



## Zirkonyum-Antimon Oksit/Poliakrilonitril Kompoziti İle Stronsiyum Adsorpsiyonunun Dinamik Sistemlerde İncelenmesi

Süleyman İnan

Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Tel: 0 (232) 311 34 48, Faks: 0 (232) 388 64 66  
inansuleyman@gmail.com

Geliş/Received: 21 Aralık (December) 2016

Kabul/Accepted: 5 Haziran (June) 2017

DOI: 10.18466/cbayarfbe.339532

### Özet

Bu çalışmada, kolon kullanımına uygun yapıda zirkonyum-antimon oksit/PAN kompozit kürecikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen küreciklerin stronsiyuma karşı adsorpsiyon davranışları dinamik koşullarda, kolon yöntemi ile deneysel tasarım yaklaşımı kullanılarak belirlenmiştir. Akış hızı, başlangıç derişimi ve yatak yüksekliği gibi temel parametrelerin stronsiyum adsorpsiyonu üzerindeki etkileri Box-Behnken Tasarımı kullanılarak incelenmiştir. Stronsiyum alım denemeleri merkez noktalarda 3 tekrar ile 15 adet denemenin yürütülmesi ile gerçekleştirilmiştir. İkili etkileşimler incelenerek söz konusu parametrelere bağımlılığı gösteren cevap yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi sonucunda R kare değerinin 0.995 olması, öngörülen değerler ile deneysel değerlerin %99.5 oranında uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca stronsiyum alımında, akış hızı (P-değeri= $3 \times 10^{-4}$ ), başlangıç derişimi (P-değeri= $2 \times 10^{-6}$ ), yatak yüksekliği (P-değeri= $4 \times 10^{-5}$ ) parametreleri ile bütün ikili etkileşimlerin istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ( $11.00 \text{ mg.g}^{-1}$ ),  $0.20 \text{ mL.dak}^{-1}$  akış hızında,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  başlangıç derişiminde ve 1 cm yatak yüksekliğinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Zirkonyum-antimon oksit/PAN küreciklerinin stronsiyuma karşı breakthrough (kırılma) eğrisi çizilip analiz edilerek, kolonun sızdırma ( $t_b$ ) ve doyma noktası ( $t_s$ ) ile bu noktadaki kapasiteleri  $q_b$  ve  $q_s$  hesaplanmıştır. Kırılma eğrisinin analizi sonucunda, sızdırma ( $t_b$ ) ve doyma noktası ( $t_s$ ) sırası ile 3125 ve 6400 dakika olarak bulunmuş, bu noktadaki sızdırma ( $q_b$ ) ve doyma kapasitesi ( $q_s$ ) ise sırasıyla 23.43 ve  $47.98 \text{ mg.g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler** — Box-Behnken Tasarımı, Kolon, Kompozit, Stronsiyum, Zirkonyum-antimon oksit

### The Investigation Of Strontium Adsorption Using Zirconium-Antimony Oxide/Polyacrylonitrile Composite In Dynamic Systems

#### Abstract

In this study, zirconium-antimony oxide/PAN composite spheres, suitable for column use, were synthesized. The adsorption behaviors of synthesized materials towards strontium were analyzed via column technique using experimental design approach. The effect of basic parameters on strontium adsorption such as flow rate, initial strontium concentration and bed height were investigated using Box-Behnken Design. Strontium uptake studies were carried out by performing 15 runs with 3 replicates at center points. Dual interactions were examined and response surface graphs showing the strontium adsorption dependency to the related parameters were constructed. According to the regression analyses of independent variables, R square value of 0.995 implies that the predicted values are in a good agreement (99.5%) with the experimental values. In addition, flow rate (P-value= $3 \times 10^{-4}$ ), initial concentration (P-value= $2 \times 10^{-6}$ ), bed height (P-değeri= $4 \times 10^{-5}$ ) parameters and all interaction terms were found statistically significant. The maximum adsorption capacity ( $11.00 \text{ mg.g}^{-1}$ ) was obtained at a flow rate of  $0.20 \text{ mL.min}^{-1}$ , initial strontium concentration of  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  and a bed height of 1 cm. The breakthrough curve of zirconium-antimony oxide composite spheres towards strontium were drawn and analyzed. The breakthrough ( $t_b$ ) and saturation point ( $t_s$ ) of the column and the related capacities,  $q_b$  and  $q_s$  were calculated. From the analysis of curve, breakthrough ( $t_b$ ) and saturation point ( $t_s$ ) were found as 3125 and 6400 minutes, respectively. The breakthrough ( $q_b$ ) and saturation capacity ( $q_s$ ) at these points were calculated as 23.43 ve  $47.98 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectively.

**Keywords** — Box-Behnken Design, Column, Composite, Strontium, Zirconium-antimony oxide .



## 1. Giriş

Nükleer fisyon reaksiyonu sırasında, ağır uranyum atomlarının parçalanması ile sezyum-137 ve strontium-90 gibi fisyon ürünleri oluşur. Bu radyoaktif izotoplar yüksek düzey atıklardaki ısının ve girci radyasyonun kaynağını oluşturmaktadır [1]. Stronsiyum-90 yaklaşık 30 yıllık bir yarıömre sahiptir. İnsan kemiklerindeki birikme eğiliminden dolayı en tehlikeli kirleticilerden biri olarak değerlendirilmektedir [2].

Adsorpsiyon nükleer endüstride kullanılan ayırma ve saflaştırma prosesleri arasında çok önemli bir metottur. Büyük hacimlerde radyoaktif madde içeren sıvıların, küçük hacimli bir katıya transfer etmede çok etkindir [3]. Literatürde stronsiyum adsorpsiyonu için çok çeşitli adsorban/iyon değiştiriciler rapor edilmiştir. Hidrate metal oksitler ve karışımları yüksek termal, radyasyon ve kimyasal kararlılık gibi avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, bazı iyonlar için seçici olarak davranırlar [4-8].

Zirkonyum oksitin radyasyon direnci, termal ve kimyasal kararlılığı iyidir ve metal iyonlarına karşı yüksek kapasiteye sahiptir [4,5]. Ayrıca zirkonyum oksit içeren yapılar camlaştırma ve seramik hale getirme işlemleri ile nihai atık formuna uygun hale getirilebilirler [6]. Diğer yandan, zirkonyum oksit gibi hidrate metal oksitler zayıf asidik karaktere sahiptir, asidik çözeltilerde katyon değiştirici olarak davranmazlar. Sb(V) gibi yüksek değeriğe sahip metallerin yapıya katılması ile yüzey asitliği artırılabilir. Stronsiyumu asidik çözeltilerden uzaklaştırmada kullanılan en etkin katyon değiştiricilerden biri hidrate antimon(V) oksittir [9-11]. Stronsiyuma karşı asidik bölgede yüksek kapasiteye sahiptir. Bu bağlamda, zirkonyum(IV) ve antimon(V) iyonlarının aynı çözümden birlikte çöktürülmesi ile hazırlanacak karışık oksit, stronsiyum iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin bir materyal olarak önerilmektedir.

Diğer yandan, sentetik inorganik sorbentlerin en önemli dezavantajları, kolon uygulamaları için kullanımlarını sınırlayan, uygun olmayan granülometrik ve mekanik özellikleridir. Birçok durumda gerekli tane boyutundan küçük ve toz halindeki sorbent materyalinin kaybı kaçınılmazdır. Son yıllarda, çeşitli radyoaktif ve endüstriyel atık suların işlenmesi için organik-inorganik kompozit iyon değiştiricilerin hazırlanması ve uygulamaları çalışmaları hız kazanmıştır.

Çakır ve ark. [12], stronsiyumun asidik ortamdan uzaklaştırılmasına yönelik olarak, kolon kullanımına uygun yapıdaki Zr-Sb oksit/PAN kompozit kürelerini hazırlamışlar ve kompozitin stronsiyum adsorpsiyon davranışını kesikli yöntem(batch) ile incelemişlerdir. Fakat, kompozit adsorbanın endüstriyel açıdan önem teşkil eden kolon sistemlerinde kullanılabilirliği ve dinamik koşullar altında stronsiyum uzaklaştırma potansiyelinin değerlendirildiği bir

çalışma yürütülmemiştir.

Bu çalışmanın amacı, asidik çözeltilerden stronsiyumun uzaklaştırılmasında Zr-Sb oksit/PAN kompozit küreciklerinin kolon performansının incelenmesidir. Akış hızı, başlangıç stronsiyum derişimi ve yatak yüksekliği, kolon parametreleri olarak belirlenmiş ve bu parametrelerin asidik çözeltilerden stronsiyumun uzaklaştırılması üzerindeki etkileri deneysel tasarım yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyona ilişkin kırılma (breakthrough) eğrisi çizilerek, kolon parametreleri hesaplanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Reaktifler

Zirkonyum(IV) klorür Riedel de Haen, antimon(V) klorür Sigma-Aldrich, poliakrilonitril fiber (PAN), Yalova-Aksa Akirlik Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir. Stronsiyum nitrat, N, N-Dimetilformamit (DMF), nitrik asit (%65), hidroklorik asit (%37), amonyak (%25) ve polioksietilen sorbitan monooleat (Tween-80) Merck'den satın alınmıştır.

Deneylerde, radyoaktif materyaller ile çalışmanın güçlüğü ve ekonomik maliyeti göz önünde tutularak, <sup>90</sup>Sr (radyoaktif) izotopu, <sup>88</sup>Sr (kararlı) izotopu ile simüle edilmiştir. Millipore model su saflaştırma sistemi tarafından hazırlanan deiyonize su(18 Mohm, TOC 1-5 ppb) kullanılmıştır. Stronsiyum çözeltilerinin başlangıç pH'si nitrik asit ve amonyak kullanılarak ayarlanmıştır.

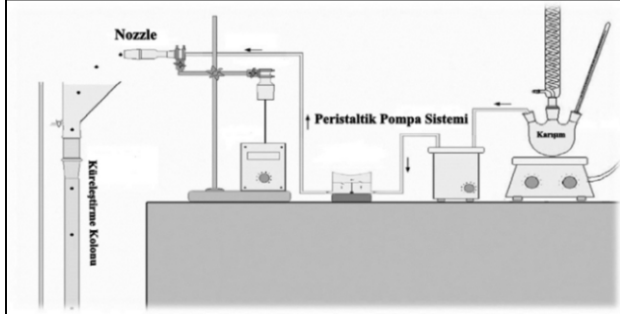
### 2.2 Zirkonyum-Antimon (Zr-Sb) Oksit Hazırlanması

Zirkonyum-antimon oksit Koivula ve ark. [13] tarafından rapor edilen asidik hidroliz yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Sb:Zr başlangıç mol oranı daha önceki çalışmamızda belirtildiği üzere 9:1 olarak alınmıştır [12]. Antimon(V) klorür (SbCl<sub>5</sub>) ve zirkonyum tetraklorür (ZrCl<sub>4</sub>), 6 M 1 L HCl çözeltisi içinde çözünmüştür. Karışık metal çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. %25'lik amonyak çözeltisinin ilave edilmesiyle pH yükseltilerek çöktürme gerçekleştirilmiştir. Karıştırma 15 dakika daha devam ettirilerek denge pH'sinin 2'de sabit kalması sağlanmıştır. Katı-sıvı ayırımı santrifüj ile yapılmış ve çökelek 3 defa deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen materyal etüvde 60 °C'de 2 gün kurutulmuştur.

### 2.3 (Zr-Sb) Oksit/PAN Kompozit Kürelerinin Hazırlanması

Zr-Sb oksit/PAN kompozit küreleri Moon ve ark. [14] tarafından rapor edilen yöntemle sentezlenmiştir. Zr-Sb oksit: PAN ağırlık oranı 4:1'dir. Önceki basamakta çöktürülen Zr-Sb oksit tozları, kompozit küre hazırlamada iyon değişiminin gerçekleştiği aktif kısmı oluşturmaktadır. Zr-Sb oksit tozları üzerine DMF çözücü ve birkaç damla Tween-80 ilavesi ile elde edilen karışım, homojen bir çözelti elde edilmesi için 55-60 °C'de 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu

karışıma PAN fiber eklenmiş ve aynı koşullarda karıştırma 2 saat daha sürdürülmüştür. Deiyonize su, küre oluşturma reaktifi olarak kullanılmıştır. Su içinde sertleşen küreler 24 saat yaşlandırılmıştır. Küreler deiyonize su ile defalarca yıkanarak 70 °C’de 2 gün kurutulmuş, sol vent uçurulmuştur. Şekil 1’de kompozit kürelerin hazırlanmasında kullanılan düzeneğe görülmektedir.



Şekil 1. Kompozit kürelerin hazırlanmasında kullanılan düzeneğin fotoğrafı

## 2.4 Deneysel Tasarım

Geleneksel olarak bir çalışmada bir değişkenin etkisini belirlemek için söz konusu parametre değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulur. Konvansiyonel ve klasik yöntemler bir çalışmada göz önüne alınan parametrelerin kombine etkileşimlerini gösteremez. Ayrıca bu çalışmalar gerek duyduğu çok sayıda deney ile uzun zaman almakta, kimyasal kaybına neden olmakta ve güvenilir sonuçlar vermemektedir. Klasik metodların bu dezavantajları “Response Surface Methodology” (RSM) gibi istatistiksel deneysel tasarım ile elde edilen parametrelerin optimizasyonu ile giderilebilir.

RSM kompleks etkileşimlerin varlığında proses geliştirilmesinde, iyileştirilmesinde ve optimizasyonunda kullanılan istatistiksel ve matematiksel yöntemlerin bir kombinasyonudur. RSM genellikle 3 ana basamaktan oluşur:

- Tasarım ve denemelerin gerçekleştirilmesi
- Regresyon ile yüzey modelleme
- Optimizasyon

RSM’nin temel amacı, optimum veya kabul edilebilir çalışma şartlarının ve bölgelerinin belirlenmesidir [15]. Adsorpsiyon proseslerinin geliştirilmesinde istatistiksel deneysel tasarım kullanılması zaman ve tüm diğer giderlerde tasarruf, proses esnekliği ve daha güvenilir sonuçlar sağlamaktadır. Bu teknik özellikle adsorpsiyon proseslerinin optimizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Şayet lineer model deneysel verilerin açıklanmasında yetersiz kalıyor ise faktöriyel dizayn türlerini kullanmak gereklidir. Cevap fonksiyonlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan dizayn türleri “Full factorial design” ve “Fractional factorial design”, daha komplike olan “Central com-

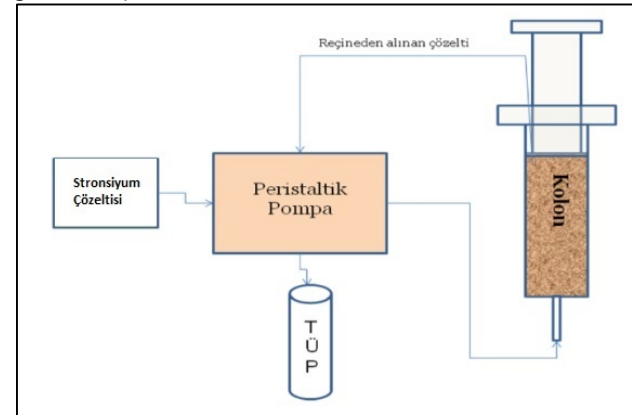
posite design”, “Box-Behnken design” ve karışık dizaynlardır.

## 2.5 Stronsiyum Alım Denemeleri

Sentezlenen karışık oksit küreciklerinin stronsiyum iyonları karşı adsorpsiyon davranışları, kolon yöntemi ile dinamik koşullarda incelenmiştir. Bu amaçla çözelti akış hızı, başlangıç derişimi ve yatak yüksekliğinin stronsiyum alınma etkisi incelenmiştir. Denemeler “Deneysel Tasarım” metodu kullanılarak Box-Behnken Modeli [15] ile tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerle yapılan denemelerde 0.8x10 cm (iç çap ve yükseklik) boyutlarında kolon kullanılmıştır. Kolon kullanılmadan önce saf su ile iyice yıkanmıştır. pH’si 4 olarak ayarlanmış yükleme çözeltileri, peristaltik pompa yardımı ile kolona alttan verilmiş ve çıkan çözeltiler aynı peristaltik pompa ile üstten toplanmıştır. Deney şartlarında istenen akış hızı peristaltik pompanın kalibrasyonu ile ayarlanmış, kolona gelen ve çıkan hortumlar aynı çapta seçilerek ve ters yönlü olarak aynı peristaltik pompaya bağlanarak düzenli akış hızı sağlanmış ve kolonun taşması engellenmiştir.

Hesaplamalarda hortumlarda kalan çözeltiler göz önünde bulundurulmuştur. Hazırlanan deney düzeneği Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Adsorpsiyon deney düzeneği

Kolon çıkışından alınan çözelti fraksiyonları, denge stronsiyum derişimlerini saptamak amacıyla ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Hesaplamalarda Eşitlik (2.1) kullanılarak adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır:

$$Kapasite (Q) = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

$C_0$ : Başlangıç stronsiyum derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$ : Dengedeki stronsiyum derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$ : Kolondan geçen çözelti hacmi (mL)

$m$ : Kolona yüklenen adsorban miktarı (g).

## 2.6 Breakthrough (Kırılma) Eğrisinin Oluşturulması

Deneyel tasarım ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler analiz edilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Bu koşullarda gerçekleştirilen sabit yataklı kolon çalışmalarında, çıkış derişiminin giriş derişimine oranına ( $C_e/C_0$ ) karşı süre (t) grafiğı çizilerek kırılma eğrisi oluşturulmuş ve kolon parametreleri hesaplanmıştır.

Kırılma eğrisinde, çıkış derişiminin giriş derişiminin %10'una ulaştığı nokta sızdırma noktası ( $t_b$ ), %90'una ulaştığı nokta ise doyma noktasıdır ( $t_s$ ). Bu noktalardaki kapasite değerleri Eşitlik (2.2) ve (2.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sızdırma kapasitesi } (q_b) = \frac{C_0 V_{(\%10)}}{m} \quad (2.2)$$

$$\text{Doyma kapasitesi } (q_s) = \frac{C_0 V_{(\%90)}}{m} \quad (2.3)$$

$q_b$ : Sızdırma noktası kapasitesi ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

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

$C_0$ : Başlangıç iyon derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),

$V_{(\%10)}$ : Çıkış çözelti derişiminin, giriş derişiminin %10'una kadar geçen toplam çözelti hacmi (mL),

$V_{(\%90)}$ : Çıkış çözelti derişiminin, giriş derişiminin %90'una kadar geçen toplam çözelti hacmi (mL),

m: Kolona yüklenen adsorbantın kütlesi (g).

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1 (Zr-Sb) Oksit/PAN ile Stronsiyum Alım Denemeleri

Sentezlenen (Zr-Sb) oksit/PAN kürecikleri için Sr alım denemeleri Box-Behnken Modeli ile üç bağımsız parametrenin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada incelenen değişken aralıkları ve seviyeleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Hesaplamalarda Design Expert ve Microsoft Excel programları kullanılmıştır.

**Çizelge 1.** Deneysel tasarımla Sr alım denemeleri için değişken aralıkları ve seviyeleri

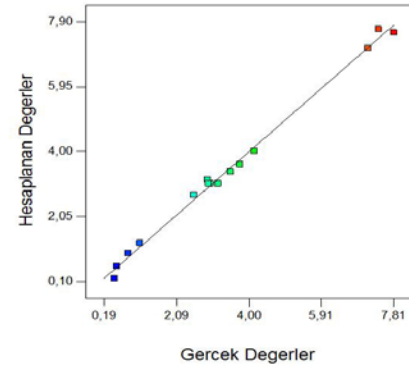
Parametreler		-1	0	1
Akış Hızı ( $\text{mL.dak}^{-1}$ )	X1	0.2	1.1	2.0
Başlangıç Derişimi ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	X2	10	55	100
Yatak Yüksekliği (cm)	X3	1	5	9

Çizelge 2'de, Box-Behnken modeli ile belirlenen 15 adet denemenin koşullarına göre elde edilen kapasite değerlerine karşılık uygulanan model ile hesaplanan kapasite değerleri gösterilmiştir. Çizelge 3'de yapılan denemeler ile hesaplanan değerlerin yaklaşık %99.5 oranında benzeştiği görülmektedir. Şekil 3'de gerçek değerlere karşılık hesaplanan değerlere ait grafik gösterilmiştir.

**Çizelge 2.** (Zr-Sb) oksit/PAN ile Sr alım denemelerinde üç bağımsız değişken için Box-Behnken modeli

No	X1	X2	X3	Deneysel Q ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Öngörülen Q ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
1	-1	-1	0	0.83	0.95
2	1	-1	0	0.53	0.56
3	-1	1	0	7.14	7.11
4	1	1	0	4.14	4.02
5	-1	0	-1	7.81	7.57
6	1	0	-1	3.76	3.62
7	-1	0	1	2.55	2.69
8	1	0	1	2.92	3.16
9	0	-1	-1	1.13	1.25
10	0	1	-1	7.41	7.68
11	0	-1	1	0.46	0.20
12	0	1	1	3.51	3.39
13	0	0	0	2.99	3.04
14	0	0	0	3.19	3.04
15	0	0	0	2.94	3.04

Design-Expert® Software  
Q(mg/g)  
Color points by value of Q(mg/g):  
7.81  
0.46



**Şekil 3.** Gerçek değerlere karşılık hesaplanan değerler

Çizelge 3'de incelenen parametrelere ait korelasyon katsayıları ve hesaplanan P değerleri verilmiştir. Anlamlılık F değerinin 0.05'ten küçük olması (Anlamlılık  $F=3 \times 10^{-5}$ ) kullanılan modelin %95'lik güven aralığında istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermektedir. Stronsiyum alımında akış hızı, başlangıç derişimi ve yatak yüksekliği ile tüm ikili etkileşimlere ait P değerlerinin 0.05'ten küçük olması söz konusu parametrelerin etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu göstermektedir.

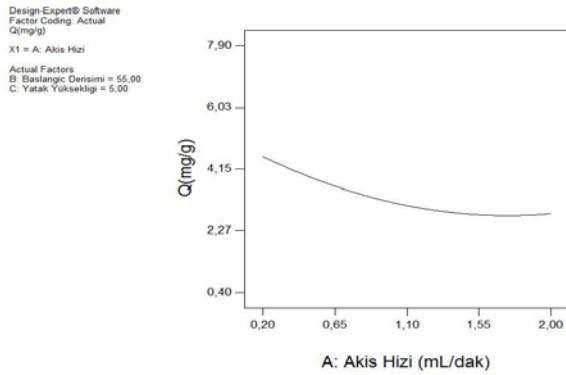
**Çizelge 3.** Regresyon analizine ait katsayılar ve P değerleri

Regresyon İstatistikleri			
Çoklu R	0.998		
R Kare	0.995		



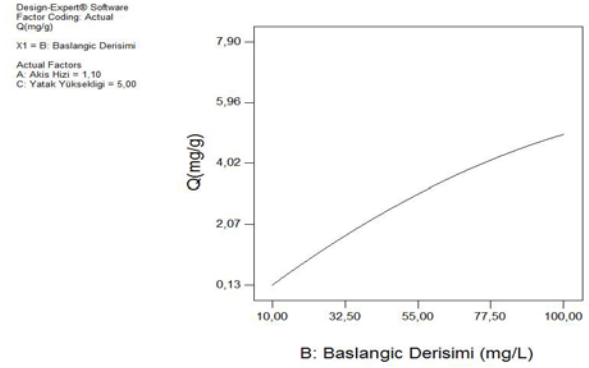
Ayarlı R	0.986			
Standart	0.279			
Gözlem	15			
<b>ANOVA</b>				
	df	SS	MS	F
Regresyon	9	79.825	8.869	113.951
Fark	5	0.389	0.078	
Toplam	14	80.214		
	Katsayılar	Standart Hata	P-değeri	
<b>Kesişim</b>	3.04	0.16	$8 \times 10^{-6}$	
<b>X1</b>	-0.87	0.10	$3 \times 10^{-4}$	
<b>X2</b>	2.41	0.10	$2 \times 10^{-6}$	
<b>X3</b>	-1.33	0.10	$4 \times 10^{-5}$	
<b>X1X1</b>	0.63	0.15	$8 \times 10^{-3}$	
<b>X2X2</b>	-0.51	0.15	$2 \times 10^{-2}$	
<b>X3X3</b>	0.59	0.15	$9 \times 10^{-3}$	
<b>X1X2</b>	-0.68	0.14	$5 \times 10^{-3}$	
<b>X1X3</b>	1.11	0.14	$5 \times 10^{-4}$	
<b>X2X3</b>	-0.81	0.14	$2 \times 10^{-3}$	

Şekil 4'de (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunda akış hızı etkisi görülmektedir. Başlangıç derişimi ve yatak yüksekliği parametrelerinin merkez noktalarda olduğu durumda 0.2-2 mL.dak<sup>-1</sup> aralığında akış hızı artışı ile stronsiyum alım kapasitesinin azaldığı görülmektedir.



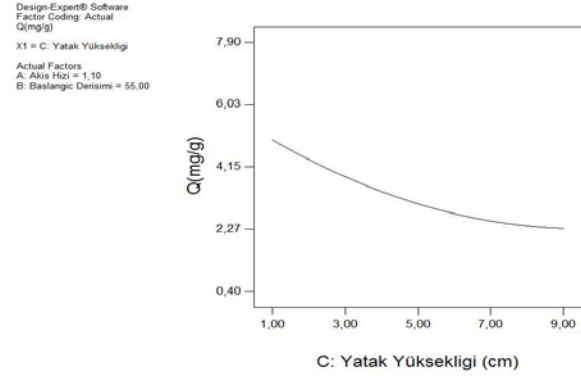
**Şekil 4.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunda akış hızı etkisi

Şekil 5'de (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin etkisi görülmektedir. Akış hızı ve yatak yüksekliği parametrelerinin merkez noktalarda olduğu durumda 10-100 mg.L<sup>-1</sup> aralığında başlangıç derişiminin artışı ile stronsiyum alım kapasitesinin arttığı görülmektedir.



**Şekil 5.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunda başlangıç derişiminin etkisi

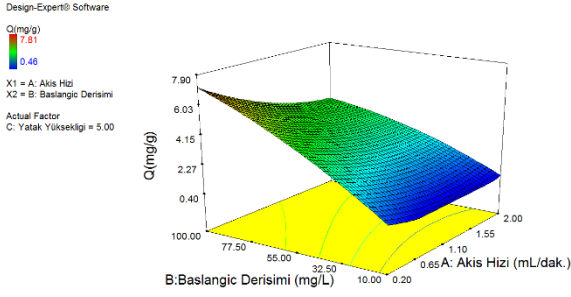
Şekil 6'da (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunda yatak yüksekliğinin etkisi görülmektedir. Akış hızı ve başlangıç derişimi parametrelerinin merkez noktalarda olduğu durumda 1-9 cm aralığında yatak yüksekliği artışı ile stronsiyum alım kapasitesinin azaldığı görülmektedir.



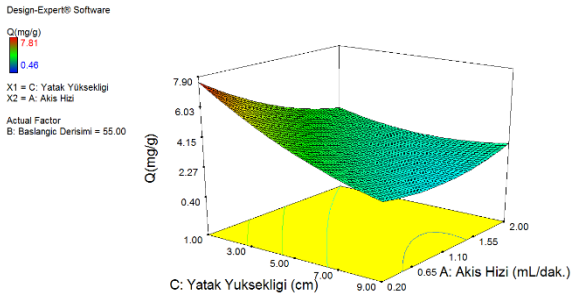
**Şekil 6.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunda yatak yüksekliği etkisi

Akış hızı ve başlangıç derişimi arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-0.68) bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Şekil 7'de akış hızı ve başlangıç derişimine bağlı yüzey grafiğinden maksimum Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyon kapasitesinin (7.10 mg.g<sup>-1</sup>), 0.20 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında, 100 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişiminde ve 5 cm yatak yüksekliğinde elde edildiği görülmektedir.

Akış hızı ve yatak yüksekliği arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan büyük olması (+1.11) bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin pozitif olduğunu göstermektedir. Şekil 8'deki yüzey grafiğinden maksimum Sr<sup>+2</sup> adsorpsiyon kapasitesinin (7.54 mg.g<sup>-1</sup>), 0.20 mL dak<sup>-1</sup> akış hızında, 1 cm yatak yüksekliğinde ve 55 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişiminde elde edildiği görülmektedir.

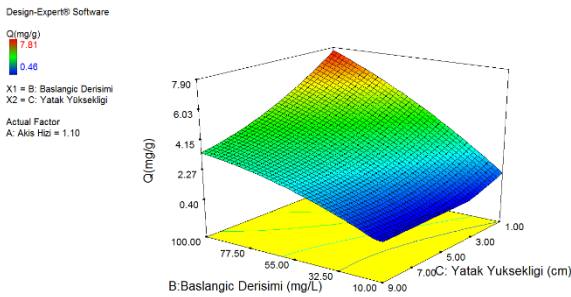


**Şekil 7.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunun akış hızı ve başlangıç derişimine bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği



**Şekil 8.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunun akış hızı ve yatak yüksekliğine bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği

Başlangıç derişimi ve yatak yüksekliği arasındaki ikili etkileşime ait katsayının sıfırdan küçük olması (-0.81) bu ikili etkileşimin adsorpsiyon üzerine kümülatif etkisinin negatif olduğunu göstermektedir. Şekil 9’da başlangıç derişimi ve yatak yüksekliğine bağlı yüzey grafiğinden maksimum  $Sr^{+2}$  adsorpsiyon kapasitesinin ( $7.66 \text{ mg.g}^{-1}$ ),  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  başlangıç derişiminde,  $1 \text{ cm}$  yatak yüksekliğinde ve  $1.10 \text{ mL.dak}^{-1}$  akış hızında elde edildiği görülmektedir.



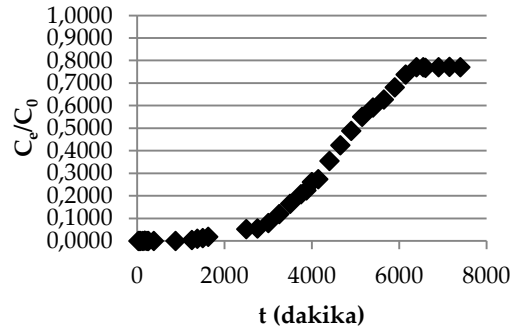
**Şekil 9.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ve yatak yüksekliğine bağlı değişimini gösteren yüzey grafiği

### 3.2 Breakthrough (Kırılma) Eğrisinin Oluşturulması

Kırılma eğrisinin belirlenmesi için denemeler pH 4,

başlangıç stronsiyum derişimi  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ , akış hızı  $0.2 \text{ mL.dak}^{-1}$  ve yatak yüksekliği  $9 \text{ cm}$  olacak şekilde yürütülmüştür.  $0.8 \text{ cm}$  iç çapında ve  $10 \text{ cm}$  yüksekliğinde olan kolona (Zr-Sb) oksit/PAN dolgu malzemesi olarak yerleştirilmiştir. Sr çözeltisi kolondan sürekli ve yukarı akışlı olarak geçirilerek, fraksiyon toplayıcı ile belirlenen aralıklarla çıkış çözeltileri alınmıştır. Çıkış çözeltileri ICP-OES ile analiz edilmiştir.  $t'$ ye karşı  $C_e/C_0$  grafikleri çizilerek breakthrough (kırılma) eğrisi oluşturulmuştur.

Kırılma eğrisi analiz edilerek, kolonun sızdırma ( $t_b$ ) ve doyma noktası ( $t_s$ ) ile bu noktadaki kapasiteleri  $q_b$  ve  $q_s$  hesaplanmıştır. Şekil 10’da  $Sr^{+2}$  adsorpsiyonunda (Zr-Sb) oksit/PAN’a ait kırılma eğrisi görülmektedir. Kırılma eğrisinden hesaplanan kolon parametreleri Çizelge 4’de verilmiştir.



**Şekil 10.** (Zr-Sb) oksit/PAN üzerine Sr adsorpsiyonunun kırılma eğrisi

**Çizelge 4.** Kolon parametreleri

Adsorban	$t_b$ (dak.)	$q_b$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$t_s$ (dak.)	$q_s$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
(Zr-Sb) oksit/PAN	3125	23.43	6400	47.98

Elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere, (Zr-Sb) oksit/PAN küreleri  $Sr^{+2}$  iyonlarını asidik çözeltilerden uzaklaştırma yeteneğine sahiptir. Adsorbanın asidik bölgede çalışması, antimonun +5 değerliğe sahip olması sonucunda, bulunduğu yapıların yüzeyini daha asidik hale getirerek, asidik bölgede kation değişimi için daha etkin bir yüzey oluşturması ile açıklanabilir.

### 4. Sonuç

Nükleer atık yönetiminde; asidik çözeltilerden  $^{90}\text{Sr}$  gibi radyoaktivitesi yüksek ancak iz miktarda bulunan türleri, yüksek kapasitede ve seçici olarak uzaklaştırabilecek adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Asidik radyoaktif çözeltilerden stronsiyumu uzaklaştırmak amacıyla sentezlenen mekanik ve kimyasal dayanımı



güçlü, yüksek kapasiteli (Zr-Sb) oksit/PAN kompozit kürelerinin kolonda kullanım ve dolayısıyla zırlama kolaylığı sağlaması, nükleer atık yönetiminde kullanımı ile ilgili çalışmalarına katkı sağlayacaktır.

Çalışmamızda, poliakrilontril fiberin destek malzemesi olarak kullanılması ile kolon kullanımına uygun (Zr-Sb) oksit/PAN kompozit kürecikleri hazırlanmıştır. Kompozitin stronsiyum iyonlarına karşı dinamik koşullar altındaki adsorpsiyon davranışlarını incelemek için akış hızı, başlangıç iyon derişimi ve yatak yüksekliği, kolon parametreleri olarak seçilmiştir. Deneysel tasarım yaklaşımı ile Box-Behnken Modeli kullanılarak planlanan 15 adet adsorpsiyon denemesi yürütülmüş, stronsiyum adsorpsiyon kapasitesi incelenerek adsorpsiyon grafikleri oluşturulmuştur. Deneysel çalışmaların sonucu olarak, maksimum stronsiyum alımının, 0.20 mL.dak<sup>-1</sup> akış hızında, 100 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç derişiminde ve 1 cm yatak yüksekliğinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

pH'nin 4, başlangıç stronsiyum derişiminin 25 mg.L<sup>-1</sup>, akış hızının 0.2 mL.dak<sup>-1</sup> ve yatak yüksekliğinin 9 cm olduğu koşullarda gerçekleştirilen kolon çalışmasında, çıkış derişiminin giriş derişimine oranına (C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub>) karşı süre (t) grafiği (kırılma eğrisi) çizilmiştir. (Zr-Sb) oksit/PAN'ın sızdırma ve doyma kapasitesi ise sırasıyla 23.43 mg.g<sup>-1</sup> ve 47.98 mg.g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Denemeler sonucunda elde edilen kapasite değerleri, (Zr-Sb) oksit/PAN kürelerinin Sr<sup>+2</sup> iyonlarını dinamik koşullar altında asidik çözeltilerden uzaklaştırmada kullanılabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, adsorpsiyonun kinetiği hakkında çalışmalar yürütülmelidir. Ayrıca, (Zr-Sb) oksit/PAN kompozit küreleri ile asidik karakterli radyoaktif atık çözeltilerinden stronsiyum gibi fisyon ürünlerinin adsorpsiyonu sonrasında bu küreciklere ısıtma işlemi uygulanarak organik yapıların uzaklaşması, sinterleme sonrası porların tamamen kapanması ile stronsiyum immobilizasyonu mümkün olabilecektir. Küreciklerin bu özelliği nükleer atık yönetiminde immobilizasyon çalışmalarına da önemli katkı sağlayacaktır.

## Referanslar

1. U.S. Nuclear Regulatory Commission, Factsheet on: Backgrounder on Radioactive Waste. <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/factsheets/radwaste.html> (accessed 10.10.2016).
2. Pendelyuk, O, Lisnycha, T.V, Strelko, V.V, Kirillov, S.A, Amorphous

MnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Composites as Sorbents for Sr<sup>2+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, *Adsorption*, 2005, 11, 799-804.

3. International Atomic Energy Agency (IAEA), Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, IAEA Technical Reports SeriesNo. 408, Austria, 2002.
4. Venkatesan, K.A, Rao, P.R.V, Stamberg, K, Modelling of the Sorption of Sr(II) on Hydrous Zirconium Oxide, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2001, 250, 477-484.
5. İnan, S, Tel, H, Altaş, Y, Sorption Studies of Strontium on Hydrous Zirconium Dioxide, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, 267, 615-621.
6. Venkatesan, K.A, Selvam, G.P, Rao, P.R.V, Sorption of Strontium on Hydrous Zirconium Oxide, *Separation Science and Technology*, 2000, 35, 2343-2357.
7. Ahmadi, S.J, Akbari, N, Shiri-Yekta, Z, Mashhadizadeh, M. H, Pourmatin, A, Adsorption of Strontium Ions From Aqueous Solution Using Hydrous, Amorphous MnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composite: A New Inorganic Ion Exchanger, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 299, 1701-1707.
8. Trivedi, P, Axe, L, A Comparison of Strontium Sorption to Hydrous Aluminum, Iron and Manganese Oxides, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 218, 554-563.
9. Möller, T, Harjula, R, Kelokaski, P, Vaaramaa, K, Karhu, P, Lehto, J, Titanium Antimonates in Various Ti:Sb Ratios: Ion Exchange Properties for Radionuclide Ions, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13, 535-541.
10. Sivaiah, M.V, Venkatesan, K.A, Krishna, R.M, Sasidhar, P, Murthy, G.S, Ion Exchange Properties of Strontium on In situ Precipitated Polyanionic Acid in Amberlite XAD-7, *Separation and Purification Technology*, 2005, 44, 1-9.
11. Koivula, R, Harjula, R, Lehto, J, <sup>63</sup>Ni and <sup>57</sup>Co Uptake and Selectivity of Tin Antimonates of Different Structure, *Separation Science and Technology*, 2003, 38, 3795-3808.
12. Cakir, P, İnan, S, Altaş, Y, Investigation of Strontium and Uranium Sorption onto Zirconium-antimony Oxide/Polyacrylonitrile (Zr-Sb oxide/PAN) Composite Using Experimental Design, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271, 108-119.
13. Koivula, R, Harjula, R, Lehto, J, Structure and Ion Exchange Properties of Tin Antimonates with Various Sn and Sb Contents, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 55, 231-238.
14. Moon, J-K, Kim, K-W, Jung, C-H, Shul, Y-G, Lee, E-H, Preparation of Organic-Inorganic Composite Adsorbent Beads for Removal of Radionuclides and Heavy Metal Ions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, 246, 299-307.
15. Myers, R.H, Montgomery, D.A, Response Surface Methodology; 5th edn. John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, NJ, 2001.