

**RADYOAKTİF ATIKLARIN SAKLANMASINDA
ZEOLİT VE BENTONİTİN KULLANILMASI**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Nedim ÖZDEMİR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : Eylül 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Aralık 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. M. Süheyl AKMAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Şarman GENÇAY

Prof. Dr. Saim AKYÜZ

Prof. Dr. Ali GİRGİN

Prof. Dr. Adnan TAYMAZ

[Signature] 8.1.1999

[Signature] 08.01.1999

[Signature] 13.1.1999

[Signature] 12.01.1999

[Signature] 11.01.99

ÖNSÖZ

Düşük seviyeli radyoaktif atıkların saklanması zeolitlerin (klinoptilolit) ve bentonitin kullanılması adlı bu doktora tez çalışmasında, bu malzemelerin çimentolama işlemi içinde çeşitli şekillerde kullanılmak suretiyle, radyoaktif atıkların harç içinde zapt edilmesinde sağlayabilecekleri faydalı yönlerin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Bu maksatla üretilen harçlarda, zeolit olarak Bigadiç yöresindeki ETİ BANK tesislerinden elde edilen klinoptilolit içeren volkanik tüfler, bentonit olarak ise, ticari yolla temin edilen sodyum bentonit kullanılmıştır. Klinoptilolit agregası olarak Sodyum bentonitin ise katkı malzemesi olarak kullanılması tercih edilmiştir. Radyoaktif atık olarak yurt dışından ithal edilen Cs-134, Se-75 ve Co-57 radyoizotoplarını içeren çözeltiler karıştırma suyuna ilave edilmiştir. Bu şekilde üretilen radyoaktif harçlar uluslararası standartlardaki koşullara bağlı kalınmaya çalışılarak belirli sürelerde sulu ortamda bekletildikten sonra, bu numunelerden suya geçen radyoaktivite miktarları γ spektrometresinden ölçülen γ foton sayılarından yararlanarak belirlenmiştir. Değerlendirmeler için numunelerin difüzyon katsayıları, radyoaktif süzülme oranları ile radyoaktif süzülme hızları hesaplanmıştır.

Radyoaktif harçlarda yeterli mukavemet ve su geçirimsizliğinin elde edilmesi ile ilgili ön deneyler İstanbul Teknik Üniversitesi Yapı Malzemesi Laboratuvarı'nda, radyoaktif harçların üretimi Küçükçekmece Nükleer Araştırma Merkezi'nde, radyoaktif süzülme (leaching) testleri İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan standart radyonüklitler yurt dışından ithal edilmiştir. Araştırmanın yürütülmesi için gerekli parasal destek yarı yarıya TÜBİTAK INTAG Alt Yapı Destekleme Fonu ve İTÜ Araştırma Fonu'na sağlanmış, standart nitelikte hazırlanmış radyonüklitler yurt dışından ithal edilmiştir. Gerekli deneysel ekipman Türkiye'den sağlanmıştır.

Tez çalışmasının başlangıcından son aşamasına kadar, maddi manevi ve bilimsel katkıyı sağlayan, her aşamada gerekli yönlendirmeleri yapan değerli hocam Prof. Dr. Süheyl AKMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca radyoaktif numunelerin hazırlanmasındaki yardımlarından dolayı Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi radyoaktif atık uzmanı Y. Müh. Alper KAHRAMAN'a, nükleer deneyler sırasındaki katkılarından dolayı İTÜ Nükleer Enerji Enstitüsü'nde görevli Dr. Sevilay HACIYAKUPOĞLU'na, Nükleer Enerji Enstitüsü laboratuvarlarında çalışmaya müsaade eden ve deneysel çalışmalara katkı sağlayan Prof. Dr. Sarman GENÇAY'a, malzeme seçimi ve teminindeki yardımlarından dolayı İTÜ Maden Fakültesi'nde görevli Doç. Dr. Fahri ESENLİ'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 NÜKLEER RADYASYON VE ETKİLERİ	5
2.1 Radyoizotop, Radyasyonun Tanımı	5
2.2 Önemli Radyasyon Türleri ve Özellikleri	5
2.3 Radyoizotopların Genel Özellikleri – Yararları	6
2.4 Radyoaktif Maddelerin Çeşitli Alanlarda Uygulamaları	8
2.5 Radyoizotopların Kullanılmasında Ortaya Çıkabilecek Sakıncalar	9
BÖLÜM 3 RADYOAKTİF ATIK YÖNETİMİ	11
3.1 Radyoaktif Atık Yönetiminin Gelişimi	11
3.2 Radyoaktif Atıkların Sınıflandırılması	12
3.3 Radyoaktif Atık Yönetiminin Esasları	12
3.4 Radyoaktif Atıkların Katılaştırılarak Tesbit Edilmesi (İmmobilizasyonu)	13
3.5 Radyoaktif Atıkların Tesbit Edilmesinde Çimento ve Çimento Esaslı Malzemelerin Kullanılması	15
3.5.1 Çimentolama İşlemi	17
3.5.2 Çimentolama İşleminde Gözönüne Alınması Gereken Hususlar	18
3.5.3 Atık-Matris Bileşiminde Rastlanan Olumsuz Reaksiyonlar ve Bunların Giderilmeleri	18
3.6 Radyoaktif Atıkların Saklanması Bitüm ve Bitüm Esaslı Maddelerin Kullanılması	21
3.7 Radyoaktif Atık Yönetimi İle İlgili Standartlar	23

3.8	Süzülme Parametreleri ve Saptanmaları	23
3.9	Radyoaktif Atıkların Saklanması Konusunda Yapılan Çalışmalar	26
3.10	Türkiye’de Radyoaktif Atık Üretimi ve Yönetimi	38
BÖLÜM 4	ZEOLİTLER VE BENTONİT KİLİ	42
4.1	Zeolitler	42
4.2	Bentonitler	47
BÖLÜM 5	DENEYSEL ÇALIŞMA	52
5.1	Çalışmanın Esasları	52
5.2	Kullanılan Malzemelerin Özellikleri	53
5.3	Ön Deneylerin Yapılması	53
5.4	Radyoaktif Harç Örneklerinin Hazırlanması	62
5.5	Süzülme (Leaching) Testinin Yapılması	63
5.6	Radyoaktif Harçtan Suyu Geçen Radyoaktif İyonların Yayıdığı Fotonların Sayılması	54
5.7	Ölçülen Sayım Değerlerinden Yararlanarak Radyoaktif Harçtan Suyu Geçen Radyonüklitlerin Aktivitelerinin Bulunması	68
5.8	Süzülme Hızı ve Oranı ile Difüzyon Katsayılarının Bulunması	70
BÖLÜM 6	DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	84
BÖLÜM 7	DEĞERLENDİRME, ELEŞTİRİ VE ÖNERİLER	90
KAYNAKLAR		93
ÖZGEÇMİŞ		101

SEMBOL LİSTESİ

Z.A.Ç.	:	Zeolit Agregalı Çimento Harcı
B.K.K.Ç.	:	Bentonit Kil Katkılı Çimento Harcı
N.K.Ç.	:	Normal Kumlu Çimento Harcı
R	:	Radyoaktif Süzülme Hızı ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{gün}$)
f_i	:	Radyoaktif Süzülme Oranı
D	:	Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)
D_1	:	Başlangıç Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)
D_2	:	Son Difüzyon Katsayısı (cm^2/sn)
a	:	Harçtan Suya Geçen Radyonüklitin Saniyedeki Aktivitesi (Bq)
A_0	:	Harç-Atık Bileşiminin Spesifik Aktivitesi (Bq)
F	:	Harç-Atık Bileşiminin Sıvı Ortamla Temasta Olan Alanı (cm^2)
t_n	:	Radyoaktif Geçirgenlik İçin İki Ardaşık Ölçüm Arasında Geçen Süre (gün)
V	:	Numune Hacmi (cm^3)
A	:	Numunelerin Başlangıç Radyoaktivitesi
$t_{1/2}$	:	Radyoizotopların Yarı Ömrü (gün)
T	:	Kümülatif Süzülme Zamanı (gün)
C_3S	:	Trikalsiyum Silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
C_2S	:	Dikalsiyum Silikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
C_3A	:	Trikalsiyum Alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
C_4AF	:	Tetrakalsiyum Alümino-Ferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

C₂ASH₈	:	Stratlingeyt (2CaO. Al ₂ O ₃ .SiO ₂ .8H ₂ O)
M^I₁	:	Metal İyonu
M^{II}_{1/2}	:	Geçiş (Transition) Metal İyonu
m₁	:	İlk 25 gün için kümülatif süzülme oranı ve $\sqrt{t}$ grafiğine ait ilk doğrunun eğimi
m₂	:	İlk 25 günden sonraki günler için kümülatif süzülme oranı ve $\sqrt{t}$ grafiğine ait ikinci doğrunun eğimi



ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1	Türkiye’de Radyoaktif Atıkların Variller İçinde Saklanması	40
Şekil 3.2	Sıvı Radyoaktif Atıkların Kimyasal Olarak Çöktürülmesi ve Çimento ile Tesbit Edilmesi	41
Şekil 5.1	Co-57’nin Bozunum Şeması	57
Şekil 5.2	Cs-134’ün Bozunum Şeması	57
Şekil 5.3	Se-75’in Bozunum Şeması	58
Şekil 5.4	Deneylerde Kullanılan Kumun Granülometresi	59
Şekil 5.5	Deneylerde Kullanılan Zeolitin (Klinoptilolit) (Volkanik Tüf) Granülometresi	59
Şekil 5.6	Radyoaktif Harç Numunelerinin Süzülme İçin Saf Su Dolu Kap İçinde Bekletilmesi	64
Şekil 5.7	γ Foton Sayımlarının Yapıldığı γ Spektrometresi	66
Şekil 5.8	Çok Kanallı Analizörden Alınan Örnek Bir Spektrum	66
Şekil 5.9	Cs-134 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Süzülme Hızı–Zaman Diyagramı	79
Şekil 5.10	Co-57 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Süzülme Hızı–Zaman Diyagramı	79
Şekil 5.11	Se-75 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Süzülme Hızı–Zaman Diyagramı	80
Şekil 5.12	Cs-134 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Toplam Süzülme Oranı – Zaman Diyagramı	80
Şekil 5.13	Co-57 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Toplam Süzülme Oranı – Zaman Diyagramı	81
Şekil 5.14	Se-75 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Toplam Süzülme Oranı – Zaman Diyagramı	81

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Organik Atık Bileşenlerinin ve Bunların Ayrışma Ürünlerinin Çimento Performansı Üzerindeki Etkisi	21
Tablo 3.2 Türkiye’de 2000 Yılına Kadar Elde Edilmesi Muhtemel Yıllık Ortalama İşlenmiş Atık Miktarları ve Cinsleri	39
Tablo 5.1 Kullanılan Kumun Kimyasal Analiz Sonuçları	55
Tablo 5.2 Portland Çimentosunun Özellikleri	55
Tablo 5.3 Klinoptilolit Kristallerinin Oksit Cinsinden % Miktarları	56
Tablo 5.4 Klinoptilolit Kristallerindeki Elementlerin Ağırlık Cinsinden Miktarları	56
Tablo 5.5 Ön Deneylerde Üretilen Harçların Karışım Oranları ve Özellikleri	61
Tablo 5.6 Cs-134 Radyonüklitli Harçlardan Suya Geçen Radyoaktif İyonların ve Mukayese İçin Hazırlanan Standart Çözeltinin γ Foton Sayıları	67
Tablo 5.7 Co-57 Radyonüklitli Harçlardan Suya Geçen Radyoaktif İyonların ve Mukayese İçin Hazırlanan Standart Çözeltinin γ Foton Sayıları	67
Tablo 5.8 Se-75 Radyonüklitli Harçlardan Suya Geçen Radyoaktif İyonların ve Mukayese İçin Hazırlanan Standart Çözeltinin γ Foton Sayıları	67
Tablo 5.9 Cs-134 İçeren Harçlardan Suya Geçen Radyonüklitlerin ve Standart Radyonüklitli Su Örneğinin Aktiviteleri	69
Tablo 5.10 Co-57 İçeren Harçlardan Suya Geçen Radyonüklitlerin ve Standart Radyonüklitli Su Örneğinin Aktiviteleri	70
Tablo 5.11 Se-75 İçeren Harçlardan Suya Geçen Radyonüklitlerin ve Standart Radyonüklitli Su Örneğinin Aktiviteleri	70
Tablo 5.12 Cs-134 Radyonükliti İçeren Klinoptilolit Agregalı Harcın R_f Değerleri	74
Tablo 5.13 Cs-134 Radyonükliti İçeren Bentonit Kil Katkılı Harcın R_f Değerleri	74

Tablo 5.14	Cs-134 Radyonükliti İçeren Normal Kumlu Harcın R , f_i Değerleri	75
Tablo 5.15	Co-57 Radyonükliti İçeren Klinoptilolit Agregalı Harcın R , f_i Değerleri	75
Tablo 5.16	Co-57 Radyonükliti İçeren Bentonit Kil Katkılı Harcın R , f_i Değerleri	76
Tablo 5.17	Co-57 Radyonükliti İçeren Normal Kumlu Harcın R , f_i Değerleri	76
Tablo 5.18	Se-75 Radyonükliti İçeren Klinoptilolit Agregalı Harcın R , f_i Değerleri	77
Tablo 5.19	Se-75 Radyonükliti İçeren Bentonit Kil Katkılı Harcın R , f_i Değerleri	77
Tablo 5.20	Se-75 Radyonükliti İçeren Normal Kumlu Harcın R , f_i Değerleri	78
Tablo 5.21	Radyoaktif Harç Numunelerinin Σf_i , $\sqrt{t_i}$ Doğrularının Eğimleri, Difüzyon (Süzülme) Katsayıları	82
Tablo 5.22	Harçların Süzülme Hızı ve Difüzyon Katsayılarının Mukayesesi	83

RADYOAKTİF ATIKLARIN SAKLANMASINDA ZEOLİT VE BENTONİTİN KULLANILMASI

ÖZET

Günümüzün modern dünyasında radyoaktif maddeler nükleer tıp, endüstri, tarım vb. birçok alanda gittikçe artan miktarda faydalı bir şekilde kullanılmaktadır. Radyoaktif atıkların kullanıldığı pek çok tesiste radyoaktif atıklar da oluşmaktadır. Bu atıkların işlenerek zararsız hale getirilmesinde hedef insan sağlığı ve çevrenin korunmasıdır. Atık madde içindeki radyonüklitlerin çevreye sızması ve böylece insana ulaşmasının engellenmesi radyoaktif atık yönetiminin temelini oluşturur. Bu yönetimde iki temel yaklaşım mevcuttur. Birisi yoğunlaştırıp sınırlamak, ikincisi seyreltip dağıtmak şeklinde olup, tercih edileni yoğunlaştırıp sınırlamaktır. Bu yöntemde radyoaktif atıklar işlenerek mümkün olan en dayanıklı şekle dönüştürüldükten sonra depolanırlar. Bu maksatla halen dünyada en çok uygulanan yöntemler çimentolama ve bitümlemedir. Sağladığı yüksek hacim küçültme oranı ve radyonüklit sızdırmazlığına rağmen ısıya dayanıksızlığı ve yanması nedeniyle bitümleme daha az kullanılmaktadır. Çimentolama işlemi ise, betonun ısıya ve basınca dayanıklılığı, geçirimsizliği, nispeten ucuzluğu ve kolay temin edilmesi yüzünden daha çok tercih edilmektedir. Ancak uzun yaş dönemlerinde fiziksel koşullardan ziyade kimyasal etkilerin ön plana çıkması nedeniyle, çimentolama işleminin yeterliliğinin incelenmesi, ayrıca daha olumlu koşulların yaratılmaya çalışılması önem arz etmektedir.

Bu çalışmada radyoaktif atıkların saklanması zeolitlerin (klinoptilolit) ve sodyum bentonit kilinin çimentolama işleminde kullanılmasının sağlayacağı avantajları araştırmak üzere, Co-57, Se-75, ve Cs-134 radyonüklitlerinin karıştırıldığı çeşitli harçlar üretilmiştir. Zeolit olarak Bigadiç yöresinden temin edilen klinoptilolit, bentonit olarak ise ticari yoldan elde edilen sodyum bentonit kullanılmıştır. Zeolit (klinoptilolit) agrega olarak, bentonit ise katkı malzemesi olarak çimentolama işlemine dahil edilmiştir. Harçlar, zeolit agregalı çimento harcı (Z.A.Ç.), bentonit kil katkılı çimento harcı (B.K.K.Ç.) ve normal kumlu çimento harcı (N.K.Ç.) olarak üretilmiştir. Bu harçlar üretilmeden önce yeterli mukavemete ve su geçirimsizliğine sahip olmaları için basınç ve su geçirimsizlik testlerine tabi tutulmuş ve uygun granülometreleri ile su / çimento, çimento / zeolit, çimento / kum oranları belirlenmiştir. Üretimleri sırasında içine radyonüklit katılan harçlar 28 günlük priz süresinden sonra belirli zaman aralıklarında süzülme (leaching) testine tabi tutulmuştur. Her süzülme testi sonunda numunelerin konulduğu kaptaki su yenilenmiştir. Belirli sürelerde yapılan süzülme testi sonucu radyonüklitlerin sızdığı su numunelerinin γ foton sayım değerleri, γ spektrometresinden okunmuştur. Bu değerler önceden aktivitesi bilinen ve mukayese için hazırlanan aynı cins radyonüklitli su numunesinin sayım değerleri ile kıyaslanarak, numunelerden suya geçen radyonüklitlerin aktiviteleri tesbit edilmiştir. B.K.K.Ç., Z.A.Ç. ve N.K.Ç. harç örneklerinin, Cs-134, Co-57 ve Se-75 radyonüklitlerini tutma yetenekleri, süzülme hızları, difüzyon katsayıları ve süzülme oranları hesaplanarak kıyaslanmıştır. Yapılan değerlendirme sonucunda; B.K.K.Ç. harcının Se-75'i., Z.A.Ç. harcının ise Co-57 ve Cs-134 radyonüklitlerini diğer harç örneklerine göre çok daha iyi tuttuğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo ve grafiklerle gösterilmiştir.

THE USE OF ZEOLITE AGGREGATE OR BENTONITE IN MORTAR FOR THE SOLIDIFICATION OF NUCLEAR WASTES

SUMMARY

In developed countries, nuclear techniques have been instrumented for the peaceful use of nuclear energy since the second half of this century. Many radiation producing machines and radioisotopes are developed and used in medicine, industry and other fields, to serve to the man-kind around the world.

In parallel to these developments, some techniques have been particularly used in industry, besides medicine for about 20 years also in Turkey. In Turkey there are about 25 companies which employed destruction tests on the industrial products with x and γ rays. Including, radioisotopes; which are used in the medical centers. The contribution of these techniques to the scientific developments is very great. Today one can say that the revolution in this technical field is due to the use of these radioactive elements.

To understand the use of these techniques in the field of activation analysis, it is necessary to elaborate on the meaning of radiation, radioactivity, radioisotope etc.. Radiation is the stream of the particles or emission and propagation of waves transmitting energy through space or through a medium out of an atom. The energy transmitted by waves through space or some medium represents the electromagnetic radiation e.g. radiowaves, infrared, ultraviolet, visible light, x rays and γ (gamma) rays, or particles.

The streams of particles represent the particulate radiation, such as electrons, neutrons, protons, α particles etc..

Nuclei, which spontaneously undergo nuclear disintegration by emitting particles or electromagnetic radiation are called *radioactive atoms*. Unstable nuclei, which exist in the nature, are called *naturally radioactive elements*. In the nature, there are some particular isotopes which are generally called as radioisotope element. For example, K^{40} is a radioisotope element exist in the nature.

Radioactive wastes which are residues produced in many uses like in medicine, industry, agriculture etc.. Radioactive wastes can be classified according to certain criteria. One classification, which can be based on specific activities, dose rates or radiotoxicities. Second classification criteria might be the origin of physico-chemical natures or types of radiation and half-lives of the radionuclides.

According to these half life and specific activities of nuclides, the nuclear wastes are classified as low (LLW), intermediate (ILW), and high (HLW) level wastes.

Radioactive wastes are environmental hazard for the population and environment,

have a harmful effect on human health and shows an increase in quantity and in variety. To give an example, we can take the production of low level wastes which is estimated to be around 500.000 m³ for the last 30 years in France alone. Therefore, the waste control becomes very important.

The process of controlling the radioactive wastes, protecting human beings against it and the environment necessitate a comprehensible radioactive waste management programs.

The aim of the radioactive waste management is to keep in a least harmful conditions.

There are several methods used in the radioactive waste management. Solidification technique is the most important and common one. In this technique, cements or bitumens are used for solidification. Although each of them have low leachability reduction ratio, bitumen types are not preferred for solidification due to their low heat strength. But cement is used widely in the glob. It has retained many practical advantages i.e. low cost, easy operation, radiational and thermal stability, sufficient strength, durability and impermeability etc.. But for longer ages, the sufficiency of cement is doubtful, because at long terms, chemical factors are becoming more effective than physical ones.

Some of these factors may be described as they are the impact of radiation, temperature, reaction with wastes and interaction with the near-field environment.

One of the other disadvantages of using cement is the requirement of radioactive elements, i.e. nuclides homogeneous distribution, which necessitate fluidity and aggregate size in a mortar.

In order to improve the sustainability of the mortar, additional additive such as silica fume, fly ash, acrylic resin, zeolites and bentonites have been used.

Zeolites and bentonites are the additives capable of fixing ions, and preferred by the researches in applications on nuclear waste disposals.

Some advantages of using zeolite and bentonite in the cement paste for immobilization of radioactive wastes, it is necessary to review some of their properties.

Zeolites occur as secondary minerals in the cavities or veins of the eruptive volcanic rocks as in basalts. It happened also in sedimentary rocks formed by the alteration of volcanic ashes or pyroclastic rocks.

All zeolites are hydrous alumina-silicates and have different alkaline or alkaline earth cations such as Na, K, Mg, Ca, Ba, and Sr. They have three dimensional crystal structures and possess an orthogonal channel network.

Important properties of zeolites are their cation exchange capacity, adsorptional and catalytic function in some chemical reactions.

Other important properties of zeolites are their cation selectivity. It is due to the geometry of the channels, the size and charge of the host ions. Certain natural zeolite may include clinoptilolite, chabazite, analcime and modernite etc.. In particular clinoptilolite is the most used zeolite in nuclear waste disposal systems due to its high reserve, great pore opening ($4.1-7.2 \text{ \AA}$), high $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, relatively high cation exchanging capacity. The zeolites are also considered as have pozzolanic materials, which increase the pozzolanic property.

Bentonites have similar chemical compositions as zeolites and are formed in the same way by alteration of volcanic rocks or ashes with some differences.

Bentonites species are an other class of smectite (montmorillonite) clays. The units of smectite clay crystals are silicate octahedra and their smectite clays have three layers and constitute the second group of clay class. The silicon octahedra are bound by sharing an oxygen ion or OH^- (hydroxyl), and the units are chemically negatively charged. Silicon ions at the tops of the octahedrons can be substituted by other ions without disturbing the structure. This phenomenon is called isomorphous substitution. Substituted ions are often Al^{3+} in the case of smectite, or Mg^{2+} in the case of kaoline. Some positive charges may exist near aliminum or silicon ions but the interlayer parts are charged negatively as a whole. This negativity is neutralised by the diffusion of alkaline or alkaline earth cations. These new inclosed cations can also be substituted again by other cations of the same character. Therefore, the first neutralising cations are called exchangeable cations.

The cation-exchange capacity for one day is an important parameter for the element and the maximum attainable value of this capacity for bentonites is 1 meg/g. Exchange rate increases with temperature and pH value for bentonites and it is less for smectite clays.

Adsorption ability of bentonites is another important property, because bentonites may adsorb organic and inorganic anions as well as cations.

In particular, sodium bentonites are better than calcium bentonites, when it comes to engineering point of preferences in terms of exchangeability. On the other hand in nuclear waste repositories point of view, the zeolites are preferable.

In this study the use of zeolite (clinoptilolite) and bentonite from the point of cemental solidification have been both investigated extensively.

Grinded volcanic tuff used as sand which has rhyodacitic origin. It was obtained from Bigatic, a region in West Anotolia. The mineralogical composition of the rock was

synthesised as follows; clinoptilolite, quartz, sanidine, opal CT, plagioclase, biotite and smectite-illitic clay minerals. The tuff used in this study contained 82% clinoptilolite. Specific gravity was 1.95, water adsorption was 16 % and total porosity was 38 %. Zeolite sand was crushed in laboratory to a maximum size of 4 mm.

The commercial bentonite used in tests was sodium bentonite. Slurry was prepared with high-speed mixer and it was added to mortar after seven days of resting. The pH value of the bentonite was 9.2.

The binder of mortars was ordinary Portland cement equivalent to ASTM type III.

The natural sand was siliceous from the river bed sand having continuous gradation, specific gravity of 2.65 and a maximum size of 4 mm.

Co-57, Cs-134 and Se-75 radioisotopes were selected for this research because of having enough half-life for laboratory studies and being commonly used in nuclear medicine and industry.

From these radioisotopes, Co-57 is used in nuclear medicine for diagnosis and therapy, Cs-134 as tracer in environmental pollution and Se-75 in nuclear medicine for diagnosis, respectively.

Before the radioactive cement mortars were produced, preliminary tests were carried out on mortars for obtaining sufficient compressive strength, workability and water proofness. Three series of test specimens were prepared. In the first series of test specimens, the entire aggregate phase of the mortar consisted of volcanic tuff containing zeolite (clinoptilolite).

In the second series, sodium bentonite slurry was added to mortar prepared with natural river bed sand.

In the third series, only natural river bed sand was used in the mortar matrix.

The compressive strengths were determined on 7cm sized cubes at 28 days. Flowing test were carried out according to Turkish Standard Institute norms. 50cm high PVC tubes were fixed with epoxy resin on specimens and filled with water. The level of water in each test did not change during 20 days of observation period.

The ratio of obtained results were as follows;

Mortar	<u>cement</u> cement	<u>sand</u> cement	<u>water</u> cement	flowing	compressive strength
N.A.C.	1	6.7	0.7	1.50	16
B.K.K.H.	1	6.7	0.7	1.60	18
Z.A.H.	1	4.5	0.5	1.40	21

After determined appropriate granulometric size and values, radioactive mortar specimens were prepared and radionuclides were added in the mixing water. The initial radioactivities in each test specimen were 2.960.000 Bq for Co-57 and 2.479.000 Bq for Se 75 in the mixing water. For each test series, 9 specimens were prepared.

The mortar specimens were 5 cm long cylinders with diameters of 5 cm, conforming to ISO 6961 standard. For each test series, 9 specimens were prepared (3 specimens for Co-57, 3 specimens for Cs-137 and 3 specimens for Se-75). Thus for 3 series, 27 specimens were produced.

After 28 days of curing time, the radioactive mortar samples were placed in cylindrical containers of 1.1 dm³ volume filled with distilled water, and were subjected to the leaching test for certain periods.

At the end of all the leaching tests, the water in the leachant container was changed with fresh water and γ reading of radioactive leach and water was determined using the γ spectrometer system composed of Ge semi-conductor detector, power supply and amplifier-analyser plotter.

The first measurement was taken on the day following the placement of the specimens in the leachant water and consecutive measurements were carried out for 95 days. To obtain radioactivity levels from γ measurements, standard radioisotope solutions were prepared and their γ photon emissions were simultaneously measured with mortar specimens. The initial radioactivities (A_0) of these standard solutions were 185000 Bq for Co⁵⁷, 370000 Bq for Cs-134 and 2479000 Bq for Se-75.

To determine the activities of radionuclides which is first have to leached in water, then compute leaching rates, and the activities from the sample diffusion coefficients. The sample's activity decreases with the time. The decrease in activity of the sample and specific activity may be calculated from the equation.

$$A = A_0 \exp \left[(-\ln 2) \frac{T}{t'} \right] \quad A_i = A'_0 \exp \left[(-\ln 2) \frac{T}{t'} \right] \frac{1}{W}$$

A is the activity of standard specimen at the time of the measurements [T], A_0 is the initial activity of standard specimen. A_i is the specific activity, A'_0 is the total initial activity of the radionuclide added to mortar, T is the duration of leaching, and t' is the half life of the radionuclide. W is the weight of specimens.

To compare the leachabilities of mortars, the cumulative values of the leaching ratios, leaching rates and diffusion coefficients can be determined in the following manner:

Since the leaching ratio (f_i) is the ratio of the activity of the radionuclide transferred to water during T time (a_i , Bq/g) to the specific activity of the mortar specimen (A_i , Bq/g).

$$f_i = \frac{a_i}{A_i}$$

Then the leaching rate (R , g/cm².day) may be computed from the leaching ratio using

$$R = f_i W \frac{1}{F t_n}$$

Where F is the total surface of the specimen in contact with the leachant (cm²) and t_n is the time between two consecutive measurements (per day).

As the leaching phenomenon were assumed to conform with Fick's law, $\sum f_i$ were drawn versus $\sqrt{t}$ values. The validity of this mathematical model has been proven and the test results drawn confirmed the correctness of this hypothesis. The perfect linear regression between $\sum f_i$ and $\sqrt{t}$ permitted to calculate the diffusion coefficient D by using formula given by IAEA [11].

$$\begin{aligned} \sum f_i &= m \sqrt{t} + r \\ D &= \pi m^2 V^2 / 4F^2 \\ V &\text{ is the volume of specimen (cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

This way, the effects of zeolite or bentonite use in leaching properties occurred on mortars were determined. The new compound showed a decrease in leaching rate and in diffusion coefficients. The further analysis also showed that cemented mortar mixed with bentonite is better in retaining Se-75 which is a non-metallic radioisotope. On the other hand, cemented mortar with zeolite additive is a better retainee for Co-57 and Cs-134 metallic radioisotopes.

This is due to the difference between the cation exchange capacities of the clinoptilolite and bentonite appeared in the radionuclide fixations of the metallic ions; the fixations of the cations by clinoptilolite was three times greater than that of the bentonite. But the cation exchange capacities did not play any role in the fixation of Se-75. Because Se-75 is not a cation, it is a part of the (SeO₃)²⁻ anion. In the case of Se-75, the anion adsorption ability of the bentonite resulted in a positive outcome.

As a result, we can say that in the cement solidification processes of nuclear wastes, there was a significant decrease of leaching for metallic radionuclides, clinoptilolite

sand which is much useful than bentonite. But for nonmetallic radionuclides sodium bentonite gives better results.

In this study, the pH value of leachant water and waste, the natural effects of radiation on bentonites, some reactions that could occur between waste and cement matrix, the temperature of the environment, impact of radiation, the effect of supplementary cementation materials used were not examined.



BÖLÜM 1

GİRİŞ

20 nci asrın ikinci yarısından itibaren başlamak üzere bilhassa bugünkü modern çağda nükleer teknoloji günlük yaşantımıza girmiş tarım, endüstri, tıp vb. alanlarda çok fazla miktarda kullanılır hale gelmiştir [1, 2]. İleri ülkelerde nükleer enerjinin bilhassa barışçıl amaçlarla kullanılması için yeni yeni teknikler geliştirilmeye başlanmış ve bunun sonucunda söz konusu alanlarda kullanılmak üzere çeşitli radyoaktif madde üreten cihazlar ile radyoaktif madde içeren cihazlar geliştirilerek insanlığın hizmetine sunulmuştur. Halen dünyada çeşitli sahalarda farklı amaçlar için çeşitli radyoizotop kullanan binlerce kurum vardır. Türkiye'de de TAEK (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu) tarafından verilen izin çerçevesinde radyoaktif maddeler, tıp alanının yanında endüstri ve tarım alanında olmak üzere yaklaşık 25 yıldır kullanılmaktadır.

Radyoaktif maddelerin tıp, endüstri ve tarım vb. kullanım alanlarına katkıları o kadar çoktur ki bazı bilim adamları bu kullanım alanlarındaki son 30 yıldaki büyük ilerlemenin çeşitli radyoizotopların kullanımı sayesinde olduğunu, hatta bilimsel devrimin atom parçacıklarının kullanımıyla ortaya çıktığını idda eder duruma gelmişlerdir.

Günlük yaşantımıza bu kadar giren ve çeşitli alanlarda çok faydalı bir şekilde kullanılan bu maddelerin tanınması, özelliklerin ortaya çıkarılması, kullanım yöntemlerinin belirlenmesi, kullanım sonu ortaya çıkan atıkların çevreye olan olumsuz etkileri, bu etkilerin yok edilmesi için alınan önlemlerin ne olduğu ve bunların kapsamı, alınabilecek önlemlerin geliştirilmesi, daha randımanlı ve ekonomik koşulların yaratılması hususları önem arz etmektedir.

Ancak söz konusu maddelere ait atıkların çevre ve halk sağığı üzerinde meydana getirebileceğı olumsuz etkilerin çok geniş halk kesimlerince ve kullanıcılarınca bilinmemesi, doğal olarak bunlardan korunmak için gerekli önlemlerin yeterince alınmamasına sebep olabilmektedir. Bu konuda belirli prensipler konarak radyoaktif maddelerin kullanımı kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır. Radyoizotopların kullanımını düzenlemek, ortaya çıkan radyoaktif atıkların kontrolünü sağlamak üzere çeşitli çalışmalar başlatan ve bu hususta dünyada yapılan çalışmaları destekleyen, uluslararası koordinasyonu sağlayan ve standartlar geliştiren Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA) mevcuttur. Türkiye'de ise bu tür maddelerin kullanımı, denetlenmesi ve ortaya çıkan atıkların kontrolü Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) tarafından sağlanmakta olup, bu hususlarla ilgili yayınlanmış tüzük ve yönetmelikler mevcuttur [3-5].

Radyoaktif maddelerin kullanılmaları sonucu ortaya çıkan radyoaktif atıklar fiziksel olarak sıvı, katı ve gaz olmak üzere üç temel sınıfa ayrılırlar. Spesifik aktivitelerine veya atığın orijinine, fiziko-kimyasal tabiatına, radyasyonun tipine ve yarı ömrüne bağılı olarak da düşük-orta veya yüksek aktiviteli olarak sınıflandırılabilirler [6].

Atık madde içindeki radyonüklitlerin çevreye sızmasının engellenmesi radyoaktif atık yönetiminin temelini oluşturur.

Günümüzde radyoaktif atıkların yönetiminde aktif atığı belirli bir yerde ve çok uzun konumda sabit bir şekilde tutmak ve depolamak amaç edinilmiştir [7].

Yaygın katılaştırma (yoğunlaştırma) yöntemleri çimentolama ve bitümlemedir. Sağladığı yüksek hacim küçültme oranı ve radyonüklit sızdırmazlığına rağmen bitüm, ısıya dayanıksızlığı, yanması ve atık ürünleri arasında meydana gelebilecek bazı reaksiyonlar nedeniyle daha çok dikkati gerektirmekte, bu yüzden daha az tercih edilmektedir [6]. Çimentolama ise bütün dünyada en çok kullanılan katılaştırma yöntemidir. Ancak bilhassa yarı ömrü uzun ve spesifik aktivitesi yüksek radyoaktif atıkların saklanması çimentolamanın başlı başına yeterli olduğunu söyleyebilmek şüphelidir. Radyoaktif atıkların saklanması bilhassa uzun yaşlarda fiziksel

özelliklerden daha ziyade kimyasal etkiler ön plana çıkmaktadır. Bu faktörler radyasyon etkisi, sıcaklık, atıklarla reaksiyon vb. dir [6, 8 ,9].

Bu konuda tüm dünyada bilim adamlarınca çalışmalar sürdürülmekte, fiziksel ve kimyasal olarak en dayanıklı koşulların elde edilmesi ile zamansal boyut ta katarak katılaştırılmış ürünlerin çevreye radyoaktif atık sızdırmasının tamamen engellenmesi veya en aza indirilmesi için geniş çaplı araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalarda çimento içinde zeolit, bentonit, asitik kil, organik ürünler vb. malzemeler katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Söz konusu malzemelerden zeolit ve bentonit kilinin bünyelerinde bulunan serbest katyonlar, radyoaktif iyonlarla yer değiştirmekte ve radyonüklitler malzeme bünyesinde tutulmaktadır. Zeolit ve bentonitler radyonüklitin cinsine bağlı olarak seçicidirler ve belirli radyoaktif iyonları daha iyi bir tarzda adsorbe etmektedirler.

Yapılan çalışmalarda sulu çevresel ortamlarda radyoaktif sızdırmazlığın geliştirilmesi ağırlık taşımaktadır. Sulu ortamlarda radyoaktif sızdırmazlığın incelenmesi (belirlenmesi) için kullanılan en yaygın yöntem leaching (süzülme) testleridir. Bu testlerin yapılması, değerlendirilmesi ve sonuçların mukayesesi için uluslararası standartlar ortaya konmuştur [10, 11].

Bu doktora çalışmasında söz konusu standartlara bağlı kalmaya çalışılmıştır. Türkiye'de doğal halde bulunan bentonit katkı malzemesi olarak, Bigadiç yöresine ait volkanik tüf (zeolit) normal doğal kum yerine kullanılmak suretiyle radyoaktif harçlar üretilmiştir. Bu harçların radyonüklit sızdırmazlığı normal kum kullanılarak üretilen radyoaktif harçların radyoaktif sızdırmazlıkları ile mukayese edilmiştir. Bentonit katkılı ve zeolitli (klinoptilolitli) harçların avantajlı ve dezavantajlı yönleri ortaya konmuştur. Çalışmanın ilginç ve orjinal yanı harçtaki agrega fazının tümüyle %80 klinoptilolit (doğal bir zeolit türü) içeren volkanik tüften oluşmasıdır. Diğer araştırmacılar klinoptiloliti çok ince öğütürerek ve çimentoya katkı malzemesi olarak katarak veya agreganın %15'ini aşmayacak şekilde kum ile ikame ederek kullanmıştır. Deneysel çalışmalar için Türkiye'de bol miktarda bulunan zeolit türlerinden Bigadiç yöresine ait klinoloptilit tüfü ile, Na içerikli Bentonit kili

seçilmiştir. Çimento olarak normal portland çimentosu kullanılmıştır. Harçların üretimleri aşamasında, karma suyunun içerisine daha önceden belirlenen radyonüklitler katılarak katılaştırılmaları temin edilmiştir. Harçlarda kullanılan radyonüklitlerin; deneysel çalışma için yeterli yarı ömre sahip olmaları ve nükleer tıp ve endüstride çokça kullanılmaları esas alınmış; Cs-134, Se-75 ve Co-57 radyonüklitleri seçilmiştir.

Radyoaktif harçların ayrıca yeterli mekanik mukavemete ve su geçirimsizliğine sahip olmasına ve ekonomik olmalarına dikkat edilmiştir.

Radyoaktif harçlar, ISO 6961 standartlarına uygun olarak saf su dolu kaplara konmuş, belirli süreler bekletilmiş ve muhtelif zaman aralıklarında radyoaktif harçlardan suya geçen radyonüklitlerin γ foton sayım değerleri saptanmıştır. Ayrıca standard numuneden de sızan γ foton sayıları ölçülmüş ve böylece harçlardan suya geçen radyonüklitlerin aktiviteleri tespit edilmiştir. Elde edilen verilere bağlı olarak radyoaktif harçlara ait, difüzyon katsayıları, süzülme oranları ve süzülme hızları hesaplanmış, sonuçlar tablo ve grafiklerle de gösterilmiştir.

Çalışma sonunda Co-57 ve Cs-134 gibi katyonik radyoizotoplarda klinoptilolit agregalı harçların, Se-75 içeren anionik radyonüklitte ise bentonit kil katkılı harcın en iyi sonuçları verdiği tesbit edilmiştir.

Bu deneysel çalışmada, radyoaktif atıkların doğal saklanma ortamına uygun koşullardaki davranışları ele alınmamıştır. Ayrıca deney süresince PH değerlerinin değişimi ölçülmemiş, laboratuvar ortam sıcaklığı değişmiş ve ortamın doğal radyasyonu, zeolit ile çimento ve bentonit kili ve diğer unsurlar arasında meydana gelme olasılığı olan kimyasal reaksiyonlar vb. hususlar incelenmemiştir. Bu eksikliklerin sonuçlarda etkin olma ihtimali mevcuttur.

BÖLÜM 2

NÜKLEER RADYASYON VE ETKİLERİ

2.1 RADYOİZOTOP, RADYASYONUN TANIMI

Bütün maddeler atom adı verilen çok küçük parçacıklardan ibarettir. Bilindiği üzere Hidrojen atomu hariç tüm atomlar çekirdeklerindeki protonlar (Z) (pozitif yüklü) ve nötronlar (N) (yüksüz) ile etrafındaki elektronlardan (negatif yüklü) ibarettir. Genellikle, kararlı atomların çekirdeğindeki proton ve nötronların miktarı eşittir. Fakat A ($A=Z+N$) atom ağırlığının artması ile de N/Z dengesi bozulur yani $N>Z$ olması ${}_Z^AX_N$ atomunu kararsız kılar. başka deyişle, proton ve nötron arasındaki sayısal eşitsizlik ${}_Z^AX_N$ atomunu radyoaktif element sınıfına koyar. Eğer, radyoaktif element ${}_{11}\text{Na}^{23}_{12}$ ve ${}_{11}\text{Na}^{24}_{13}$ gibi Z proton sayısı aynı N nötron sayısı farklı ise bu tip elementlere izotop, eğer N nötron sayısı aynı Z proton sayısı farklı ise bu tip elementlere de izoton denir. ${}_6\text{C}^{14}_6$ ve ${}_7\text{N}^{14}_7$ gibi A atom ağırlıkları aynı olan elementlere ise isobar elementler denir [12]. Radyoaktif izotoplar ışıma yapıyorsa, biz bu tip izotopa radyasyon yayınlayıcı veya radyoizotop diyoruz. Böylece radyoizotopları çekirdeğin kendiliğinden bozulmaya uğramasıyla radyasyon yayan cisimler olarak tanımlayabiliriz. Radyasyon ise ışık enerjisinin dalgalar halinde veya parçacık olarak yayınlanması şeklinde tanımlanır. Dalga ile bir ortamda taşınan enerji elektromanyetik radyasyonu (X ışınları, γ ışınları, vb.) küçük taneciklerin hareketi ise partiküler radyasyonu (α ışını, β ışını, nötron, proton vb.) ifade eder.

2.2 ÖNEMLİ RADYASYON TÜRLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Çekirdeklerin bozunumları, genellikle α partikülleri, β partikülleri ve γ ışınlarının yayınlanmaları ile sonuçlanır. Daha nadir neşredilen diğer radyasyon türleri de vardır (nötron, proton, X ışını vb.). Aşağıda konu ile ilgisi nedeniyle üç ana yayılım

hakkında bilgi verilmiştir.

α partikülleri 2 proton ve 2 nötrondan oluşan helyum çekirdekleridir. Büyük bir kütleye fakat az bir giriciliğe sahiptirler. Bir kağıt parçası tarafından durdurulabilirler. Genellikle ağır elementlerin (uranyum, toryum, radyum polonyum) radyoaktif bozunmaları sonucu yayınlanırlar. Plütonyum ise yapay olarak en kolay bozunmaya uğratılarak α ışını yayan elementtir.

β partikülleri çekirdekten fırlatılmış hızlı elektronlar olarak tanımlanır. α parçacıklarından daha küçük fakat daha fazla geçicidirler. İnce bir odun parçası tarafından durdurulabilirler. Bilinen belli başlı β radyoizotopları, Karbon-14, Tirityum, Sülfür-35, Kalsiyum-45, Fosfor 32, Stronyum-90 dır. Bu radyoizotopların genel karakteristikleri sadece β ışını yaymalarıdır.

Genelde γ ışıması yapan radyoizotopların yayınladığı fotonlar, diğer ışınlardan örneğin, α , β nötron, proton ve diğer ağır iyonlardan hedef içinde dehe derinlere girebilmektedir. Dolayısı ile fiziksel ortama veya organa aktardığı enerji miktarı daha fazla olabilir. Gama'nın (γ) bu özelliğinden faydalanılarak tıpta ve endüstride en çok kullanılan radyonüklitlere örnek olarak I-125, I-131, Co-60, Co-57, Se-75, Cs-134, Cs-137 vb. gösterilebilir.

2.3 RADYOİZOTOPLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ-YARARLARI

Radyoaktif bozunmanın en önemli özelliklerinden birisi sıcaklık, basınç gibi faktörlerden pratik olarak etkilenmemesidir. Radyoaktif bozunma sadece kararsız çekirdeklerin yapısı ile ilgili bir olaydır.

Radyoaktif değişimin veya bozunmanın önemli bir karakteristiği yarı ömürleri (yarılanma süresi)'dir. Yarılanma süresi belirli bir izotop miktarının yarisının bozunması için geçen zamandır [12]. Bu yarı ömürler sadece atomun yapısına bağlı olmak üzere saniyenin kesirlerinden milyonlarca seneye kadar değişir. Yarı ömür, çeşitli kullanımlar için bir izotopun seçilmesinde göz önüne alınan en önemli faktörlerden birisidir. Radyoizotopların büyük bir çoğunluğu, yapay olarak

nötronların ilavesi, protonların yok edilmesi, nötronların yok edilmesi veya fisyonla (Büyük bir atoma bir nötron sokup onun radyoizotoplara ayrılması) elde edilir.

Halen dünyada yaklaşık 2500 civarında radyonüklid yapay olarak elde edilmektedir. Yapay radyoizotopların büyük çoğunluğunun kısa yarı ömürleri vardır.

Radyoizotopların kullanılmasında yayınladıkları radyasyonlardan faydalanılır.

Radyoizotoplar çok küçük miktarlarda bile ölçülebilirler. Radyoizotopların endüstri, tıp, tarım vb. alanlarda kullanılmalarını sağlayan dört önemli özellikleri vardır. Bunlardan en niteliklileri aşağıda özetlenmiştir.

a. Maddeleri İzleme Özelliği; Kararsız bir çekirdek daha kararlı bir hale dönüşmek için değişikliğe uğrayınca (Bozunma veya parçalanma) farkedilebilir veya ölçülebilir miktarda radyasyon (γ ışını veya β partikülleri) yayar. Yayılan radyasyonun yeri ölçü aletleriyle kolayca belirlenir. Radyoizotopu taşıyan maddenin hareketi böylece izlenebilir.

b. Maddelerin Radyasyona Etkisi; γ ışınlarının absorblayan madde ile etkileşmesi oldukça karmaşık bir oluşumla gerçekleşir. Gama ışınlarının hedef maddeden geçmesi, γ 'nın radyasyon enerjisine, maddenin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. Bu özellik radyoizotopların; kalınlık ölçülmesinde, metal dökümlerindeki boşlukların bulunmasında, kaynakların kontrolünde, kapalı maddelerin görüntülenmesinde yararlanılmasını sağlar.

c. Radyasyonun Maddelere Etkisi; Radyasyonun madde ile etkileşmesi radyoizotopun cinsine, tipine örneğin γ , β , α ve ağır iyon (N^+) oluşuna ve enerjisine göre, tipik bir tanım resmi olduğu kadar, hedefi yok edici, yakıcı da olabilir. Bu amaçla tıpta, endüstride kullanılır.

d. Radyasyon Enerjisi; Kararsız çekirdeklerin radyasyonlarındaki yüksek enerjiyi ısı ve elektriğe dönüştürmek zor değildir. γ ışınları veya α , β partikülleri yoğun bir atomda absorplanarak durdurulunca enerji ısıya çevrilir. Bu da enerji de elektriğe

dönüştürülür. Bu özellik radyoizotopların güç kaynaklarının, personelsiz çalışan hava istasyonlarının işletilmesinde kullanılmasının esasını teşkil eder.

2.4 RADYOAKTİF MADDELERİN ÇEŞİTLİ ALANLARDA UYGULAMALARI

Radyoaktif maddeler yukarıda belirtilen genel özellikleri ve bu özelliklerine bağlı olarak ve her radyoizotopun kendisine has karakterleri nedeniyle çok çeşitli sahalarda değişik amaçlarla kullanılırlar. Radyoaktif maddelerin bu özellikleri ve yararları gözönüne alınarak bazı faaliyet alanlarında yararlanılmak üzere, radyoizotop kullanmak için dünyadaki bir çok kuruma, atom enerjisi kurumları tarafından ruhsat verilmektedir. Ülkemizde TAEK (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu) tarafından verilen izin çerçevesinde radyoaktif madde kullanan çok sayıda firma ve kuruluş bulunmaktadır. Endüstride yukarıda belirtilen özelliklerinden yararlanılarak radyografik (radyasyonla film çekme) muayenede, nükleonik otomatik kontrolde (kalınlık, seviye, nem ve yoğunluk ölçümleri), bazı maddelerin hareketini izlemeye, paratoner, lüks fitili starter yapımları ile malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi, çapraz bağlama vb. bir çok alanda radyoizotoplardan faydalanılmaktadır.

Söz konusu uygulama alanlarından ;

a. Radyoaktif muayene tekniğinde (radyasyonla resim çekme) Cs-137, Tm-170, Co-60, Ir-192 vb. gibi radyoaktif maddeleri içeren gammagrafi cihazlarından,

b. Nükleonik kontroller için (seviye, yoğunluk, kalınlık) kullanılan cihazlarda γ kaynağı olarak çoğunlukla Co-60, Co-57, Cs-134, Cs-137 vb. izotoplar, β kaynağı olarak ise Sr-90 izotopu, nem ölçülmesinde ise Am-Be, Ra-Be ve Pu-Be gibi nötron kaynaklarından faydalanılmaktadır.

c. Ayrıca lüks fitili üretiminde toryum nitrat ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), paratonerlerde α yayınlayıcı olarak Ra-226 veya Am-241, starter yapımında Kr-85 veya H-3 radyoizotoplarından faydalanılmaktadır.

d. Nükleer izleme tekniği kullanılarak Na-24 vb. izotoplardan, aşınma ölçümleri, kaçak tayinleri, hız tayinleri ile güzergah belirlemede vb. uygulamalar yapılmaktadır.

Bunların dışında çeşitli radyoizotopların endüstrinin başka kollarında da uygulama sahaları mevcuttur.

Nükleer tıpta ise radyoizotoplar teşhis ve tedavi amaçlı olmak üzere iki şekilde kullanılmaktadır. Bu maksatlar için kullanılan 100 den fazla izotop mevcuttur.

Bunlardan söz konusu amaçlarda faydalanmada, çok küçük miktarlarda kullanılabilmesi ve vücudun bilinen kısımlarına yöneltilebilmesi, hasarlı hücreler üzerinde daha fazla yoğunlaşabilmesi ve iyi birer izleme elemanı olması gibi özelliklerinden yararlanılır.

Günümüzde Co-57, Se-75, I-135, P-32 vb. bir çok izotop tedavi amacıyla, Co-60, CS-137, I-125 vb. izotoplar terapi cihazlarında, I-131, Co-60, P-132, Na-24, Tc^m-99 vb. birçok izotop da teşhis amacıyla kullanılmaktadır.

Radyoizotoplardan endüstri ve nükleer tıpın dışında, gıda sektörü (pastörize, mikroorganizmaların öldürülmesi, filizlenmenin engellenmesi vb.) ile tarım sektöründe de yararlanılmaktadır.

2.5 RADYOİZOTOPLARIN KULLANILMASINDA ORTAYA ÇIKABİLECEK SAKINCALAR

Radyoizotopların yukarıda belirtilen kullanım alanlarında bahsedilen avantajları yanında ortaya çıkabilecek bazı dezavantajları da vardır. Fakat bu dezavantajlar günlük hayatta kullandığımız diğer bir çok ticari maddedeki ile ilgili olanlardan daha tehlikeli değildir. Nükleer enerji fevkalade bir emniyet rekoruna sahiptir. Endüstrinin ilk 20 yılındaki yedi radyasyon felaketinden hiçbirisi radyoizotopların kullanılmasından meydana gelmemiştir. Ancak yinede kullanımında çok önemli olmamakla beraber bazı dezavantajlar şunlardır;

- (1) Radyoizotopların çeşitli maksatlarla çok miktarda kullanılabilmeleri için TAEK'dan izin almak gerekir.

- (2) Radyoizotoplar (X-ışını aletlerinin aksine) istendiği zaman durdurulamaz. Bu bazen problem teşkil eder. Fakat bu uygunsuzluk radyoaktif kaynaklarının kapaticıların, kaplarının ve kullanma sistemlerinin uygun tarzda yapılması ile önlenir.
- (3) Büyük miktarlardaki radyoaktivite için korunma sistemi ağır ve pahalı olabilir. Yine iyi bir yapım ve maddelerin seçimi önemlidir.
- (4) Radyoaktif maddelerin kullanımı sırasında radyoaktif buharlaşma olabilir.
- (5) Radyasyonlar maddeye tesir edebilir ve onu ayrıştırabilirler. Benzer şekilde radyasyonlar kimyasal reaksiyonları katalizlemek için kullanıldıkları zaman dikkatle kontrol etmek lazımdır.
- (6) Ortaya çıkan atıkların kontrolü bilhassa uzun yarı ömürlü radyoaktif atıkların çevreden ve insandan uzak tutulması önem arz eder. Gittikçe artan miktarda kullanılmaları nedeniyle bunların emniyetli olarak saklanması veya depolanmasında sorunlar ortaya çıkmaktadır.

BÖLÜM 3

RADYOAKTİF ATIK YÖNETİMİ

3.1 RADYOAKTİF ATIK YÖNETİMİNİN GELİŞİMİ

Radyoaktif maddelerin kullanıldığı bir çok tesiste radyoaktif atık oluşmaktadır. Çeşitli alanlarda çok miktarda kullanılan radyoaktif maddelerden, kullanım süresi bitmiş olanların ya da kullanılmasından vazgeçilen cihaz ve sistemlerdeki atıkların işlenerek zararsız hale getirilmesi, bu şekilde insan sağlığı ve çevrenin korunması günümüz dünyasında gittikçe artan oranda önem kazanan bir olgu olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık madde içindeki radyonüklitlerin çevreye sızmasının ve insana ulaşmasının engellenmesi radyoaktif atık yönetiminin temelini oluşturur. Bu anlamda radyoaktif atık yönetimi çeşitli nedenlerle oluşan ve ortaya çıkan radyoaktif atıkların mümkün olan en ekonomik ve güvenli şekilde çevreden uzak tutulmasıdır denilebilir.

Günümüzde radyoaktif atığın çevreden arındırılması için çok çeşitli çalışmalar yapılmakta, atıkların muhafazası, işlenmesi, kontrollü depolanması, yeraltına gömülmesi ve saklama standartlarının yükseltilmesi ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. IAEA (Uluslararası Atom Enerji Ajansı) radyoaktif atık yönetimine ait standartların hazırlanması ve geliştirilmesi, çevrenin korunmasına ilişkin uluslararası sözleşmelerle taahhüd edilen sorumlulukların yerine getirilmesi, radyoaktif atıklarla ilgili araştırmaların desteklenmesi ve üye ülkelerden gelecek teknik bilgi ve eğitim taleplerinin karşılanması vb. faaliyetleri sürdürmektedir. Ayrıca Ekonomik İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı (OECD) ile ortaklaşa olarak sempozyumlar düzenlemekte ve Radyoaktif Atık Yönetimi ile ilgili döküman ve teknik raporlar yayınlamaktadır [6,11-20].

Radyoaktif atık yönetimi programının giderek artan önemi ve önceliği karşısında

UAEA tarafından 1987 yılında başlatılan Atık Yönetimi Danışma Programı (WAMAP) uygulaması çerçevesinde, gelişmekte olan ülkelerdeki atık yönetiminin müteakip safhalarına ait plan ve programların tesbitinde ajansın ilgili ülkeleri yönlendirmesi öngörülmüştür. Bu kurum tarafından teknik yardım programı kapsamında radyoaktif atık yönetimine yönelik yapılan çalışmalara maddi destek de sağlanmaktadır.

3.2 RADYOAKTİF ATIKLARIN SINIFLANDIRILMASI

Radyoaktif atıklar çeşitli özelliklere bağlı olarak sınıflandırılabilirler. Bazı sınıflamalarda kriter olarak atığın orijini, fiziko kimyasal yapısı, radyasyonunun cinsi, radyonuklidin yarı ömrü alınırken diğer bir sınıflamada ise spesifik aktivite, maruz kalınan radyoaktif doz oranı kriter olarak alınmaktadır [21].

Radyoaktif atıklar aktivite seviyelerine bağlı olarak düşük ($<3.7 \times 10^5 \text{ Bq/l}$), orta ($3.7 \times 10^5 - 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq/l}$) ve yüksek ($>3.7 \times 10^{10} \text{ Bq/l}$) seviyeli olmak üzere sınıflandırılırlar. Fiziksel yapılarına bağlı olarak da sıvı (konsantre veya çamur), katı (yanmaz veya yanabilir), özel atıklar (organik sıvılar vb.) olarak tanımlanırlar [6].

3.3 RADYOAKTİF ATIK YÖNETİMİNİN ESASLARI

Radyoaktif atık yönetiminde iki aşama mevcuttur. Öncelikle ortaya çıkan sıvı veya katı radyoaktif atıkların toplanması, depolanması ve taşıma kolaylığı için işlenmesi gerekmektedir. İşlenme için, buharlaştırma , yakma, iyon değiştirme, dondurma, eritme, kimyasal çöktürme, filtreleme, santrifuj uygulama vb. yöntemlerin bir veya bir kaçından yararlanılır. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda kül-toz ya da çamur şeklinde bir ürün oluşur. Böylece başlangıçta büyük hacimler içinde yayılmış olan radyonüklitler çok daha küçük bir hacim içinde konsantre edilmiş olurlar.

Radyoaktif atıkların işlenmesindeki amaçları şöylece sıralayabiliriz; Atığın matris malzemesine uygun fiziko-kimyasal dönüşümünü sağlamak, atık hacmini azaltmak, atıkları sınıflandırarak ayırmak, aktif olmayan balast malzemelerini uzaklaştırmak,

kullanılabilecek aktif olmayan maddeleri elde etmektir.

İkinci aşama radyoaktif atıklar işlendikten sonra bunların çevrede meydana getirebileceği etkilerin yok edilmesidir. Bunun da yöntemi atığı sabitleştirmektir. Bu işlemde radyoaktif atıkların çeşitli bağlayıcı maddelerle karıştırılarak tesbit edilmeleri ve saklamak üzere belirli ortamlara nakli esas alınmıştır. Yüksek enerjili ve yarı ömrü uzun radyoaktif atıklar için bağlayıcı matrislerle karıştırılarak katılaştırılmaları en geçerli seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.4 RADYOAKTİF ATIKLARIN KATILAŞTIRILARAK TESBİT EDİLMESİ (İMMOBİLİZASYONU)

Radyoaktif atıkların tesbit edilmesi için bağlayıcı özellikleri bulunan çimento-bitüm, polimer gibi malzemeler kullanılır. Kullanılacak tesbit edici malzemelerin, atık içindeki radyoaktif maddelerle ve atık malzemesinin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle uyumlu olması esastır.

Tesbit malzemesinin, düşük çözünürlük, düşük geçirimsizlik, yüksek mukavemet, dış etkilere karşı direnç, radyasyona ve ısıya karşı direnç özelliklerine sahip olması gerekir. Ayrıca tesbit edici malzemeler fazla sulandırılmadan işlenebilmelidir. Bu maddelerin seçiminde, ekonomi, yerel-ulusal ve uluslararası endüstriyel gereklilikler de göz önünde bulundurulmalıdır. Radyoaktif atıkların tesbit edilmesi işlemlerinde dünyada en çok kullanılan yöntemler başta çimentolama olmak üzere bitümlemedir [22-29].

Bitüm, yüksek hacim küçültme oranına ve radyonuklit sızdırmazlığına sahiptir, ancak ısıya dayanıksızdır, yanar, bu yüzden çok dikkatle kullanılması gerekir. Bu nedenle daha az tercih edilir. Çimentolama ise bütün dünyada en çok kullanılan tesbit etme yöntemidir. Betonun basınç ve ısıya dayanıklılığı, nispeten ucuz olması ve kolay temin edilebilmesi çimentolama işleminin tercih sebebidir.

İmmobilize edilmiş atık maddeden beklenen nitelikler aşağıda belirtilmiştir;

Homojenlik, yüksek yoğunluk, düşük porozite, geçirimsizlik, yeterli mekanik dayanım, düşük ısı iletkenliği, düşük büzülme ve şişme, donmaya ve erimeye direncidir.

Bu nitelikleri etkileyen ve kaliteyi belirleyen en önemli kriter atık/matris oranıdır. Birleşimin fiziksel özelliklerinin kıyaslanması gerektiğinde bilinmesi gereken en önemli unsur atığın, bileşim içindeki oranı olup genellikle katı atığın miktarıdır. Bu oran atığın özelliğine bağlı olmakla beraber genellikle toplamı ağırlık olarak %20-35'i civarındadır.

Mekanik özellikler, kazalar veya depolama, taşıma gibi işlemler sırasında uzun süreli dış etkiler karşısında önemlidir. Hesaplamalarda mekanik özelliklerden genellikle basınç mukavemeti göz önünde bulundurulur. Eğilme, kırılma, çekme, çarpma vb. bazı mukavemet özellikleri göz önüne alınmaz. Ancak bazı atık-matris kompozyonlarında polimer, çimento, bitüm cam, seramik vb. malzemelerin direk veya katkı malzemesi olarak kullanılmasına bağlı olarak bu özellikler de önem kazanabilir.

Termal geçirimsizlik (ısı iletkenliği) genellikle yüksek seviyeli atıklar için önemlidir. Düşük ve orta seviyeli radyoaktif atıklar için önem derecesi azalmaktadır.

İmmobilize edilmiş atığın kimyasal nitelikleri fiziksel niteliklerinden daha da büyük etkinlik gösterirler.

Kimyasal özellik deyince aklımıza gelen en önemli unsurlardan ilki atığın çeşitli matris malzemeleri ile uyumudur. Örneğin atıkta NaNO_3 'ün varlığı organikleri okside ederek kuvvetli bir exotermik reaksiyon oluşmasına sebep olabilir. Nitratlara ilave olarak MnO_2 de benzer etkiyi yapar. Bu tür kimyasal unsurların atık içinde varlığı bilinmeli ve kontrol edilmelidir [30-32].

-Diğer yandan nükleer endüstride kullanılan iyon yer değiştirme reçineleri

organiklerle birleşme esnasında dehidrate olurlar. Bu dehidrate olmuş reçine parçaları daha sonra çevreden suyu yeniden adsorbe ederek şişmeye neden olabilirler [33].

-Bir başka kimyasal olay ise Borat içeren atıklarının tesbit edilmesinde meydana gelen problemlerdir. Boratın varlığı çimentonun prizini geciktirir [6,8,9]. Yüksek PH derecelerinde nötralize ederek veya özel katkıları kullanılarak (kalsiyum tuzları gibi) boratın çimento içindeki etkisi azaltılabilir.

Diğer önemli bir husus da atığın konulduğu kapla olan uyumdur. Uyumsuzluk bazı kimyasal reaksiyonlara neden olabilir. Atık, aktivitesi kabul edilebilir seviyeye düşüncüye kadar uzun süreli kimyasal stabilite ve/veya radyasyon stabilitesi sabit kalmalıdır. Atık-matris bileşiminin ateşe, oksidasyona, çözülmeye dirençleri, çevre etkilerine maruz kalmaları durumunda önem kazanır. Cl^- veya SO_4^{2-} iyonlarıyla doymuş yeraltı veya deniz suları son derece zararlı olabilir [8].

Tespit edilen atık formunun fiziksel veya kimyasal karakterleri yayılan γ , β veya α radyasyonunun sonuçlarına bağlı olarak değişebilir. Radyoaktif atıkların tespit edildiği bazı matris malzemelerin bünyelerinin de yüksek derecede adsorbe edilmiş ($\cong 10^9$ rad) radyasyon dozu altında önemli değişimlere uğrayabilirler [6]. Işın saçılması veya röntgen ışınlarına maruz kaldığında da matris etkilenebilir. Bu nedenle matris / atık karışımının karakteri doz seviyelerine bağlı olarak değerlendirilmelidir. Bu değerlendirmede radyoaktif malzemenin yarı ömrü göz önüne alınmalıdır. Çünkü radyonüklitin neden olduğu doz bozunma zamanının fonksiyonu olarak değişir. Bir çok çalışma da bazı çok düşük ve orta seviyeli atıkların çeşitli matrisler içinde tespitinde (çimento-bitüm-polyester, epoksi reçinası vb.) iyi bir planlama ile radyasyon etkisini minimum düzeye getirilebilmiştir [34].

3.5 RADYOAKTİF ATIKLARIN TESBİT EDİLMESİNDE ÇİMENTO VE ÇİMENTO ESASLI MALZEMELERİN KULLANILMASI

Çimento ve çimentoya bağlı maddelerin radyoaktif atıkların tespitinde kullanımları çok uzun yıllara uzanmaktadır. Bu maddelerin radyoaktif atıkların tespitinde tercih

edilmeleri, sağladıkları avantajlar nedeniyledir. Bu avantajlar; İşlenme kolaylığı, ham maddesinin bol ve bulunabilir olması, ucuzluğu, yüksek mekanik mukavemet ve yoğunluğa sahip olmaları, suyun matris elemanlarıyla uygunluğu, bir çok atıkla uyumluluğu, buharlaşma olmaması, bazı radyonüklitlileri geçirmemesi, serbest suyun bulunmaması, hızlı ve kontrollü priz yapması yüzündendir.

Bu avantajların yanında çimento esaslı tesbit malzemelerinin bazı dezavantajları da mevcuttur :

- Bazı atıklar prizi etkiler ve zayıf bir yapı oluşmasına sebep olabilir,
- Atığın pH' ını indirger,
- Su açığa çıkaran bazı atıklar yüzünden şişme veya çatlama sorunları meydana gelebilir,
- Hacim artışı oluşabilir,
- Atık ve çimentonun belirli kombinezonlarında priz sırasında fazla ısı oluşur,
- Tozlanma problemi ortaya çıkabilir,
- Çimentonun zamansız priz yapması yüzünden yerleştirme sorunları meydana gelebilir.

Genel olarak katılaştırma işleminde kullanılan çimento, portland çimentosudur. Yüksek fırın curufu, uçucu kül, pişmiş kil, pişirilmiş silis dumanı, sönmüş kireç gibi mineral katkı malzemeleri de portland çimentosuna ilave edilebilir. İnşaat mühendisliği uygulamalarında bu mineral katkılar %15 den %70'e varan oranlarda çimento ile yer değiştirebilmelerine rağmen, bu oran atık-matris kompozisyonunda çimento matrisinin radyoaktiviteye karşı performansını artırması nedeniyle daha yüksek değerlere çıkabilir ve inşaat mühendisliği uygulamalarında temel öge değilken nükleer uygulamalarda olabilir. Çimento ayrıca içine ağır malzemeler (barit, hematit vb.) koymak suretiyle de atıkların zırlamasında kullanılır. Çimento atık karışımının uygunluğunu geliştirmek üzere katılaştırma harçlarında bazı kimyasal mineral katkılar da kullanılırlar. Bunlar,

- Akıcılığı arttıran, hacim büyütme faktörünü düşüren ve borik-asit eriyiklerine karşı iyi bir engel oluşturan sodyum silikatlar,
- Katyonik radyoizotopların tutulmasını sağlayan zeolit, bentonit gibi

maddeler,

- Suyu adsorbe eden perlit, vermikülit, diatomit gibi adsorbentler ,
- İç gaz basıncı oluşmasına yol açan bakterilere karşı formaldehittir.

3.5.1 Çimentolama İşlemi

Atık, çimento ile eriyik, çamur veya katı halde olmak üzere bir kap içinde karıştırılır. Çimentonun çeşitli radyoaktif atıklarla karıştırılma yöntemini atık formunun özellikleri etkiler. Farklı çimentolama işlemleri aşağıda özetlenmiştir.

Birinci yöntemde; Çimento, varsa mineral ve su ile sıvılaştırılmış katkı, karıştırma kabına belirli bir sıra ile konur. Öncelikle çimentonun tamamı, varsa mineral katkı ile karıştırılmış olarak karıştırma kabına (varil) boşaltılır. Varil karıştırıcının ayakları arasında sabit kalacak şekilde sıkıştırılır. Karıştırma pedallarının varil çeperlerine değip değmediği kontrol edildikten sonra pedallar karıştırma derinliğine kadar gönderilir. Pedallar karıştırmaya başladıktan sonra sıvı atık malzemesi bölüm bölüm 10 dakikalık karıştırma aralıklarında karıştırma kabına ilave edilir. Sıvı atık ve çimento malzemeleri öncelikle homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. Bu süre yaklaşık 20-30 dakika kadardır. Karıştırma işleminden sonra çimento-atık birleşiminin katılaşması beklenir. Daha sonra silindir kabının üzeri taze çimento hamuru ile örtülür. Kap, depolama sahasına götürülmeden önce radyoaktivite seviyesi ve kirlenmesi yönünden kontrol edilir ve depolanır. Bu karıştırma kabı en son işlem kabıdır. Çimento ve atığın karıştırılmaları en son atık formunun homojenliği açısından önemlidir. Mümkün olduğu kadar az gözenekli bir yapının elde edilmesi için hava kabarcıklarının oluşması önlenir.

İkinci yöntemde ise çimento ve sıvı atık saklandıkları kaplardan miksera aynı zamanda ve belirli oranları sağlayacak şekilde boşaltılır ve bu kapta biriktirilir. Oluşan karışım depolama kabına dökülür. Depolama kabını dolduran ürünün tamamı katılaştıktan sonra bu kap depolama sahasına götürülür. Bu yöntemde karıştırma kabı son işlem olmamaktadır.

3.5.2 Çimentolama İşleminde Gözönüne Alınması Gereken Hususlar

Çimentolama işleminde istenilen özelliklere sahip nitelikte atık-matris birleşimi elde edebilmek için çimentonun hidratasyonu ile atık ve çimento arasındaki reaksiyonlar önem kazanır. Portland çimentonun tam hidratasyonu için su / çimento oranı genellikle 0.25-0.30 aralığındadır. Maksimum atık yüklemesi, akışkanlık ve malzemelerin tamamı hidrate olması için bu oran atık-matris bileşiminde 1.0'e kadar yükselebilir. Bu da geçirimsizlik ve boşluk oranı yönünden çimento-atık bileşiminin fiziksel özelliklerini olumsuz etkiler. Buna rağmen uzun dönemde kimyasal etkilerin ön plana çıkabilecek olması nedeniyle bu yüksek oran tercih edilebilir. Yüksek mekanik mukavemetten ve yüksek geçirimsizlikten ödün verilmediği durumda su / çimento oranı ancak akışkanlık artırıcı katkıları kullanılarak düşük tutulabilir [35,36]. Atık / çimento oranı için belirli bir kural yoktur. Bu oran matematiksel bir hesaplama olmadan daha çok deneysel verilere dayanır ve ağırlık olarak %20 ile %35 arasında değişebilir. Bunda atık ögesinin katılık durumu, kimyasal özellikleri, içerdiği su miktarı etken olur. Homojen bir karışımın sağlanması için karışım süresi önemlidir. Homojen karışım akışkanlaştırıcı katkıları konarak veya sulu ortam elde edilerek sağlanırken katılaşma süresi 3 saat ile 24 saat arasında olmalıdır. Bu süreyi ayarlamak için bazı organik veya inorganik priz hızlandırıcı veya geciktirici katkıları kullanılabilir [36].

3.5.3 Atık-Matris Birleşiminde Rastlanan Olumsuz Reaksiyonlar ve Bunların Giderilmeleri

Çimentolama işleminde önemli bir sorun çimento hidratasyonunun ekzotermik karakteridir. Yüksek dayanımlı çimentolarda hidratasyon sırasında sıcaklık 50-70°C değerine çıkabilir. Genleşen eleman soğurken termik rötre meydana gelir ve katılaşmış olduğundan, rötre önlenirse birleşimin çatlaması kaçınılmazdır. Çatlama sonucu geçirimsizlik doğal olarak artar. Hidratasyon ısısının düşük olması için çimentonun bir bölümünün curuf veya uçucu kül gibi mineral katkılarıyla ikamesi veya traslı çimento kullanılması uygun olur [8,9].

Diğer taraftan atık malzemelerin birleşimindeki bazı maddeler hidrasyon üzerinde etken olurlar. Örneğin atık malzemesindeki asitlerin, çözünabilir tuzların varlığı (Borat, Fosfat) yetersiz katılaşmaya veya yavaş sertleşmeye sebebiyet verir. Yine organiklerin yavaş ayrışmasından türeyen asitler ve CO_2 , yüksek pH'nın nötralizasyonuna sebep olur [37].

Gözeneklerdeki alkalın sıvılar ile elektropozitif metallerin reaksiyonu sonucu H_2 gazı serbest kalabilir ve bu yüzden oluşan gaz basıncı, atık-matris birleşiminin tahrip olmasına neden olabilir [9]. Çimento ile çözünabilir atık parçacıkları ve partiküllerin çimento ile gelişen reaksiyonu, matris birleşiminin genişlemesine ve çatlamasına neden olur.

Çimento ile katılaştırılacak atık maddelerinin bir çok fiziksel formda olması ve bu formlardaki çözünmüş bileşenlerin varlığı, beklenmeyen zorlukların ortaya çıkmasına sebep olur [38]. Çünkü bunlar çimentonun hidrasyon olayını etkiler. Bu bağlamda özellikle radyokimyasal yönden aktif olmayan ögeler en ciddi problemleri yaratırlar. Problemler ortaya çıktığında bunların önceden önlenmesi gerekir. Örneğin Borat içeren atıklar hidrasyonu yüksek oranda geciktirirler. Bunların sulandırılması veya önceden NaOH ile işleme tabi tutulması önemli gecikmeleri önleyebilir. Termal çatlamalar, sistem değiştirilerek önlenabilir. Bunlar, yüksek oranda curuf içeren sistemler kullanmak, hidrasyon ekzotermi zaman içinde yayarak düşürmek gibi sistemlerdir. Ancak başka çözümler de geliştirilmiştir. Örneğin küçük katı taş elemanlarını karışıma katmak, karıştırma suyunu, çimento ve atık malzemesini soğutmak da ekzotermik oluşumu indirger. Reaktif metallerin varlığı sonucunda ortamda gaz oluşabilir. Örneğin Mg, Al alaşımları atıklar oksidasyon tipi ön işlemlerde kullanıldığında bu olay ortaya çıkar. Geçirimli çimento matrisi oluşturarak oluşan gazların basınçları düşürülür.

Atık içindeki asitler de problem çıkartırlar. Özellikle bunlar ortamın pH derecesini erken olarak nötrleştirebilirler. Bu durumda erken bir pH düşümü çimentonun sertleşmesini önler. Buna karşılık nötrleşme yavaş ve prizden sonra olursa, ortamın immobilizasyon kimyasal gücü düşer. Bu tür atık bileşenlerinin etkileri, nihai

oranların formüle edilmesinden önce, özellikle atık çimentooya katılmadan önce tayin edilmeli ve seçilmelidir.

Çimento atık sisteminin ele alınmasında ilk yapılacak, organik ve inorganik bileşenlerin ayırımı olmalıdır. Radyoaktif ürünler genellikle inorganik olmakla beraber, radyokimyasal yünden atık olan maddeler organik veya inorganik olabilirler. Organik maddeler genellikle temizleme sıvılarından, kağıt atıklarından, organik solventlerden ve selülozik ürünlerin bozulması sonucu ortaya çıkan düşük molekülü öğelerden oluşur. Öte yandan inorganik maddeler, proses tuzları ve kimyasal reaksiyona giren elemanlardır.

Organik maddeler yakılarak yok edilebilirler. Mamafih, yeni stratejiler bu aşamadan vazgeçmişlerdir ve aynı matris içindeki organik ve inorganik türleri beraberce ele almışlardır. Her iki tip bileşenler türün değişmesine ve bozulmasına yol açabilirler. Bu etki radyoliz termik iletim, yüksek pH, ve mikrobiyolojik aktivite sonucu ortaya çıkar. Organik bileşenlerin çimento performansı üzerinde sebep oldukları etkiler Tablo 3.1’de özetlenmiştir. Tablo 3.1’de görülen ayrışma ürünlerinin çoğu önceden işleme tabi tutulmamış atıkların ayrışmasına izafe edilerek verilmiştir [8]. Bunlar genellikle degradasyon işlevine yol açan mikrobiyolojik reaksiyonlar sonucu şehir atıklarında meydana çıkan ürünlerdir. Bunların ön işleme tabi tutulan atıklarda da bulunması kesin değildir. Muhtemelen mikrobiyolojik etki, yüksek pH’larda bitebilir. Ancak mikrobiyolojik sistemleri zararlı ortamlardan tecrit etmek pek doğru değildir. Zira işleme tabi tutulmuş çimentolu maddelerin yüzeylerinde mikropların üremesi göz ardı edilmemelidir. Bazı suda çözülen düşük molekülü organik maddeler de ilk atık akımında bulunabilir. Örneğin EDTA, oldukça kuvvetli, karmaşık bir madde olduğundan radyoaktif türleri de çözeltme gücüne sahiptir [9]. Bu madde, çimentoyla uzun süre temas halinde bozulmaz.

Bu düşünceler, dizaynı ve performansı kaba ölçekte etkiler. Ancak pek çok kimyasal işlem reaksiyonları atomik düzeyde anlaşılabilir. Zira atık türleri çimentonun bileşenleri ile kuvvetli bir girişim içindedirler.

Tablo 3.1 Organik Atık Bileşenlerinin ve Bunların Ayrışma Ürünlerinin Çimento Performansı Üzerindeki Etkisi

ÜRÜN	ETKİSİ
CH ₄ , H ₂ , CO, CO ₂ , SO ₂	Basınç Oluşumu, Yüksek pH Derecesinin Nötralizasyonu
Organik Asitler	Çözülme, Yüksek pH Derecesinin Nötralizasyonu
Düşük Moleküler Ağırlıklı Kutupsal Oluşumlar	İnorganik Oluşumlar İçin Çözücü ve Birleştirici Etkiler

Radyoaktif atıkların çimento matrisi içinde tespit edilme potansiyellerini fazlaştırmak için bazı genel veya özel işlemler uygulanır. Örnek olarak Cs ve Sr, zeolitler tarafından iyon değiştirme prosesi ile kolaylıkla sıvı çözeltilerden ayrılabilir. Bir zeolit türü olan klinoptilolit, sıvıların arıtılmasında etkilidir. Ancak klinoptilolit çimento içinde kullanılması bazı sakıncalar doğurabilir. Çimento ile yavaş veya hızlı olarak reaksiyona girebilir. Hızlı reaksiyon sonucu iyon yer değişimi olur. Cs, K ve/veya Na ile yer değiştirir. Zeolit Cs için seçici olmasına rağmen kütle etkisi yasası gereği, ileriki zamanlarda gözenek sıvıları içindeki büyük konsantrasyondaki Na ve K ile Cs yer değiştirir ve bu da Cs'nin kütleden dışa sızmasına neden olur. İkinci reaksiyon puzolaniktir ve yavaş gelişir. Ancak zeolit bozulmasına yol açar, sonuçta nötralizasyon meydana gelir ve sıcaklığa ve karışım oranına bağlı olarak, C-S-H jeli, C₂ASH₈ ve hidrogarnet gibi reaksiyon ürünleri oluşur, bunlar hidrate çimento ürünleridir. Doğal olarak, eksilen veya bozulan zeolitle radyoizotop tutulamaz.

3.6 RADYOAKTİF ATIKLARIN SAKLANMASINDA BİTÜM VE BİTÜM ESASLI MADDELERİN KULLANILMASI

Bitüm, bir grup yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonlara verilen addır. Bunlar ticari olarak petrol veya kömür-katran rafinesi sonucu oluşan atıktan elde edilirler. Bunların iki temel bileşeninden biri asfalt, diğeri maltendir. Asfalt kolloidal özellikleri, malten ise viskos-sıvı özelliklerini oluşturur [6].

Bitümün radyoaktif atıkların tesbitinde matris elemanı olarak kullanılmasında sağladığı avantajlar aşağıdadır;

- Su içinde çözünürsüzlüğü
- Suyun diffzyonuna karşı yüksek direnç
- Oksidasyon dışında yüksek kimyasal eylemsizlik
- Yüksek biyolojik eylemsizlik
- Üstün reolojik özellikler, yüksek plastisite
- Yaşlanmaya karşı direnci
- Radyasyona karşı oldukça iyi stabilite göstermesi

Bu olumlu nitelikleri yanında bitümün bir organik madde olarak kusurları da vardır. Özellikle sıcaklığın fonksiyonu olarak viskozitesi azalır, matrisin yumuşamasına sebep olur ve 100⁰C nin üstünde erir. Ayrıca kolay tutuşmamasına rağmen yanıcıdır, nitrit-nitrat gibi atık bileşenleri ile kimyasal reaksiyona girer, düşük ısı geçirgenliği ve şişmeye eğilimi vardır [39].

Bitümleme işleminde, sıvı, çamur ve katı atıklar bitümle yüksek sıcaklıkta karıştırılırlar. Prensip, atık içindeki suyun buharlaştırılması ve geri kalan katı kısmın üniform bir şekilde bitümle karıştırılmasıdır. Bitümlü karışım uygun kaplara dökülür, orada soğutulur ve katılaştırılır. Bitümlü atık formunun özellikleri radyoaktif atığın ikincil bileşenleri (nitrat, borat vb.) tarafından etkilenir [30]. Bir defada veya aralıklarla yapılmasına bağlı olarak bitümleme işlemleri aşağıdaki gibi gerçekleştirilebilir [39];

- a. Buharlaştırarak bir defada bitümleme işleminde atık 200⁰C de eritilmiş bitümle karıştırılır. Karıştırma kabı dışarıdan ısıtılır. Gerekli atık-bitüm birleşimine ulaşınca kadar karışıma atık ilave edilir. Karışım atık suların tamamı buharlaşınca kadar ısıtılır ve karıştırılır. Daha sonra başka bir kaba veya fiçıya konularak soğutulur.
- b. İkinci yöntemde atığın suyu önceden buharlaştırılır ve yöntem, granüle katı atıklar ve toz haline getirilmiş iyon değiştirme reçinalarında uygulanır. Atık önce ısıtılarak kurutulur, daha sonra belirli ölçekte eritilmiş bitümün içine konur ve 130⁰C de ısıtılır. Homojen bir karışım elde edildikten sonra fiçı veya diğer kaplara konulur ve soğutulur.

Çok yaygın olarak kullanılan çimentolama ve bitümleme işlemlerinin dışında polimerlerden de tesbit malzemesi olarak yararlanılmaktadır. Polimer olarak epoksi-poliyeten, epoksi-poliester, üre formaldehit kullanılmaktadır. Polimerler yalnız başına kullanılmalarının yanında hem bitümleme hem de çimentolama işlemlerinde de bağlayıcı niteliklerini geliştirmek amacıyla da kullanılır [40]. Böylece bitüm+atık, çimento+atık birleşimlerinin kalitelerinin iyileştirildiği, çimento+atık konumunda hacmin küçültüldüğü öne sürülmektedir.

3.7 RADYOAKTİF ATIK YÖNETİMİ İLE İLGİLİ STANDARTLAR

Yukarıda açıklanan katılaştırma yöntemlerinin radyoaktif atığı ne ölçüde tespit ettiği, çeşitli koşul ve ortamlarda ne derecede başarı sağlayacağı, önemli sorulardır. Bunlara yanıt vermek üzere uygulanan en genel yöntem, mümkün olduğu kadar aynı koşullara sahip ortam ve durumlarda gerçekleştirilen leaching (süzülme) testleridir. Bu testler sonucunda atık-matris birleşiminden süzülen atık miktarı veya radyoaktivite mertebesi belirlenir. Ancak sonuçların kıyaslanması, değerlendirilmesi ve yorumlanabilmesi için bu testlerin belirli normlara veya standartlara uygun hale getirilmesi şarttır. Günümüzde leaching testlerinin yapılması ile ilgili olarak standartlar geliştirilmiştir. Bu konuda iki uluslararası standart mevcuttur [10,11]. Bunlardan birincisi Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) tarafından geliştirilen *ISO 6961 Katı Radyoaktif Atıkların Uzun Süreli Testleri*, ve Uluslararası Atom Enerji Ajansı (IAEA) tarafından önerilen *Taşınmaz Radyoaktif Katı Atıkların Süzülme Testi, "Standard Metod" İçin Öneri* 'dir. Bunun dışında süzülme oranlarının tesbiti için geliştirilen veya uygulanmaya başlayan başka bireysel yöntemler de vardır. Maafih bunlar halen tam standard hale getirilmemiştir.

3.8 SÜZÜLME PARAMETRELERİ VE SAPTANMALARI

Standard Leaching testlerinde, kontrollü durumlarda katılaştırılmış radyoaktif atık ürünlerin süzülme parametreleri tayin edilir.

Testlerin yapılması için çeşitli matris bileşimlerini temsil eden numuneler hazırlanır. Bu numuneler çeşitli pH ve tuzluluk değerlerine sahip (saf su, deniz suyu, çeşitli sıvı çözeltiler vb.) sıvı içeren kaplar içine konur ve belirli süreler bu kaplar içinde bekletilir.

Bu süreler sonunda numuneler sıvılardan çıkarılır, nükleer olarak kirlenmiş suyun γ fotonları sayım değerleri γ spektrometresinde saptanır. Atık formu tekrar kaba konulmadan sıvı, taze sıvı ile değiştirilir. Bu işleme süzülme hızı belirli sabit değere ulaşıncaya kadar devam edilir. γ sayımları yapıldıktan sonra yukarıda belirtilen iki uluslararası standart verilerine göre hesaplamalar yapılır ve atık-matris ögesinin ortamdaki süzülme parametreleri olan süzülme hızı, süzülme oranı ve difüzyon katsayısı tayin edilir. ISO standartları süzülme hızının, Uluslararası Atom Enerji Ajansı da süzülme oranı ve difüzyon katsayılarının hesabı için amprik formüller önermişlerdir.

Süzülme hızı birim zamanda radyoaktif harcın birim yüzeyinden sıvı ortama ağırlık olarak geçen radyoaktif madde miktarı olarak tanımlanır ve,

$$R = (a / A_0) \cdot (W / F t_n) \quad \text{formülü ile verilir [10].} \quad (3.1)$$

R = Süzülme hızı ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{gün}$)

a = Harçtan suya geçen radyonüklitin aktivitesi (Bq)

A_0 = Harç-atık birleşiminin spesifik aktivitesi (Bq/g)

F = Harç-atık birleşiminin sıvı ortamla temasta olan alanı (cm^2)

t_n = İki ardaşık ölçüm arasındaki süre (gün)

W = Numune ağırlığı (g)

Süzülme oranı ise belirli süre sonunda matris-atık birleşiminin salıverdiği

radioaktivite miktarının, matris-atık birleşiminin radioaktivite miktarına (yani başlangıçtaki spesifik aktivitesine) oranıdır,

$$f_1 = a/(A_0) \quad \text{ile ifade edilir[11].} \quad (3.2)$$

Üçüncü parametre olan difüzyon katsayısı, kümülatif süzülme oranı datalarının zamanın karesi ile doğru orantılı olduğu varsayımından elde edilir. Burada süzülmenin birinci Fick yasasına uyduğu kabul edilmektedir. Difüzyon katsayısı D için verilen amprik formül,

$$D = \pi m^2 V^2 / 4F^2 \quad \text{dir [11]} \quad (3.3)$$

D= Difüzyon Katsayısı (cm^2 / sn)

V= Numunenin hacmi (cm^3),

m ise; $\sum f_i = m\sqrt{t} + \alpha$ regresyon bağıntısından elde edilen katsayıdır. Bu bağıntı, Fick yasasının uygulamasıdır ve süzülmenin, zamanın kare kökü ile lineer bağıntısını ifade etmektedir. m bu doğrunun eğimi, α ise orijindeki ordinat olmaktadır.

Genellikle yapılacak yorumlarda ve değerlendirmelerde malzemenin davranış biçimini önceden tahmin etmek için daha çok difüzyon katsayılarından yararlanılır ve yorumlara gidilir.

Bu şekilde elde edilen difüzyon katsayıları tartışmalıdır. Çünkü Fick yasası uniform ortamlar için geçerlidir. Çimentolu atık ortamı ise çok kompleks olup ideal ortamdan

uzaktır. Ayrıca matematiksel yaklaşımlarda numunenin dış geometrik yüzey alanı alınır. Gerçekte yüzey alanı gözenek aralıklarını da kapsar ve yüzey alanı geometrik yüzey alanından daha fazladır. Diğer bir ihmal de hesaplamalarda süzülme birim düzeye ulaşırken radyoaktif kaynağın tükenişinin oluşturduğu sapmalardır. Bu kabul ve ihmaller, bazı hatalı yorumlara yönelinmesine sebep olabilir. Mamafih, atığın içerdiği radyonüklitin saf durumda deney ortamındaki tükeniş hızı standard çözeltiler hazırlanarak ayrıca saptanır, böylece bu faktör hesaba katılmış olur.

Öte yandan erken dönemlerde belirlenen süzülme verileri gerçek davranışı yansıtmaz, çünkü yıkanma nedeniyle ilk zamanlarda dış yüzeylerden fazla miktarda süzülme olur. Süzülme dataları uzun bir dönemden sonra stabilize olur. Bu nedenle uzun süreler sonunda yapılan ölçüm ve hesaplamalar güvenilirlik taşır.

Standard deneylerdeki değerlendirmeler kontrollü durumlar için yapılmıştır. Doğal ortamda saklama koşullarında, sıcaklık, basınç, ortamın özellikleri, saklama kabının özellikleri atık-matris birleşiminin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve bunların birbiriyle etkileşimi, çok farklı sonuçlarla karşılaşmak olasılığını doğurur.

3.9 RADYOAKTİF ATIKLARIN SAKLANMASI KONUSUNDA YAPILAN ARAŞTIRMALAR

Radyoaktif madde atıklarının miktar ve tür olarak çoğalması, çevrenin ve insan sağlığının korunması bakımından mevcut depolama uygulamalarının, kısa ve uzun süreli yeterliliği üzerindeki kuşkuları önleyememiştir. Bu konuda daha ekonomik, daha randımanlı, daha sağlam ve daha güvenilir saklanma şartları üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar daha ziyade en çok kullanılan ve bilinen yöntem olması nedeniyle çimentolama üzerinde olmuştur. Saklama koşullarının geliştirilmesi, olumlu fiziksel ve kimyasal özelliklerin kazandırılması maksadıyla çimentolama işleminde çeşitli çimento türleri üzerinde (portland, traslı, yüksek alüminli) durulmuştur. Ayrıca bazı mineral katkıları (zeolit, bentonit, silis dumanı, asidik kil, akrilik reçine, mikrosilika) ile polimerlerden de (modifiye edilmiş veya doyurulmuş olarak) yararlanma yolları araştırılmıştır.

Çimentonun fiziksel özelliklerinin olumluluğu bilinir. Ancak katılaşıp atığın uzun saklanma sürelerinde, kimyasal etkiler olumlu fiziksel özellikleri bozabilir. Bu bozucu etkiler radyasyon, sıcaklık, atık ve çevre ile çimentonun reaksiyonu vb. dir. Gerek bu kimyasal etkilerin yok edilmesi, gerek fiziksel özelliklerin geliştirilmesi konusunda yapılan çalışmalarda, çimentonun fiziko-kimyasal yapısı, atık formu, çimento katkısı olarak kullanılacak malzemelerin fiziko-kimyasal özellikleri, saklanma koşulları, deney koşullarının uyumluluğu, karışım oranları üzerinde durulmuştur. Radyoaktif atıkların çoğunda bulunan, ancak yarı ömür açısından nispeten iyi olan Cs-137, Sr-90, Tc-99 üzerinde yapılan araştırmalar oldukça fazladır.

Japonya'da Hideo Matsuzuru ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada Cs-137 radyoizotopunun çimento-atık bileşimi içindeki süzülme davranışı incelenmiştir [41]. Süzülme davranışları çimento-atık oranının, atık içindeki tuz konsantrasyonunun (Na_2SO_4), sulu ortamın sıcaklığının ve priz yapma süresinin fonksiyonu olarak ele alınmıştır. Çimento olarak curuflu çimento ve portland çimentosu seçilmiş, Cs-137 ise CsCl formunda kullanılmıştır. Deney sonucunda her iki çimento türü için de süzülme oranı zamanın kareköküne bağlı olarak iki doğrusal eğimli bir seyir izlemiş, ilk günlerde (10-20 gün) süzülme oranı fazla iken, daha sonraki günlerde azalmıştır. Atık-çimento oranı arttıkça porozite artmış ve buna bağlı olarak Cs-137'nin süzülmesi de artmıştır. Curuflu çimento kullanılarak üretilen atık-çimento bileşimi, daha geniş çaplı gözenekliliğe sahip olmasına rağmen portland çimentosuyla üretilene nazaran çok daha olumlu sonuçlar vermiştir. Bunda geniş hacimli mikro boşlukların (jel boşluğu) ve az miktardaki mezo boşlukların (kapiller boşluk) varlığı etkili olmuştur.

Atık içindeki tuz konsantrasyonu, her iki tip çimento ile üretilen çimento-atık bileşimi için ilk aşamada olumlu sonuç vermiştir. Yani süzülme ilk günlerde az olmuştur. Ancak daha sonraki günlerde bu durum tersine dönmüş, yüksek tuz konsantrasyonuna sahip atıklar için süzülme çok daha fazla artmıştır.

Aynı araştırmada atık-çimento bileşiminin priz süresinin ve konduğu sulu ortamın

sıcaklığının da süzülme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hem portland çimentosuyla hem curufllu çimentoyla üretilen numuneler 7 gün priz süresi sonunda 2°C ve 20°C sıcaklığa sahip sulu ortamlarda süzülme testine tabi tutulmuş, her iki tür örnekte de ilk günlerde düşük sıcaklıklarda az miktarda süzülme olmasına rağmen ileriki günlerde süzülme oranı sıcaklık azaldıkça çok fazlalaşmıştır. 28 gün priz süresi sonunda aynı sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerde ise daha olumlu sonuçlar alınmıştır.

Süzülme miktarının, örneklerinin konduğu sulu ortamın kimyasına da bağlı olduğu bu çalışmada gösterilmiştir. Saf ve deniz sulu ortamlarda inceleme yapılmış ve ilk günlerde saf sulu ortamlar daha olumlu sonuçlar vermiş olmasına rağmen daha sonraki günlerde ise deniz sulu ortamlar daha olumlu sonuç vermiştir.

Aynı araştırmacılar Stronyum-90 izotopunun çimento-atık bileşimi içindeki süzülme davranışını da yukarıda belirtilen koşulları gözönüne alarak incelemişlerdir [42]. Bu çalışmada da tüm koşullar için, Cs-137 için yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak, aynı tuz konsantrasyonuna sahip atık ile portland ve curufllu çimentolu üretimlerde süzülme oranı, Cs-137 için, curufllu çimentoda 3 kat daha az iken Sr-90 için bu oran 2'ye düşmüştür. Diğer bir gözlem ise her iki çimento türünde de Sr-90'ın Cs-137'ye nazaran çok daha az süzülmesi (yaklaşık 10 kat) hususudur. Bunun sebebi atık-çimento formunda Sr-90'ın çözünmeyen SrSO_4 'e dönüşmesi, Cs-137'nin ise kolayca çözünebilir CsNaSO_4 tuzunu teşkil etmesine dayanılarak açıklanmıştır. Ayrıca bu çalışmada iki tür çimento ile gerçekleştirilen üretimlerin içerisinde doğal zeolit (mordenit ve klinoptilolit karışımı) ve sentetik hafif agrega kullanılarak incelemeler yapılmıştır. Cs-137 için her iki çimento türünde katkı olarak zeolit kullanılması olumlu sonuçlar verirken, Sr-90 için her iki tür çimentolu üretim içinde zeolit ve sentetik hafif agrega kullanımı olumlu ya da olumsuz bir etki yaratmamıştır. Bu durum zeolit seçicilik özelliği taşıdığı ve bazı radyoaktif iyonları tercih ettiği varsayımına dayandırılmıştır.

B.G. Brodda tarafından Almanya'da yapılan bir başka araştırmada ise Tc-99'un çimento atık formundan süzülmesi hususu incelenmiştir [43]. Çimento olarak

portland, alüminli ve traslı çimento kullanılmıştır. Mineral katkıları olarak bentonit ve silis dumanı seçilmiştir. Tc-99, NH_4TcO_4 ve TcO_2 formunda ilave edilmiştir. Sulu ortam olarak damıtılmış su ve tuzlu su tercih edilmiştir. Mukayese açısından Cs ve Cl'un da süzülmesi ölçülmüştür. En iyi sonuçlar curufllu çimento kullanılarak üretilen örneklerde elde edilmiştir. Curufllu çimentoya bentonit konulmasının anlamlı bir katkısı gözlenmemiştir. Süzülme %0.1'in altında kalmıştır. Cs ve Cl'nin curufllu çimento ile üretilen örneklerde meydana gelen süzülmesi, Tc-99'a nazaran 100 kat daha fazla olmuştur. Alüminli çimentolu ve alüminli çimento + bentonit katkılı numuneler en olumsuz sonuçları vermiştir. Portland çimentolu numuneler ise diğer iki çimento türlü üretimin arasında bir değerde kalmıştır.

Tuzlu sulu ortamda tüm numuneler için daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

TcO_2 ortamında süzülme ümit edilenden daha fazla olmuştur. Bunun sebebinin, TcO_2 'nin çözünabilir ortamlara daha kolay transferi yüzünden olduğu şeklinde değerlendirilmiştir.

Asidik kil (kristobalit) ve zeolit, çimento hamuru içinde mineral katkı olarak kullanılmak suretiyle Cs ve I radyoizotoplarının, üretilen çimento-atık formundan süzülmesi hususu, T. Niski, M. Matsuda ve ekibi tarafından incelenmiştir [44]. Bu çalışmada salt çimento hamuru veya reçinalı çimento hamuru ile, mineral katkı olarak da asidik kil ve klinoptilolit kullanılmak suretiyle örnekler hazırlanmış ve süzülme testlerine tabi tutulmuştur. Örneklerde su / çimento oranı 0.3 olarak seçilmiştir. Reçinalı çimento hamuru ile üretilen katkısız örnekler I radyoizotopunu salt homojen çimento hamuru ile üretilenlerin 1/2 oranında bir miktarda salarken, Cs için bu oran, tersine, reçinalı formlar için 3 kat fazla olmuştur. Ayrıca reçinalı formlardan Cs salınımı I salınımına nazaran 10 kat fazla gerçekleşmiştir. Bunun nedeni reçinanın I iyonlarına karşı olan seçiciliği olarak değerlendirilmiştir. Zeolit ve asidik kilin katkı olarak kullanılması da Cs süzülme oranını etkili bir şekilde azaltmıştır. Cs yer değiştirme kapasiteleri, yüksek pH derecelerinde ana silika yapının ayrışımı sonucu oluşan yeni silanol (SiOH)⁻ grupları nedeniyle alkali ortamlarda, asidik kil durumunda önemli derecede artmış, zeolitli ortamda ise kayda

değer bir değişiklik olmamıştır.

K. Miyamoto ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada Co-60, Cs-137 ve Sr-90 içeren çimento-atık birleşiminin toprakta, deniz ve toprak sularında süzülme testleri yapılmıştır [45]. Bu maksatla Cs-137, Co-60 ve Sr-90 ilavesiyle standart saklama koşullarında kullanılan büyük boyuttaki kalıplarda harçlar üretilmiştir. Hazırlanan bu harçlar toprakta, deniz suyunda ve normal zemin suyunda saklanmıştır. Süzülme testleri, IAEA'ca belirtilen yöntemle göre yapılmıştır. Ayrıca üç yıl sonunda elemanlar kesilmiş ve radyoizotopların dağılımı gözlenmiştir. Bu deneylerde γ spektrometresi (3Hp Ge algılayıcılı) kullanılmıştır.

Deney sonucunda en olumlu sonuçlar toprakta saklanma sonrası elde edilmiştir. Co-60 çimento hamurunda tamamen tutulmuş, Cs-137 ise çimentodan süzölmüş fakat büyük oranda toprak tarafından adsorbe edilmiştir. Sr-90 ise çimentoda tutulamamış ve zamanla çevredeki toprağa süzölmüştür ve toprak tarafından adsorbe edilmemiştir. Deniz suyu ve zemin suyunda her üç radyoizotop için süzölme gözlenmiştir.

P.H. Boch ve ekibi tarafından yapılan bir incelemede yüksek alüminli çimento ve silis dumanı (mikrosilika) kullanılarak hazırlanan numunelerden Cs-137'nin süzölmesi hususu incelenmiştir [46]. Cs-137, Sezyum Karbonat (Cs_2CO_3) formunda kullanılmıştır. 5 seri numune hazırlanmış ve silis dumanı - yüksek alüminli çimento oranı ağırlık olarak 0, %5, %10, %20 ve %40 seçilmiştir. Silis dumanı ilavesi, sezyumun varlığından bağımsız olarak üç oluşuma sebep olmuştur. Bunlar, temel faz olan C_3AH_6 ve AH_3 ile stratlingeyt (C_2ASH_8) oluşumudur. C_2ASH_8 (Stratlingeyt) oluşumu, yüksek silika içeriğı, yüksek su-katı oranı ($\text{W/S} > 0.5$) ve deflokulantın varlığı ile sağlanmıştır. Cs-137'nin süzölmesi, silis dumanı miktarı fazlalaştıkça azalmıştır. Salt çimentolu bileşimde Cs-137'nin tamamına yakını (%97) süzöldüğü halde, silis dumanı kullanımı sonucu bu oran %80'in altına düşmüştür. C_2ASH_8 oluşumu ise süzölme üzerinde çok daha fazla olumlu sonuç vermiştir. C_2ASH_8 oluşmadığı durumda bu oran %80 iken, oluşması durumunda %3'lere düşmüştür.

G. Brodda ve ekibi tarafından Cl-36, Cs-137, Sr-90 ve Tc-99'un çimento içinde süzdürülmesi hususu incelenmiştir [47]. Çalışmada bentonit kili, mikro silika, akrilik reçina ve sodyum sülfür, yüksek fırın cürufu küllü çimento matrisi içinde kullanılmıştır. Bazı deneylerde çimento olarak portland çimentosu da kullanılmıştır ve sıvı / çimento oranı 0.47 olarak seçilmiştir. Örnekler su veya tuzlu su içinde bekletilmiştir. 250 gün sonunda süzülme miktarları katkılı ve katkısız numuneler için;

Tuzlu suda $Cl > Cs >> Sr > Tc$

Normal suda $Cs > Cl >> Sr > Tc$

sırasında olmuştur.

Bentonit Cs'nin süzülmesinin geciktirilmesinde çok önemli rol oynamış, fakat Cl, Sr ve Tc'de önemli bir etkisi olmamıştır. Mikro silika Cs'nin süzülme gecikmesinde olumsuz etki yapmış, Cl, Sr, Tc salınımı üzerinde bir etkisi olmamıştır.

Sodyum sülfür katılmasıyla çözelmeyen Tc_2S_7 oluşacağı ve bunun Tc'nin süzülmesini azaltacağı umulmasına rağmen önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Akrilik reçina da Cs süzülmesi üzerinde olumlu bir etkide bulunmamıştır.

Sıvı / çimento oranının %35 seviyesine düşürülmesi Cs'nin süzülme gecikmesi üzerinde olumlu bir etki yapmıştır. Gecikme 1.5 - 4 kat arasında azalmıştır, bu sonuç porozitenin düşmesine bağlanmaktadır.

Yugoslavya Radyoaktif Atık Depolama Merkezi'nde I. P. Plecas ve ekibi tarafından yapılan incelemede düşük seviyeli sıvı ve katı atıkların saklanması hususu araştırılmıştır [48]. Radyoaktif atıkların katılaştırılmasında portland çimento (PC-45), su, kum (0-2 mm.) ve süperakışkanlaştırıcılar kullanılmıştır. İnceleme, üretilen numunelerin süzülme, basınç ve geçirimsizlik testlerinin yapılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Numunelerde radyoizotop olarak Cs-137 kullanılmıştır (3×10^5 Bq / numune). İnceleme sonunda süzülme hızının, çimento / atık oranının artmasıyla fazlaştığı, basınç mukavemeti arttıkça ve geçirimsizlik azaldıkça radyoaktif salınımın azaldığı belirlenmiştir. Numunelerin en uygun basınç dayanımlarının

minimum 2.8 MPa olmasının gerektiği öne sürülmüştür.

N. K. Ghattas ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, radyoaktif atıkların çimento ile immobilizasyonu ve önceden inşa edilmiş çimento esaslı kaplar içinde toz halinde saklanması hususları mukayese edilmiştir [49]. Bir seri deneyde çimento + nükleer atık maddesi alkali ferrosiyanür ile kimyasal işleme tabi tutulmuş, diğer bir deney serisinde, katılaştıran maddeye metil-metakrilat esaslı polimer emdirilerek takviye yapılmıştır. Bu iki işlemin ardarda yapıldığı bir üçüncü seri deney daha vardır. Bunların dışında kurutulup toz halinde saklanan atıkların saklandığı çimento esaslı kaplar da iki türlü üretilmiştir. Bir grup kap çimento ile üretilmiş, bir grup kap ise ferrosiyanürle muamele edilmiştir.

Çimento olarak portland çimentosu kullanılmış, radyoizotop olarak Co-60 ve Cs-137 seçilmiştir. Atık-çimento formunda su / çimento oranı %35.6 (ağırlık olarak) alınmıştır. Depolama kapları içine 30 günlük sertleşme süresinden sonra toz halindeki atıklar doldurularak üstü çimento ile kapatılmıştır. Depo ve çimento-atık formunda üretilen tüm örnekler suya daldırılmış ve süzülme testlerine tabi tutulmuştur.

Deney sonunda Cs-137 için en olumlu sonuçlar kimyasal işlemden geçirilen çimentolu kaplarda, en olumsuz sonuçlar ise işlemden geçirilmemiş çimento-atık formunda elde edilmiştir. İşlemden geçirilmeden üretilen çimento-atık formu Cs-137 radyoizotoplarını kümülatif olarak %86 oranında süzerken, işlemde geçirilmiş ve polimer emdirilmiş atık formunda bu oran %13.4 'e düşmüştür. Kimyasal işlemde geçirilmiş çimento kaplı numunede ise bu oran %2 'nin altında kalmıştır. Yazarlar, atığın katılaştırılması yerine saklama kabının iyileştirilerek kullanılmasının daha güvenli, ucuz ve kolay olduğunu ileri sürüp tavsiye etmektedirler. Kimyasal işlemde yararlı olan ferrosiyanürün etkisi yazarlarca şöyle açıklanmaktadır :

Ferrosiyanürün genel formülü $M^I_1 M^{II}_{1/2} Fe[CN]_6$ dır. Bu formülde M^I_1 metal iyonunu, $M^{II}_{1/2}$ de geçiş metal iyonunu temsil etmektedir. Sezyum, ferrosiyanürün M^I_1 metal iyonu ile, kobalt ise $M^{II}_{1/2}$ nin değişebilir ögesi ile yer değiştirmekte ve

yapı içinde sabitleşmektedir. Bu da Cs-137 ve Co-60'ın $\text{Fe}[\text{CN}]_6$ 'lı yapı içinde süzülmesini büyük oranda azaltmaktadır.

Deneysel çalışmadaki diğer bir gözlem ise Co-60'ın Cs-137'ye oranla çok daha az salıverilmesi olmuştur. 200 gün sonunda işlem görmemiş atık-çimento formundan Cs-137'nin süzülmesi %80 iken Co-60'ın süzülmesi %1.8 civarında olmuştur. Bu da çimentonun sıvı fazının sağladığı yüksek pH'a bağlı olarak hidroliz olmuş kobalt iyonlarının çözünürlüğünün azalmasıyla açıklanmıştır.

Tsunetaka Banba ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada C-14'ün çimentolu atık formundan süzülmesi hususu etüd edilmiştir [50]. C-14 serbest halde ve $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ formunda çimento + su + ince agrega ile birlikte tesbit edilerek süzülme davranışı zamana bağlı olarak incelenmiştir. Deneysel çalışma sonucunda C-14'ün süzülme davranışının zamanın kareköküyle artmadığı, yani Fick yasasına göre davranmadığı tesbit edilmiştir. Bu durum sulu ortamın kalsiyum konsantrasyonuna ve pH derecesine bağlı olarak sulu ortamda kolloidal partiküllerin oluşumu ve kalsit çökmesine bağlanmıştır. Serbest C-14'ün çimentolu yapıdan süzülmesinin sıvı karbon-14'e göre ($\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$) 10 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

T. R. Holland ve D. J. Lee tarafından yapılan çalışmada ise radyoaktif atıkların doğal ve üretilmiş silolarda depolanması hususları incelenmiş ve radyoaktif geçirgenliğin azaltılması için uygun katkı malzemeleri de kullanılmıştır [51]. Radyum-226, sezyum-134 ve iyod-125 radyoniklitleri seçilerek bunların uygun depolanması hususları incelenmiştir. Öncelikle radyumun, sezyumun ve iyodun çözünebilirlikleri incelenmiş ve yüksek pH derecelerinde kolaylıkla çözünabildikleri belirlenmiştir. Depo malzemesi olarak portland çimentosu, yüksek fırın curufu, sülfata dayanıklı portland çimentosu, yüksek alüminli çimento ve toz haline getirilmiş sıvı yakıt külü kullanılmıştır. Katkı olarak klinoptilolit, tobermorit, ferrik flok, MS5a (sentetik zeolit; Molecular Sieve 5a) ilave edilmiştir. Çalışma sonucunda katkılı ve katkısız olarak hazırlanan tüm örnekler, iyodun tutulmasında olumlu yönde anlamlı bir rol oynamamıştır. Radyum ve sezyum için ise sülfata dirençli portland çimentosu dışında katkı ilavesi olumlu sonuç vermemiştir. İyodun tutulmasında pahalı olması

nedeniyle depolamada kullanılması uygun olmayan silika-jel yüklü gümüş önemli bir katkı sağlamıştır. Sülfat dirençli portland çimentosunun içine sözkonusu katkı maddelerinin konulması sezyum ve radyumun tutulma kabiliyetini azaltmış, iyodun tutulması ise sülfat dirençli portland çimentosunun iyodu tutma karakteri yüzünden çoğu kez fazlalaşmıştır. Katkı malzemelerinin boyutu, priz sıcaklığı ve su / çimento oranı süzülme üzerinde etki yapmamıştır.

İtalya'da yapılan bir diğer çalışmada da çimento atık formunun bir veya birçok karakteristiğini geliştirmek için polimerlerden yararlanma yoluna gidilmiş, bu maksatla atık-matris formu polimerle doyurulmuştur [6]. İşlem olarak atık formu priz aldıktan sonra dehidratasyona tabi tutulmuş ve oluşan boşluklar Methylmethacrylate veya Styrene ile doldurulmuştur. Bu işlem sonucunda basınç mukavemeti artırılmış ve radyoaktif atığın süzülmesi önemli derecede azaltılmıştır.

Yapılan tüm çalışmalar incelendiğinde, araştırmacıların çoğunluğunun çimento atık formunda radyoizotop olarak Cs-137'yi tercih ettiği görülmüştür. Bunun da sebebi, Cs-137'nin nükleer santrallerden çıkan radyoaktif atık ürünleri içinde en fazla karşılaşılanlardan biri olması yüzündendir. Bunun dışında Sr-90, Tc-99 sıklıkla, Cl, I, C ise arasıra kullanılmıştır.

Çimentolama malzemesi olarak genellikle portland, traslı ve curufllu çimento tercih edilmiştir. Alüminli çimento, sülfata dayanıklı çimento da zaman zaman kullanılmıştır. Radyoaktif atıkların atık-matris formundan süzülmesi üzerindeki etkilerini araştırmak bakımından katkı malzemeleri de kullanılmıştır. Üzerinde en çok deney yapılan katkı malzemesi klinoptilolit olmuştur. Bunun dışında sırasıyla bentonit, asidik kil, silis dumanı, sentetik hafif agrega gibi mineral ve akrilik reçine, polisten gibi polimer katkılar da kullanılmıştır.

Hazırlanan deney numunelerinin süzülme davranışları daha ziyade sulu ortamlarda (deniz suyu, saf su veya eriyik) yapılmıştır. Toprağa gömülmek suretiyle radyoaktif geçirgenliğin tespiti yapılmaması ise birkaç istisna dışında tercih edilmemiştir. Bunun sebebinin, atıkların daha ziyade sulu ortamlarda saklanması ve

saklanma koşullarında suya maruz kalacağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmalarda seçilen radyoizotoplar genellikle element veya kimyasal bileşim halinde kullanılmıştır. Günlük yaşantıda karşılaşılabileceği üzere farklı gayrisafliklar içeren atıklar üzerinde deneyler tercih edilmemiştir. Bu durumda radyoizotopun, gerçek yaşantıda atık formunun içindeki maddelerle kimyasal etkileşim yapabileceği düşünüldüğünde, gerçekçi sonuçlardan bir miktar uzaklaşmış olabileceği aşıkardır.

Tüm araştırmalarda gözlemlenen en belirgin ortak özellik, Cs-137, Cl-36 gibi kolay çözünen radyonüklitlerin, Tc-99, Sr-90, Co-60 gibi daha az çözünen radyonüklitlere göre atık-matris formundan kolaylıkla süzıldığı hususudur. Bu süzülme oranlarındaki fark, 10 - 100 kat gibi çok yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bu, atık-matris formunda Cs-137, Cl-36 gibi radyoizotopların kolay çözünen bir yapı oluşturmalarından (Cs'nin CsNaSO_4 'e dönüşmesi gibi), Sr-90, Tc-99 ve Co-60 gibi radyoizotopların ise çözünmeyen bir yapı oluşturmalarından (Sr-90'ın SrSO_4 'e dönüşmesi gibi) kaynaklanmaktadır.

Çalışmaların diğer ortak özelliği ise bilhassa Cs-137 gibi kolay çözünen metalik iyonlar için klinoptilolitin çok olumlu sonuçlar vermesidir [42-44]. Bu da, klinoptilolitin yüksek katyon değiştirme kapasitesinin ve adsorpsiyon yeteneğinin sonucu olarak değerlendirilebilir.

Çalışmalardan çıkan diğer bir ortak sonuç, radyoaktif iyonların kimyasal yapısının (serbest veya bileşik halinde olması, bileşimin cinsi veya gayrisafliklarla kullanılması vb.), bunların atık-matris formu içinde tesbit edilmesinde önemli rol oynadığı hususudur. Radyoizotopun harç içinde serbest halde kullanılması yerine bileşik halinde kullanılması, radyoaktif sızdırmazlık üzerinde olumlu etki yapar (örneğin C-14'ün serbest halde kullanılması yerine $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ formunda kullanılmasının C-14'ün beton içinden süzülmesini 10 kat azaltması gibi). Diğer yandan, bileşimin cinsinin de (Cs'nin CsCO_3 veya CsCl formunda, Tc'nin NH_4TcO_4 veya TcO_2 formunda) süzülme üzerinde etki yapacağı aşıkardır. Bu etki, bazı bileşimlerin çözünebilir ortamlara kolaylıkla transfer edilmesi veya edilememesinden

kaynaklanır.

Çalışmalarda radyoaktif geçirimsizlik üzerinde atık / çimento ve su / çimento oranlarının da etkili olduğu gözlemlenmiştir. Atık / çimento ve su / çimento oranı arttıkça radyoaktif geçirgenlik artmıştır [41,42]. Bunun, homojen bir yapının elde edilememesi ve gerekli fiziksel özelliklerin (basınç dayanımı, su geçirimsizliği vb.) sağlanamamasından kaynaklanmış olduğu aşikardır.

Yapılan çalışmalarda ilginç bir gözlem, araştırmacılardan birinin Sr-90'ın toprağa gömülü haldeki atık-matris formundan kolaylıkla süzüldüğünü iddia etmesine rağmen, diğer araştırmacıların bu radyoizotopun sulu ortamda dahi kolay süzülmediğini ifade etmeleridir. Bu çelişkinin, yukarıda belirtilen nedenlerden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu da Sr-90'ın çimento içinde kullanılış biçimiyle (serbest halde veya bileşik olarak kullanılması veya bileşiğin cinsi) ilişkilidir. Araştırmacının deney hatasından (üretimin yetersizliği, ölçüm hatası vb.) kaynaklanması da söz konusu olabilir.

Deneylerde gözlemlenen diğer bir olgu ise atık-matris formunun bileşenlerinin birbiriyle veya saklandıkları ortam ürünleriyle reaksiyona girerek belirli bir yapı oluşturmalarının radyoaktif sızdırmazlık üzerindeki etkisidir [44,46,50]. Örneğin katkı olarak asidik kil (kristoballit) kullanıldığında, yüksek pH derecelerinde ana silika yapının ayrışması sonucu $[\text{SiOH}]^-$ oluşur, bu da Cs'nin süzülmesini artırır. Buna karşılık yüksek alüminli çimentolu atık-matris formuna silis dumanı ilave edildiğinde ve su / çimento oranı yüksek tutulursa seramik yapılı C_2ASH_8 (stratlingeyt) ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) oluşur ve Cs-137 tamamen tutulur. Diğer bir örnek; sulu ortamın kalsiyum konsantrasyonunun yüksek olması halinde hidrate partiküller oluşur ve kalsit çökmesi C-14'ün tutulması üzerinde olumsuz etki yapar.

Çalışmalarda deney numunelerinin saklandığı ortamın da süzülme üzerinde etki yaptığı, tespit edilen diğer bir gerçektir [41,42,45]. Tüm çalışmalarda saf sulu ortam radyoaktif süzülmeyi artırmış, tuzlu su kullanımı ise süzülmenin azaltılması yönünde katkı sağlamıştır.

Bunun dışında ilginç bir yaklaşım, harç üretimi için gerekli su ile birlikte başka solüsyonların kullanılmasının sağlayabileceği avantajların araştırılması alanındadır [49]. Yapılan bir çalışmada, ferrosiyanürlü su kullanılması sonucu, ferrosiyanürün değişebilir iyonlarının çimento-atık formunda radyoaktif iyonlarla yer değiştirdiğinin ve bu sayede radyoaktif geçirgenliğin azaldığı gözlemlenmiştir.

Çimentolamayla ilgili olarak yapılan bazı deneysel çalışmalarda kullanılan çimentolar polimerlerle modifiye edilmiş veya atık formuna polimer emdirilmiştir [6,49]. Bu yöntemlerle radyoaktif geçirgenliğin önemli boyutlarda azaldığı öne sürülmektedir.

Bu araştırmacı, radyoaktif atıkların solidifikasyonu yerine betonla hazırlanmış kaplar içinde atıkların biriktirilerek saklanması atığın solidifikasyonuna oranla daha iyi, ayrıca ekonomik yönden daha avantajlı olduğunu öne sürmektedir [51].

Tüm bunların dışında deneysel çalışmalarda ortak bir gözlem de ortam sıcaklığının ve sertleşme süresinin artmasının radyoaktif geçirgenliği azalttığı hususudur [41,42]. Bu nedenle, yapılacak çalışmalarda atık-matris formunun sertleşme süresini mümkün olduğu kadar uzatmanın ve ortam sıcaklığını da belirli bir düzeyde (oda sıcaklığında) tutmanın önemli olduğu söylenebilir.

Çalışmalarda diğer bir genel ortak davranış ise toplam süzülme oranının Fick yasasına uyduğu, yani zamanın kareköküyle doğrusal olarak arttığı hususudur. Genellikle toplam süzülme oranı, zamanın kareköküne bağlı olarak iki eğimli doğrudan oluşan bir seyir izlemiştir. Süzülme davranışının iki eğimli olmasının sebebi, ilk günlerde atık-matris formunun yüzeyinde meydana gelen yıkanmaya dayandırılmıştır.

Yapılan tüm bu deneysel çalışmalardan, atık-matris formundan radyoaktif süzülmenin

- a. çimentonun yapısına (curufllu, trashı, portland-alüminli, sülfata dayanıklı vb)

- b. atık-matris formunun birleşim oranlarına (su / çimento, atık / çimento)
- c. kullanılan mineral katkıya (zeolit, bentonit, asidik kil)
- d. izotopun cinsine ve kimyasal yapısına (yarı ömrüne, radyoaktif düzeyine, katyonik veya iyonik olmalarına, element veya bileşik olarak kullanılmalarına, ikincil madde içerip içermemelerine)
- e. atık-matris formunun kimyasal kompozisyonuna (atık-matris formunun maddelerinin birbirleriyle veya saklandıkları ortam ürünleriyle kimyasal reaksiyon sonucu oluşturdukları yapı)
- f. saklandığı ortama (deniz sulu, saf sulu, solüsyonlu, toprakta vb.)
- g. ortam sıcaklığı ve sertleşme süresine

bağlı olduğu söylenebilir. Doğal olarak tüm bu unsurlar, çimento-atık formunun ideal fiziksel özellikleri (basınç dayanımı, su geçirimsizliği vb.) taşıması halinde önemli olurlar. Gerekli fiziksel niteliklerin yaratılamadığı üretimlerde radyoaktif geçirimsizlik açısından istenilen özelliklerde atık-matris yapısının oluşturulamayacağı açıktır.

Bütün bu çalışmalar sonucunda, radyoaktif atık yönetimindeki tüm saklama proseslerinde öncelikle fiziksel özelliklerin yaratılmasının gerekli olduğu kanıtlanmıştır. Daha sonra koşullar gözönüne alınarak farklı izotoplar ve farklı saklanma ortamları için farklı atık-matris formlarının tespiti yoluna gidilecektir.

3.10 TÜRKİYE'DE RADYOAKTİF ATIK ÜRETİMİ VE YÖNETİMİ

Türkiye'deki radyoaktif kaynaklar sadece tıp, tarım, endüstri alanlarındaki uygulamalar ile araştırma faaliyetlerinde kullanılmaktadır. TAEK tarafından sürdürülen çalışmalara göre, radyoaktif madde kullanılan nükleer tıp merkezi sayısı 20, radyo immüno assey (RIA) Laboratuvarı sayısı 100, tedaviye yönelik merkez sayısı 17, endüstride radyasyon kaynağı kullanıcı sayısı ise 290 civarındadır.

Henüz nükleer santrallerin devreye girmediği ülkemizde kapalı kaynakların kaza sonucu radyoaktivite salıvermesi dışında Türkiye'de çoğunlukla düşük seviyeli atık üretimi söz konusudur. Kullanılan radyoaktif maddeler genellikle kısa yarı ömürlü

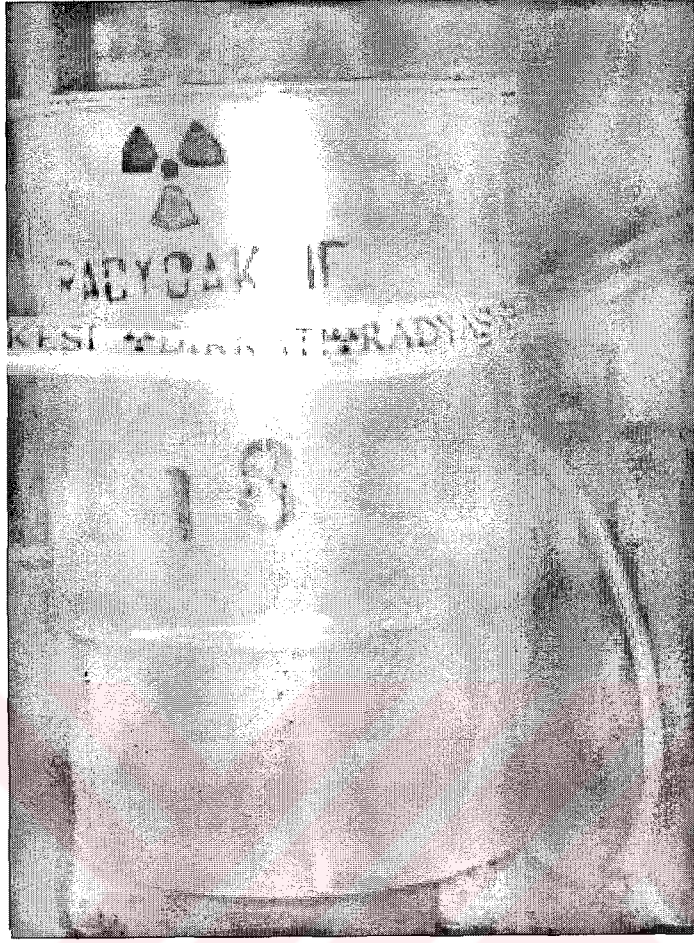
olup çevreye salıverilme sınırları uluslararası standartların altındadır. Atıkların TAEK (Türkiye Atom Enerji Kurumu) tarafından bir program dahilinde toplanması hususu da dikkate alınırse ülkemizde henüz radyoaktif atık yönetimine ait belirgin bir sorunla karşılaşılmayacağı sonucuna varılmaktadır.

Türkiye'de araştırma merkezleri ve diğer kuruluşlarda üretilen katı ve sıvı atıkların işlenmesi sonucu 2000 yılına kadar elde edilmesi muhtemel yıllık ortalama işlenmiş atık miktarları ve cinsleri Tablo 3.2'de gösterilmiştir [52].

Tablo 3.2 Türkiye'de 2000 Yılına Kadar Elde Edilmesi Muhtemel Yıllık Ortalama İşlenmiş Atık Miktarları ve Cinsleri

ATIK CİNSİ	1985		1990		1995		2000	
	m ³	v	m ³	v	m ³	v	M ³	v
Biyolojik	5	25	5	25	5	50	20	100
Sintilasyon Kapları	1	5	5	25	10	50	30	150
Katılaştırılmış Sıvılar	-	-	0,5	3	2	10	4	20
Sıvılar	1	5	5	25	10	50	20	100
Katılar (Sıkıştırılmaz)	8	40	6	30	10	50	30	150
Katılar (Sıkıştırılabilir)	2	10	2	10	3	15	9	45
TOPLAM	17	85	23.5	118	45	225	113	566
Muhafaza Edilecek Tahmini Varil Sayısı (v)	1985-1990 425		1990-1995 600		1995-2000 1125			

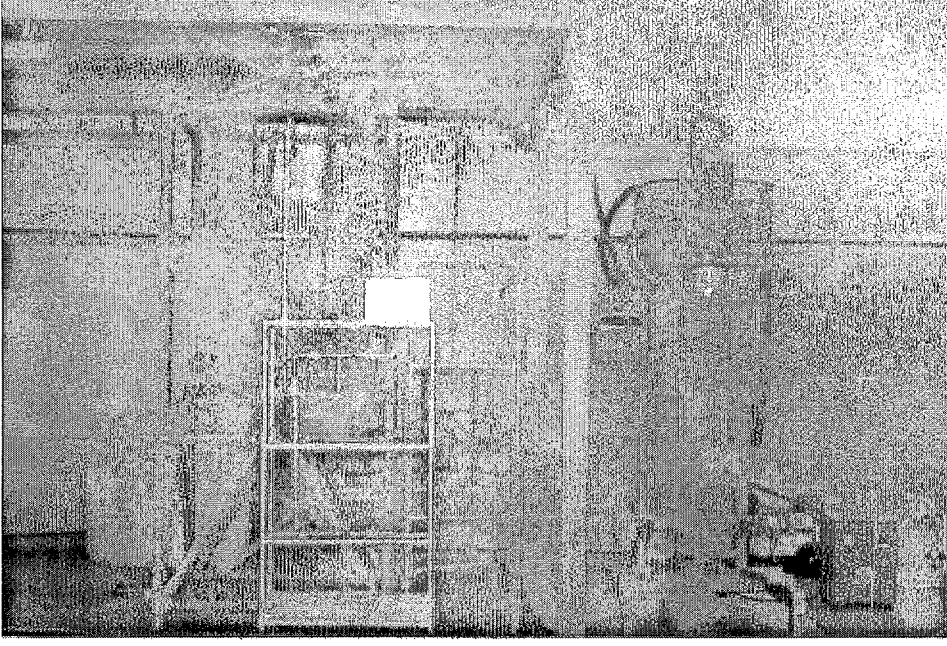
Bu açıklamalar ışığında, katı ve sıvı atık yönetimi için ülkemizde bugün için belirlenen strateji, hacim küçültmesini sağlamaktır ve ekonomik çözümler üretmektir. Katı atıkların yönetiminde, atık miktarı ve ekonomik koşullar dikkate alınarak çimento ile katılaştırma yöntemi yerine, prensip itibariyle sıkıştırma yöntemi benimsenmiştir. Yarı ömrü 30 günden az olan katı atıkların yönetiminde, muhafaza altında bekletme, yarı ömrü 30 günden fazla olan katı atıklar için ise, Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi 200 Lt. lik variller içerisinde sertleşmiş çimento ile zırhlanarak nihai depolama uygulanmaktadır.



Şekil 3.1 Türkiye’de Radyoaktif Atıkların Variller İçinde Saklanması

Sıvı atıkların yönetiminde ise yarı ömrü 30 günden az olan atıklar seyreltilip salınmakta, 30 günden fazla olanlar ise 25 Lt. lik plastik bidonlarda biriktirilmekte bilahere Çekmece Nükleer Araştırma Merkezi'ndeki kimyasal işleme tesisinde Şekil 3.2’de görülen kimyasal çöktürme aletinde katı faza geçirilip çimentolama işlemlerine tabi tutulmaktadır.

Sonuç olarak halen ülkemizde nükleer enerjiye geçilmemesi nedeniyle nükleer atıklar sorun olarak karşımıza çıkmamaktadır. Ancak enerji açığının gittikçe büyümesi nedeniyle nükleer santrallerin kurulması hususunda kamuoyunda geniş tartışmalara başlanmış olup 2000’li yıllarda nükleer enerji santrallerini kurma zaruretinin ortaya çıkacağı muhakkaktır.



Şekil 3.2 Sıvı Radyoaktif Atıkların Kimyasal Olarak Çöktürülmesi ve Çimento ile Tesbit Edilmesi

Günümüzde belirli prensiplerle (yakma, filtreleme, iyon değiştirme, sıkıştırma, zırlama, kimyasal çökeltme) kontrol altına alınan sınırlı miktardaki radyoaktif atıklarla ilgili olarak sorunlarla karşılaşmamakla birlikte, nükleer enerjiye geçilmesiyle beraber bu hususta geniş boyutlu sorunlarla karşılaşma olasılığı büyüktür.

Bilhassa radyoaktif atıkların saklama koşullarının genişletilmesi için çimentolama işleminde katkı veya ana malzeme olarak özellikleri nedeniyle, büyük yarar sağlayacağı beklenen ve Türkiye'de bol miktarda bulunan zeolit, bentonit gibi tamamlayıcı malzemeler ile araştırma ve inceleme yapmanın gerekliliği vardır.

BÖLÜM 4

ZEOLİTLER VE BENTONİT KİLİ

Radyoaktif atık yönetimi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda çimentolama işlemi ile radyoaktif geçirimsizliği sağlamak ve katılaştırılmış atık formunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirerek dayanıklılığını artırmak ana amaçlardır. Bunların gerçekleştirilmesinde çimentoya katılabilecek maddeler üzerinde durulmuştur. Bu maddeler çoğunlukla mineral kökenli zeolit ve bentonit katkılarıdır. Bunların kullanılmasında kristal yapılarının, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bilinmesi zorunludur. Bu malzemelerin nükleer atık yönetimi yanında pek çok alanda da verimli ve faydalı olarak kullanılması, bir çok araştırmacının ilgisini zeolit ve bentonit üzerinde yoğunlaştırmış ve bu malzemeleri tanımak, özelliklerini geliştirmek ve belirlemek üzere bir çok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Bu deneysel çalışmada da agrega olarak Bigadiç yöresine ait volkanik tüf (zeolit), ve mineral katkı olarak bentonit kullanılmıştır. Bu bakımdan zeolit ve bentonitin genel yapıları ile özellikleri ve kullanım alanları bu bölümde nispeten kısıtlanarak verilmiştir.

4.1 ZEOLİTLER

Zeolitler, doğada bazalt gibi püskürük kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunur. Ayrıca volkanik küllerin veya piroklastik kayaların değişimi ile tortul kayalar içinde de bulunabilirler. Doğada 34 tür doğal zeolit vardır ve bunların kimyasal bileşimleri ve kristal yapıları farklıdır. Klinoptilolit, mordenit, şabazit, analkim, filipsit, hōlandit, eriyonit, geniş şekilde tanınan doğal zeolit türleridir [53-57].

Fiziko-kimyasal özellikleri, ilginç kristal yapıları nedeniyle, endüstriyel uygulamalarda zeolitlerden çok geniş bir şekilde faydalanılmaktadır [53,54].

Zeolitlerin uygulama alanları; kirlilik kontrolü, atık suların, baca gazlarının ve petrol sızıntılarının temizlenmesi, oksijen üretimi, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisinden yararlanma, tarım ve hayvancılık, besicilik, su kültürü, radyoaktif atıkların tutulması ile inşaat, sağlık, enerji ve kağıt endüstrileridir. Çeşitli doğal zeolit türlerinin sözkonusu alanlarda kullanılması, zeolitin kimyasal ve kristal yapı özellikleri ile ilgilidir. Bazen doğal zeolitler, bazı özellikleri itibariyle endüstriyel uygulamalarda yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden daha iyi özelliklerde zeolit üretmek maksadıyla zeolitlerin sentezine gidilmiş ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip, sentetik zeolitler (Linde A, MS5a gibi) elde edilmiştir. Bugün sentetik olarak elde edilmiş yüzden fazla zeolitten çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda faydalanılmaktadır.

Zeolitler hidrate alumina-silikat mineralleridir [53,56]. Bunlar da kuvars ve feldispat gibi tektosilikat yapıdadırlar. Bilindiği gibi tektosilikatlar, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dörtyüzlüsünün (tetraedr) üç boyutlu diziliminden oluşur. Dörtyüzlünün köşelerinde yer alan oksijenlerin komşu dörtyüzlülerle ortak kullanılmasına yol açan bu dizilim, her bir dörtyüzlüdeki Si : O oranını 1 : 2 'ye indirir ve kuvarsta olduğu gibi elektriksel açıdan nötr bir yapı ortaya çıkarır. Kuvarsa ait her dörtyüzlüde merkez katyonu Si iken, zeolitte bazı dörtyüzlülerdeki +4 değerlikli Si yerine, +3 değerlikli Al girer ve pozitif yük eksikliği doğar. Bu yük eksikliği de zeolit yapısında mevcut olan kanallara (boşluklara) giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali tek ve çift değerli katyonlarca dengelenir. Buna göre, bir zeolit birim hücresinin ampirik formülü $\text{M}_{2/n}\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.x\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılabilir [53,56]:

Bu formülde M; alkali veya toprak alkali katyonları, n; katyonların değerini ifade eder. x; 2-10 arasında, y ise 2-7 arasında bir değer alır.

Bu yapıda (Al+Si) : O oranı her zaman 1 : 2'ye eşittir.

Formülden de görüldüğü üzere, Si dörtyüzlüleri Al dörtyüzlülerinden daima fazladır. Si : Al oranı en az 2 dir.

Zeolitlerin en çok bulunan türlerinden birisi olan klinoptilolit' in oksit ve hücre birimi formülü; $[\text{Na,K}]_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dur.

Parantez değişebilir katyonları göstermektedir. Al ve Si ise yapısal katyonlardır.

Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu yapı birincil yapı üniteleridir. Bunların birleşmesi ile, ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrlili poliedrler meydana gelir. Bu poliedrler ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikrogözeneklere (mikroboşluklara) sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliedrler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikrogözenekler, mikropencerelerle birleşip, bir boyutlu, iki boyutlu veya üç boyutlu boşluk sistemleri (kanalları) oluşturur. Bu nedenle zeolit minerallerinin özgül ağırlığı ($g = 2 - 2,2 \text{ g/cm}^3$), tektosilikat ailesinin diğer üyeleri olan kuvars ve feldispata ($g = 2,6 - 2,7 \text{ g/cm}^3$) göre düşüktür. Diğer taraftan poliedr ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına sebep olur. Farklı zeolit türlerinde kanal ve boşluk sistemlerinin çapları 3 - 13 angstrom arasında değişir.

Zeolitler iskelet yapısı ile kanal veya boşluk sistemlerine bağlı olarak bazı özelliklere sahiptir. Bu özellikler, katyon değiştirme, adsorpsiyon, dehidratasyon ve buna bağlı olarak ısı kararlılıktır [56,58].

a. Katyon Değiştirme

Zeolitlerde tetraedrlerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlar, değişebilir katyonlardır. Bu katyonlar, zeolitin içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilir. Bu özellikten dolayı zeolitler, etkin iyon değiştirici olarak bilinir ve minerallerin iyon değiştirme kapasiteleri, 3 - 4 miliekivalen / grama kadar çıkabilir. Buna karşın, kil mineralleri içinde iyon değiştirme kapasitesi en yüksek olan montmorillonitte bu oran 0,8 - 1,0 miliekivalen / gramdır.

İyon değiştirme kapasitesi, temelde iskelet yapısındaki Si yerine gelen Al miktarının

bir fonksiyonudur. Bir başka deyişle, Al miktarı arttıkça, daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerin miktarı yükselecektir. Bununla birlikte, söz konusu kapasite, katyon türlerinin cins, boyut, değerlilikleri ile sıcaklığa; çözeltideki katyon türlerinin konsantrasyonuna ve zeolit mineralinin cinsine bağlıdır. Örneğin bazı zeolit türlerinde, bazı katyonlar ulaşılması güç konumlarda tuzaklanmış olabilir. Bunun sonucu olarak da, bu durumdaki katyonlar için iyon değiştirme kapasitesi düşecektir. Ayrıca, çözeltideki katyonların boyutu, kanal giriş çaplarından çok daha büyük olması halinde, katyon ekleme olayı gerçekleşebilir ve bu katyonlar için değiştirme kapasitesi düşer.

Diğer taraftan, organik reçine ve inorganik aluminosilikat jeller gibi kristalin olmayan iyon değiştiricilerden farklı olarak, zeolit iskeleti iyonlara karşı seçici davranır. Bu davranışı etkileyen en önemli faktör, katyonların elektrostatik alanları ve buna bağlı olarak değişen hidrate haldeki çaplarıdır. Bunun sonucu olarak da, bir çok zeolit türünde, düşük elektrostatik alanlı katyonlar çözeltiden seçilerek alınır ve yapıda sıkı bir şekilde tutulur.

b. Adsorplama

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri daha önce de belirtildiği gibi, bal peteğine benzeyen mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Mikropencerelerle birleşerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikrogözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak anılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır ve bu olay, diğer bazı hidrate minerallerin aksine, zeolitlerin önemli bir kesiminde kristal yapıda değişikliğe neden olmaz.

Genellikle 350 - 400°C' de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitler, diğer mikrogözenekli yüzey soğuruculardan (silika jel, aktif karbon ve alumina gibi) farklı olarak, homojen bir mikropencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. Örneğin, Ca ile doyurulmuş sentetik zeolit-A'nın etkin

pencere çapı 4.5 angstron civarındadır. Pentan ve Oktan gibi uzun eksenleri 4.3 angstron mertebesindeki normal hidrokarbonlar bu zeolit tarafından kolaylıkla tutulur. Buna karşın, iso-pentan ve iso-oktan gibi uzun eksenleri 5.0 angstron civarında olan zincir yapılı hidrokarbonlar ise bu mineral tarafından adsorplanmaz. İşte bu özelliklerinden dolayı zeolitlere “moleküler elek” adı verilir.

Zeolitler, polar moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bunun sonucu olarak, H_2O , CO_2 ve H_2S gibi polar moleküller, polar olmayan moleküllere tercih edilir. Bu özellikleri nedeniyle, tabii gazların CO_2 ve benzeri safsızlıklardan temizlenmesinde doğal zeolitlerden yararlanılır.

Bir gaz veya sıvı ile temas eden dehidrate zeolitin gözenekleri, bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay, diğer adsorbentlerden farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmi basınçlarında bile mümkündür. Bu açıdan zeolitler, çok az miktarda (0.1 ppm’den az) su buharı içeren gaz sistemlerinin temizlenmesinde oldukça etkin olan adsorplayıcılardır. Diğer taraftan, zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüze tutunmadan çok, mikrogözeneklerin doldurulması biçiminde düşünülmelidir. Çünkü zeolit kristalinin dış yüzeyinde tutulan molekül miktarı, kristal yapıdaki boşluklara giren molekül miktarının ancak %1’i kadardır. Ayrıca, adsorpsiyon olayını denetleyen mikrogözeneklerin alanı, birkaç yüz m^2/g mertebesinde ve bu zeolitler kuru ağırlıklarının %30’una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilirler.

Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanıldıkları alanları 2 grupta toplamak mümkündür:

- 1) Arıtma (%3’den az olan gaz ve sıvıların tutulması)
- 2) Ayırma (%3-50 arasındaki gaz ve sıvıların tutulması)

Bu alanlarda daha ziyade sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte, klinoptilolit ve mordenit gibi aside dayanıklı doğal zeolitler, bazı asit gazlarının kurutulması ve arıtılmasında kullanılmaktadır.

c. Dehidratasyon

Daha önce de belirtildiği gibi, zeolitler ısıtıldıklarında, yapılarındaki suyu verebilmekte (dehidratasyon) ve soğutulduklarında bu suyu tekrar alabilmektedir (rehidratasyon).

Zeolitler, 100°C' nin üzerinde gerçekleşen dehidratasyon sırasındaki davranışlarına göre iki gruba ayrılabilir :

- (a) Kristal yapılarında belirgin değişiklik göstermeyen, buna karşın sıcaklığa bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybına sahip olanlar.
- (b) Kristal yapı değişimi ile birlikte sıcaklığa karşı sürekli ağırlık kaybı gösterenler.

Bunlardan birinci grupta, 700 - 800°C' ye kadar kristal yapısında önemli değişiklikler gözlenmeyen sentetik zeolit A ve X ile doğal zeolitlerden şabazit, mordenit, eriyonit ve klinoptilolit bulunur. Bu mineraller anılan sıcaklıklara kadar zeolitik, bir başka ifade ile, dehidratasyon - rehidratasyon özelliklerini koruyabilmektedir. Buna karşın, natrolit grubu zeolitlerin oluşturduğu ikinci grup, ancak düşük sıcaklıklarda (örneğin 300°C' nin altında) dehidrate edildiklerinde tekrar su moleküllerini adsorbe edebilirler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, ısıtma etkisi ile meydana gelen yapısal değişiklik, bu minerallerin zeolitik karakterlerinin kaybolmasına yol açar.

Bu nedenlerden dolayı da, zeolit minerallerinin dehidratasyon özelliklerinden yararlanılan teknolojik uygulamalarda, bu minerallerin ısıl kararlılıklarının bilinmesi gerekir.

4.2 BENTONİTLER

Bentonitler, ana kil minerali montmorillonit olan ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen semektit grubunun bir üyesidir. Montmorillonitler alüminasilikatların (özellikle mika ve feldspatların) bozunma (weathering) ürünüdür [59]. Alkali çözeltilerden oluşurlar. Volkanik küllerin ve tüflerin ayrışması ve bozunması ile meydana gelen montmorillonitlerin oluşturduğu kayaç tipine bentonit denir. Montmorillonitlerin bileşimleri de değişebilmektedir. Bu değişim, farklı

bentonit türlerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Montmorillonitlerin bileşimlerindeki değişim, hem kristal yapıdaki iyonlarda, hem de birim hücreler aralığındaki değişebilir iyonlarda olabilmektedir.

Bugün bentonitler, yüzün üzerinde endüstri dalında (başlıcaları seramik, ilaç, lastik, gıda sanayi, kağıt, boya ve temizleyici malzeme endüstrisi, sondaj, gübre yapımı) kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları daha çok değişebilir katyonlara bağlıdır.

Bentonitin Kristal Yapısı

Bentonit, kristal yapısı iki boyutlu silisyum-oksijen (Si-O) tetrahedra tabaka ile, iki (Si-O) tabaka arasında bulunan iki boyutlu (Al-O-OH) oktahedral tabakadan meydana gelmiştir [59].

Silikon-Oksijen tabakalarında, silikon atomları 4 oksijen atomuyla bağlanmıştır. Oksijen atomları merkezde bir silikon atomu olmak üzere düzenli bir tetrahedronun 4 köşesine yerleştirilmiştir. Tabakalarda her bir tetrahedronun 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedra yapılar tarafından paylaşılır. Her bir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu aşağıya doğru sivrilmiş olup, alümina oktahedra tabakasının (OH) grupları ile aynı düzendedir.

Al-O-OH tabakalarında Al atomları sekiz oksijen atomuyla ya da bir oktahedranın alt köşesi üzerinde merkezleri olan Al atomlarının çevresinde lokalize olmuş hidroksil (OH) grubuyla bağlıdır.

Hidroksil grupları iki paralel tabaka olarak uzanır. Oksijen atomları ile hidroksil grupları hegzogonal sıkı bir yapı oluştururlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalarındaki benzer simetri ve aynı boyut, oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır. Bentonitte bir alümino tabakası, oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabaka kombinasyonu, birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar

birbirine kuvvetli iyonik bağlarla bağlanmıştır. Yüzlerce birim hücrenin üst üste gelmesiyle bentonit minerali meydana gelir. Komşu birim hücreler birbirlerine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Bu yüzden sulu bir süspansiyonda bunların birim hücrelere kırılması mümkündür. Çok şiddetli olmayan deflokulan ortamlarda bu birim yapılar birbirine tekrar bağlanma eğilimindedir.

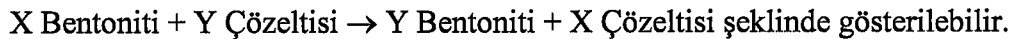
Yukarıda bahsedilen tabaka yapısındaki mevcut Si ve Al iyonları zaman içinde başka iyonlarla yer değiştirebilir. Tetrahedral tabakalardaki Si^{+4} yerine Al^{+3} ve oktahedral tabakadaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} iyonları yer alabilir. Bu iyon değişimi yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir (+) yük noksanlığı doğar. Birim yapılar arasında su molekülleri ve katyonlar mevcut olup yük noksanlığı bu katyonların adsorplanmasıyla giderilir. Bentonitin ideal formülü,



Bentonitin bilinen belli başlı özellikleri değişebilen katyonların varlığı, tane boyutu ve adsorpsiyon yeteneğidir [58-60].

a. Değişebilen Katyonlar

Birim yapılar arasında bulunan ve yük eksikliği nedeniyle adsorplanan katyonlar zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulduklarından bentonitin bir çözelti içinde bulunması durumunda çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirler, bu nedenle değişebilir katyon adını alırlar. Ayrıca Si-Al kristal yapısının dışında bulunduklarından, iyon değiştirme reaksiyonları yapıda bir değişiklik yapmazlar. Bu reaksiyonlar tamamen stökiyometriktir ve denge sabitesi yazılabilir. Bu reaksiyonlar genelde



Burada verilmesi gereken bir tanım, katyon değiştirme kapasitesidir. Katyon Değiştirme Kapasitesi; 100 g kil içinde değişebilir katyonların miliekivalanti olarak tanımlanır. Katyonların yer değiştirme güçleri değerliklerine göre değişmektedir.

Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, şişme kapasitesi, rehidratasyon hızı, disperse olabilme derecesi gibi özellikler değişebilir katyonların cinsine bağlıdır.

b. Tane Büyüklüğü ve Adsorpsiyon Yeteneği

Bentonit kristalinde birim yapılar arasındaki bağların (Van der Waals) zayıf olmasından dolayı, yapı içinde sulu bir süspansiyonda bunların tek birim hücrelere kırılma eğilimleri vardır. Flokülan ortamlarda bu birim hücreler birbirlerine yüz-kenar bağıntılarıyla bağlanırlar. Bu yüzden bentonitin görünen parçacık boyutu büyük oranda erişilen dispersiyon derecesine bağlıdır. Buna bağlı olarak parçacık boyutuyla ilgili yaklaşımlar, bu amaçla yapılan deneysel tekniklere bağlı olarak değişir. Tanecikler arasında çeşitli etkileşimler olduğundan görünen boyuttan söz etmek daha doğrudur, görünen çap 0.02 ile 2.0 μ arasında bulunmuştur. Kalınlığın hesaplanması ise oldukça güçtür. X-Ray difraksiyonu, laser ve birtakım kimyasal yöntemler, tanecik boyutları konusunda daha detaylı bilgiler verebilmektedir.

Bentonit kil minerallerinin boyutunun çok küçük olması nedeniyle, spesifik alanları bir hayli büyüktür ve ağırlıklarının yaklaşık 5-6 katı kadar su adsorplayabilirler. Su alarak ilk hacminin 10 katı kadar da bir hacme ulaşabilirler, yani şişerler. Bunun dışında organik ve inorganik iyonları katyonlar gibi adsorplama özelliklerine sahiptirler. 400⁰C civarında suyunu kaybederler. Sertlikleri 1-2 arasında, yoğunlukları ise değişken olup genellikle 2-3 g/cm³'dür.

Bugün genel olarak kilin yüzeyindeki suyu tutan iki mekanizmadan söz edilmektedir: Bu mekanizmalardan biri kilin yüzeyinde adsorbe edilen suyun, su molekülünün dipol özelliğinden ileri geldiğini öne sürer. Buna göre negatif yüklü kil yüzeyinde, suyun pozitif ucu kile doğru gelir ve negatif taraf ise dışarıya doğrudur. Böylece diğer su molekülleri de birbirleri üzerinde yer alırlar. Kil yüzeyinde suyu tutan ikinci mekanizma ise değişebilen katyonların mobilitesidir. Katyonlar negatif kil yüzeyinden uzaklaşamayacaklarından suyu çekerler, bu nedenle değişebilen katyonlar kil-su sisteminde önemli yer tutar.

Kuru kil yüzeyi tarafından adsorplanan katyonlar negatif yüklü yüzey tarafından sıkıca tutulurlar. Kilin negatifliğini dengeleyecek miktardan fazla olan katyonlarla onlara ait anyonlar kilin su ile temasında çözeltiye geçerler, adsorplanan katyonlar taneciklerin yüzeyleri yakınında çok daha büyük konsantrasyonlara sebep oldukları için taneciğin yüzeyinden dışa doğru konsantrasyonu dengelemek için difüze olma eğilimleri vardır. Ancak katyonların difüze olma eğilimleri taneciğin orjinal elektrik alanı tarafından sınırlandırılır.



BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 ÇALIŞMANIN ESASLARI

Bu deneysel çalışmada, düşük seviyeli (low level) radyoaktif atıkların çimentolu formlar içinde en uygun şekilde tesbit edilebilmesi için, Türkiye'de geniş yatakları bulunan klinoptilolitli volkanik tüflerin ve bentonit kilinin kullanılmasının sağlayacağı avantajlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Araştırmadaki matris fazı salt çimento hamuru değil, çimento harcıdır. Bentonit ağırlık olarak çimentonun %1'ini geçmeyecek şekilde mineral katkı şeklinde kullanılmıştır. Zeolit (klinoptilolitli volkanik tuf) ise harcın agregası olmuştur. Daha önce başka araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda zeolit, ya mineral katkı olarak çimentoya katılmış ya da harcın agrega fazına %15'ini aşmayacak oranda ikame edilmiştir. Türkiye'de radyoaktif atıkların saklanma ve depolama sorunları ile ilgili bilimsel düzeyde bir araştırmaya rastlanmamıştır. Ülkemizde radyoaktif madde kullanımının sınırlı olması, nükleer santrallerin de bulunmayışı nedeniyle günümüzde böyle bir sorunla da karşılaşılmamıştır. Ancak, 2000'li yıllarda nükleer santrallerin kurulma zaruretinin ortaya çıkacak olması, ülkemizi de radyoaktif atıkların saklanması ile ilgili sorunlarla karşı karşıya bırakacaktır. Deneysel çalışmada kullanılan zeolit, Bigadiç Tülü ovasına ait üst tüflerden temin edilmiştir ve klinoptilolit esastır. Bentonit ise Na bentonit olup, ticari olarak sağlanmıştır. Çimento olarak portland çimentosu (PÇ 42.5) kullanılmıştır. Radyonüklit olarak, nükleer tıp ve endüstride çokça kullanılmaları nedeniyle Cs-137, Co-60 ve Se-75 dikkate alınmıştır. Ancak sızma özellikleri aynı fakat kısa zamanda yeterli aktivite sağlayabilecekleri için Cs-137 ve Co-60 yerine Cs-134 ve Co-57 tercih edilmiştir. Bunlar çözelti halinde yurtdışından ithal edilmişlerdir.

Araştırmamızda izlenen yolun ve gerçekleştirilen deneylerin detayları bu bölümde açıklanmıştır.

Araştırmanın ilk bölümünde, deneysel çalışmalarda kullanılacak olan harç malzemelerinin fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri belirlenmiştir.

İkinci aşamada ekonomiklik unsuru da göz önüne alınarak en uygun harç karışım oranları saptanmıştır. Bu maksatla, ön deneylere dayanarak hazırlanan harç karışımları su geçirimsizlik ve basınç mukavemeti testlerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda en uygun karışım oranlarına karar verilmiştir.

Üçüncü aşamada öncelikle radyoaktif iyonlar saf suda seyreltilerek karma suyuna ilave edilmiştir. Daha sonra, belirlenen en uygun karışım oranlarına ve ISO standartlarına bağlı olarak normal kumlu, zeolit agregalı ve bentonit kil katkılı harçlar üretilmiştir.

Daha sonraki aşamada, üretilen harç örnekleri 28 gün sertleşme süresinden sonra kalıbından çıkarılarak saf su dolu kaplara konmuştur. ISO standartlarında belirtilen süreler boyunca bu kaplarda bekletildikten sonra, bu numunelerden suya geçen radyoaktif iyonların γ foton sayım değerleri, γ spektrometresinden yararlanılarak belirlenmiş ve ISO ile IAEA tarafından önerilen yaklaşımlara bağlı olarak süzülme parametreleri hesaplanmıştır.

En son aşamada, hesaplanan süzülme parametrelerine dayanarak değerlendirmeler yapılmıştır.

5.2 KULLANILAN MALZEMELERİN ÖZELLİKLERİ

Kum, Sakarya yöresinden temin edilmiştir. Maksimum tane çapı 4 mm'dir. Özgül ağırlığı 2.65 g/cm^3 'tür. Sarımsı gri renkli, farklı kökenden türemiş elemanlardan oluşmuştur. Mineralojik bileşimi kuvars (%70-72), opal (%0.5-1), muskovit (%3-5),

biyotit (%2-3), klorit (%3-4), piroksen (%5-6), epidot (%1), amfibol (%5-6), yabancı kayaç parçaları (%5), feldspat + kil mineralleri (%5-6)'dir. Kimyasal analizi Tablo 5.1'dedir.

Çimento, normal portland çimentosudur (PÇ 42.5). Kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Zeolit olarak klinoptilolit içeriği yüksek olan ve Bigadiç Tülü ovasına ait volkanik tüfler (zeolitik kayaçlar) kullanılmıştır. Söz konusu zeolit kayaçlar, üst katmanlardan alınmıştır. Çok ince taneli, mikroskobik olarak hiçbir bileşimi gözlenmeyen, yer yer ince püms taneli, masif, konkoidal kırılmalı, beyazımsı gri-bej renklidir. Fenokristal tane boyutu 0.01-0.1 mm. arasındadır. Klinoptilolit içeriği %82'dir. Özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3 , su emmesi ise %16'dır. Toplam gözenekliliği %38'dir.

Söz konusu zeolit kayaçlarında saptanan mineraller, klinoptilolit, kuvars, feldspat, opal, CT plajiolaz, biotit ve kil mineralleri (smektit-illit) 'dir [61,62].

Yaygın parajenez ise klinoptilolit, kuvars ve feldspattır.

Klinoptilolit kristalleri üzerinde yapılan ölçümler sonucunda saptanan elementlerin oksit cinsinden miktarları Tablo 5.3'de, ağırlık olarak miktarları Tablo 5.4'de gösterilmiştir.

Klinoptilolitlerin alkali / toprak alkali oranları %58'dir. Isıl kararlılıkları yüksek olup 550°C 'nin altında kristal yapılarında herhangi bir değişime rastlanmamıştır. 550°C 'nin üzerinde ısıtıldıklarında ise yapı tamamen bozulmuştur [61].

Bentonit kili Na bentonit olup ticari olarak elde edilmiştir. pH değeri 9.2'dir. Özgül ağırlığı 2.33 g/cm^3 'tür.

Su, şehir içme suyudur.

Tablo 5.1 Kullanılan Kumun Kimyasal Analiz Sonuçları

	Oksit Doğal Değer %	Oksit Pişmiş Değer %
SiO ₂	66,46	70,58
Al ₂ O ₃	6,55	6,96
Fe ₂ O ₃	1,85	1,96
CaO	10,70	11,36
MgO	2,28	2,42
Na ₂ O + K ₂ O	6,31	6,72
Ateşte Zayıt	5,85	-----
TOPLAM	100,00	100,00
SO ₃ ⁻²	0,00600	
Cl ⁻	0,00044 (4,4ppm)	

Tablo 5.2 Portland Çimentosunun Özellikleri

Kimyasal Analiz Sonuçları		%	Fiziksel Analiz Sonuçları	
SiO ₂	20,9		Özgül Ağırlık (g/cm ³)	3,10
Al ₂ O ₃	4,02		Priz Süresi (Vicat, dakika)	Başlangıç 240,00 Son 295,00
Fe ₂ O ₃	4,29		Hacim Sabitliği (Le Chatelier, mm)	3,00
CaO	64,2			
MgO	1,21			
SO ₃	2,15			
Çözünmeyen Kalıntı	0,51			
Kızdırma Kaybı	1,69			
Serbest Kireç	0,62			
Toplam Alkali	-			
Na ₂ O + 0.658 K ₂ O	-			
Modüller			İncelik	
Kireç Standardı (LSF)	92,1		Özgül Yüzey (Blaine, cm ² /g)	3184,00
Hidrolik Modül (H.M.)	2,16		200 µ elek bakiye %	-
Silikat Modülü (S.M.)	2,57		90 µ elek bakiye %	0,10
Alümin Mod.(Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃)	0,94		32 µ elek bakiye %	10,00
Mineralojik Bileşim			Dayanım Sonuçları	
C ₃ S	57,02		Basınç Dayanımı	MPa
C ₂ S	18,22		1 gün	-
C ₃ A	3,39		2 gün	25,80
C ₄ AF	13,05		3 gün	-
			7 gün	42,70
			28 gün	-

Tablo 5.3 Klinoptilolit Kristallerinin Oksit Cinsinden % Miktarları

Bileşenin Cinsi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Yüzdesi	77,90	14,53	0,10	1,86	3,68	1,33	0,56

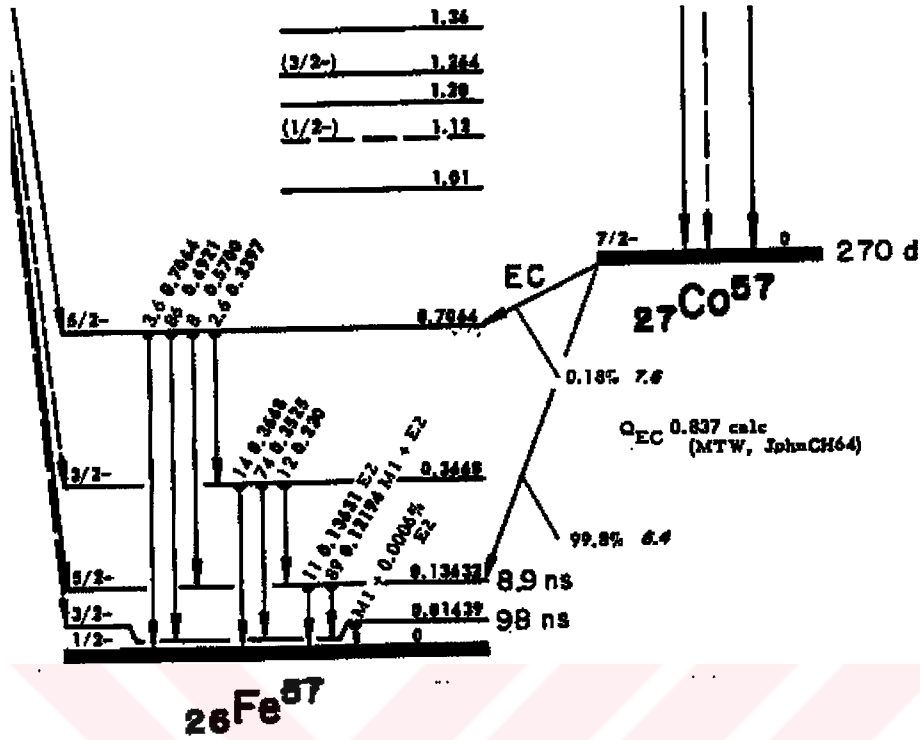
Tablo 5.4 Klinoptilolit Kristallerindeki Elementlerin Ağırlık Cinsinden Miktarları

Element	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na
Yüzdesi	64,49	10,47	2,58	0,00	14,35	8,10	0,00

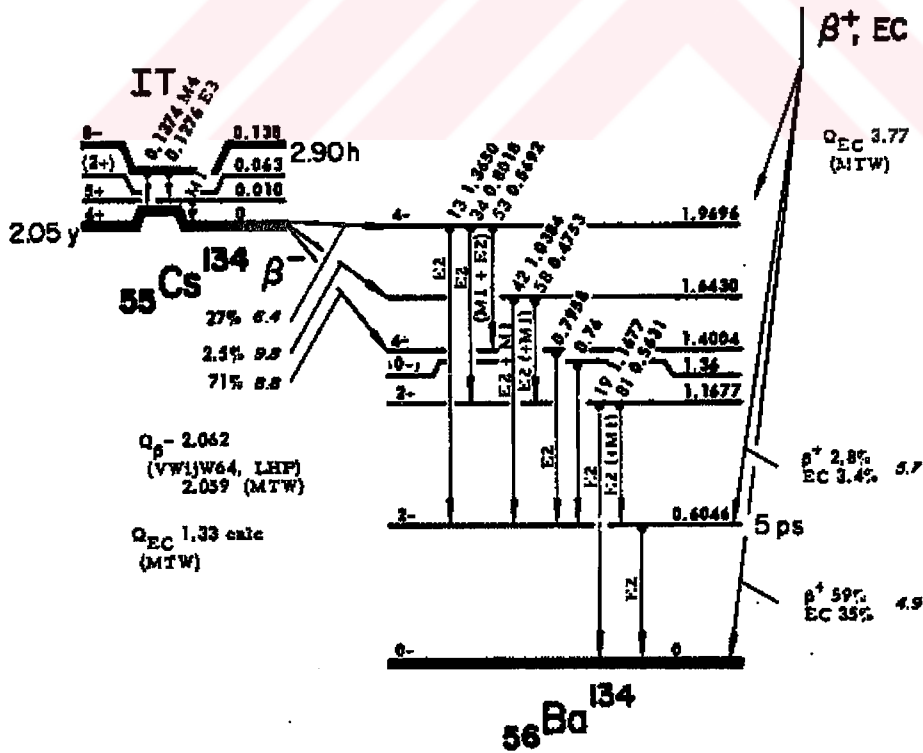
Kullanılan Na bentonitin kimyasal kompozisyonu şöyledir (%); SiO₂=63.55, Al₂O₃=16.58, Fe₂O₃=5.45, CaO=1.74, MgO=2.53, Na₂O=2.00, K₂O=0.89, TiO₂=0.72

Yurtdışından ithal edilen radyonüklitlerin nitelikleri prospektüslerine göre şöyledir:

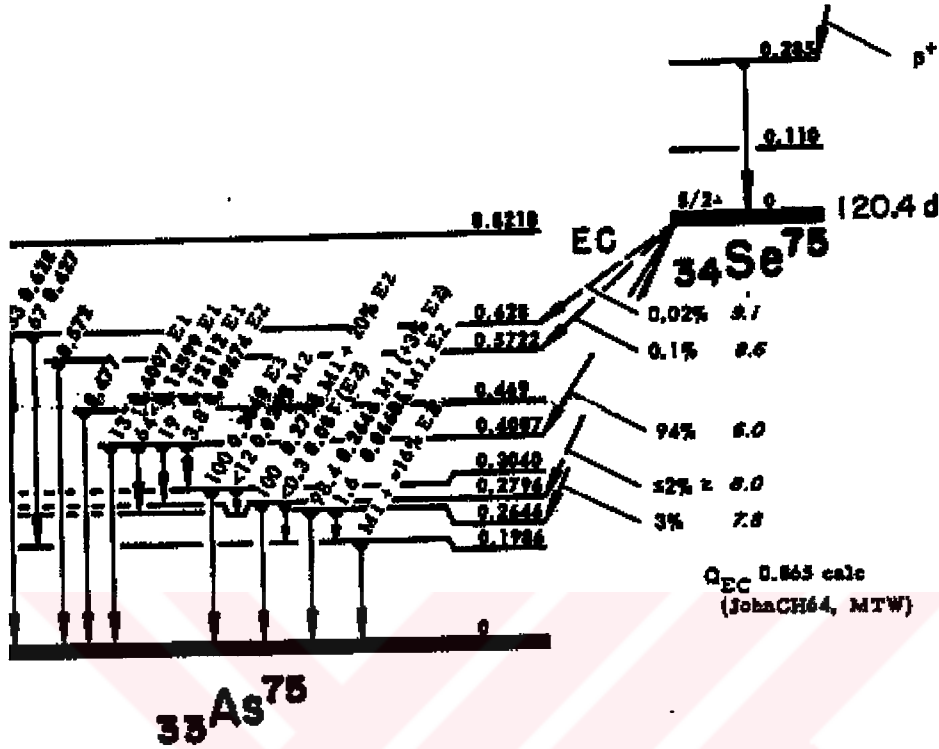
- (1) Co-57, kobalt(II) klorür (CoCl₂) formunda, sıvı haldedir. EC ile bozunur (Electron Capture) ve γ radyasyonu yayar. Yarı ömrü 270 gün, spesifik aktivitesi 8480 Ci/g'dır. Nükleer tıpta terapi ve teşhis amacıyla kullanılmaktadır. Bozunum şeması Şekil 5.1'dedir.
- (2) Cs-134, sezyum klorür (CsCl) formunda, sıvı haldedir. Radyasyonları β^- ve γ dir, yarı ömrü 2.046 yıl (746 gün) ve spesifik aktivitesi 1300 Ci/g'dır. Bilimsel çalışmalarda ve çevresel kirlilik araştırmalarında izleyici olarak kullanılmaktadır. Bozunum şeması Şekil 5.2'dedir.
- (3) Se-75, sodyum selenit (NaSeO₃) formunda, sıvı haldedir. EC ile bozunur (Electron Capture) ve γ radyasyonu yayar. Yarı ömrü 120 gündür. Spesifik aktivitesi 14500 Ci/g'dır. Nükleer tıpta teşhis amacıyla kullanılmaktadır. Bozunum şeması Şekil 5.3'dedir.



Şekil 5.1 Co-57 Bozunum Şeması



Şekil 5.2 Cs-134 Bozunum Şeması

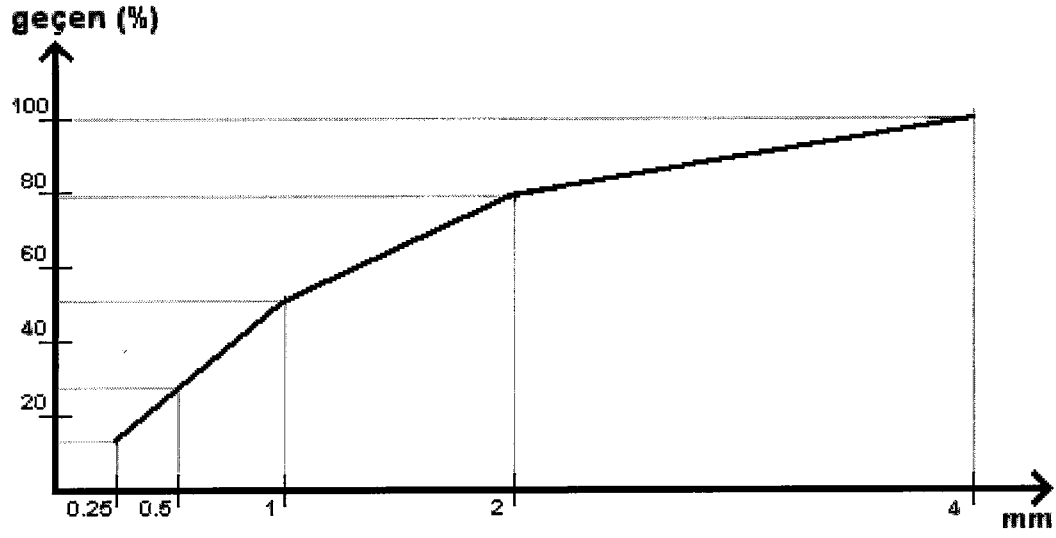


Şekil 5.3 Se-75 Bozunum Şeması

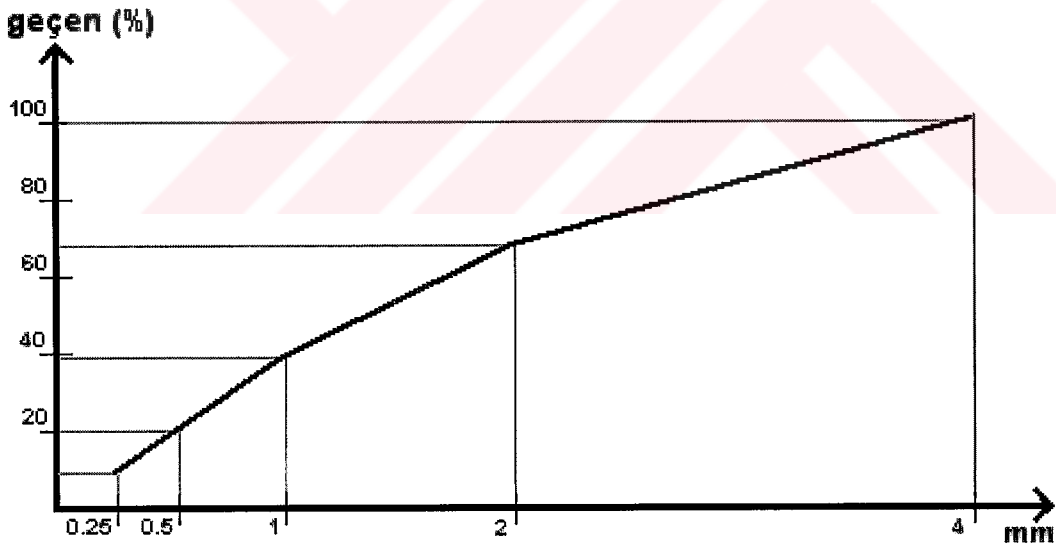
5.3 ÖN DENEYLERİN YAPILMASI

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak radyoaktif harçların ekonomiklik, basınç dayanımı ve su geçirimsizliği yönlerinden uygun ve yeterli olmasını sağlamak ve harç içerisinde kullanılacak malzemelerin oranını belirlemek üzere deneme harç üretimleri yapılmıştır. Üretilecek harçların, düşük basınç gradienti altında geçirimsiz ve 28 günlük minimum basınç dayanımlarının 16 N/mm^2 olması hedeflenmiştir. Öncelikle zeolit, maksimum tane boyutu 4 mm olacak şekilde öğütülmüştür. Daha sonra, deneylerde kullanılacak kum ve zeolitin granülometreleri belirlenmiştir (Şekil 5.4, 5.5).

Ön deneylerde, deneyimlere dayanılarak $7 \times 7 \text{ cm}$ kesitli küp kalıplarda üç seri harç üretilmiştir.



Şekil 5.4 Deneylerde Kullanılan Kumun Granülometresi



Şekil 5.5 Deneylerde Kullanılan Zeolit'in (Volkanik Tüf) Granülometresi

- | | | |
|----|-----------------|--|
| a. | Birinci seride; | çimento + ince kum + su, |
| b. | İkinci seride; | çimento + ince kum + su + Na bentonit katkı, |
| c. | Üçüncü seride; | çimento + zeolitik kum + su kullanılmıştır. |

Zeolit karışımında kullanılmadan önce yüzeyi kuru suya doygun hale getirilmiştir. Bentonit çimento içine katkı olarak %1 oranında ilave edilmiştir. Ancak karışıma, homojen bir dağılımın sağlanması için su ile bulamaç haline getirildikten sonra ilave edilmiştir. Bu maksatla bentonit, yüksek devirli karıştırıcı ile karıştırılmış ve 7 gün bekletildikten sonra karışıma ilave edilmiştir.

Normal kumlu ve bentonit katkılı deneme harç üretimlerinde çimento dozajı ekonomiklik açısından 250 kg/m^3 olarak, zeolit agregalı deneme harç üretimlerinde ise çimento dozajı 250 kg/m^3 ve 300 kg/m^3 olarak seçilmiştir. Normal kumlu ve bentonit kil katkılı deneme harç üretimlerinde su / çimento oranı %70-80 arasında, zeolitli harç örneklerinde ise %40-50 arasında tutularak yeterli plastik kıvamda harç elde edilmiştir. Birim hacim denklemine göre hesaplanan değerlere bağlı olarak, malzemelerin hacim ve ağırlık yönünden oranları belirlenmiştir. Belirlenen oranlara göre üretilen harçlar üzerinde sarsma deneyi (flow test) ile işlenebilirlik saptanmıştır. 7 ve 28 günlük sertleşme süreleri sonunda su geçirimsizlikleri ve basınç dayanımları belirlenmiştir. Basınç dayanımı testleri, basınç preslerinde yapılmıştır. Su geçirimsizlik testleri ise, 50 cm yüksekliğinde, 5 cm genişliğinde olan ve epoksi reçinası ile harç örneklerine sabitlenmiş PVC tüplerin içine su doldurmak ve belirli zaman aralıklarında su seviyesindeki düşmeleri ölçmek suretiyle yapılmıştır. Su geçirimsizlik testleri için, harç örnekleri 10 cm^2 yüzey alanına sahip ve 2 cm yüksekliğinde silindir kalıplarda hazırlanmıştır.

Deneyler sonunda her üç seri için su geçirimsizlik ve basınç dayanımı yönünden en uygun sonuçların alındığı karışım oranları, Tablo 5.5'de gösterilmiştir.

Deneylerde karşılaşılan güçlüklerden birisi, zeolit agregalı harçlar için en uygun değerlerin elde edildiği karışım oranlarında dahi yeterli akışkanlığın tam olarak sağlanamamış olmasıdır.

Tablo 5.5 Ön Deneylerde Üretilen Harçların Karışım Oranları ve Özellikleri

	Çimento Dozajı	Agrega / Çimento	Su / Çimento	Geçirimlilik ***	Akıcılık **	Basınç Dayanımı
Zeolit Agregalı (su ile doyurulmamış)	250	4,1	1,30	-	-	3,8
	300	3,9	1,20	-	-	9,2
Zeolit Agregalı Yüzey Kuru Su İle Doyurulmuş	250	5,6	0,50	1,5	-	14,3
	300	4,5	0,50	1,0	1,4	21,0 *
Zeolit Agregalı	250	5,9	0,45	-	-	12,3
	300	4,8	0,45	-	-	15,2
Normal Kumlu	250	6,7	0,70	0,7	1,5	16,0 *
	250	7,0	0,60	-	-	13,8
	250	6,4	0,80	-	-	14,2
Bentonit Kil Katkılı	250	6,7	0,70	0,4	1,6	18,0 *
	250	7,0	0,60	-	-	14,0
	250	6,4	0,80	-	-	12,1

* Bu harçlar, sistematik deneylerde kullanılmasına karar verilenlerdir.

** Sarsma deneyinde (flow-test) yayılan çapın ilk çapa oranıdır.

*** Numune üzerindeki tüplerde azalan su miktarı (cm)

Tablo 5.5'de verilen ve seçilen karışım oranlarına uygun olarak üretilen harç numuneleri ile yapılan su geçirimsizlik testlerinde 20 günlük bekleme sonunda, PVC tüplerin su seviyesinde kayda değer bir azalma gözlenmemiştir. Basınç dayanımları ise yeterli olarak değerlendirilmiştir. Tablo 5.5'de de görüldüğü gibi, zeolit agregalı üretimde çimento 250 dozlu olarak kullanıldığında, yeterli basınç dayanımına ulaşamamıştır. Bunun için zeolit agregalı harçlarda dozaj 300 kg/cm^3 olarak üretim yapılmıştır. Ayrıca zeolit suya doygun hale getirilmeden harç içinde kullanıldığında mukavemet değerleri beklenenin altında olmuştur. Suya doygun hale getirilmeden kullanılmasının, zeolit adsorpsiyon yeteneği nedeniyle karma suyunu adsorbe etmesi ve bu yüzden gerekli hidrasyon için daha fazla suya ihtiyaç duyulmasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirilmiştir. Zeolit suya doygun hale getirilmeden 250 ve 300 dozlu çimento ile yapılan üretimlerde iyi bir işlenebilirlik için su / çimento oranında 1.3 seviyesine kadar çıkmak zorunda kalmıştır.

Yüzey kuru suya doymun hale getirildikten sonra ise su / çimento oranı 0.45 civarında tutulduğunda yine yeterli mukavemet değerine ulaşamamıştır. Bu da yeterli işlenemeden dolayı mukavemet değerinin düştüğü şeklinde değerlendirilmiştir. Bu nedenle bilhassa zeolit agregalı üretimlerde yüksek mukavemet için akışkanlaştırıcı katkının kullanılması uygun bir çözüm olarak görülmektedir.

Bentonit katkılı veya katkısız normal kumlu 250 dozlu harçlarda su / çimento oranının 0.70 değerinde olması halinde maksimum mukavemet sağlanmıştır. Ayrıca bentonit kili kullanmanın harç mukavemetinin artması ve su geçirirmliliğinin azalması üzerinde olumlu katkısı gözlenmiştir.

5.4 RADYOAKTİF HARÇ ÖRNEKLERİNİN HAZIRLANMASI

Elde edilen karışım oranlarına bağlı olarak esas deneysel çalışmada kullanılmak üzere, zeolit agregalı, bentonit kil katkılı ve normal kumlu harca, üretimleri aşamasında aşağıdaki radyonüklitler katılmıştır. Tüm harç numunelerine katılan radyonüklitlerin başlangıç aktiviteleri;

Se-75 için	2479000 Bq/Numune (0.067 mCi/Numune)
Co-57 için	2960000 Bq/Numune (0.080 mCi/Numune)
Cs-134 için	2960000 Bq/Numune (0.080 mCi/Numune)

olarak seçilmiştir.

Radyonüklitler önce damıtılmış suda seyreltilmiştir. Daha sonra, karışıma ilave edilmeden önce karma suyuna konmuştur.

Üç çeşit örnek harç üretilmiştir:

- Çimento + Kum + Su + Radyonüklit (her üç izotop için üçer numune olmak üzere toplam 9 numune)
- Çimento + Kum + Su + Sodyum bentonit kili + Radyonüklit (her üç izotop için üçer numune olmak üzere toplam 9 numune)

- c. Çimento + Zeolit (klinoptilolit) + Su + Radyonüklit (her üç izotop için üçer numune olmak üzere toplam 9 numune)

Deneyler için toplam 27 adet numune üretilmiştir.

Her üç örnekte bulunan radyoaktif harçlı numuneler, uluslararası ISO 6961 (Katılaştırılmış Atık Formlarının Uzun Süreli Süzdürme Testleri) standardında belirtilen kıstaslar esas alınarak boyutlandırılmıştır. Söz konusu standart esaslarına göre; numunelerin silindirik olması, yüzey alanının $0.5-0.001 \text{ m}^2$ ve yükseklik / çap oranının yaklaşık 1 olması önerilmiştir. Ayrıca kimyasal reaksiyonların önüne geçilmesi için kalıpların PVC esaslı olması tavsiye edilmiştir.

Bu esaslar doğrultusunda, radyoaktif harçlar silindirik plastik kaplarda yüksekliği ve çapı 5 cm olarak üretilmiştir (yüzey alanı 117.75 cm^2).

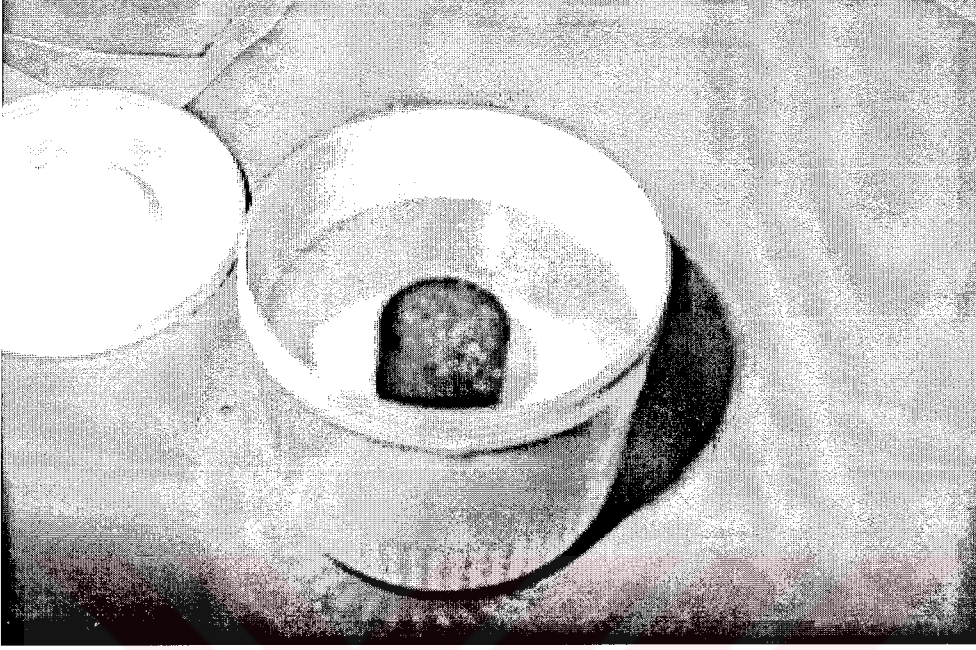
5.5 SÜZÜLME (LEACHING) TESTİNİN YAPILMASI

Uluslararası ISO Standartlarına göre; süzülme testi için üretilen radyonüklit karıştırılmış harç numunelerinin, saf suyla doldurulmuş plastik kapların içerisine konulması ve su içinde radyoaktif harcın tüm yüzeylerinin, en küçük boyutlu örneklerde en az 1 cm suyla çevrilmesi, ayrıca saf su hacmi / suyla temas eden yüzey alanı oranının 0.1-0.2 m aralığında olması önerilmiştir.

Bu öneriler doğrultusunda, radyoaktif harç örnekleri 28 günlük sertleşme süresinden sonra içerisine 1,1 litre saf su konulmuş olan plastik kaplara tüm kenarlardan en az 2 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Harç numunelerinin bulunduğu plastik kapların fotoğrafı Şekil 5.6'dadır.

Plastik kaplar içerisine yerleştirilen radyoaktif harçlar, 1 günden başlamak üzere gittikçe artan zaman aralıklarında bu plastik kaplarda bekletilmiş ve daha sonra radyoaktif numunelerden bu kaplardaki sulara geçen radyonüklitlerin γ foton sayımları, γ spektrometresinden yararlanılarak belirlenmiştir. Her ölçümden sonra

plastik kaplara konan su yenilenmiştir.



Şekil 5.6 Radyoaktif Harç Numunelerinin Süzülme İçin Saf Su Dolu Kap İçinde Bekletilmesi

5.6 RADYOAKTİF HARÇTAN SUYA GEÇEN RADYOAKTİF İYONLARIN YAYDIĞI FOTONLARIN SAYILMASI

Ölçüm değerlerinin belirlenmesi için γ spektrometresi (3Hp Ge algılayıcılı) kullanılmıştır. Sistem;

- Yarı iletken dedektör
- Amplifikatör
- Analog digital konvertör
- Çok kanallı analizör
- Printer
- Plotter'dan oluşmuştur.

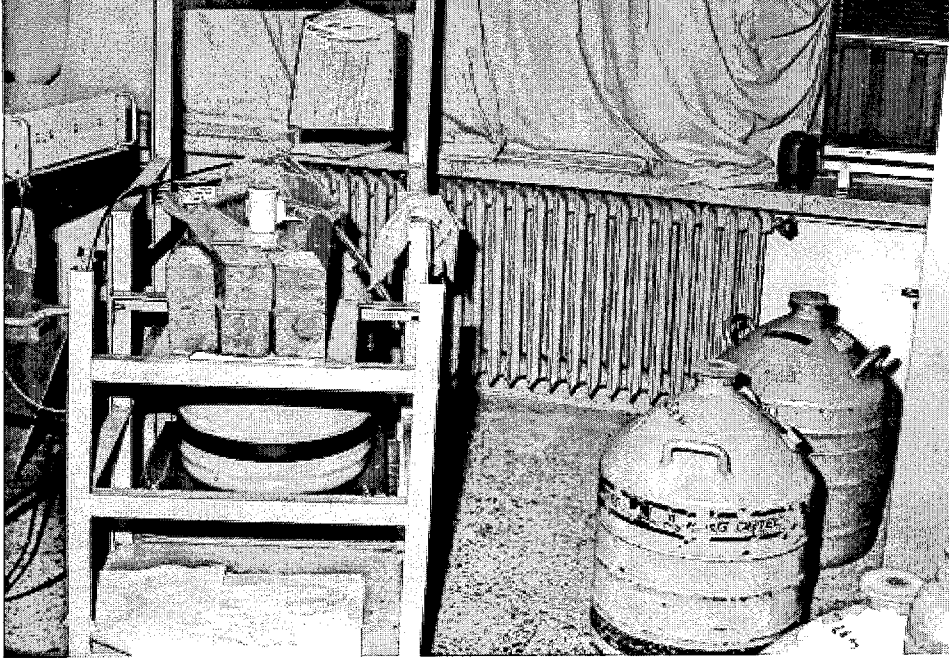
Sistemde işlem kısaca aşağıdaki gibidir:

Radyoaktif harçtan radyonüklitlerin geçtiği su numunesi sistemdeki dedektörün önüne konur. Bu dedektör sudaki radyonüklitden yayılan γ ışını ile etkileşir ve bu

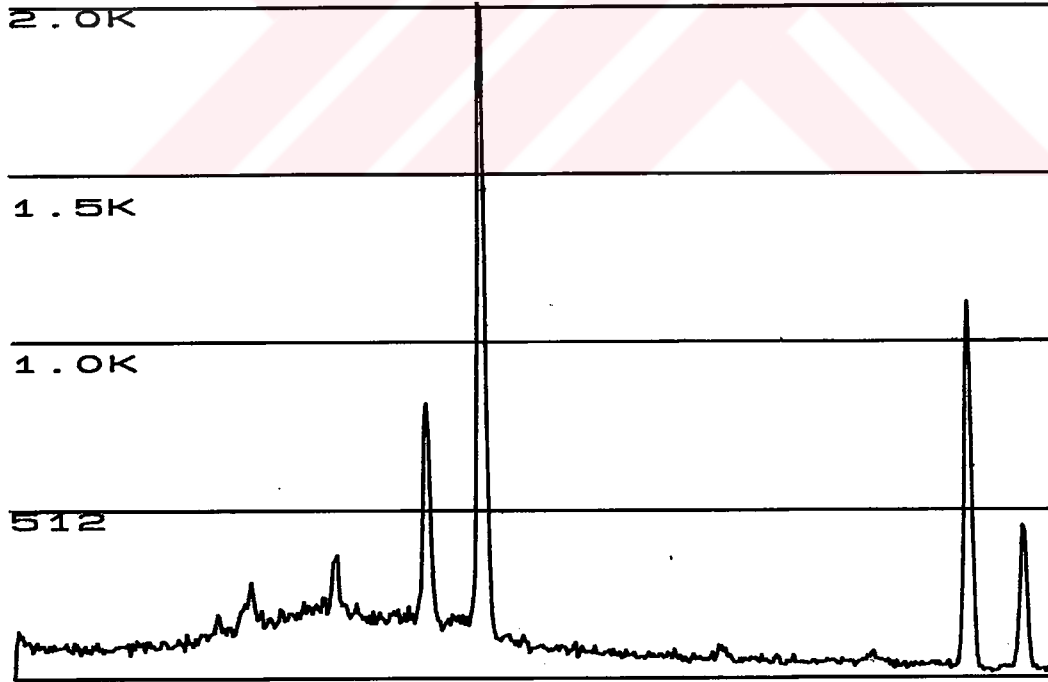
etkileşim sonucu bir sinyal üretir. Bu da voltaj darbesi olarak gözlenir. Yayılan γ ışınları ile ard arda üretilen bu sinyaller sistemde belirli işlemlerden geçtikten sonra çok kanallı analizörlere gelir. Çok kanallı analizör voltaj darbeleri yüksekliğini ölçerek boylarına göre, karşılık gelen kanala sayım olarak kaydeder. Her kanaldaki darbe sayısı toplamı o kanala karşılık gelen enerjideki sayımı verir. Bununla beraber detektör içindeki elektronik gürültü ve elektron boşluk çiftlerinin üretim rastlantısallığı aynı enerjideki fotonlara karşılık gelebilecek darbe yüksekliklerinde bile darbe üretebilir.

Deneysel çalışmada önce detektörün önüne hazırladığımız standart radyoaktif su örnekleri koyulmuş ve spektrumlar elde edilmiştir. Bu spektrumlardaki piklerden hangisinin radyoaktif sudaki izotoptan yayıldığı bilinmektedir. Çünkü radyoaktif maddeler belirli enerji seviyelerinde γ fotonu yayarlar. Bu pikler belirlendikten olduktan sonra karşılık gelen kanallar işaretlenmiştir. Enerji seviyesi y ekseninde, karşılık gelen kanal x ekseninde olmak üzere $y=ax+b$ kalibrasyon denklemi yazılmış ve çok kanallı analizörün kalibrasyonu yapılmıştır. Kalibrasyon yapıldıktan sonra da radyoaktif suyun yaydığı γ fotonlarının sebep olduğu pikin altındaki alan hesaplanmış γ foton sayımı olarak not edilmiştir. Pikin altındaki ve fon sayımı (background) cihaz tarafından uygun bir yöntemle elimine edilmektedir. γ fotonlarının sayımının yapıldığı γ spektrometresinin fotoğrafı şekil 5.7’de, çok kanallı analizörden alınan örnek bir spektrum ise şekil 5.8’de gösterilmiştir.

Bu deneysel çalışma sonucu, radyoaktif harçlardan suya geçen radyonüklitlere ait γ spektrometresinde elde edilen ölçüm değerleri Tablo 5.6, 5.7, 5.8’dedir. Sayım değerleri 10 dakikalık süreler kullanılarak belirlenmiştir. Tablolarda örneklerin γ emisyonları dışında standart çözeltilerdeki γ emisyonları da gösterilmiştir. Standart çözeltilerin hazırlanışı ve amaçları aşağıdaki bölümde açıklanacaktır.



Şekil 5.7 γ Foton Sayımlarının Yapıldığı γ Spektrometresi (Ge Esası)



Şekil 5.8 Çok Kanallı Analizörden Alınan Örnek Bir Spektrum

Tablo 5.6 Cs-134 Radyonüklitli Harçlardan Suyu Geçen ve Mukayese İçin Hazırlanan Standart Çözeltinin γ Foton Sayıları (γ Sayımı/10 Dakika)

Cs-134

GÜNLER	1	4	8	15	22	29	44	65	95
STANDART NUMUNE	335771	352628	220118	355930	361922	349350	330000	334840	353900
Z.A.Ç.	12383	16016	9700	14000	9550	9700	5900	6333	4367
B.K.K.Ç.	17817	19333	11167	16067	11800	9883	8883	10217	8933
N.K.Ç.	23560	26867	13550	21217	15416	11400	9217	11800	10267

Tablo 5.7

Co-57

GÜNLER	1	4	8	15	22	29	44	65	95
STANDART NUMUNE	3141606	3112656	3130903	3125274	3121077	3161416	3098700	3129100	3062458
Z.A.Ç.	11983	15400	10216	12450	8900	7667	8716	10350	12000
B.K.K.H.	35400	27367	17100	20367	17033	14150	17133	19650	23500
N.K.Ç.	52300	41550	26166	31066	23633	19383	24150	27467	34533

Tablo 5.8

Se-75

GÜNLER	1	4	11	18	25	39	53	65	86	120
STANDART NUMUNE	8093849	7946874	5976874	5981730	5265780	5437976	4941506	7780377	4134937	2996056
Z.A.Ç.	74050	84067	35717	29067	20650	24133	21450	36167	27100	30200
B.K.K.H.	20183	20550	14516	13950	12133	12750	12250	20550	14233	11900
N.K.Ç.	39200	47717	31750	26600	20500	23933	17750	27267	22167	22017

5.7 ÖLÇÜLEN SAYIM DEĞERLERİNDEN YARARLANARAK RADYOAKTİF HARÇTAN SUYA GEÇEN RADYONÜKLİTLERİN AKTİVİTELERİNİN BULUNMASI

Belirli sayım değerlerine sahip, radyoaktif harçlardan suya geçen radyonüklitlerin miktarının (aktivitesinin) bulunabilmesi, aynı koşullarda (ortam, atmosfer, zaman, çevre, radyonüklitlerin bozunum nicelikleri v.b.) sayımı yapılan ancak aktivitesi önceden bilinen bir standart çözeltinin γ emisyonları ile karşılaştırma yaparak mümkündür. Bu maksatla, bir kap içerisine harç numunelerindeki miktarda su konulur ve içerisine aktivitesi bilinen aynı cins radyonüklit ilave edilir. Bu deneysel çalışmada standart çözeltiler olarak:

Cs-134'ün aktivitesi: 370000 Bq (0.01 mCi)

Se-75'in aktivitesi . 2479000 Bq (0.067 mCi)

Co-57'in aktivitesi: 185000 Bq (0.005 mCi)

seçilmiş ve suyun içine konulmuş ve tüm diğer numunelerle aynı koşullarda sayım değerleri γ spektrometresinde okunmuştur. Standart numuneler, deney serileri başlangıcında üretilmiş ve deneylerde aynı standart çözeltiler kullanılmıştır. Deney gününde standart çözeltilerin radyoaktiviteleri ise aşağıdaki teorik formülden hesaplanmıştır.

$$A = A_0 e^{-\ln 2 T / t'} = A_0 e^{-0.693 T / t'} \quad (\ln 2 = 0.693, t' = T_{1/2}) \quad (5.1)$$

Burada, A:Radyonüklitin ölçüm anındaki aktivitesi

A_0 : Radyonüklitlerin başlangıç aktivitesi

$T_{1/2}$:Yarı ömür

T: Başlangıçtan itibaren geçen süredir.

Tablo 5.6, 5.7, 5.8'de gösterilen örneklere ait γ foton sayım değerleri ile, standart

numunenin γ foton sayım değerleri ve aktivitesi arasında oran kurularak radyonüklitle kirlenen suların aktiviteleri bulunur. Uygulanan yöntem aşağıdaki örnek üzerinde açıklanmıştır :

Tablo 5.6’da görüldüğü gibi 8-15 gün aralığında (7 gün zarfında) Cs-134 radyonükliti içeren zeolitli harçtan suya geçen ve γ spektrometresinde ölçülen foton sayısı 14000’dir. Aynı gün, Cs-134 iyonu içeren standart numunedeki radyonüklitin γ spektrometresindeki sayım değeri ise 355930’dur. Başlangıçta aktivitesi $A_0 = 3.7 \times 10^5$ Bq olan bir standart çözeltinin aktivitesi 15 gün sonunda formüle göre :

$$A = 3.7 \times 10^5 e^{-0.693 \times (15/746)} = 3.649 \times 10^5 \text{ değerine düşmüştür.}$$

Şu halde 3.649×10^5 Bq aktiviteli Cs-134 radyonüklit içeren sıvı 355930 sayım değerini vermiştir.

Harç numunesinden suya geçen radyonüklitin sayım değeri 14000 foton olduğuna göre, bu radyonüklitin radyoaktivitesi doğrusal orantı ile

$$\frac{14000 \times 3.649 \times 10^5}{355930} = 14353 \text{ Bq olacaktır.}$$

Tablo 5.9, 5.10, 5.11’de verilen aktivite değerleri bu yöntemle göre hesaplanmıştır.

Tablo 5.9 Cs-134 İçeren Harçlardan Suyu Geçen Radyonüklitlerin ve Standart Radyonüklitli Su Örneğinin Aktiviteleri

GÜNLER	1	4	8	15	22	29	44	65	95
Standart örneğin bozunumu (başlangıç aktivitesi 3.7×10^5 Bq)	3.696×10^5	3.686×10^5	3.672×10^5	3.649×10^5	3.625×10^5	3.602×10^5	3.552×10^5	3.48×10^5	3.388×10^5
Zeolitli harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	13630	16742	16184	14353	9565	10001	6350	6582	4180
Bentonit killi harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	19614	20836	18628	16471	11818	10190	9561	10618	
Normal harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	25926	28083	22604	21751	15441	11754	9920	12272	9828

Tablo 5.10 Co-57 İçeren Harçlardan Suyu Geçen Radyonüklitlerin ve Standart Radyonüklitli Su Örneğinin Aktiviteleri

GÜNLER	1	4	8	15	22	29	44	65	95
Standart örneğin bozunumu (başlangıç aktivitesi $1.85 \times 10^5 \text{Bq}$)	1.845×10^5	1.83×10^5	1.81×10^5	1.78×10^5	1.75×10^5	1.717×10^5	1.65×10^5	1.556×10^5	1.45×10^5
Zeolitli harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	1704	905	591	709	499	416	464	518	601
Bentonit killi harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	2078	1608	988	1159	955	768	912	983	1112
Normal harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	3071	2442	1512	1769	1325	1052	1285	1374	1635

Tablo 5.11 Se-75 İçeren Harçlardan Suyu Geçen Radyonüklitlerin ve Standart Radyonüklitli Su Örneğinin Aktiviteleri

GÜNLER	1	4	11	18	25	39	53	65	86	120
Standart örneğin bozunumu (başlangıç aktivitesi $24.7 \times 10^5 \text{Bq}$)	2.446×10^5	2.424×10^5	2.338×10^5	2.236×10^5	2.148×10^5	1.98×10^5	1.828×10^5	1.705×10^5	1.51×10^5	1.24×10^5
Zeolitli harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	22561	25650	13971	10865	8423	8786	7934	7925	9896	10234
Katkılı harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	6149	6268	5678	5214	4956	4642	4531	4503	5197	4032
Normal harçtan suya geçen iyonların aktivitesi	11943	14555	12419	9943	8362	8714	6566	5975	8094	7460

5.8 SÜZÜLME HIZI VE ORANI İLE DİFÜZYON KATSAYILARININ BULUNMASI

Radyoaktif harçların radyoaktif geçirimsizliklerinin değeri ve mukayeseleri ile bu geçirimsizliklerin zaman içinde izledikleri seyir, süzülme hızı, süzülme oranı veya difüzyon katsayıları bulunarak incelenir. Çalışmamızda bu üç parametre ayrı ayrı kullanılarak değerlendirmeler yapılmıştır.

Sözkonusu parametrelerden süzülme hızı, birim zamanda radyoaktif harcın birim yüzeyinden ağırlık olarak geçen radyoaktivite miktarı olarak tanımlanır ve bulunan değerler zamanın fonksiyonu olarak hesaplanır. Süzülme hızı:

$$R = a / (A_0 \cdot F \cdot t_n) \text{ formülü ile ifade edilmiştir[10].} \quad (5.2)$$

R = Süzülme hızı ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{gün}$)

a = Süzülme süresince harçtan suya geçen radyonüklitlerin aktivitesi (Bq)

A_0 =Radyoaktif harç örneğinin spesifik aktivitesi (hesaplamada süreye bağlı olarak bozunumları da göz önüne alınır). (Bq/g)

F = Radyoaktif harç örneğinin su ile temas eden yüzey alanı (cm^2)

t_n = İki ardışık ölçüm arasındaki süre (gün)

Ölçümler, süzülme hızı R sabit bir değere ulaşıncaya kadar devam etmiştir. Süzülme hızının bulunması aşağıdaki örnekle açıklanmıştır. Örnek hesaplamada Cs-134 radyoaktif çözelti içeren zeolitli harçtan geçen radyoaktivitenin, 8 - 15 gün aralığındaki süzülme hızı bulunmuştur.

Cs-134 içeren zeolitli harcın 8-15 gün aralığındaki a değeri 14353 Bq'dir. (Bkz. Tablo 5.9)

Radyoaktif harcın 15 gün sonundaki A_0 değeri ;

$$A_0 = A \exp \left[(-\ln 2) \frac{T}{t'} \right] \frac{1}{W} \quad (t' = T_{1/2}) \text{ formülüyle hesaplanır.} \quad (5.3)$$

Bu formülden yararlanarak; $A=2.96 \times 10^6$, $T_{1/2} = 746$ gün , $T = 15$ gün

$$A_0 = 2.96 \times 10^6 \times e^{-\ln 2 / 746 \cdot 15} = 2.9 \times 10^6 / W \text{ olarak bulunur.}$$

Süzülme hızına ait (5.2) formülünde:

$$F_{\text{numune}} = 117.7 \text{ cm}^2 (R=5 \text{ cm, } h=5 \text{ cm})$$

$$W_{\text{numune}} = 155 \text{ g (Zeolit agregalı radyoaktif harcın ağırlığı)}$$

$$t_n = (15-8) = 7 \text{ gün (suda kalma süresi) değerleri konularak}$$

$$R = \frac{14353 \times 155}{2.9 \times 10^6 \times 117.7 \times 7}$$

$$R = 93 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ gün olarak bulunur.}$$

Bu yöntemle göre hesaplanan süzülme hızları Tablo 5.12-5.20'de verilmiştir. Elde edilen süzülme hızları zamanın (t) fonksiyonu olarak da çizilmiştir (Şekil 5.9-5.11).

İkinci parametre olarak belirlenen ve Tablo 5.12-5.20'de gösterilen süzülme oranı, belirli süre sonunda radyoaktif harçtan geçen radyoaktivite miktarının, radyoaktif harç numunesinin radyoaktivite miktarına oranıdır ve

$$f_i = a / A_0 \text{ ile ifade edilir.} \quad (5.4)$$

Süzülme oranının bulunması, aşağıdaki örnekle gösterilmiştir :

Cs-134 radyoizotopu içeren zeolit agregalı harçtan 15 gün sonunda süzülen radyonüklit miktarı 14353 Bq'dir. Radyoaktif harcın 15 gün sonundaki spesifik aktivitesi ise (A_0) 2.9×10^6 Bq'dir. Süzülme oranı $f_i = a / A_0$ 'dan ;

$$f_i = 14353 / (2.9 \times 10^6) = 494 \times 10^{-5} \text{ olarak hesaplanır.}$$

Bu hesaba dayanarak elde edilen süzülme oranları ile kümülatif süzülme oranları

Tablo 5.12-5.20’de verilmiştir.

Radyoaktif harç numunelerine ait süzülme oranları , zamanın fonksiyonu ($\sqrt{t}$) olarak da çizilmiştir. (Şekil 5.12-5.14)

Radyoaktif geçirimsizlikle ilgili diğer önemli bir parametre de difüzyon katsayısıdır. Bu katsayı özellikle süzülme verilerinin mukayese edilmesinde kullanılır. Difüzyon katsayısının bulunmasında aşağıda belirtilen ve IAEA68 (International Atomic Energy Agency) tarafından önerilen;

$$D = \pi m^2 V^2 / 4F^2 \text{ formülünden faydalanılır.} \quad (5.5)$$

Burada :

V : radyoaktif harcın hacmi (cm^3)

F : Su ile temas eden toplam yüzey alanı (cm^2)

m ise $\sum f_i = m\sqrt{t} + \alpha$ bağıntısından elde edilen bir katsayıdır. Bu bağıntı Şekil 5.12-5.14’deki grafiklerde gösterilmiştir. Genellikle bağıntı $\sqrt{t}$ ‘ye göre doğrusaldır ve m bu doğrunun eğimi, α ise orijindeki ordinat olmaktadır.

Grafikler incelendiğinde f_i ve $\sqrt{t_i}$ arasında iki farklı eğimli doğrudan oluşan bir bağıntı gözlenmiştir. Bu yüzden numunelerde ilk 25 gün başlangıç ve sonrası için son durum olarak ayrılmış ve difüzyon katsayıları, verilen formülden faydalanılarak başlangıç difüzyon katsayısı ve son difüzyon katsayısı olmak üzere belirlenmiştir. m_1 ve m_2 değerlerinin bulunmasında en küçük kareler yöntemi ile eğri uydurma yapılmıştır, ayrıca doğrusallığın geçerliliği korelasyon katsayıları (r) ile de tetkik edilmiştir.

Tablo 5.12 Cs-134 Radyonükliti İçeren Zeolit Agregalı Çimento Harcının R, f_i Değerleri

Günler (t)	1	4	8	15	22	29	44	65	95
a_i	13630	16742	16184	14352	9365	10001	6350	6582	4180
A_0	2.938×10^6	2.93×10^6	2.919×10^6	2.9×10^6	2.882×10^6	2.863×10^6	2.823×10^6	2.768×10^6	2.693×10^6
t_n (gün)	1	3	4	7	7	7	15	21	30
F (cm ²)	117.7								
W (g)	155								
R (g/cm ² gün)	610×10^{-5}	251×10^{-5}	182.01×10^{-5}	93.11×10^{-5}	62.51×10^{-5}	65.7×10^{-5}	19.751×10^{-5}	14.91×10^{-5}	6.821×10^{-5}
$\sqrt{t}$	1	2	2.83	3.87	4.69	5.38	6.63	8.06	9.74
$f_i = a / A_0$	464×10^{-5}	571.4×10^{-5}	554×10^{-5}	494×10^{-5}	324.8×10^{-5}	349×10^{-5}	250×10^{-5}	238×10^{-5}	155×10^{-5}
$\sum f_i$	464×10^{-5}	1035×10^{-5}	1589×10^{-5}	2084×10^{-5}	2409×10^{-5}	2758×10^{-5}	3008×10^{-5}	3246×10^{-5}	3401×10^{-5}

Tablo 5.13 Cs-134 Radyonükliti İçeren Bentonit Kil Katkılı Harcın R, f_i Değerleri

Günler (t)	1	4	8	15	22	29	44	65	95
a_i	19614	20836	18628	16471	11818	10190	9561	10618	8552
A_0	2.938×10^6	2.93×10^6	2.919×10^6	2.9×10^6	2.882×10^6	2.863×10^6	2.823×10^6	2.768×10^6	2.693×10^6
t_n (gün)	1	3	4	7	7	7	15	21	30
F (cm ²)	117.7								
W (g)	196								
R (g/cm ² gün)	1100×10^{-5}	393×10^{-5}	263×10^{-5}	134×10^{-5}	97×10^{-5}	84×10^{-5}	37×10^{-5}	30×10^{-5}	17×10^{-5}
$\sqrt{t}$	1	2	2.83	3.87	4.69	5.38	6.63	8.06	9.74
$f_i = a / A_0$	667.6×10^{-5}	711×10^{-5}	638×10^{-5}	568×10^{-5}	410×10^{-5}	356×10^{-5}	339×10^{-5}	383×10^{-5}	318×10^{-5}
$\sum f_i$	667.6×10^{-5}	1378×10^{-5}	2016×10^{-5}	2585×10^{-5}	2995×10^{-5}	3350×10^{-5}	3689×10^{-5}	4073×10^{-5}	4390×10^{-5}

Tablo 5.14 Cs-134 Radyonükliti İçeren Normal Kumlu Harcın R, f_i Değerleri

Günler(t)	1	4	8	15	22	29	44	65	95
a _i	25926	28083	22604	21751	15441	11754	9920	12274	9828
A ₀	2.938x10 ⁸	2.93 x10 ⁸	2.919 x10 ⁸	2.9 x10 ⁸	2.882 x10 ⁸	2.863 x10 ⁸	2.823 x10 ⁸	2.768 x10 ⁸	2.693 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	4	7	7	7	15	21	30
F (cm ²)	117.7								
W (g)	196								
R(g/cm ² gün)	1470 x10 ⁻⁵	535x10 ⁻⁵	320x10 ⁻⁵	178x10 ⁻⁵	126x10 ⁻⁵	98x10 ⁻⁵	39x10 ⁻⁵	35x10 ⁻⁵	20x10 ⁻⁵
√ t	1	2	2.83	3.87	4.69	5.38	6.63	8.06	9.74
f _i = a / A ₀	882.4x10 ⁻⁵	958.5x10 ⁻⁵	774x10 ⁻⁵	750x10 ⁻⁵	536x10 ⁻⁵	415.3x10 ⁻⁵	351x10 ⁻⁵	443x10 ⁻⁵	365x10 ⁻⁵
Σ f _i	882.4x10 ⁻⁵	1841x10 ⁻⁵	2615x10 ⁻⁵	3365x10 ⁻⁵	3900x10 ⁻⁵	4316x10 ⁻⁵	4667x10 ⁻⁵	5110x10 ⁻⁵	5475x10 ⁻⁵

Tablo 5.15 Co-57 Radyonükliti İçeren Zeolit Agregalı Harcın R, f_i Değerleri

Günler(t)	1	4	8	15	22	29	44	65	95
a _i	703	905	590	709	499	416	464	517	601
A ₀	2.93x10 ⁸	2.87x10 ⁸	2.848 x10 ⁸	2.797 x10 ⁸	2.748 x10 ⁸	2.699 x10 ⁸	2.596 x10 ⁸	2.46x10 ⁸	2.278 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	4	7	7	7	15	21	30
F (cm ²)	117.7								
W (g)	155								
R(g/cm ² gün)	31.7x10 ⁻⁵	13.8x10 ⁻⁵	6.83x10 ⁻⁵	4.77x10 ⁻⁵	3.41x10 ⁻⁵	2.9x10 ⁻⁵	1.57x10 ⁻⁵	1.32x10 ⁻⁵	1.16x10 ⁻⁵
√ t	1	2	2.83	3.87	4.69	5.38	6.63	8.06	9.74
f _i = a / A ₀	24x10 ⁻⁵	315x10 ⁻⁵	21x10 ⁻⁵	25x10 ⁻⁵	18x10 ⁻⁵	15x10 ⁻⁵	18x10 ⁻⁵	21x10 ⁻⁵	26x10 ⁻⁵
Σ f _i	24x10 ⁻⁵	55x10 ⁻⁵	76x10 ⁻⁵	102x10 ⁻⁵	120x10 ⁻⁵	135x10 ⁻⁵	153x10 ⁻⁵	180x10 ⁻⁵	201x10 ⁻⁵

Tablo 5.16 Co-57 Radyonükliti İçeren Bentonit Kil Katkılı Harcın R, f_i Değerleri

Günler (t)	1	4	8	15	22	29	44	65	95
a _i	2078	1608	988	1159	955	768	912	983	1112
A ₀	2.93x10 ⁸	2.88 x10 ⁸	2.848 x10 ⁸	2.797 x10 ⁸	2.748 x10 ⁸	2.699 x10 ⁸	2.596 x10 ⁸	2.46x10 ⁸	2.278 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	4	7	7	7	15	21	30
F (cm ²)	117.7								
W (g)	196								
R(g/cm ² gün)	117.5x10 ⁻⁵	30.8x10 ⁻⁵	14.4x10 ⁻⁵	9.81x10 ⁻⁵	8.23x10 ⁻⁵	6.73x10 ⁻⁵	3.88x10 ⁻⁵	3.15x10 ⁻⁵	2.7x10 ⁻⁵
√ t	1	2	2.83	3.87	4.69	5.38	6.63	8.06	9.74
f _i = a / A ₀	70.9x10 ⁻⁵	55.8x10 ⁻⁵	34.7x10 ⁻⁵	41.4x10 ⁻⁵	34.8x10 ⁻⁵	28.5x10 ⁻⁵	35.1x10 ⁻⁵	39.9x10 ⁻⁵	48.8x10 ⁻⁵
Σ f _i	70.9x10 ⁻⁵	126.7x10 ⁻⁵	161.4x10 ⁻⁵	202.8x10 ⁻⁵	237x10 ⁻⁵	266x10 ⁻⁵	301.1x10 ⁻⁵	341x10 ⁻⁵	389.9x10 ⁻⁵

Tablo 5.17 Co-57 Radyonükliti İçeren Normal Kumlu Harcın R, f_i Değerleri

Günler (t)	1	4	8	15	22	29	44	65	95
a _i	3071	2442	1512	1769	1325	1052	1285	1374	1635
A ₀	2.93x10 ⁸	2.88 x10 ⁸	2.848 x10 ⁸	2.797 x10 ⁸	2.748 x10 ⁸	2.699 x10 ⁸	2.596 x10 ⁸	2.46x10 ⁸	2.278 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	4	7	7	7	15	21	30
F (cm ²)	117.7								
W (g)	196								
R(g/cm ² gün)	177 x10 ⁻⁵	47.5x10 ⁻⁵	22.3x10 ⁻⁵	15.2x10 ⁻⁵	11.5x10 ⁻⁵	9.38x10 ⁻⁵	5.55x10 ⁻⁵	4.48x10 ⁻⁵	4.02x10 ⁻⁵
√ t	1	2	2.83	3.87	4.69	5.38	6.63	8.06	9.74
f _i = a / A ₀	105x10 ⁻⁵	85x10 ⁻⁵	53x10 ⁻⁵	63x10 ⁻⁵	48x10 ⁻⁵	39x10 ⁻⁵	49x10 ⁻⁵	56x10 ⁻⁵	72x10 ⁻⁵
Σ f _i	105x10 ⁻⁵	190x10 ⁻⁵	243x10 ⁻⁵	305x10 ⁻⁵	354x10 ⁻⁵	393x10 ⁻⁵	443x10 ⁻⁵	498x10 ⁻⁵	570x10 ⁻⁵

Tablo 5.18 Se-75 Radyonükliti İçeren Zeolit Agregalı Harcın R, f_i Değerleri

Günler (t)	1	4	11	18	25	39	53	67	88	120
a _i	22561	25650	13971	10865	8423	8786	7934	7925	9896	6234
A ₀	2.368x10 ⁸	2.328x10 ⁸	2.236 x10 ⁸	2.148x10 ⁸	2.063 x10 ⁸	1.903x10 ⁸	1.76 x10 ⁸	1.638x10 ⁸	1.45 x10 ⁸	1.194 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	7	7	7	14	14	14	21	34
F (cm ²)	117.7									
W (g)	155									
R(g/cm ² gün)	1250x10 ⁻⁵	484x10 ⁻⁵	118x10 ⁻⁵	95.1x10 ⁻⁵	76.8 x10 ⁻⁵	43.4x10 ⁻⁵	42.4x10 ⁻⁵	45.5x10 ⁻⁵	42.8 x10 ⁻⁵	41.8 x10 ⁻⁵
√ t	1	2	3.31	4.24	5	6.24	7.28	8.18	9.38	10.86
f _i = a / A ₀	952.7x10 ⁻⁵	1100x10 ⁻⁵	625x10 ⁻⁵	505.8x10 ⁻⁵	408 x10 ⁻⁵	462x10 ⁻⁵	450.7x10 ⁻⁵	483.8x10 ⁻⁵	682x10 ⁻⁵	522x10 ⁻⁵
Σ f _i	952.7x10 ⁻⁵	2050x10 ⁻⁵	2677x10 ⁻⁵	3184x10 ⁻⁵	3592 x10 ⁻⁵	4054 x10 ⁻⁵	4504x10 ⁻⁵	4990x10 ⁻⁵	5670x10 ⁻⁵	6192x10 ⁻⁵

Tablo 5.19 Se-75 Radyonükliti İçeren Bentonit Kil Katkılı Harcın R, f_i Değerleri

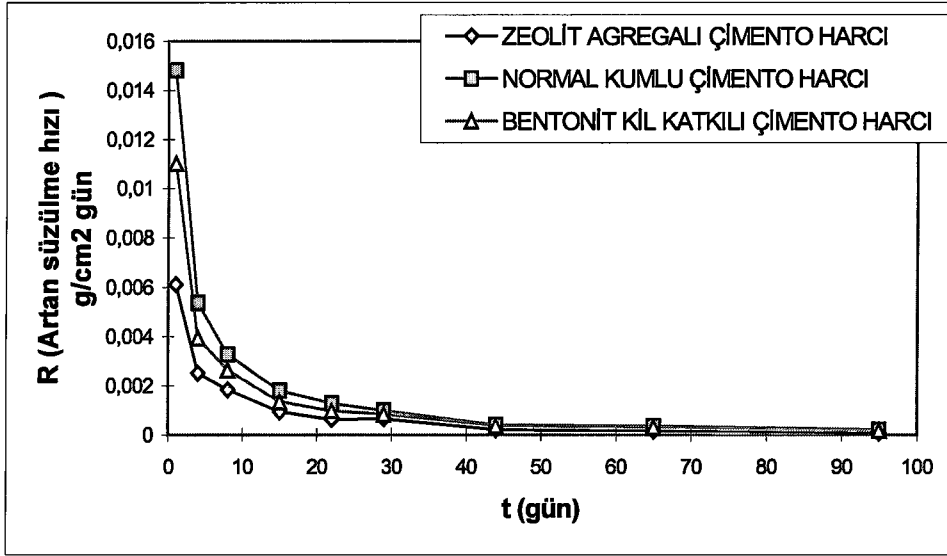
Günler (t)	1	4	11	18	25	39	53	67	88	120
a _i	6149	6268	5678	5214	4956	4642	4531	4503	5197	4032
A ₀	2.368x10 ⁸	2.328x10 ⁸	2.236 x10 ⁸	2.148 x10 ⁸	2.063 x10 ⁸	1.903x10 ⁸	1.76 x10 ⁸	1.638x10 ⁸	1.45 x10 ⁸	1.194 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	7	7	7	14	14	14	21	34
F (cm ²)	117.7									
W (g)	198									
R (g/cm ² gün)	437x10 ⁻⁵	150x10 ⁻⁵	61x10 ⁻⁵	58.3x10 ⁻⁵	57.7x10 ⁻⁵	29.3x10 ⁻⁵	30.9x10 ⁻⁵	33x10 ⁻⁵	28.7 x10 ⁻⁵	17.75x10 ⁻⁵
√ t	1	2	3.31	4.24	5	6.24	7.28	8.18	9.38	10.86
f _i = a / A ₀	260x10 ⁻⁵	269x10 ⁻⁵	254x10 ⁻⁵	242.7x10 ⁻⁵	244x10 ⁻⁵	244x10 ⁻⁵	257x10 ⁻⁵	275x10 ⁻⁵	358x10 ⁻⁵	337.7x10 ⁻⁵
Σ f _i	260x10 ⁻⁵	528.7x10 ⁻⁵	782.6x10 ⁻⁵	1025x10 ⁻⁵	1269x10 ⁻⁵	1513.3 x10 ⁻⁵	1770x10 ⁻⁵	2045x10 ⁻⁵	2403x10 ⁻⁵	2740x10 ⁻⁵

Tablo 5.20 Se-75 Radyonükliti İçeren Normal Kumlu Harcın R, f_i Değerleri

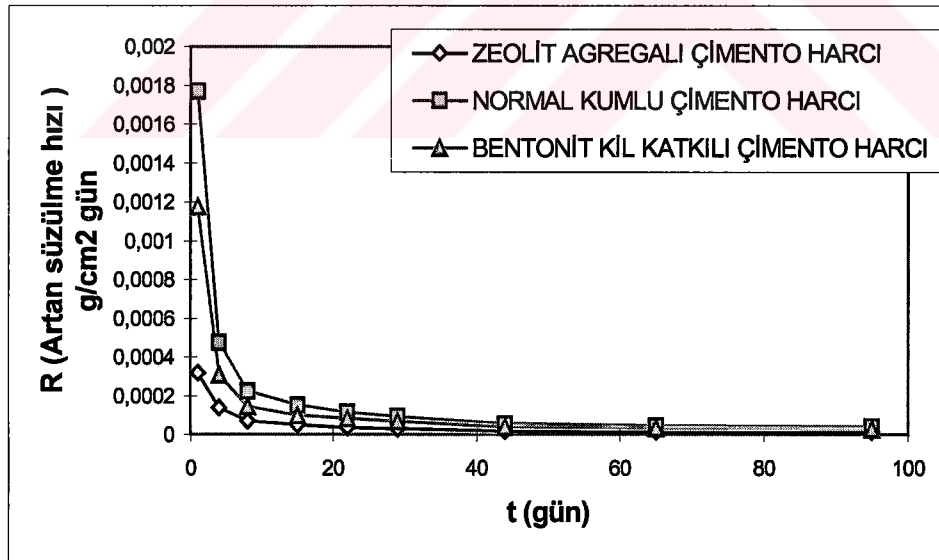
Günler (t)	1	4	11	18	25	39	53	67	88	120
a _i	11943	14555	12419	9943	8362	8714	6566	5975	8094	7460
A ₀	2.368x10 ⁸	2.328x10 ⁸	2.236 x10 ⁸	2.148 x10 ⁸	2.063 x10 ⁸	1.903x10 ⁸	1.76 x10 ⁸	1.638x10 ⁸	1.45 x10 ⁸	1.194 x10 ⁸
t _n (gün)	1	3	7	7	7	14	14	14	21	34
F (cm ²)	117.7									
W (g)	198									
R (g/cm ² gün)	835x10 ⁻⁵	345x10 ⁻⁵	131x10 ⁻⁵	109.5x10 ⁻⁵	95.9x10 ⁻⁵	54.2x10 ⁻⁵	43.6x10 ⁻⁵	43.2x10 ⁻⁵	44 x10 ⁻⁵	30.4x10 ⁻⁵
√ t	1	2	3.31	4.24	5	6.24	7.28	8.18	9.38	10.86
f _i = a / A ₀	504x10 ⁻⁵	625x10 ⁻⁵	555x10 ⁻⁵	463x10 ⁻⁵	405.3x10 ⁻⁵	458x10 ⁻⁵	373x10 ⁻⁵	365x10 ⁻⁵	578x10 ⁻⁵	625x10 ⁻⁵
Σ f _i	504x10 ⁻⁵	1130x10 ⁻⁵	1684x10 ⁻⁵	2147x10 ⁻⁵	2552x10 ⁻⁵	3010x10 ⁻⁵	3383x10 ⁻⁵	3748x10 ⁻⁵	4326x10 ⁻⁵	4951x10 ⁻⁵

Bulunan başlangıç ve son difüzyon katsayıları ile m, α, r değerleri Tablo 5.21'de gösterilmiştir.

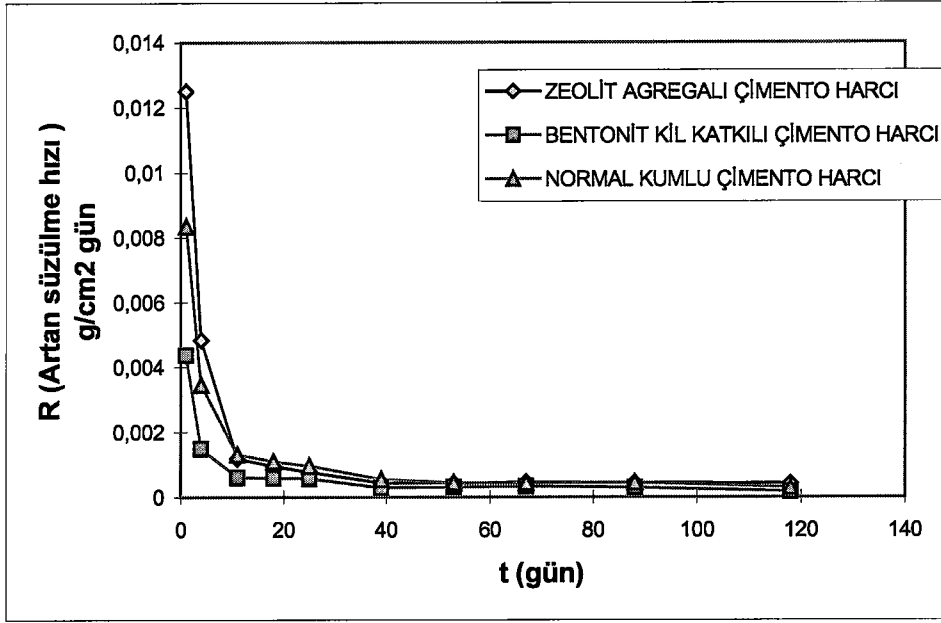
Zeolit agregalı, bentonit kil katkılı ve normal kumlu harç örneklerinin ilk ve son difüzyon katsayıları ve süzülme hızları ile bunların aralarındaki oransal mukayeseler, Tablo 5.22'de gösterilmiştir.



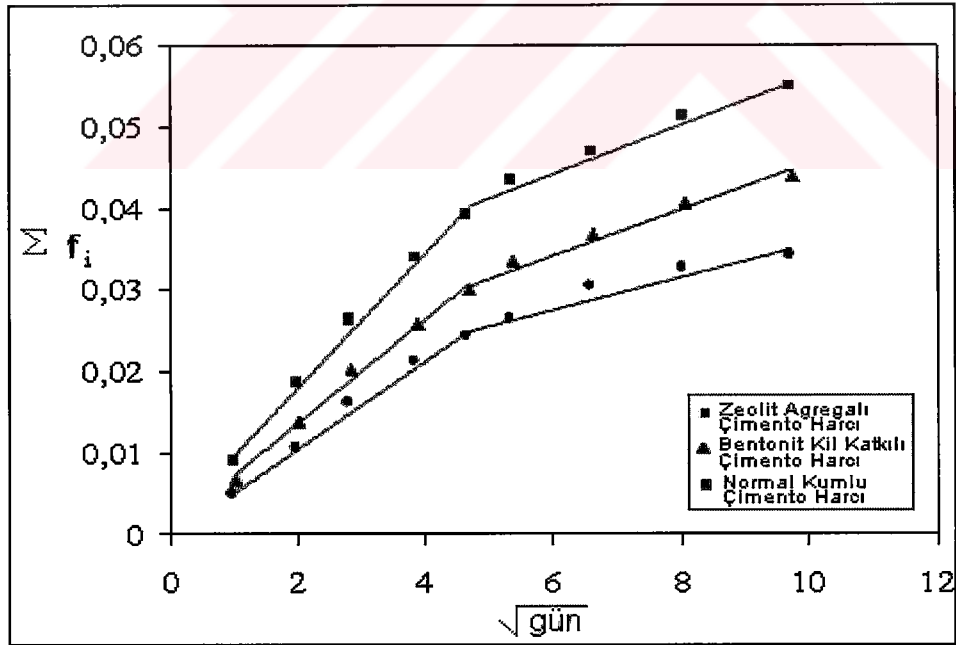
Şekil 5.9 Cs-134 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Süzülme Hızı - Zaman Diagramı



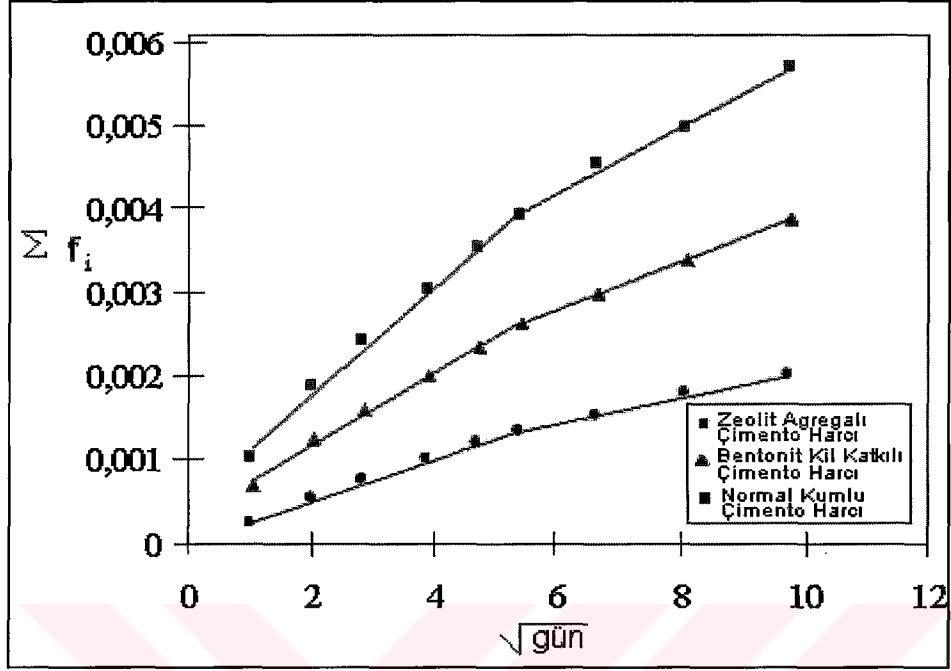
Şekil 5.10 Co-57 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Süzülme Hızı - Zaman Diagramı



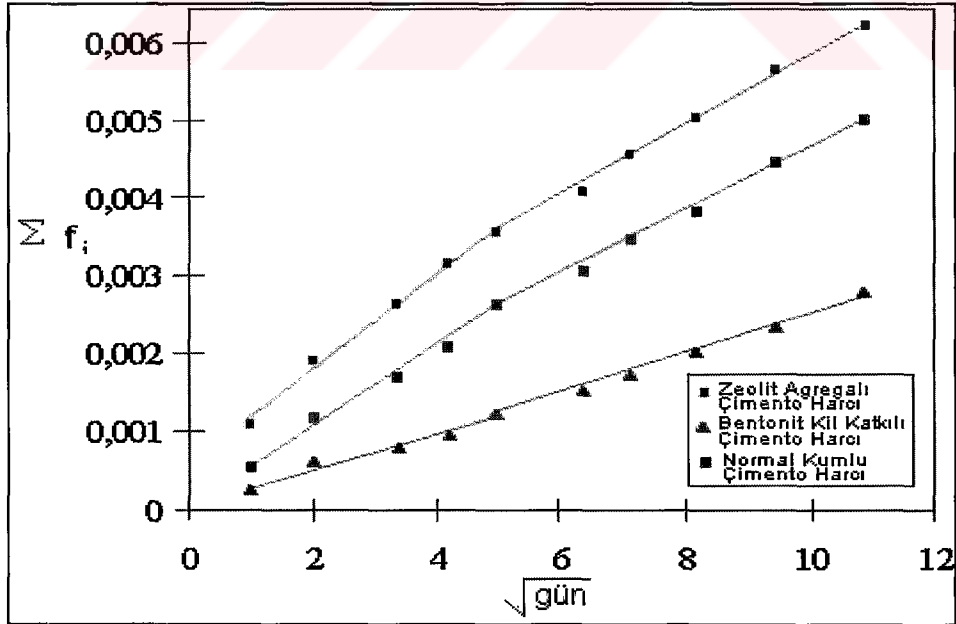
Şekil 5.11 Se-75 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Süzülme Hızı - Zaman Diagramı



Şekil 5.12 Cs-134 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Toplam Süzülme Oranı - Zaman Diagramı



Şekil 5.13 Co-57 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Toplam Süzülme Oranı - Zaman Diagramı



Şekil 5.14 Se-75 Radyonükliti İçeren Radyoaktif Harçların Toplam Süzülme Oranı - Zaman Diagramı

Tablo 5.21 Radyoaktif Harç Numunelerinin (Σf_i , $\sqrt{t_i}$) Doğrularının Eğimleri, Difüzyon (Süzülme) Katsayıları

Radyoaktif Çözelti	Harcın Cinsi								D ₁ (cm ² /gün)	D ₂ (cm ² /gün)
		Birinci Eğim ml	α ₁	r ₁	İkinci Eğim m ²	α ₂	r ₂			
Cs – 134	Z.A.Ç.	517x10 ⁻⁵	20x10 ⁻⁵	0.99	147.579x10 ⁻⁵	2006x10 ⁻⁵	0.99	1.46x10 ⁻⁵	0.118x10 ⁻⁵	
	B.K.K.Ç.	607x10 ⁻⁵	167.25x10 ⁻⁵	0.99	240x10 ⁻⁵	2084x10 ⁻⁵	0.99	2.01x10 ⁻⁵	0.32x10 ⁻⁵	
	N.K.Ç.	776x10 ⁻⁵	262x10 ⁻⁵	0.99	269x10 ⁻⁵	2885x10 ⁻⁵	0.99	3.29x10 ⁻⁵	0.395x10 ⁻⁵	
Co – 57	Z.A.Ç.	24.97x10 ⁻⁵	3.04x10 ⁻⁵	0.99	15x10 ⁻⁵	54.87x10 ⁻⁵	0.99	0.0022x10 ⁻⁵	1.24x10 ⁻⁸	
	B.K.K.Ç.	43.34x10 ⁻⁵	34.6x10 ⁻⁵	0.99	27.7x10 ⁻⁵	117.9x10 ⁻⁵	0.99	1.02x10 ⁻⁷	4.2x10 ⁻⁸	
	N.K.Ç.	64x10 ⁻⁵	53.7x10 ⁻⁵	0.99	39x10 ⁻⁵	181x10 ⁻⁵	0.99	0.0148x10 ⁻⁵	8.3x10 ⁻⁸	
Se – 75	Z.A.Ç.	623x10 ⁻⁵	533x10 ⁻⁵	0.99	421x10 ⁻⁵	1539x10 ⁻⁵	0.99	1.375x10 ⁻⁵	9.68x10 ⁻⁶	
	B.K.K.Ç.	242x10 ⁻⁵	20 x10 ⁻⁵	0.99	235x10 ⁻⁵	118.59x10 ⁻⁵	0.99	0.338x10 ⁻⁵	3.02x10 ⁻⁶	
	N.K.Ç.	495x10 ⁻⁵	63.55 x10 ⁻⁵	0.99	375x10 ⁻⁵	727x10 ⁻⁵	0.99	1.2x10 ⁻⁵	7.68x10 ⁻⁶	

Tablo 5.22 Harçların Süzülme Hızı ve Difüzyon Katsayılarının Mukayesesi

Radyonüklit	Harç	Mutlak Değerler				Relatif Değerler			
		Süzülme Hızı, R (g/cm ² .gün)		Difüzyon Katsayısı, D (cm ² /gün)		Süzülme Hızı (%)		Difüzyon Katsayısı (%)	
		Başlangıçta	Sonra	Başlangıçta	Sonra	Başlangıçta	Sonra	Başlangıçta	Sonra
Cs-134	Normal Kumlu	5.4×10^{-3}	4.8×10^{-5}	3.3×10^{-5}	3.9×10^{-6}	100	100	100	100
	Bentonit Kil Katkılı	3.9×10^{-3}	4.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	3.2×10^{-6}	72	88	61	82
	Zeolit Agregali	2.5×10^{-3}	2.7×10^{-5}	1.5×10^{-5}	1.2×10^{-6}	46	56	45	31
Co-57	Normal Kumlu	4.8×10^{-4}	5.9×10^{-5}	1.5×10^{-7}	8.3×10^{-8}	100	100	100	100
	Bentonit Kil Katkılı	3.1×10^{-4}	4.1×10^{-5}	1.0×10^{-7}	4.2×10^{-8}	65	69	67	51
	Zeolit Agregali	1.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	2.2×10^{-8}	1.2×10^{-8}	29	29	15	15
Se-75	Normal Kumlu	3.5×10^{-3}	4.3×10^{-5}	1.2×10^{-5}	7.7×10^{-6}	100	100	100	100
	Bentonit Kil Katkılı	1.5×10^{-3}	2.8×10^{-5}	3.4×10^{-6}	3.0×10^{-6}	43	65	28	39
	Zeolit Agregali	4.8×10^{-3}	4.3×10^{-5}	1.4×10^{-5}	9.7×10^{-6}	137	100	117	126

BÖLÜM 6

DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneylerde elde edilen radyoaktif iyonların harçlardan süzülme hızları (R), süzülme oranları (f_i) Tablo 5.12-5.20’de, D difüzyon katsayıları Tablo 5.21’de verilmiştir. R ve D parametrelerinin klinoptilolitli ve bentonitli harçlarda, katkısız harçlara oranla ne mertebede azaldıkları ise Tablo 5.22’de mukayese edilmiştir. İncelemede iki parametrenin ayrı ayrı değerlendirilmesi, harçların radyoaktif geçirimsizliklerinin zamana bağlı olarak izledikleri seyrin daha sağlıklı belirlenmesine katkı sağlamıştır.

Tablo 5.22’de verilen mukayeseli bağıl değerler ve süzülme hızı ile süzülme oranlarına ait grafikler incelendiğinde radyoaktif geçirimsizliğin, harcın malzeme bileşimine ve radyonüklidin cinsine bağlı olduğu kesinlikle görülmektedir. Mamafih geçirimsizliğin zamana bağlı değişimleri tüm harçlarda benzerlik göstermiştir. Süzülme hızları zamanla büyük oranda azalmış ve asimptotik olarak sıfıra yaklaşmıştır. Süzülme oranları ise zamanın kareköküyle, yani Fick yasasına uygun olarak değişmiştir. Bu değişim ilk günlerde çok fazla olmuş, daha sonra hız azalmış ancak lineer davranış sürmüştür. Olay daha iyi bir yaklaşımla incelenmesi için erken ve geç dönemlere ayrılarak değerlendirilmiştir.

İlk olarak, farklı birleşime sahip solidifikasyon harçlarına (klinoptilolit agregalı, bentonit kil katkılı ve normal kumlu) ait numunelerden süzülen üç farklı radyoizotopun (Cs-134, Co-57 ve Se-75) süzülme davranışları incelenmiştir.

Cs-134 radyonüklitinin süzülme davranışı incelendiğinde, radyoaktif geçirimsizlik için en olumlu sonucu klinoptilolit agregalı harç, en olumsuz sonucu ise normal kumlu harç vermiştir. Bentonit killi harç, diğer iki harcın arasında yer almıştır.

Co-57 radyoizotopunun farklı birleşime sahip harç örneklerinden süzülme

davranışında da Cs-134'ün farklı harç örneklerinden süzülme davranışına benzer sonuç alınmıştır. Geçirimsizlik için en olumlu sonuçları gene klinoptilolit agregalı harç, en olumsuz sonuçları ise normal kumlu harç vermiştir.

Se-75 içeren harçlarda ise geçirimsizlik yönünden diğer iki radyoizotop için gözlenenden farklı bir seyir oluşmuştur. Se-75'in süzülmesinde bentonit kil katkılı harç en olumlu sonucu vermiş, klinoptilolit agregalı harcın ise anlamlı bir katkısı gözlenmemiştir.

Co-57 ve Cs-134 radyoizotopları için zeolit agregalı harcın, Se-75 için ise bentonit katkılı harcın en iyi sonuçları vermesinin sebepleri tartışılmaya çalışılmıştır. Süzülme davranışının, üretilen harç malzemelerinin katyon değiştirme kapasitesi ve/veya adsorpsiyon özellikleri ile bağlantısı ve radyoaktif iyonların katyonik veya anyonik olması dikkate alınarak bir açıklama yapmak mümkün olmuştur.

Deneysel çalışmada kullanılan radyoaktif iyonlardan Cs-134 ve Co-57 metalik katyonlar, Se-75 ise $(\text{SeO}_3)^{2-}$ formunu koruyan bir anyondur. Harç içinde kullanılan klinoptilolit veya bentonit, katyon değiştirme özelliğine sahiptirler, ancak klinoptilolit katyon değiştirme kapasitesi 2.3 meq/g, bentonitinki ise sadece 1.0 meq/g'dır. Şu halde Cs-134 ve Co-57 katyonlarının klinoptilolitli harç içinde daha iyi tutulmaları doğaldır. Anyonların tutulması için, bu katkı malzemelerinin katyon değiştirme kapasitesine sahip olması elbette yarar sağlamaz, bunlarda adsorpsiyon özelliğinin daha etkin olması beklenir. Esasen bentonitler organik veya inorganik anyonları kolaylıkla adsorbe ederler; ayrıca bunların tabakalı yapıları ve bunlarda izomorf yerdeğiştirmenin Al^{3+} katyonları ile meydana gelmesi, $9.6\text{\AA}$ 'a varan boşluklar oluştururlar. Bu durumda büyük moleküllü anyonların kütleye girmesi kolaylaşır [8,9]. Bentonitin adsorpsiyon yeteneğinin klinoptilolite oranla daha yüksek olması sonucu SeO_3^{2-} anyonunu daha iyi tesbit ettiği anlaşılmaktadır.

Deneylerde kullanılan bentonitin pH değeri 9.2 olup, yüksek bir değerdir. pH derecesi daha düşük olan bir asidik kil seçildiği takdirde Se-75'in harç içinde daha da etkili bir şekilde tutulacağı söylenebilir. Ancak böyle bir kilin, bentonitin çok özel

dispersiyon yeteneğine sahip olamayacağı da unutulmamalıdır. Normal kumlu harçlarda katyon değiştirme veya adsorpsiyon yeteneği olmadığına göre, bunların her üç radyonüklit için de en olumsuz sonucu vermesi beklenen bir olgudur.

Bu değerlendirmeler sonucunda, metalik iyonlar için zeolitlerin (bu araştırmaya göre klinoptilolitlerin), anyonik iyonlar için de bentonitin daha iyi sonuç vereceği genel yargısına varılmıştır.

İkinci aşama olarak, aynı bileşime sahip solidifikasyon harçlarında saklanan farklı radyoizotopların süzülme davranışları incelenmiştir.

Bu maksatla yapılan inceleme sonucunda, Co-57 radyoizotopunun tüm harç örneklerinde çok az miktarlarda salındığı, Se-75'in salınımının ise çok daha fazla miktarda olduğu belirlenmiştir.

Diğer harç örneklerinde de en olumlu sonuçlar Co-57 için alınmıştır. Bentonit kil katkılı harçta Cs-134'ün harçtan salınma miktarı, Co-57'ye göre yaklaşık 12 kat fazla, Se-75'e göre ise 2 kat az olmuştur.

Normal kumlu harçta ise Cs-134'ün harç içinde tutulması Co-57'ye göre 10 kat daha olumsuz, Se-75'e göre ise yaklaşık aynı olmuştur. Yani kısaca, tüm harç örnekleri Co-57 için en yüksek selektiviteyi göstermiştir. En olumsuz sonuçlar ise Se-75 için alınmıştır.

Bu tespitlerden sonra Co-57'nin aynı tür harç numunelerinde Cs-134 ve Se-75'e nazaran çok daha iyi tutulmasının sebepleri incelendiğinde, bunun radyoaktif iyonların boyutları veya çaplarıyla, ve ikincil olarak kullanılan stabilizasyon harcının fiziko-kimyasal yapısıyla (mikroboşluk, değişebilir katyonların varlığı, adsorpsiyon yeteneği vb.) ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.

Co-57'nin aynı tür örneklerde çok daha fazla tutulmasında iyon yarıçapının çok daha küçük olmasının etkisi büyüktür. Co-57'nin iyon yarıçapı $0.82 \text{ \AA}$ iken, Cs'nin iyon

yarıçapı $1.65 \text{ \AA}$ 'dur. Bu, Co-57'nin malzeme içinde daha kolay hareket edebilmesinin ve daha küçük mekanlardan daha rahat geçebileceğinin işaretidir. Diğer bir ifade ile, Co'ın diğer katyonlardan daha kolay yer değiştirme veya adsorplanma yeteneğine sahip olduğu söylenebilir. Klinoptilolit'in mineralojik yapısındaki kanallar birbirine dik, çok düzgün ve $4.1-7.2 \text{ \AA}$ değerinde sabit çaplıdır. Co-57 radyoaktif iyonları, iyon yarıçapının küçük olması nedeniyle bu kanallardan çok daha kolay geçerek katyonlarını değiştirebilir veya adsorbe olabilir, fakat Cs-134'ün bu kanallarda hareketi iyon yarıçapının büyüklüğü yüzünden nispeten daha zordur. İyon yarıçapının büyüklüğü yüzünden bu kanallardan geçememesi, hatta onları tıkaması bile söz konusu olabilir. Bu nedenle daha az katyon değiştirme ve adsorbe olma özelliğine sahiptir.

Deneylerde gözlenen diğer bir husus, tüm radyoizotoplarla üretilen üç çeşit harç örneğinde de ilk günlerde radyoaktif geçirimsizliğin ve süzülme hızının çok fazla olduğu, daha sonra süzülme hızının azaldığı ve sabit bir değere yaklaştığıdır. Bu da aslında ilk günlerde yüzeyde oluşan yıkanma nedeniyle beklenen bir sonuçtur.

Deneylerin değerlendirilmesinde dikkati çeken davranış, süzülme oranının, zamanın kareköküyle doğrusal olarak arttığıdır; yani tüm örneklerin süzülme davranışı doğrusal karakterli Fick difüzyon yasasına uymaktadır. Ancak bu doğrusallık iki eğimlidir; yani ilk günlerdeki difüzyon katsayıları ile ileri aşamadaki difüzyon katsayıları farklıdır. Bunun nedeni ise ilk günlerde, yukarıda da belirtildiği gibi, harç yüzeyinin yıkanması nedeniyle daha fazla radyonüklitin salınmasıdır. Bu sebepten dolayı ilk difüzyon katsayısı, harç numunesinin uzun süredeki radyonüklit tutma davranışını doğru yansıtmaz. Süzülme oranı da aynı sebeple ilk 20 günden sonra stabilize olmaktadır. Bu nedenle, güvenilir sonuçlar elde etmek için ölçümler uzun süreli yapılmalı ve difüzyon katsayıları ile süzülme parametreleri yıkanmadan bağımsız olan ikinci aşama ölçülerine dayanılarak hesaplanmalıdır.

Tüm bu değerlendirmeler sonunda, çeşitli harç türlerindeki radyoaktif geçirimsizliğin, radyoizotopun metal iyonu olup olmadığına, iyon selektivitesine, harçta kullanılan katkı malzemelerinin katyon değiştirme kapasitelerine veya adsorpsiyon

yeteneklerine, harcın su geçirimsizliğini ne oranda artırdıklarına bağlı olduğu saptanmıştır. Ancak burada unutulmaması gereken bir husus, radyoaktif geçirimsiz harçların üretimlerinin, yapı malzemesinde öngörülen üretim kurallarına uygun ve ideal karışım oranlarında yapılmış olmasıdır.

Ancak stabilizasyon harçlarının kimyasal niteliklerinin, fiziksel özelliklerine oranla daha büyük etkinlik taşıdığı, bazı araştırmacılar tarafından iddia edilmektedir [8,9]. Harca katılan zeolit ve bentonitlerin sağladığı kimyasal yararlar yanında harcın fiziksel bir özelliği olan sıvı-su geçirimsizliğinin de gözardı edilmemesi gerekir.

Bentonit, yüksek dispersiyon yeteneğiyle taze harçta çimento tanelerini askıda tutar ve bunların daha iyi hidrate olmasını, kum taneleri arasındaki boşlukları doldurmasını sağlar. Böylece harcın mukavemeti ve su geçirimsizliği artar [64]. Bu iyileşme oldukça kısa bir sürede ortaya çıkar. Zeolitler ise çimento üretiminde puzolanik karakterleri nedeniyle klinkere (tras adı ile) katılırlar. Uzun zaman sonunda çimentonun hidratasyonu sırasında ortaya çıkan serbest kireci kalsiyum silikatlara (C S H) dönüştürerek tesbit eden zeolitler de böylece boşluksuz bir harç elde etmeye yardımcı olurlar. Bu harcın su geçirimsizliği yüksektir. Ancak bu iyileşme uzun sürede ortaya çıkar [64]. Şu halde zeolit ve bentonitin, harcın geçirimsizliğini artırarak da radyoaktif atık stabilizasyonuna katkı sağlayacakları aşîkardır.

Katkısız normal kumla üretilen harçların da radyoaktif geçirimsizlik üzerinde bir oranda yararlı olduğu, deney sonuçlarına göre söylenebilir. Aslında salt çimento ile yapılan çimentolama süreci de bu niteliğe dayanmaktadır. Ancak burada dikkati çeken husus, normal kumla üretilen tüm harçların birleşimleri tamamen aynı kaldığı halde, her radyonüklit için bulunan difüzyon katsayıları ve süzölme hızlarının farklı olmasıdır (Bkz. Tablo 5.22). Bu farklılığın izahı için bazı fiziksel ve/veya kimyasal faraziyeler düşünölebilir, örneğın radyonüklit içeren ve süzölün sıvıların radyonüklit türüne bağılı olarak farklı yüzey gerilimine ve viskoziteye sahip olmaları veya bazı radyonüklitlerin çimento hidratlarıyla kimyasal bileşikler oluşturmaları gibi. Tabi bu faraziyeler deneylerle kanıtlanarak değeri kazanabilirler. Mamafih, farklı çimentolarla

farklı immobilizasyon değerleri elde edilmesi, bu yöndeki varsayımların aşırı olmadığını düşündürmektedir.



BÖLÜM 7

DEĞERLENDİRME, ELEŞTİRİ VE ÖNERİLER

Bazı radyonüklitlerin harç bünyesinde saklanması klinoptilolitli harcın, bazılarında ise Na bentonit kil katkılı harcın ön plana çıkması, farklı radyoaktif atıkların katkı içeren çimento harçları içinde saklanması için genel bir seçimin ortaya konulamayacağını kanıtlamıştır. Farklı radyoaktif atıklar için, harcın içeriğine bağlı olarak, farklı harç türleri uygun sonuç verecektir. Her tür radyoaktif atık için farklı zeolit türü, farklı çimento veya bentonit ile üretilmiş harçlar yararlı olabilir. Bu da daha geniş bir araştırmayı gerektirir. Ancak bu araştırmanın sonucuna göre katyonik metal radyoizotopların (Cs, Sr, Co, Tc vb.) tesbitinde zeolitlerin kullanılmasının, anyonik ametal radyoizotopların (Se, I) tesbitinde ise bentonitin kullanılmasının uygun olacağı gibi bir genel yaklaşıma gitmek mümkündür.

Radyoaktif atıkların saklanmasında, radyoaktif iyon tutma yönünden katkı sağlamaları nedeniyle, Türkiye’de bol miktarda bulunan bentonit ve zeolit türleri üzerinde ciddiyle durulmalıdır. Zeolitlerin türlerine göre farklı kristal yapıda olmaları nedeniyle radyoaktif katyonların tesbitinde değişik sonuç verme olasılıkları yüksektir.

Özellikle zeolitli agrega ile üretilen harçlarda hem yeterli mukavemeti sağlamak, hem de iyi bir işlenebilirlik için akışkanlaştırıcı beton katkı maddeleri kullanılması yararlı olacaktır. Bentonit ise kurallarına uygun olarak, homojen bir dağılım için su içinde, çok yüksek devirli bir mikserle akıcı bir bulamaç haline getirildikten ve en az bir hafta dinlendirildikten sonra kullanıldığı takdirde karışıma akışkanlaştırıcı beton katkı maddesi ilavesi zorunlu olmayabilir.

Yine çözelti halindeki radyoizotopların radyoaktif harçlarda istenilen miktarlarda ve

doğru ölçülerde kullanılabilmesi için öncelikle su ile seyreltilmesi ve daha sonra istenilen ölçekte karışım suyuna ilave edilmesi uygun yaklaşım olarak tespit edilmiştir.

Çalışmamızda sınırlı olanaklar nedeniyle, hesaplamalarda dış geometrik yüzey alanı esas alınmış boşluklar, çatlaklar, kanallar ve pürüzlü yüzey gibi unsurlar gözönüne alınmamıştır. Ayrıca sonuçlara etki yapabilecek olan pH derecesi ayarlanamamış, sıcaklığın ve ortamın doğal radyasyon düzeyinin sabitliği sağlanamamıştır. Diğer yandan malzemelerin kendi arasında veya çevresel etkiler nedeniyle zamanla oluşabilecek çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile harçlarda meydana gelebilecek fiziksel ve kimyasal bozunmalar ve bunların radyoaktif iyon geçirimsizliği üzerindeki etkileri incelenmemiştir. Harçlar üretilirken, yüksek olmayan fakat yeterli beton mukavemeti değerlerine ulaşmak hedef alınmış, bu yüzden homojen bir karışım sağlayabilecek daha yüksek su / çimento oranlı karışımlar üretilmemiştir. Ayrıca kullanılan malzemelerin asit, baz gibi karakteristikleri gözönüne alınmamış, bu etkenleri giderici ilave katkı malzemelerinin kullanılmasına da gidilmemiştir.

Deneylerde radyoaktif atık olarak seçilmiş saf radyoaktif izotoplar çözelti halinde kullanılmıştır. Oysa gerçek hayatta karşımıza çıkan radyoaktif atıklar saf radyoaktif iyon halinde bulunmayıp bir çok ürünle beraberdir. Bu ürünlerin üretilecek solidifikasyon malzemeleri üzerinde yapabileceği olumlu ve olumsuz katkılar gözardı edilmiştir.

Bütün bu eksiklikler, çalışmanın özellikle uygulamada rastlanılan parametreleri tümüyle ele alamadığını göstermektedir. Aslında bu kadar çok sayıdaki parametreyi tek bir araştırmanın kapsamında incelemek imkansızdır. Mamafih, bu çalışma sonunda aşağıdaki somut sonuçlar elde edilmiş olmaktadır:

- Radyoaktif atıkların saklanması çimentolu harç kullanıldığında harca bentonit katılması veya harç kumunun zeolit (klinoptilolit) olması radyonüklit sızmasını önemli oranda azaltır. Bu azalma kimyasal nedenlere dayandığı gibi, daha kaliteli geçirimsiz bir harç üretilmesinden de kaynaklanır.

- Anyonik türdeki radyoaktif atıkların immobilizasyonunda bentonit katkı, katyonik türdekilerin immobilizasyonunda zeolit (klinoptilolit) kum kullanılması yararlıdır.
- Klinoptilolit katyonik (metal) radyoizotopları tutmasındaki seçicilik (selektivite) çok değişkendir. Bunda iyon yarıçapının önemi vardır.
- Zeolitler katyon değiştirme yetenekleri ile, bentonit ise adsorpsiyon yeteneği ile stabilizasyona katkıda bulunur.
- Harçtan radyonüklitlerin salıverilmesi, birinci Fick difüzyon yasasına uygun olarak gelişir. İlk 20 gün içinde alınan sonuçlar, numune yüzey özellikleri nedeniyle uzun süreli davranışı yansıtmazlar.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda; deneyler yapılırken sıcaklık, nem gibi fiziksel koşullar, deneylerde kullanılan malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapıları ile malzemeler arasında meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonlar ve deney koşullarının gerçek koşullara uygunluğu hususları gözönüne alınmalıdır. Diğer bir deyişle deneyler üzerinde direk etki yapabilecek olan, PH değerinin değişimi, deney süresince sabit ortam sıcaklığının sağlanması, ortamın doğal radyasyonu, zeolit ile çimento ve bentonit kili ile çimento ve diğer malzemeler arasında meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonlar, radyoaktif atığı sürükleyebilecek çevresel suyun kimyasal yapısı, agresifliği vb. unsurlar değerlendirilmelidir. Yapılan hesaplamalarda radyoaktif çimento harcının suyla temas eden gerçek yüzey alanının gözönüne alınmasına dikkat edilmelidir.

Bu çalışmada kısa yarı ömürlü radyonüklitler incelenmiştir. Uygulamada bunların çimentolamadan sonra, gömülmeden, izole edilmiş bir ortamda bir süre saklanması yeterli olmaktadır. Ancak ileride ülkemizde nükleer santraller faaliyete geçtiğinde oluşacak yüksek enerjili ve uzun ömürlü nükleer atıkların depolanması sorunları yaşanacaktır. Bu araştırma gelecekteki bu soruna ışık tutabilecek bir ön çalışma varsayılmalıdır. Deneylerin yüksek enerjili nükleer atıklarla tekrarlanması, çimento türünün curuflu çimento ile değiştirilmesi yararlı olacaktır. İlerideki deneylerde deney koşullarının ve tekniğinin daha güvenilir sonuçlar vermesi için yukarıda zikredilen etkenler ve parametreler kesinlikle dikkate alınmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **BAKER, P.S., DOMENIC, A.F., GERRARD, M.W., LAFFERTY, R.H.,**
(Çeviren : Fahrinnisa), Endüstride Radyoizotoplar, Atom Enerjisi
Kurumu Halk Yayınları Serisi No: 13
- [2] **PHEALEN, E.W.,** (Çeviren: Doç. Dr. Cengiz Kevenk), Tıp'da Radyoizotoplar,
Atom Enerjisi Kurumu Halk Yayınları Serisi No: 14
- [3] **Türkiye Atom Enerji Kurumu,** Radyasyon Güvenliği Yönetmeliği, Resmi
Gazete Tarihi: 7.9.1985, Resmi Gazete No:18861
- [4] **Türkiye Atom Enerji Kurumu,** Radyasyon Güvenliği Yönetmeliği, Resmi
Gazete Tarihi: 6.9.1991, Resmi Gazete No: 20983
- [5] **Türkiye Atom Enerji Kurumu,** Radyoaktif Atıkların Çevreye Verilmeleri
Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 15.11.1995
- [6] **Conditioning of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes,** Technical
Reports Series No:222, IAEA, Vienna, 1983, STI/DOC/10/222
- [7] **Mc KINLEY, C.N.A.,** I. The Geological Disposal of Nuclear Waste, John
Wiley and Sons, Great Britain (1987)
- [8] **GLASSER, F.P.,** Cements in Radioactive Waste Treatment and Disposal,
Concrete for Infrastructure and Utilities, (Concrete in the Service of
Mankind, Int. Conf. Dundee) Ed. R. K. Dhir, N. A. Henderson, E & FN
Sponpp. 453-467, 1996

- [9] **GLASSER, F.P.**, Progress in the Immobilization of Radioactive Wastes in Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 201-216, 1992
- [10] **International Standard ISO 6961**, Long Term Leach Testing of Solidified Radioactive Waste Forms; First Ed., 1982
- [11] **Treatment of Low and Intermediate Level Radioactive Waste Concentrates**, Technical Reports Series No:82, International Atomic Energy Agency Vienna, 1968
- [12] **Laboratory Training Manual on the Use of Isotopes and Radiation in Soil Plant Relations Research**, Technical Reports Series No:29. International Atomic Energy Agency Vienna, 1964
- [13] **International Atomic Energy Agency**, Management of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, (Proc. Symp. Aix-en-Provence, 1970), IAEA, Vienna, 1970
- [14] **Operation and Control of Ion Exchange Processes for Treatment of Radioactive Wastes**, Technical Reports Series No: 78, International Atomic Energy Agency Vienna, 1967
- [15] **Design and Operation of Evaporators for Radioactive Wastes**, Technical Reports Series No. 87, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968
- [16] **Chemical Treatment of Radioactive Wastes**, Technical Reports Series No. 89, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968
- [17] **The Volume Reduction of Low-Activity Solid Wastes** , Technical Reports Series No. 106, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968

- [18] **Bituminization of Radioactive Wastes**, Technical Reports Series No. 116, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1968
- [19] **International Atomic Energy Agency**, Bituminization of Radioactive Wastes, Tech. Rep. Series No:116, IAEA, Vienna, 1970
- [20] **International Atomic Energy Agency**, Underground Disposal of Radioactive Wastes, Basic Guidance, Safety Series No. 54. IAEA, Vienna (1981)
- [21] **BURNS, R.H.**, Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes, At. Energy Rev. 9 (1971) 547-599
- [22] **FILTER, H.E.**, Solidification of Low-Level Radioactive Wastes from Nuclear Power Plants, Trans. Am. Nucl. Soc. 28(1978) 134-135
- [23] **LERCH, R.E.**, at all, Treatment and Immobilization of Intermediate-Level Radioactive Wastes, Atlanta Conf. on Management of Low-Level Radioactive Wastes, 23-27 May 1977, 513-550
- [24] **BURRI, H.R.**, Leibstadt Nuclear Power Plant Radioactive Waste Treatment, Amsoc. Mech. Eng. Radwaste Management Course, Zurich, 1978
- [25] **BURNS, R.H.**, Solidification of Low and Intermediate Level Wastes At Energy Rev., 9(1971) 547-99
- [26] **HOLCOMB, W.F.**, A Survey of the Available Methods of Solidification for Radioactive Wastes, ORPITAD-78-2 and PB-295 214 (Nov. 1978)
- [27] **GREGORY, R., JAN RYDBERG, C.**, Nuclear Chemistry Theory and Application, Department of Nuclear Chemistry, pp. 492-495, Florida State University

- [28]SEGAVA T., KADOYA, S., MATSUMOTO, A., Review of the Research, Developmental Work and Experiences on the Bituminization of Radioactive Wastes in Japan, *ibid.*, p. 158-184
- [29]SOLOMOH, A.G., ZUMWALT, L.R., High-Level Radioactive Solid Waste Form Evaluation: Model for Predicting Leaching Behaviour Nuclear and Chemical Waste Management, Vol.3 pp. 111-116, 1982
- [30]BACKOF, E., DIEPOLD, W., Study of the Thermal Mechanical Sensitivity of Bitumen / Oxygen Salt Mixtures, *kfk. Tr 450* (July 1975)
- [31]HERICKES, J.A., SCHICKER, W., Safety Characteristics of Waste Asphalt Products Summary Rep TR-PL- 9278 (Dec.1966)
- [32]TITS, E., Investigations on the Hazards Caused by Incorporating NaNO_3 and NaNO_2 into Bitumen, I DL-Rep. No. 67 (Feb. 1973)
- [33]BONNEVIE, SVENDSON M., Studies on the Incorporation of Spent Ion Exchange Resins from Nuclear Power Plants into Bitumen and Cement "Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle (Proc. Symp. Vienna, 1976) 2, IAEA Vienna (1976) 157-174
- [34]COLOMBO, P., NEILSON, R.M., Properties of Radioactive Wastes and Waste Containers, First Tropical Rep. Bnl. Nures-50957 (Nureg / Cr-0619), Aug. 1979
- [35]AKMAN, M.S, Yapı Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, Sayı: 1408, İstanbul 1990
- [36]AKMAN, M.S., Süperakışkanlaştırıcı Katkıların Taze Beton İşlenebilmesindeki Sorunları, 4. Ulusal Beton Kongresi, sa. 55-71, İstanbul, Ekim-Kasım 1996

- [37] **CSETENYI, L.J., GLASSER, F.P.**, Borate Retardation of Cement Set and Phase Relations in the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, *Advan. Cement Res.* 713-719 (1995)
- [38] **UCHIKAVA, H.**, Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation, 8th Intn. Cong. on the Chemistry of Cement (Rio de Janiero) Vol. 1, 249-286 (1986)
- [39] **MALASEK, E., KULICHENKO, V.V.**, Review of the Research and Development Work and Experience in the Field of Bituminization in the Member Countries of the Council for Mutual Economic Assistance, Bituminization of Low and Medium Level Radioactive Wastes (Proc. Seminar Antwerp, 1976), OECD, Paris (1976) 185-195
- [40] **DONATO, A.**, Incorporation of Radioactive Wastes in Polymer Impregnated Cement, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle (Proc. Symp. Vienna, 1976) 2, IAEA, Vienna (1976) 48
- [41] **MATSUZURU, H., NOBORU, MORIYAMA, WADACHI, Y., ITO, A.**, Leaching Behavior of Cesium-137 in Cement-Waste Composites, *Health Physics Pergamon, Press* 1977 Vol.32 June, pp. 529-534
- [42] **MATSUZURU, H., ITO, A.**, Leaching Behaviour of Strontium-90 in Cement Composites, *Annals of Nuclear Energy* Vol.4 pp.465-470, 1977
- [43] **BRODDA, B.B.**, Leachability of Technetium from Concrete, *The Science of the Total Environment*, 69, Ed. Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, pp. 319-345

- [44] NISHI, T., MATSUDO, M., CHINO, K., KIKUCHI, M., Reduction of Cesium Leachability from Cementitious Resh Forms Using Natural Acid Clay and Zeolite Cement, Concrete Research, V.22, pp. 387-392, 1992
- [45] MIYAMOTA, K., TAKEDA, T., MURAOKA, S., WADACHI, Y., MAEDA, S., Three Year Experimental Study of Leaching Phenomena from Low Level Radioactive Homogenous Cement-Based Waste Forms Journal of Nuclear Science and Technology, 330(7) pp. 680-691, 1993
- [46] BOCH, PH., SIESS, M., VETTER, G., JACQUIN, M., High Alumino Cements for Cesium Trapping, Cement and Concrete Research, Vol.22, pp.369-374, 1992
- [47] BRADDA, G., MING, X.X., Leaching of Chlorine, Cesium, Strontium and Technetium from Cement-Fixed Intermediate Level Liquid Waste, Paper Presented at the 12th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management , Berlin, October-1988
- [48] PLECCAS, I.B., Immobilization of Radioactive Waste Water Residues in a Cement Matrix, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 571-576, 1992
- [49] GHATTAS, S.B., ESKANDER, T.A., BAYOUMI, Improved Cement Barriers Applied in Nuclear Wastes, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 311-318, 1992
- [50] BANBA, T., MATSUMOTO, J., MURAOKA, S., Leaching Behavior of Carbon-14 Contained in Portland Cement and Concrete Research. Vol.22 pp. 381-386, 1992

- [51] **HOLLAND, LEE, D.J.**, Radionuclide Getters in Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 247-258, 1992
- [52] **ÖZERDEN, Ö., BARUTÇUGİL, E.**, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın Gelişmekte Olan Ülkelerde Radyoaktif Atık Yönetimi Uygulaması ve Türkiye'nin Durumu, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, 1990
- [53] **MUMPTON, F.A.**, Utilization of Natural Zeolites, In Natural Zeolites, Occurence, Properties, Use, L.B. Sand and F.A. Mumpton (Eds.), Pergamon Press, New York, p.177-205, 1978
- [54] **BRECK, D.W.**, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1974
- [55] **SMYTH, J.R., SPAID, A.T.**, Crystal Structures of a Natural and a Cs Exchanged Clinoptilolite, American Mineralogist, V.75, pp.522-528, 1990
- [56] **SHERMAN, J.D.**, Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolites, The American Institute of Chemical Engineers, 1978
- [57] **MICHAEL, J.S.**, Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, Dept. of Civil and Mineral Engineering, University of Minnesota
- [58] **GRIM, R.E., GÜVEN, N.**, Developments In Sedimentology, Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Ed. Elsevier Publ., Amsterdam, 1978
- [59] **GÜNGÖR, N., YELKENKAYA, A.**, Bentonit Kil Minerallerinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Değişebilir Katyonların Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi, Cilt 46, No:4, İstanbul, 1988

- [60] GÜNGÖR, N., TULUN, T., Evaluation of Sodium and Calcium Bentonites for Industrial Application, Journal of Scientific and Industrial Research, Vol.55, April 1996, pp.268-273
- [61] SİRKECİOĞLU, A., ESENLİ, F., KUMBASAR, I., Mineralogical and Chemical Properties of Bigadiç Clinoptilolite, International Earth Sciences Congress on Aegean Regions, Vol.1, pp.291-301, İzmir-Turkey, 1990
- [62] GÖKTEKİN, A., Bigadiç Tülü Ovası Zeolitlerinin Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması Projesi Kesin Raporu, İTÜ Yerbilimleri ve Yeraltı Kaynakları Uygulama-Araştırma Merkezi, Ekim 1989, İstanbul
- [63] AKMAN, M.S, GÜNER, A., Bentonite in Cement Grouts and Concrete, Concrete for Environment Enhancements and Protection (Concrete in the Service of Mankind, Int. Conf. Dundee) Ed. R. K. Dhir, T. D. Dyer, E & FN SPON, pp.617-626, 1996
- [64] ESENLİ, F., An Example of the Relation Between Zeolite Content and Pozzolanic Activity in Pyroclastic Rocks, 5th CANMET / ACI Int. Conf. on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Milwaukee, Sup.Pop.pp.329-342, 1995

ÖZGEÇMİŞ

Nedim ÖZDEMİR 1958 yılında Gölhisar'da (BURDUR) doğdu. 1975 yılında Kuleli Askeri Lisesi'ni bitirdi. 1979 yılında Kara Harp Okulu'ndan İstihkam teğmeni olarak mezun oldu. Aynı yıl başladığı Boğaziçi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği bölümünde 1982 yılında Lisans derecesini, 1985 yılında ise "Ferrosementin Çatı Örtüsü Olarak Kullanılması" konulu tez çalışmasıyla Yüksek Lisans derecesini aldı. 1985 yılında Kara Harp Okulu'na öğretim görevlisi olarak atandı. Halen 1988 yılında atandığı 1 nci Ordu Komutanlığı'nda (Selimiye/İSTANBUL) Yüksek Mühendis Yarbay olarak İnşaat Emlak Şube Müdürlüğü görevini sürdürmektedir.

