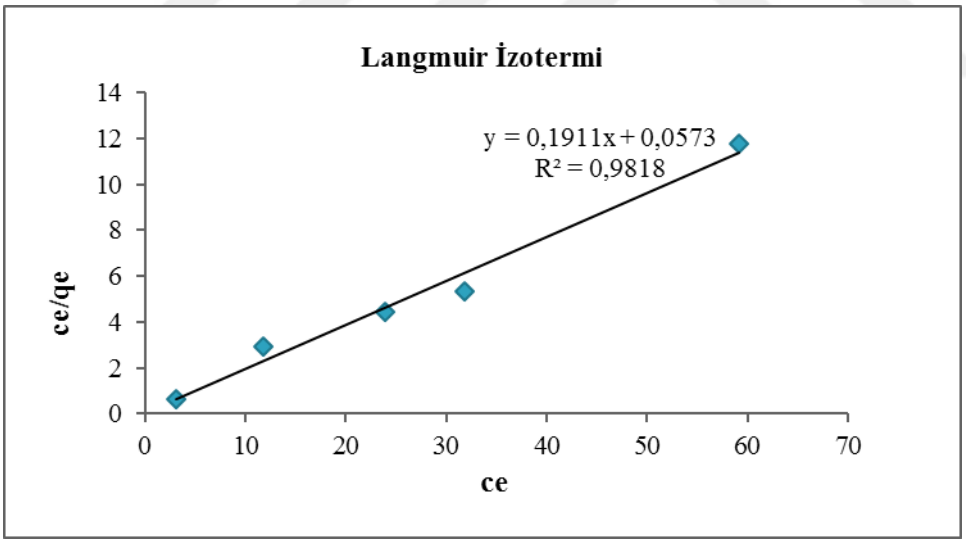
Adsorbanın stronsiyum adsorpsiyon davranışının karakterizasyonu Freundlich ve Langmuir izotermleri kullanılarak yapılmıştır. Konsantrasyon denemeleri (25-100 ppm stronsiyum çözeltisi) verilerinden yaralanılarak Langmuir ve Frendlich izotermleri oluşturulmuştur [24].

4.7.1. Langmuir Izotermi

Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ile stronsiyum derişimi arasındaki ilişki 4.3 No'lu (Langmuir denklemi) denklem kullanılarak incelenmiştir.

$$Ce/qe = 1/qs.b + Ce/qs \qquad (4.3)$$

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



Şekil 4.15. Stronsiyumun 2M- Al diatomit üzerine adsorpsiyonun Langmuir izotermi

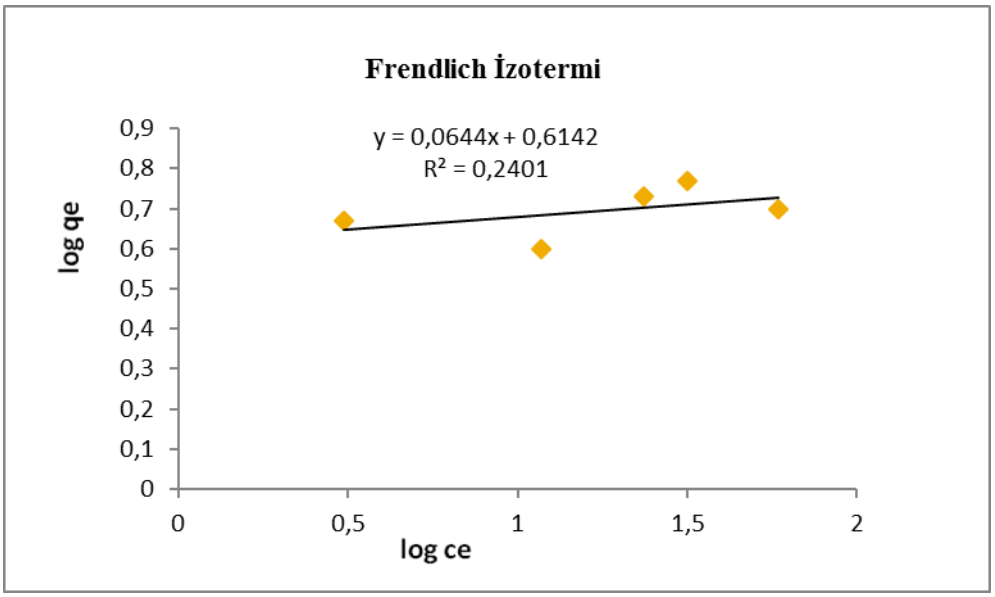
R^2= 0,9818 değerine göre stronsiyumun adsorban üzerine adsorpsiyon davranışı Langmuir izotermine uymaktadır. Adsorbsiyon davranışı tek tabaka ve homojen olarak gerçekleşmektedir (Şekil 4.13).

4.7.2. Frendlich İzotermi

Freundlich izotermi ise yüzeyin kaplanmasının bir fonksiyonu olarak Langmuir eşitliğindeki enerji teriminin değiştiğini ve böylece yüzey enerjisinin heterojen olduğunu varsayar. Freundlich izotermi modelinin lineer eşitliği 4.4 no'lu bağıntıyla açıklanır.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (4.4)$$

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



Şekil 4.16. Stronsiyumun 2M- Al diatomit üzerine adsorpsiyonun Frendlich izotermi

R^2 = 0,2401 değerine göre stronsiyumun adsorban üzerine adsorpsiyon davranışının Frendlich izotermine uymamaktadır. Langmuir ve Frendlich izotermleri için sabitler hesaplanarak Tablo 4.10' da verilmiştir.

Tablo 4.10. Stronsiyum adsorbsiyonunda izoterm parametreleri

	b ($L.mg^{-1}$)	q_s ($mg\ g^{-1}$)	R^2
Langmuir	3,34	5,23	0,9818
	1/n	K_f	R^2
Frendlich	15,53	4,11	0,2401

4.8. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

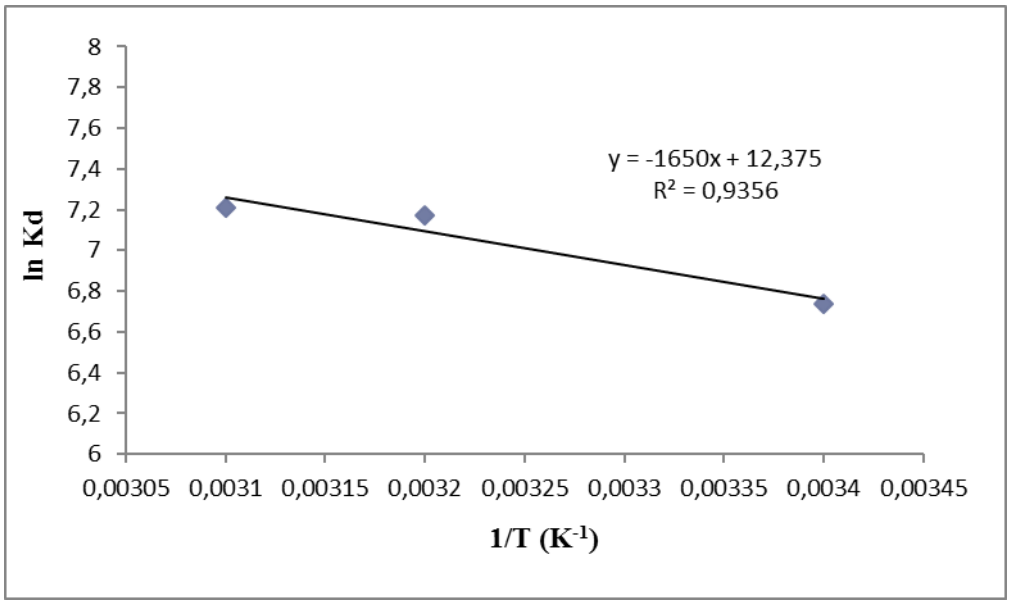
Adsorban üzerine stronsiyum adsorpsiyonunda standart entalpi değişimi (ΔH^o), standart entropi değişimi (ΔS^o) ve standart serbest enerji değişimi (ΔG^o) hesaplanmıştır. Hesaplamalarda:

$$\Delta G^o = - R\ T\ \ln K_d \qquad (4.5)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\ \Delta S^o \qquad (4.6)$$

$$InK_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \qquad (4.7)$$

denklemi elde edilir. Burada R ($kJ.\ mol^{-1}$) evrensel gaz sabitidir. 1/T değerine karşı lnKd değerleri göz önünde tutularak çizilen doğrusal eğrinin eğimi ($\Delta H^o/R$) ve eğrinin kesim noktası ($\Delta S^o/R$) standart entalpi değişimini ve standart entropi değişiminin hesaplanmasına olanak sağlar. Denememizde 293, 305 ve 318 K sıcaklıklarında elde edilen verilerden 1/T ye karşı $\ln K_d$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.17. Stronsiyumun 2M Al-diatomit üzerine adsorpsiyonu

Tablo 4.11. Sr Adsorbsiyonu için termodinamik parametreler

ΔH°(kJmol^{-1})	ΔS°(kJmol^{-1})	ΔG°(kJmol^{-1})		
		293 K	305 K	318 K
13,72	0,10	-15,58	-16,78	-18,08

İncelenen farklı sıcaklık aralıklarında elde edilmiş olan ΔG^{o} değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS^{o} nin pozitif olması stronsiyum adsorpsiyonunun kendiliğinden, istemli olarak oluştuğunu gösterir. ΔH^{o} değerinin pozitif olması da Sr^{+2} 'nin diatomit üzerine adsorbsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Entropinin değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon işlemleri sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel tutunmanın arttığını gösterir.

Tel ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada ZrO_2 ve ZrO_2-TiO_2 karışık oksit mikroküreciklerinin Sr^{+2} alımında kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Standart entalpi değişimi ZrO_2 için ΔH^{o} =33,86 kJ.mol^{-1}, standart entropi değişimi (ΔS^{o} =0,14 kJ.mol^{-1}.K^{-1}) ve farklı sıcaklıklarda standart serbest enerji değişimi (ΔG^{o}= -8,70/-10,75/-11,61 kJ.mol^{-1}) iken ZrO_2-TiO_2 için ΔH^{o} =58,51 kJ.mol^{-1}, standart entropi değişimi (ΔS^{o} = 0,23 kJ.mol^{-1}.K^{-1}) ve farklı sıcaklıklarda standart serbest enerji değişimi (ΔG^{o}= -10,18/-12,50/-14,87 kJ.mol^{-1})

bulunmuştur. İncelenen sıcaklık aralıklarında elde edilen ΔG^o değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS^o' nin pozitif olması adsorbsiyonun kendiliğinden, istemli olarak gerçekleştiğini göstermiştir [54].

Ölçücü çalışmasında stronsiyumun modifiye edilmiş diatomite toprağı üzerindeki adsorbsiyon davranışını incelemiştir. Orijinal diatomit için (ΔH^o) 22,94kJ.mol^{-1} (ΔS^o) 0,12 kJ/molK, %5 org diatomit için (ΔH^o) 109,96 kJ.mol^{-1} (ΔS^o) 0,41kJ.mol^{-1}.K^{-1} hesaplanmıştır [15]. Bizim çalışmamızda aynı diatomit Al ile yüklendiğinde Sr tutulumu için ΔH^o= 13,72 kJmol^{-1} bulunmuştur. Adsorbsiyon entalpisinin 20 kJmol^{-1}' den küçük olması nedeniyle Sr tutulumunun fiziksel olduğu söylenebilir.

4.9. Geri Alım Koşulları

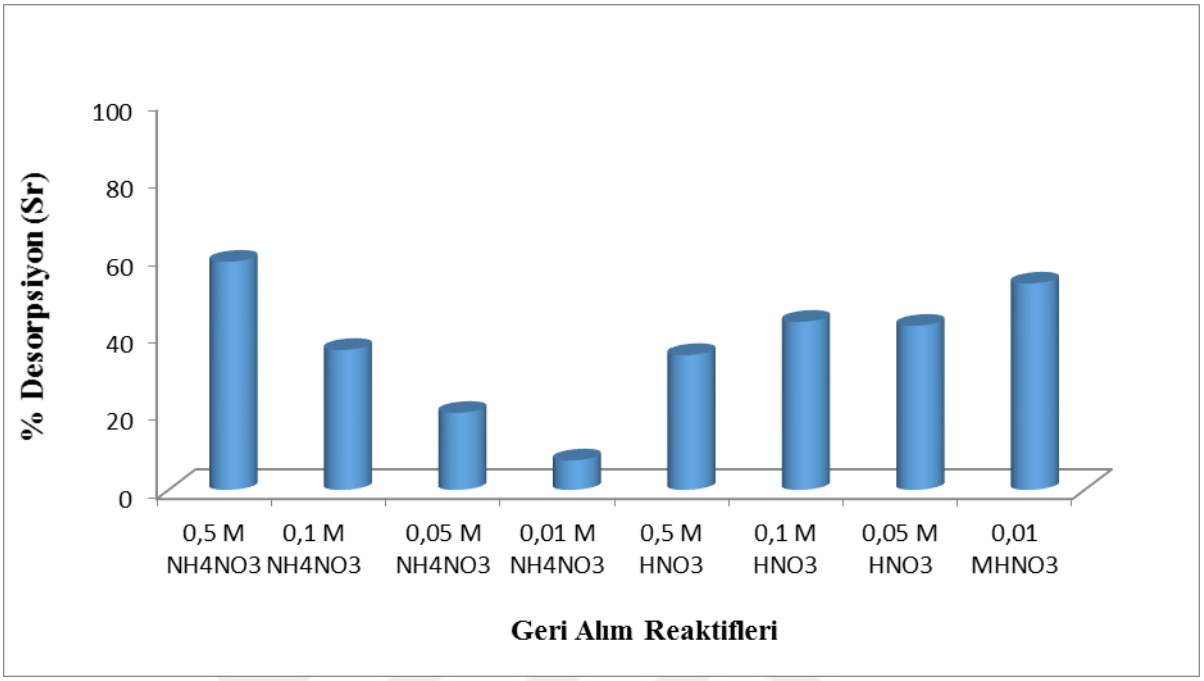
Stronsiyum için uygun geri alım reaktifleri için labarotuvarda çalışmalar yapılmıştır. Hazırlanan farklı derişimdeki çözeltilerle hazırlanan örnekler 1 saat oda sıcaklığında termostatlı çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Daha sonra süzülen çözeltilerdeki Sr miktarları hesaplanmıştır.

Farklı çözeltilerle yapılmış olan geri alım denemeleri en iyi 0,5 M NH_4NO_3 çözeltisi ile sağlanmiştir (Tablo 4.12.)

Tablo 4.12. Farklı geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri (V: 10mL, Süre: 60 dk, m: 0,25 g, Sıcaklık: 25˚C)

Konsantrasyon (M)	Reaktif	% Geri Alım
0,5	NH_4NO_3	58,78
0,1		36,07
0,05		19,85
0,01		7,60
0,5	HNO3	34,75
0,1		43,32
0,05		42,29
0,01		53,17

Farklı çözeltilerin stronsiyumun geri alımında elde edilen yüzdeler Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı geri alım reaktifleri ile modifiye diatomit adsorbanından stronsiyum geri alım yüzdeleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Diatomit mineraline asit ile yıkama yapılarak aktif hale getirilmiş, daha sonra Al ile modifiye edilerek yüzey alanı artırılmıştır. Oluşturulan Al katkılı diatomitin sulu çözeltiden Sr adsorbsiyonu incelenmiştir. Optimum koşullar ve geri alım koşulları belirlenmiştir. Deneysel verilerden adsorbsiyon kinetiği ve adsorbsiyon izotormleri incelenerek, adsorbsiyon mekanizması saptanmıştır. Adsorbsiyon termodinamiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Farklı konsantrasyonlarda H_3PO_4 işlendiğinde Al modifikasyonu 2M H_3PO_4 ile muamele edilen diatomitte yüksek olmuştur. 2M H_3PO_4 ile işlem görmüş diatomit 3 gram $AlCl_3$ ile modifiye edildiğinde süzüntü analiz sonucuna göre 0,206 gram Al yüklendiği hesaplanmıştır. Bu durumda XRF analizine göre %2,78 Al içeren diatomit, modifikasyonla %13,73 Al içeren adsorban haline getirilmiştir.
- Modifiye diatomitin katyon değişim kapasitesinde artma saptanmıştır. Al modikasyonuyla maddede pozitif iyon artmış dolayısıyla KDK da artmıştır.
- Normal diatomitte pH=8 olan izoelektronik nokta değeri modifikasyonla 4M H_3PO_4-3g $AlCI_3$ ve 2M H_3PO_4-6g $AlCI_3$ adsorbanlarında pH=6,1 değerine düşürülebilmiştir.
- BET analizlerine bakıldığında doğal diatomit örneğinde çok nokta yüzey alanı 28,12 $m^2.g^{-1}$ iken, fosforik asit ile işlem görmüş diatomit (49,99 $m^2.g^{-1}$) ve Al ile modifikasyonlu diatomitte (43,21 $m^2.g^{-1}$) yüzey alanının arttığı görülmüştür. Ayrıca Al modifiye diatomitte por çaplarında artma saptanmıştır.
- Al-diatomit için, pH= 5 adsorbsiyon verimliliği % 40 larda olan Sr adsorbsiyonu pH=6 dan sonra hızlı bir artış göstermiş olup pH=9'da adsorbsiyon verimliliği % 99,11' e ulaşmıştır.
- Başlangıç çözelti stronsiyum konsantrasyonunda derişim arttıkça Sr alımı kapasitesi artmış, 2,23 $mg.g^{-1}$'dan 11,45 $mg.g^{-1}$ 'a yükselmiştir. Adsorbsiyon kapasitesi ise 25 ppm en yüksek verimliliğe sahip olup %87,64 bulunmuştur. Adsorbsiyon verimliliği 25 ppm den sonra düşmeye başlamıştır. 150 ppm deki artışın sebebinin çökmelerden meydana gelebileceği düşünülmüştür.
- Stronsiyum adsorbsiyonunda 30, 60, 120 dk çalkalama sürelerinde 120 dakikadan sonra her üç adsorbanda verim% 80 lerden düşmeye başlamıştır.
- Modifiye diatomitin adsorbsiyon verimliliğini arttırdığı belirlenmiştir.

- Stronsiyum adsorbsiyon denemelerde optimum koşullar; pH=8, Kons.= 50 $mg.L^{-1}$, çalkalama süresi= 120 dakika ve sıcaklık=305 K'de adsorpsiyon verimi ve standart sapma= %91,39 ± 2,40 olarak bulunmuştur.
- Zaman parametresinin verilerinden kinetik modeli incelenmiştir. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorbsiyona en uygun kinetik modeli tespit edilmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde (R^2=0,9963) modifiye diatomit ile Sr^{+2} 'nin adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olarak gerçekleştiği görülmüştür (Qe= 4,25 $mg.g^{-1}$) (305 K).
- İzoterm araştırmalarında modifiye diatomit için Langmuir izotermi için R^2 = 0.9369 olarak bulunmuştur. Bu durumda Sr^{+2}'nin adsorban üzerine adsorpsiyon davranışının Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorbsiyon davranışı tek tabaka ve homojen şekilde gerçekleşmiştir.
- İncelenen sıcaklık aralığında elde edilen tüm ΔG^o değerlerinin sıfırdan küçük olması ve ΔS^o nin pozitif olması stronsiyum adsorpsiyonunun kendiliğinden, istemli olarak oluştuğunu belirtir. Stronsiyum için ΔH^o ın sıfırdan büyük olması adsorpsiyonun endotermik yapıda olduğunu gösterir.

Ekolojik açıdan zararsız olan doğal adsorban hazırlanması ile, stronsiyum içeren nükleer atıkların uzaklaştırılması ve depolanmasında kullanılması; hem ülke ekonomisi açısından, hem de bu tür atıkların çevreye verebileceği sorunların giderilmesi açısından yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

[1]. Tombaklıoğlu, M. Nükleer Enerji Raporu, TMMOB Fizik Mühendisleri Odası, 2011.

[2]. Tekin, G. Perlit ve Sepiyolitin Amonyumheptamolibdat ile Modifikasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, BAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2004, 6(2).

[3]. Canbaz, G. E., Güngör, N. Kil, Kitosan ve Organakil Kitosan Nanokompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, İTÜ Fen Bilimleri Dergisi/C, 2009, 7(1), 45-53.

[4]. Alacabey, İ. Bazı Ağır Metallerin (Kobalt, Krom, Kadminyum) Doğal ve Aktive Edilmiş Çaldıran Diatomiti (Çaldıran/Van) Üzerindeki Adsorpsiyon Denge Çalışmaları, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Van, 2006, 112 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[5]. Bilgiç, A. Gözenekli Yapıların Modifikasyonu Ve Metal Uzaklaştırmasında Kullanımı, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Karaman, 2013, 66 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[6]. Dönmez, R. Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) İyonunun Adsorbsiyonu, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2006, (Yüksek Lisans Tezi).

[7]. Ünaldı, T., Yıldırım, B. Gördes Yöresi Doğal Zeolitinin NH_4^+ Formlarının İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi/A, 2009, 10(2), 485-493.

[8]. Aras, E. Sularda Nikel Adsorpsiyonu, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2006, 102 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[9]. Özdemir, Ö. Sabit Yataklı Modifiye Zeolit Kolon Reaktörde Tekstil Atık Suyundan Renk Giderimi Ve Zeolit Yatağın Rejenerasyonu, İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 2007, 17(3), 35-44.

[10]. Paunka S. Vassileva, Bulgarion Natural Diatomites: Modification and Characterization, Chemical Papers, 2013, 67 (3), 342–349.

[11]. Argun, E. M. Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Konya, 2007, 74 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[12]. Baybaş, D., Güler, R., Güler, R., Ayçık, A. G. Amidoksimleştirilmiş Ağ Yapılı Bir Polimerin (IPN) $^{228}Ac^{+3}$, $^{212}Pb^{+2}$, $^{212}Bi^{+3}$, $^{208}Tl^{+}$ ve UO_2^{+2} İçin Adsorban Özelliklerinin İncelenmesi, C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 2010, 31(1), 43-53.

[13]. Dikmen, Z. Magnetik Olarak Modifiye Edilen Zeolitlerin Hazırlanması Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi/A Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik, 2013, 14(1), 75-90.

[14]. Venedik, D. Sulardaki Krom(III) Kirliliğinin Diatomit İle Giderilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Ankara, 2006, 68 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[15]. Ölçücü, T. Stronsiyumun Modifiye Edilmiş Diatomite Toprağı Üzerindeki Adsorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2013, 82s. (Yüksek Lisans Tezi).

[16]. Bezir, Ç.N., Evcin, A., Oktay, A. Seryum Katkılı $T\dot{I}O_2$ Nanofiberlerin Üretim ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2014, 14, 311-313.

[17]. Zhang, Y. Yang, M. Arsenic(V) Removal With A Ce(IV)-Doped Iron Oxide Adsorbent, Chemosphere, 2003, 51(9), 945-952.

[18]. Deng, S. Liu, H., Zhau, W., Huang, J., Yu, G. Mn–Ce Oxide As A High-Capacity Adsorbent For Fluoride Removal From Water, Journal of Hazardous Materials, 2011, 186 (2-3), 1360-1366.

[19]. Huang, W. Yu, X., Tang, J., Zhu , Y., Zhang,Y., Li, D. Enhanced Adsorption of Phosphate By Flower-Like Mesoporous Silica Spheres Loaded With Lanthanum, Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 217, 225-232.

[20].Yuşan, S. Preparation and İnvestigation Of Structural Properties Of Magnetic Diatomite Nanocomposites Formed With Different İron Content, Journal of Alloys and Compounds, 2014, 608, 8-13.

[21]. Yuşan, S. Adsorptive Removal Of Thorium (IV) Using Calcined And Flux Calcined Diatomite From Turkey: Evaluation Of Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Data, Applied Clay Science, 2012, 67, 106-116.

[22]. Zhang, Y., Zhang, C., Zhang, Y., Zhang, G., Liu, S., Xu, Z. Development of Al_2O_3 Film On Diatomite For Treating Wastewater Containing Anionic Poliacrylamide, Chemical Engineering Technology, 2011, 34(12), 2016-2021.

[23]. Pookmanee, P. Thippraphan, P., Phanichphant, S. Removel Of Heavy Metals From Aqueous Solution By Natural And Modified Diatomite, Journal of the Society of Thailand, 2011, 4(2), 103-107.

[24]. Sarıkaya, Y. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 2003, 633-653.

[25]. Çanlı, M. Zeolitin Modifiye Edilmesi ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Manisa, 2013, 104 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[26]. www.docplayer.biz.tr/441059-Adsorbsiyon-selcuk-universitesi-mühendislik-fakültesi-kimya

[27]. Ho, Y.S. McKay, G. Pseudo-Second Order Model For Sorption Proses, Prosses Biochem., 1999, 34, 451-465.

[28]. Sawyer, C. N., McCarty P.L. Chemistry For Environmental Engineering, 3rd Ed., McGrawHiil Inc., Singapore, 1978, 519.

[29]. Keskinhan, O., Goksu, M.Z.L. Yuceer, A. Başıbuyuk, M., Forster, C. F., Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatik Plant, Process Biochemistry, 2003, 39(2), 179-183.

[30]. Aksu, Z. Biosorption Of Reactive Dyes By Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling, Biochemical Engineering Journal, 2001, 7(1), 79-84.

[31]. Başıbüyük, M., Forster, C. F. An Examination of Adsorbtion Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) and Live Activated Sludge System, Process Biochemistry, 2003, 38(9), 1311-1316.

[32]. Keskinhan, O., Goksu, M.Z.L. Yuceer, A. Başıbuyuk, M. Forster, C. F. Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatik Plant (Myriophyllum spicatum), Process Biochemistry, 2003, 39(2), 179-183.

[33].Kapoor, A., Virararghavan, T., Cullimore, D. R. Removal of Heavy Metals Using The Fungus Aspergillus Niger , Bioresource Technology, 1999, 70(1), 95-104.

[34]. Tünay, O. ve Kabdaşlı, I. Fiziksel Kimya, 1. Baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 1996, 168.

[35]. Savcı, S. Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 2010, 224s. (Doktora Tezi)

[36]. Dakiky, M. Khamis, M. Manassra, A. Mer' Eb, M. Selective Adsorption of Chromium(VI) in İndustrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, Advances İn Environmental Research 2002, 6(4), 533-540.

[37]. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Vander Meeren, P. And Verstraete, W. Removel of PCBs From Wastwater Using Fly Ash, Chemosphere, 2003, 53(6), 655-655.

[38]. DPT, 2001, Sekizinci Beşyıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Çalışma Kurulu Raporu (Koordinatör: Pınar ÖZEL – DPT), Ankara, DPT: 2621 -

ÖİK: 632: 48-55
[39]. DPT, 1996, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Sanayi Mineralleri IV. Çalışma Grubu Raporu, DPT Yayını, Ankara, 85-108.
[40]. DPT, 2001, Sekizinci Beşyıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayi Hammaddeleri, Cilt II, Ankara, DPT: 2608 - ÖİK: 619:151-166.
[41]. Kaplan, U., Altaş, Y. Sıvı Nükleer Atıklardan Stronsiyumun Uzaklaştırılmasında Hidrolizlenmiş Poliakrilonitril Fiberin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, 6-9 Ekim 2009, Muğla, 475-484
[42]. Genel Kimya 3 (Analatik Kimya) (Editörler: Hüseyin Bağ, Erdal Kendüzler) Pegem Akademi, Ankara, 2010, ISBN 978-605-0022-00-1 .
[43]. Brouwer, P. Theory of XRF, Panalytical BV, Netherland, 2003, ISBN: 90-9016758-7.
[44]. (https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5874-
[45].https://www.google.com.tr/search?q=sem+cihazı+çalışma+prensibi
[46]. http://mam.iyte.edu.tr/trbet-2.html
[47]. http://laboratuvar.tki.gov.tr/ html
[48]. Ulusoy, U., Yekeler, M., Hiçyılmaz, C. Kalsit Mineralinin Şekil, Pürüzlülük ve Islanabilirliğinin Karakterizasyonu, Madencilik, 2004, 43, 24 s.
[49]. Karagöz, Ö. Topraklarda Katyon Değişim Kapasitesi Ve Değiştirebilir Katyonların Analiz Yöntemleri, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi/B, 1990, 40(1), 64-81.
[50]. Kadıncı, E. Polivinilimizadol'un Kaolen ve Perlit Yüzeyine Adsorbsiyonu, Balıkkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Balıkkesir, 2007, 78s. (Yüksek Lisans Tezi).
[51]. Yitik, H. İnce Tanelerdeki Kil İçeriğinin Metilen Mavisi Deneyi İle Belirlenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir**,** 2006, 92 s. (Yüksek Lisans Tezi).
[52]. Peltek, H. Yüzey Aktif Katyonlarla Modifiye Edilmiş Ünye Bentonit Ve Tartrazin Boyarmaddesi Arasındaki Etkileşimlerin XRD, TG/DTA, FTIR Analiz Tekniklerinin Kullanılmasıyla ve Adsorbsiyon Verilerinin Değerlendirilmesiyle İncelenmesi, Recep Tayip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, Rize, 2012, 97 s. (Yüksek Lisans Tezi).

[53]. Dong, Z.M. Qiu, Y.F., Dai, Y., Cao, X.H., Wang, L., Wang, P.H., Lai, Z.J, Zhang, W.L., Zhang, Z.B. Liu, Y.H., Le, Z.G., Removal Of U(VI) From Aqueous Media By Hydrothermal Cross-Linking Chitosan With Phosphate Group, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 309(3), 1217-1226.

[54]. Tel, H., Altaş, Y., Eral, M., Sert, Ş., Çetinkaya, B., İnan, S. Preparation Of Zro2 And Zro2–Tio2 Microspheres By The Sol–Gel Method And An Experimental Design Approach To Their Strontium Adsorption Behaviours, Chemical Engineering Journal, 2010, 161, 151–160.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Esengül DEMİRCİ

Doğum Yeri ve Yılı : Aydın, 1989

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : esenkahya@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Mehmet Akif Ersoy Lisesi, 2006

Önlisans : Giresun Üniversitesi, Gıda Teknolojisi Bölümü, 2010

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2013

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü (Fizikokimya), 2014 ….

Mesleki Deneyim

Standart Profil Ege A.Ş	2013-2014
Yonca Gıda Sanayi	2014-2014
Fatih Anadolu Lisesi/Halit Görgülü Anadolu Lisesi	2014-2015
Fatih Sultan Süleyman Ortaokulu	2015-2015
Dündarçiloğlu Anadolu Lisesi (ücretli öğretmen)	2017-2017

Kongre - Seminerler

XI. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi (sözlü sunum)	12-14 Ekim 2016
Pedagojik Eğitim (CBÜ)	2014
Ts-En Iso 9001-2008 Kalite Yönetim Sistemi	2013
Ts-En Iso 22000 Güvenli Gıda Yönetim Sistemi(HACCP)	2013