



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**URANYUMUN AKTİFLEŞTİRİLMİŞ KİL
TARAFINDAN ADSORPSİYONU**

**Kimya Müh. Gözde ARAS
Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı**

**Danışman
Doç.Dr.Ayben KİLİSLİOĞLU**

Ocak,2007

İSTANBUL

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T-810 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

2004 yılından beri bu çalışmada bana destek olan ve bilimsel gelişmemde büyük katkıları olan danışman hocam Doç.Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam Prof.Dr. Binay BİLGİN'e, Doç.Dr. Gül HİSARLI'ya, Yar.Doç.Dr. Gönül KEÇELİ'ye, Fizikokimya Anabilim Dalı çalışanlarına ve aileme katkılarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Ocak,2007

Gözde ARAS

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ARAŞTIRMANIN KONUSU VE AMACI.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. ADSORPSİYON.....	3
2.2. ADSORPSİYONUN SINIFLANDIRILMASI.....	4
2.3. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	5
2.4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	6
2.4.1. Freundlich İzotermi.....	7
2.4.2. Langmuir İzotermi.....	8
2.4.3. Brunauer, Emmet ve Teller İzotermi (BET).....	9
2.4.4. Dubinin-Raduskevich İzotermi (D-R).....	9
2.5. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN KUVVETLER.....	10
2.6. ÇOK TABAKA KAPASİTESİ.....	13
2.7. BRAGG BAĞINTISI.....	13
2.8. KİL VE KİL MİNERALLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	15
2.8.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	17
2.8.2. Sepiyolitın Özellikleri ve Yapısı.....	18
2.8.3. Isı ve Asitle Aktifleştirilmiş Sepiyolit.....	21
2.9. RADYOAKTİF DENGİ.....	21
2.10. GEIGER-MULLER (G-M) SAYICILARI.....	23
2.11. ÖLÇÜ KATSAYISININ HESABI.....	24

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	26
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	26
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	26
3.3. UYGULANAN YÖNTEMLER.....	26
3.3.1. Adsorbanların Hazırlanması.....	26
3.3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	29
3.3.3. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı.....	29
3.3.4. Adsorpsiyonun Dengeye Erişme Zamanının Tayini.....	30
3.3.5. Uranyum Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi.....	30
3.3.6. Dağılım Katsayısı K_D ' nin Hesaplanması.....	30
4. BULGULAR.....	31
4.1. SONUÇLARIN URANYUM ADSORPSİYONUNA UYGULANMASI.....	31
4.1.1. Uranyum Adsorpsiyonunda $V/m - \log K_D$ Sonuçları.....	31
4.1.2. Uranyum Adsorpsiyonunun Dengeye Erişme Zamanı.....	32
4.1.3. Adsorpsiyon Sonuçlarının Langmuir Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması	34
4.1.4. Adsorpsiyon Sonuçlarının Dubinin-Raduskevich Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması.....	36
4.1.5. Uranyumun Doğal ve Aktifleştirilmiş Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi.....	38
4.1.6. Uranyumun Doğal ve Aktifleştirilmiş Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi.....	39
4.1.7. Uranyumun Doğal ve Aktifleştirilmiş Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonuna Lagergren Eşitliğinin Uygulanması.....	41
4.1.8. Doğal ve Aktifleştirilmiş Sepiyolitin X-Işını Saçılımı.....	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Bir X ışınının, birbirine paralel retiküler düzlemler(aynalar grubu) üzerinden yansımaları.....	14
Şekil 2.2	: Bragg bağıntısı.....	14
Şekil 2.3	: Sepiyolit mineral yapısı.....	19
Şekil 2.4	: Sepiyolit elektron mikroskobu görüntüsü.....	20
Şekil 4.1	: Uranyum adsorpsiyonunda $V/m - \log K_D$ sonuçları.....	31
Şekil 4.2	: Uranyum adsorpsiyonunun dengeye erişme zamanı($t=1-60dk$).....	32
Şekil 4.3	: Uranyum adsorpsiyonunun dengeye erişme zamanı($t=1-330dk$).....	33
Şekil 4.4	: Adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanması.....	35
Şekil 4.5	: Adsorpsiyon sonuçlarının Dubinin-Raduskevich izotermine uygulanması.....	37
Şekil 4.6	: Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	38
Şekil 4.7	: Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 4.8	: Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna Lagergren Eşitliğinin uygulanması.....	42
Şekil 4.9	: Doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit X-ışını saçılımı.....	43

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Doğal sepiyolitın kimyasal ve minerolojik bileşimi ve fiziksel özellikleri.....	27
Tablo 3.2	: Kil örneklerinin BET yüzey alanı, mikrogözenek hacim ve gözenek çapı değerleri.....	28
Tablo 3.3	: Kil örneklerinin elementel ICP-MS analiz sonuçları.....	28
Tablo 4.1	: Kil örneklerinin Langmuir izoterm parametreleri.....	34
Tablo 4.2	: Kil örneklerinin D-R izoterm parametreleri.....	36
Tablo 4.3	: Uranyumun doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.....	39
Tablo 4.4	: Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonunda hız sabiti değerleri.....	41

SEMBOL LİSTESİ

ΔH	: Adsorpsiyon ısısı.
n	: Adsorplanan tanecik miktarı.
m	: Adsorbanın kütlesi.
T	: Sıcaklık.
P	: Basınç.
q_e	: Dengede adsorplanan madde miktarı.
K_F, n	: Freundlich sabitleri.
C_e	: Dengede çözelti konsantrasyonu.
k_L	: Langmuir sabiti.
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi.
C_s	: Metal iyonun adsorban yüzeyindeki limit çözünürlük konsantrasyonu.
b	: Langmuir tek tabaka doygunluk sabiti.
B	: Deneysel sabit.
K	: Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit.
$\mathcal{E}$	: Polanyi potansiyeli.
R	: Gaz sabiti.
E	: Adsorpsiyon enerjisi.

ÖZET

URANYUMUN AKTİFLEŞTİRİLMİŞ KİL TARAFINDAN ADSORPSİYONU

Adsorpsiyon, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Tabiatta fazlaca bulunan kil mineralleri, düşük maliyet ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı, adsorpsiyon proseslerinde adsorban olarak çok sık kullanılırlar. Kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak ve gözenek dağılımlarını değiştirmek bir takım fiziksel ve kimyasal işlemler ile mümkündür. En genel yöntemlerden birisi ısı ve asit ile aktifleştirmedir. Uranyum(VI)'nın çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonu, radyoaktif atık depolama ve radyonüklidlerin katı faza göçünü incelemede oldukça önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, ülkemizde oldukça fazla bulunan sepiyolit kil minerali kullanılarak uranyum(VI)'nın adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla ısı ve iki farklı asit ile aktifleştirilmiştir. İşlem görmemiş (doğal sepiyolit) ile ısı ve asit ile aktifleştirilmiş sepiyolit uranyum(VI) adsorpsiyonunda gösterdiği farklılıklar karşılaştırılmıştır. Sonuçlar değerlendirilirken kil minerallerinin X-ışını saçılımı (XRD), elementel ICP-MS, BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçlarından yararlanılmıştır.

SUMMARY

ADSORPTION OF URANIUM BY ACTIVATED CLAY

Adsorption is one of the most commonly used methods to remove heavy metals from wastewater. Clay minerals found in high abundance in nature, are frequently used as adsorbent in adsorption processes due to their high adsorption capacity and low cost. Some physical and chemical processes are used in order to increase adsorption capacity of clay minerals and change its pore size distribution. The most common methods are heat and acid activation. Due to the recent research interest about radioactive waste storage and migration of radionuclides into solid phase, adsorption of uranium(VI) on various adsorbents became a very important phenomena

In this study we evaluated, adsorption of uranium(VI) on sepiolite clay mineral which is very abundant in Turkey. To increase the adsorption capacity we used heat and two different types of acids to form activated sepiolite. The differences between adsorption capacity of uranium(VI) on natural and activated sepiolite are compared. To interpret the data X-ray diffraction (XRD), ICP-MS, BET surface area and pore size distribution values are used.

1. GİRİŞ

1.1. ARAŞTIRMANIN KONUSU VE AMACI

Bugün bütün dünyada hava kirliliği, kimyasal atıkların deniz ve nehirleri kirletmeleri her bakımdan büyük bir tehlike arz etmektedir. Bu nedenle, her ülkede doğanın kirlenmesinin önüne geçmek için çabalar harcanmaktadır. Bu arada radyoaktif atıklar da çevre için büyük bir tehlike oluşturmaktadır.

Uranyum(VI), toksik ve radyoaktif olan önemli bir ağır metaldir[1]. Uranyum(VI) genellikle çevrede hareketliliği yüksek, sulu uranil iyonu, UO_2^{2+} , olarak bulunur. Bu iyon kil mineralleri üzerinde güçlü bir şekilde adsorplanır[2]. Uranyum kirliliği, bazı yüzeylerde ve yer altı sularında bir tehdit meydana getirir. Bu tehdit, nükleer yakıt geri dönüşüm prosesi aktivitelerinden ve nükleer güç programlarından üretilen atıkların uzaklaştırılması için, çeşitli teknolojilerin gelişmesine yol açmıştır[1].

Nükleer endüstrinin bir atık ürünü olan uranyum, radyoaktif sıvı atıkların buharlaştırılmasından dolayı, yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir[3]. Bunun çevreden uzaklaştırılması için çeşitli metodlar kullanılabilir. Bu metodların birçoğu, zayıf uzaklaştırma etkisi, yüksek maliyet, ikinci bir kirliliğe neden olma ve düşük metal konsantrasyonları için yetersizlikten dolayı avantajlı değildir. Adsorpsiyon prosesi ise etkili ve ekonomik olduğu ayrıca atık sulardan metallerin uzaklaştırılmasını ve geri kazanımını sağladığı için önemlidir[2].

Kil mineralleri, uzun yıllardır birçok araştırmacı tarafından adsorban olarak araştırılmaktadır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan adsorban, düşük maliyetle ve kolay elde edilebilir, ayrıca yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalıdır. Bu özelliklerin tümüne sahip olduğundan dolayı killer adsorpsiyon deneylerinde sıklıkla kullanılır. Adsorpsiyon verimini artırmak için adsorbanın yüzey

alanının artması ve uygun gözenek yapısına sahip olması önemlidir. Bu amaçla adsorbana, ısı ve asitlerle muamele edilebilir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin Eskişehir bölgesinden alınan sepiyolit kil minerali ısı ve iki farklı asitle muamele edilerek aktifleştirilmiştir. Doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit üzerinde uranyum adsorpsiyonu incelenmiş ve dağılım katsayısı hesaplanmıştır. Sonuçlar Langmuir ve Dubinin-Raduskevich izotermine uygulanarak adsorpsiyon enerjileri ve Lagergren Eşitliği kullanılarak adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Doğal sepiyolit ile aktifleştirilmiş sepiyolit uranyum(VI) adsorpsiyonunda gösterdiği farklılıklar karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma yapılırken doğal ve aktifleştirilmiş kil minerallerinin X-ışını saçılımı(XRD), elementel ICP-MS, BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçlarından yararlanılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, kimyasal türlerin bir yüzeye bağlanması prosesidir. Yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Katı faza adsorban veya adsorplayıcı, katı faza tutunan taneciklere de adsorbat veya adsorplanan denir.

Adsorpsiyon olayının incelenmesi, adsorplanan taneciğin miktarının doğru olarak ölçülmesini gerektirir. Daha sonra çözeltiden adsorpsiyonun miktarını kontrol eden parametrelerin ölçülmesi gelir. Örneğin, pH, adsorbanın yüzey özellikleri, adsorplanan tanecik konsantrasyonu, iyonik kuvvet gibi.

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar arası çekim kuvvetleri dengelenmiştir. Ancak adsorban yüzeyinde bulunan atomlar arası dengelenmemiş kuvvetler, çözeltideki tanecikleri adsorbana çekerler ve yüzeydeki kuvvetler dengeye ulaşır. Bu şekilde çözeltideki tanecikler adsorban yüzeyinde adsorplanır.

Çökme ve adsorpsiyon çok yakından ilişkilidir, heterojen yüzey çökmesi için gerekli birinci adım adsorpsiyondur. İkisi birbirinden şu şekilde ayrılır:

- Adsorpsiyon iki boyutlu bir prosesir(bir yüzey tabakası), çökme ise üç boyutludur(kristal birikimi).
- Denge konsantrasyonu ve adsorplanan madde miktarı, adsorpsiyonda, yüzey mevki konsantrasyonu ile; çökmede, çözelti konsantrasyonu ile kontrol edilir[2, 4].

2.2. ADSORPSİYONUN SINIFLANDIRILMASI

Adsorban ile adsorplanan tanecikler arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen 3 tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan tanecikler arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir. Adsorplanan tanecikler ile yüzey arasında uzun mesafeler vardır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir (Geri dönüşümlü, reversibil). Adsorplanan tanecikler adsorban üzerinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Dolayısıyla yüzeyden ayrılma kolaydır. Bu ayrılma diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile olur. Sonuç olarak adsorplanmış bir taneciği yüzeyden koparmak yani uzaklaştırmak düşük konsantrasyonlarda bile mümkündür. Adsorplanan tanecikler adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Tek tabakalı (monomoleküler) veya çok tabakalı (multimoleküler) olabilir. Adsorpsiyon ısısı (ΔH) yaklaşık olarak 20 kJmol^{-1} değerini geçmez. Son derece hızlıdır ve aktivasyon enerjisi gerekmez[2, 4, 5].

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan tanecikler ile adsorban arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplanan tanecikler genellikle kovalent bağlarla adsorban yüzeyine bağlanır. Dolayısıyla burada bir kimyasal reaksiyon görülür. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez yani irreversibildir. Yüzey ile adsorplanan tanecikler arası mesafe kısadır. Kimyasal adsorpsiyon adsorbanın bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen merkezlerde gerçekleşir. Yüzey tek tabaka yani monomoleküler tabaka ile kaplanır. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerjisine gerek vardır ve yavaş gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Eğer adsorban yüzeyi kimyasal adsorpsiyona uğramış ise yani yüzey moleküllerinin tek tabakasına sahip ise bundan sonra tanecikler fiziksel olarak adsorbe olur. Adsorpsiyon ısısı (ΔH) yaklaşık olarak 200 kJmol^{-1} civarındadır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyük olabilir[2, 4, 5].

2.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki zıt yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorban ile adsorplanan tanecikler arasındaki iyonik kuvvetten kaynaklanan çekim önemlidir. İyonların yükü aynı ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur[2,4,5].

Adsorpsiyon olaylarında bu 3'ü birlikte veya ardarda görülebilir.

2.3. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyona etki eden bazı faktörler şunlardır:

2.3.1. pH

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşenlerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler[1,6].

2.3.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorplanan madde miktarı artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir[1].

2.3.3. Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır[7].

2.4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorban tarafından adsorplanan taneciklerin miktarı n ise, örnek adsorbanın kütlesi (m), sıcaklığı (T), gazın basıncı (P) ile doğru orantılıdır.

$$n = f (P, T, \text{gaz, katı}) \quad (2.1)$$

olur.

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan gaz sabit tutulursa denklem basınca bağlı bir fonksiyon olarak değişir.

$$n = f (P) T, \text{gaz, katı} \quad (2.2)$$

şeklini alır.

Verilen sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise

$$n = f (P/P_0) T, \text{gaz, katı} \quad (2.3)$$

şekline dönüştürülebilir.

P_0 adsorplanan gazın doymuş buhar basıncıdır. Bu eşitlikler adsorpsiyon izotermi ifadeleridir. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir[2,8].

Adsorplanan gazın miktarı başka şekillerde de ifade edilebilir; gazın kütlesi olarak (genellikle mg) veya STP'ye indirgenen gazın hacmi olarak (genellikle cm^3 STP). Bununla birlikte aksi belirtilmedikçe mol kullanılır veya (bazı hallerde) molekül tercih edilir.

Adsorban ve adsorplanan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri yada bir kaçı daha uygun olmaktadır. En çok kullanılan adsorpsiyon izotermi şunlardır:

2.4.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi yarı-ampirik bir denklemdir ve düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında uygunluk gösterir[9]. Çok tabakalı tutunmalar için kullanılan bir izotermidir. Konsantrasyon arttıkça adsorpsiyonun arttığı ileri sürülür. Bu durumda doygunluğa ulaşma hali söz konusu olmadığından maksimum adsorpsiyon kapasitesinden de bahsedilemez[10]. Bu yarı-ampirik model, heterojen yüzeylerin karakteristiğine, aktif merkezlerin üstel dağılımına uygunluk göstermektedir[10]. Freundlich denklemi:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Q_e , dengede adsorplanan madde miktarı; C_e , denge halindeki çözeltinin konsantrasyonudur. K_F ve n , Freundlich sabitleridir. K_F , bağ enerjisine bağlı, adsorpsiyon veya dağılım katsayısı olarak; n ise adsorpsiyon yoğunluğu olarak ifade edilebilir[11].

Heterojen yüzeyli bir adsorban, çözeltiyle temas ettiğinde önce yüzey affinitesi yüksek olan kısımlarda tutunma olur. Daha sonra diğer kısımlarda adsorpsiyon gerçekleşir. Burada bir çeşit kademeli adsorpsiyon olmaktadır ve adsorpsiyon süresince farklı etkin kısımlar ortaya çıkmaktadır. $n > 1$ olması halinde etkin yüzey mevkileri artacak ve bunun sonucu olarak da adsorpsiyon enerjisi azalacaktır. $n = 1$ olması halinde Freundlich izotermi lineer bir hal alır. Bu durumda adsorpsiyon enerjisi, yüzey kaplanmasının fonksiyonu olmaktan çıkar. Ancak söz konusu durum düşük metal konsantrasyonları için geçerlidir[9].

Denklem (2.4) logaritmik formda linearize edilirse;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

denklemini elde edilir. $\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikten K_F ve n değerleri bulunabilir. Eğim değeri $\frac{1}{n}$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır.

Yüzey ne kadar heterojense, $\frac{1}{n}$ değeri o kadar 0'a yakın olur. Bu izoterm, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha başarılıdır[10].

2.4.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, aynı mevkileri içeren yüzey üzerinde tek tabakalı adsorpsiyon için geçerlidir. Langmuir denklemi:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.6)$$

Denklem (2.6)'da q_e , dengede adsorplanan madde miktarı; C_e , denge halindeki çözeltinin konsantrasyonudur. k_L , adsorpsiyon prosesinin yoğunluğu ile ilişkili bir sabittir ve q_m ise adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir[8].

Langmuir izoterminin yaptığı kabulleri kısaca özetlersek;

- adsorban yüzeyinin, enerjisi sabit aynı tür mevkilerden oluştuğunu,
- adsorplanan türler arasında etkileşim olmadığını,
- adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaştığında, tek tabakalı olarak kaplandığını, kabul eder[1].

Langmuir izoterminin linearize edilmesiyle;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.7)$$

denklemini elde edilir. C_e ile C_e/q_e arasında çizilen grafik bir doğru verir. Doğrunun eğim ve kesim noktalarından sırası ile q_m ve k_L bulunur.

2.4.3. Brunauer, Emmet ve Teller İzotermi (BET)

Tutulan moleküller arasındaki etkileşimleri de hesaba katan bir izoterm tipidir. Yüzey bir defa kaplandıktan sonra yüzeydeki moleküllerle çözeltideki moleküller arasında elektrostatik etkileşim veya H bağlarının kurulması sonucu yüzeyde ikinci bir tabaka oluşur. Yüzeydeki ilk tabakanın doyması sırasında adsorpsiyon kapasitesi artarken doygunluğa ulaşıldığında adsorpsiyon kapasitesi sabit kalır. Her tabaka için aynı durum geçerlidir. İzoterm, özellikle yüzey çökelmelerinin olduğu durumlarda kullanılır[10].

$$\frac{\left(\frac{C_e}{C_s}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{C_s}\right)q_e\right)} = \frac{1}{Bb} + \frac{B-1}{Bb} \left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (2.8)$$

burada C_s , metal iyonunun adsorban yüzeyindeki limit çözünürlük konsantrasyonu; b , Langmuir tek tabaka doygunluk sabiti; B ise deneysel olarak tayin edilen bir sabittir. Limit çözünürlüğün, metal iyonunun denge konsantrasyonundan belirgin şekilde büyük olması ve $B \gg 1$ olması halinde BET izotermi Langmuir izotermine dönüşür. Ancak BET izotermi pH'nın sabit olduğu, iyonik kuvvet ve metal konsantrasyonlarının uygun aralıkta olduğu deney şartlarında metal adsorpsiyonunu tanımlamada yeterli değildir[10].

2.4.4. Dubinin-Raduskevich İzotermi (D-R)

D-R izotermi Langmuir izoterminden daha az spesifik bir izotermidir. Çünkü adsorban yüzeyinin homojen bir yüzey olduğunu veya sabit bir adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğunu kabul eder[12]. D-R denklemi:

$$q_e = q_m \exp(-K\varepsilon^2) \quad (2.9)$$

q_e , dengede adsorplanan madde miktarı; K , adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabit; q_m , adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesidir. ε ise Polanyi potansiyelidir.

$$\varepsilon = RT \exp\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (2.10)$$

C_e , dengedeki çözelti konsantrasyonu; R , gaz sabitidir($8,314 \times 10^{-3} \text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve T mutlak sıcaklıktır(K). Denklem (2.9) linearize edilirse;

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \quad (2.11)$$

denklemi elde edilir. ε^2 ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafikten bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kesim noktasından sırası ile K ve q_m değerleri bulunur.

K değeri, adsorpsiyon enerjisi E (kJmol^{-1}) değerinin bulunmasında kullanılır.

$$E = (-2K)^{-1/2} \quad (2.12)$$

Adsorpsiyon enerjisi değeri E , adsorpsiyon prosesinin tipi hakkında bilgi verir. 2 tür adsorpsiyon meydana gelebilir: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyonda dengeye genellikle hızlı ulaşılır ve tutunma reversibildir. Çünkü gereken enerji azdır[13]. $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ ise adsorpsiyon prosesi fiziksel yapıdadır. E 'nin değeri $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında ise adsorpsiyon ion-değişimi şeklindedir. $E > 16$ olduğunda ise spesifik adsorpsiyon dediğimiz çok güçlü bir tutunma gerçekleşir[14].

2.5. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN KUVVETLER

Yüzeye yerleşen atomlar, iyonlar ve moleküller denkleşmemiş kuvvetlerin etkisindedirler. Bu denkleşmemiş kuvvetler yüzey enerjisi olarak tanımlanabilir. Dağılan katı faz, hem yüzey alanını düşürerek hem de temas ettiği fazdan moleküller ve iyonlar adsorplayarak, yüzey enerjisini azaltmaya eğilim gösterir[4].

Bir gazın bir katı tarafından adsorpsiyonu katıyı oluşturan atomlar ve iyonlar ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin sonucudur. Adsorpsiyona sebep olan kuvvetler her zaman çekme ve kısa mesafede itme kuvvetleri olan dispersiyon kuvvetlerini içerir. Aynı zamanda, eğer gaz veya katının yapısı polar ise, elektrostatik ve Kulomb kuvvetleri de görülür[15].

Dispersiyon kuvvetleri, komşu atomun elektriksel momenti oluşturan bu nedenle iki atom arasında çekime sebep olan her atom içindeki elektron yoğunluğundaki hızlı değişimden doğar. Kuantum mekaniğindeki pertürbasyon teorisini kullanarak London

“r” mesafesi kadar birbirinden uzakta bulunan iki izole edilmiş atom için bir potansiyel enerji $\varepsilon_D(r)$ formülüne ulaşmıştır. Bu formül, atomlar birbirinden çok uzak olmadıkça geçerlidir.

$$\varepsilon_D(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (2.13)$$

(negatif işaret çekimi göstermektedir.)

C_1 , C_2 , C_3 katsayıları anlık dipol-dipol, dipol-quadrupole ve quadrupole-quadrupole ilişkilerini ifade eden dispersiyon sabitleridir. r^{-8} ve r^{-10} 'lu ifadeler çok küçük olduklarından genelde ihmal edilirler. Böylece eşitlik

$$\varepsilon_D(r) = -C_1 r^{-6} \quad (2.14)$$

İki atomun elektron bulutlarının interpenetrasyonundan kaynaklanan kısa dönemli itme kuvvetleri için quantum mekaniksel yaklaşımlar B ve a'nın sabit olduğu aşağıdaki formülden çıkartılabilir.

$$\varepsilon_R = B \exp(-ar) \quad (2.15)$$

Bu ifade B'nin deneysel bir sabit ve indeks “m”nin de genelde m=12 değerini aldığı şu ifadeye dönüşür.

$$\varepsilon_R = B r^{-m} \quad (2.16)$$

Böylece iki atom arasındaki potansiyel enerji genelde Lennard Jones potansiyeli olarak da bilinen aşağıdaki ifade dönüşür.

$$\varepsilon_{(r)} = -C r^{-6} + B r^{-12} \quad (2.17)$$

C parametresinin A, B gibi iki atomun moleküler özelliklerinden hesaplanması için çeşitli formüller bulunmuştur. En iyi bilinenlerden biri Kirkwood ve Müller'inkidir:

$$C = \frac{6mc^2 \alpha_A \alpha_B}{\left(\frac{\alpha_A}{x_A}\right) + \left(\frac{\alpha_B}{x_B}\right)} \quad (2.18)$$

c ışık hızını, α_A ve α_B polarizabiliteler, x_A ve x_B de magnetik süseptibiliteleri gösterir. Diğer ifadelerden London'un ki

$$C = \left(\frac{3}{2} \right) \alpha_A \alpha_B h \nu_A^0 \nu_B^0 / (\nu_A^0 + \nu_B^0) \quad (2.19)$$

ν_A^0 ve ν_B^0 optik dispersiyonla ilgili karakteristik frekanslar ve h , plank-Quantum sabitidir.

Slater ve Kirkwood'un ki,

$$C = \frac{\left(\frac{3eh}{4\pi m^2} \right) \alpha_A \alpha_B}{\left[(\alpha_A N_A)^{\frac{1}{2}} + (\alpha_B N_B)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (2.20)$$

e ve m , elektronun yükü ve kütlesi, N_A , N_B A ve B'nin atom başına düşen elektron sayılarıdır.

Bir gazın bir katıya adsorpsiyonunda bu formülleri uygulayabilmek için Y maddesinin atom ve iyonlarından oluşmuş bir katının yüzey tabakalarının X gazının izole edilmiş molekülleriyle, ilişkisini göz önüne almak gerekir.

Gazın tek molekülünün katıya göre $\Phi_{(z)}$ potansiyelini elde etmek için X gazının molekülündeki her bir atomun Y katısının her bir atomuyla ilişkilerini toplamak gerekir.

$$\Phi_{(z)} = \sum \varepsilon_{ij} (r_{ij}) \quad (2.21)$$

$$\Phi_{(z)} = -C_{ij} \sum r_{ij}^{-6} + B_{ij} \sum r_{ij}^{-12} \quad (2.22)$$

r_{ij} gaz fazındaki i molekül (veya kompleks bir molekül için onun i atomunun merkezi) ile katının j atomunun merkezi arasındaki uzaklıktır. Kristal bir katının her özel bir yüzü düşünüldüğünde r_{ij} 'nin çeşitli değerleri tek bir miktar olan z cinsinden ifade edilebilir. Burada z , gaz molekülünün (veya verilen bir atomun veya bir grubun) merkezi ile katının en dış tabakasındaki atomların merkezlerinden geçen düzlem arasındaki uzaklıktır.

Eğer katı polarsa – yani iyon, polar veya π elektronları içeriyorsa – katı x gazının molekülünde bir dipol meydana getiren bir elektriksel alana sebep olur. Bu durumda ortaya çıkan etkileşim enerjisi aşağıdaki gibi olur:

$$\Phi_p = -\left(\frac{1}{2}\right)\alpha^2 F \quad (2.23)$$

F, molekülün merkezindeki alan kuvveti ve α molekülün polarizabilitesidir. Buna ilaveten, eğer molekül kalıcı dipollüğe sahipse, molekül ile alan arasındaki ilişki aşağıda Φ_{F_μ} ile gösterilen katkıyı ortaya çıkarır.

$$\phi_{F_\mu} = -F_\mu \cos \theta \quad (2.24)$$

μ , molekülün dipol momentini ve θ alan ile dipolün eksenini arasındaki açıdır[15].

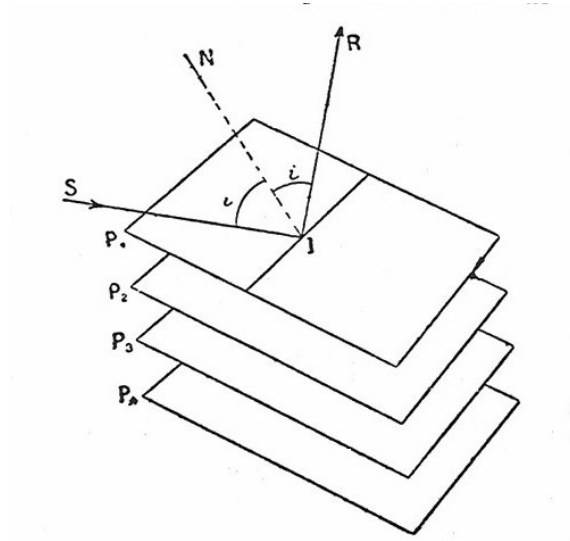
2.6.ÇOK TABAKA KAPASİTESİ

Adsorplanan bir tabakanın molekülleri sadece adsorban ile değil aynı zamanda tabakadaki diğer moleküllerle de etkileşirler. Tek tabaka kalabalıklaştıkça etkinin önemi giderek artar. Kalabalık, yoğun bir tek tabaka, bir dereceye kadar, adsorbanın bir uzantısı gibi görev yapar. Giderek gaz fazından yada çözeltiden, yukarıda belirtilen yolla yeni moleküller çekerse, bunun sonucu olarak yüksek basınçlarda yada konsantrasyonlarda çok sayıda molekülle kalınlaşan adsorblanmış bir tabaka oluşur[15].

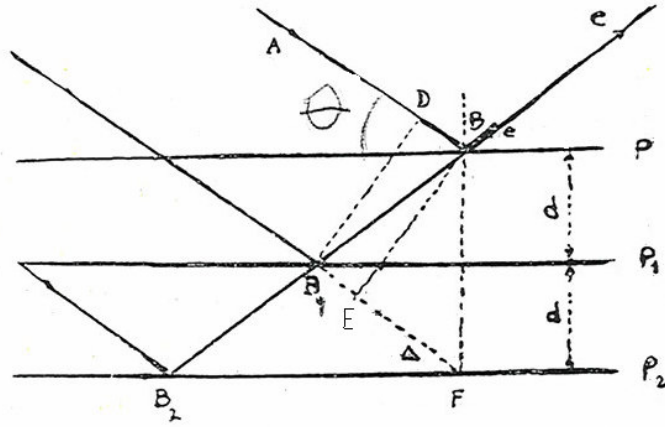
2.7.BRAGG BAĞINTISI

Eğik ve birbirine paralel uzanan retiküler düzlemler, aynalar grubunu oluşturur. Bu aynalar grubu Şekil 2.1’de görülmektedir. Bu aynalar sisteminin her biri, d retiküler uzaklığı denilen ve öteki aynalar sistemininkinden farklı eşit aralıkla karakterize olurlar. Her retiküler düzlem bize optikteki bir kruzaze şebekenin (yani bir boyutlu bir şebeke üzerindeki çizgiler düzgün olarak bir başka istikamette tekrar çizilmekle elde edilen iki boyutlu bir şebeke) difraksiyon olaylarını verir. Beyaz ışık demeti eğik olarak bir kruzaze şebeke üzerine düştüğünde ışığın bir kısmı şebekeden geçip gider, bir kısmı bazı istikametlerde renkli tayflar verir, bir üçüncü kısım da beyaz ışık şeklinde yansır. Bu kısım, düzlem üzerinde dağılan difraksiyon merkezleri arasındaki uzaklık dalga

boyuna nazaran ne kadar çok büyükse, ışınların geliş yüzünde yansıyan enerji kısmı da o kadar fazladır. Şu halde her retiküler düzlem kendi yansıtmış ışınını verir; fakat birbirinden bir d uzaklığı ile ayrılmış, birbirine paralel bir çok retiküler düzlemler vardır. Mesela p bir billurun yüzü ve $p_1, p_2, \dots$ de retiküler düzlemler sistemi olsun.



Şekil 2.1 : Bir X ışınının, birbirine paralel retiküler düzlemler(aynalar grubu) üzerinden yansıması.



Şekil 2.2 : Bragg bağıntısı

Monokromatik paralel bir X ışını demeti p yüzüne bir Q açısı (gelme açısının tamamı) altında gelsin (Şekil 2.2). BC boyunca yansıyan ışınlar birbirini takip eden retiküler düzlemler üzerinde yansıyan $B_1C, B_2C, \dots$ ışınlarının üst üste gelmesinden meydana gelir. Bu ışınların ard arda gelen ikisi arasındaki yol farkı,

$$\Delta = B_1B - DB = B_1F - B_1E = EF = 2d \sin \theta \quad (2.25)$$

olur ki burada θ , gelme açısının tamamıdır. Eğer Δ yol farkı incelenen ışınların dalga boyuna eşit veya tam katı ise $BC, B_1C, \dots$ aynı fazdadırlar ve bunun sonu bileşke BC ışını şiddetlidir. Tersine Δ , dalga boyundan farklı ise $BC, B_1C, \dots$ birbirini yok ederler. O halde, dalga boyu λ olan monokromatik bir X ışını demeti ancak gelme açısının tamamı θ ,

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.26)$$

bağıntısını gerçekleştirdiği zaman yansıyacaktır. 2.26 bağıntısına Bragg bağıntısı denir. n , bir tam sayı olup 1, 2, 3, ... değerlerini alabilir[16].

2.8. KİL VE KİL MİNERALLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kil, tane büyüklüğü 4 mikrondan daha küçük, kristal yapıda, toprağımsı, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir[17,18,19].

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyum yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar.bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır[17,18,19].

Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller <kil olmayan malzeme> olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içerirler[17].

Kil mineralleri esas iki tarzda oluşur. Bunlar;

- 1.) Hidrotermal faaliyet sonucu ortaya çıkan değişim ürünleri.
 - 2.) Ayrışma işlemleri sonucu ortaya çıkan değişim ürünleri.
- olarak sıralanabilir.

Kil mineralleri, tarım, seramik, inşaat ve diğer kullanma alanlarındaki önemlerinden dolayı antik çağlardan beri incelenmektedir. Başlıca kullanım alanları seramik malzeme ve sabun yapımı, kağıt sanayii, suların arındırılması, döküm kumların hazırlanması, tuğla üretimi, kauçuk sanayii, ilaç ve yağ sanayii, gübre yapımı, boya endüstrisi, berraklaştırma işlemleri ve sondaj çamuru hazırlanmasıdır[18].

Kil mineralleri radyoaktif atıkların depolanmasında uygun bir katkı maddesi olarak kullanıldığından dolayı son yıllarda radyoaktif elementlerin kil mineralleri üzerinde tutulma özelliği birçok deneysel ve teorik çalışmanın konusu olmuştur.

Killerin saptanmasında son yıllarda birçok yeni usul ve teknikler geliştirilmektedir. Killerin başlıca tanıma vasıtaları arasında X ışınları difraksiyonu, diferansiyel termik analiz(DTA), elektron mikrografları, petrografik mikroskop ve boyama deneyleri bulunmaktadır[19]

2.8.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

R.E. Grim'in «Clay Mineralogy» isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır[17].

I. Amorf olanlar:

Allofon grubu

II. Kristalin olanlar:

A. İki tabakalı tipler(levhavi yapılar bir adet silis tetrahederi tabakası ile bir adet alüminyum oktahederi tabakasından ibarettir.

1. Eşboyutlu olanlar:

Kaolin grubu: kaolinit, dikt, nakrit.

2. Uzamış olanlar:

Halloysit grubu

B. Üç tabakalı tipler(levhavi yapılar 2 silis tetrahederi tabakasıyla 1 adet merkezi dioktahedral veya trioktahedral tabakadan ibarettir.

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a.) Eşboyutlu olanlar:

Montmorillonit grubu: montmorillonit,sasonit, vb.

b.) Uzamış olanlar:

Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:

İllit grubu.

C. Düzenli karışık tabakalı tipler(farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri.)

Klorit grubu.

D. Zincir yapılı tipler(Hornblende benzer silis tetrahederi zincirleri birbiriyle Al ve Mg atomların içeren hidroksiller ve oktahedral oksijen gruplarıyla bağlanır.)

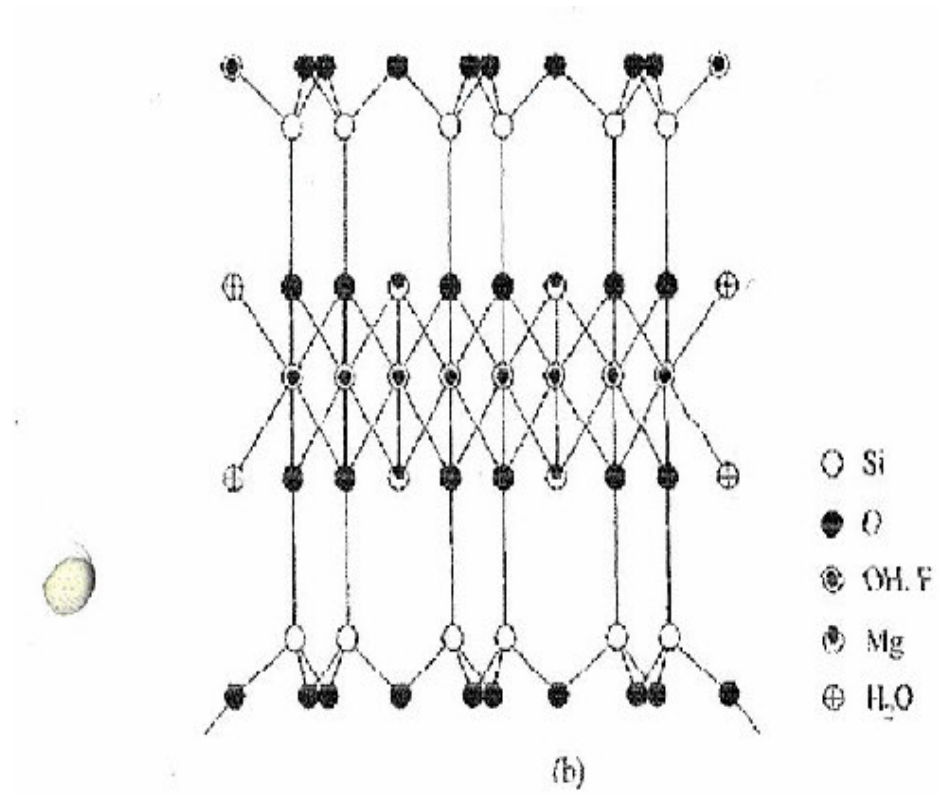
Atapulgit, sepiyolit, paligorsikit.

2.8.2. Sepiyolitın Özellikleri ve Yapısı

Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup Yunanca “mürekkep balığı” anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Tabiatta sepiyolit zenginleşmeleri, kabaca iki farklı tipte bulunmaktadır. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan “lületaşı (meerschauum)”dur. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, “sanayi sepiyoliti” veya “tabakalı sepiyolit” olarak da adlandırılan “sedimanter sepiyolit”lerdir. Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalicçık-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır[20].

Sepiyolit fillosilikat grubuna dahil kil mineralidir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak (Brindley ve Pedro,1972), T_2O_5 ($T=Si, Al, Be...$) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşurlar. Bu minerallerin kristal yapısı, 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelir. Her bir zincir, diğerine ters sıralanmalı SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre,2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat bileşimli kil mineralidir. Kimyasal formülü $(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH)_6(OH_2)_48H_2O$ şeklindedir[20].

Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, çok özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile absorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmişlerdir[20].



Şekil 2.3 : Sepiyolitinin mineral yapısı[21].



Şekil 2.4 : Sepiyolitin elektron mikroskobu görüntüsü[22].

2.8.3. Isı ve Asitle Aktifleştirilmiş Sepiyolit

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir[20].

Sepiyolit minerali farklı kimyasal formlarda 4 tip su molekülü içerir[23];

- Hidroskobik su: Yüzeydeki gözeneklerde adsorplanan sudur.
- Zeolitik su: Su molekülleri yapının kanallarındadır.
- Bağlı su: Su molekülleri oktahedral tabakanın kenarlarına bağlanmıştır.
- Yapısal su: Hidroksil gruplar oktahedral tabaka ile birleşmiştir.

Sepiyolit yapısı, ısı muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorblanmış su molekülleri, sıcaklık yükseldikçe kaybedilir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolit yüzey özelliklerini ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin adsorpsiyon, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir[20].

2.9. RADYOAKTİF DENGİ

Radyonüklidler arasındaki genetik ilişkiler, bozunma serilerindeki gibi,

$$\text{Nüklid1} \rightarrow \text{nüklid2} \rightarrow \text{nüklid3} \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Nüklid 1, radyoaktif bozunma ile nüklid 2'ye dönüştürülür ve sonra nüklid 3'e. Nüklid 1, nüklid 2'nin ana nüklididir ve nüklid 2, nüklid 1'in türev nüklididir. Herhangi bir andaki nüklid 2'nin bozunma hızının çıkarılması ile verilir.

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2.28)$$

Nüklid 1'in bozunma hızını takiben:

$$-\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1^0 e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (2.29)$$

N_1^0 , başlangıç anındaki nüklid 1'in atom numarasıdır. 1. dereceden diferansiyel denklemin (2.27) çözümü:

$$N_2 = N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (2.30)$$

N_2^0 , $t = 0$ anındaki nüklid 2'nin atom numarasıdır. Eğer nüklid 1 ve 2, $t = 0$ anında miktarca ayrılırsa, durum daha basit hale gelir ve 2 fraksiyon elde edilir. Nüklid 2'yi içeren fraksiyonda, bu nüklid, nüklid 1'in bozunması ile artık üretilmez ve nüklid 1'i içeren fraksiyon için, $N_2^0 = 0$ ile takip eder:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.31)$$

Yeni düzenleme:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}] \quad (2.32)$$

denklemini verir veya yarı-ömür $t_{1/2}$ ile bozunma sabitinin değiştirilmesinden sonra:

$$N_2 = \frac{t_{1/2}(2)/t_{1/2}(1)}{1 - t_{1/2}(2)/t_{1/2}(1)} N_1 [1 - (1/2)^{t_{1/2}(2) - t_{1/2}(1)}] \quad (2.33)$$

Denklem 2.31'de $1/2$ 'nin üssündeki terim, $t_{1/2}(1) / t_{1/2}(2)$ yarı-ömür oranının etkisini gösterdiği şeklinde yazılabilir.

$$\frac{t}{t_{1/2}(2)} - \frac{t}{t_{1/2}(1)} = \left[1 - \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} \right] \frac{t}{t_{1/2}(2)} \quad (2.34)$$

radioaktif dengeye ulaşmak için gerekli zaman, türev nüklidin yarı-ömrüne ek olarak yarı-ömürlerin oranına bağlıdır. Yeterli bir uzun süreden sonra, denklem (2.30)'daki exponensiyel fonksiyon 0'a varır ve radioaktif denge kurulur:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 = \frac{t_{1/2}(2)/t_{1/2}(1)}{1 - t_{1/2}(2)/t_{1/2}(1)} N_1 \quad (2.35)$$

Radyoaktif dengede, N_2 / N_1 oranı, kütlelerin oranı ve aktivitelerin oranı sabittir. Kimyasal kinetik ve termodinamikte kullanılan anlamında bunun bir denge olmadığına bahsedilmesi gereklidir, çünkü reversibil değildir ve genelde, bir sabit hali göstermez[24].

4 duruma ayrılabilir:

- (a) Ana nüklidin yarı-ömrü, türev nüklidinkinden daha uzundur, $t_{1/2}(1) \gg t_{1/2}(2)$.
- (b) Ana nüklidin yarı-ömrü, türev nüklidinkinden uzundur, fakat ana nüklidin bozunması ihmal edilemez, $t_{1/2}(1) < t_{1/2}(2)$.
- (c) Ana nüklidin yarı-ömrü, türev nüklidinkinden kısadır: $t_{1/2}(1) < t_{1/2}(2)$.
- (d) Ana nüklidin ve türev nüklidin yarı ömürleri benzer: $t_{1/2}(1) \approx t_{1/2}(2)$.

2.9. GEIGER-MULLER (G-M) SAYICILARI

Bir Geiger-Müller sayma sistemi genellikle şu kısımlardan oluşur:

1.) G-M tübü, 2.) Elektronik Devre, 3.) Sayıcı ve Kaydedici Devre. Bu temel kısımlardan başka, radyoaktif numunenin sayıcıya göre standart bir geometriye sahip olmasını sağlamak için bir kaynak taşıyıcı ve background'ın sabit bir minimum değere düşmesini sağlamak için sayıcı tüpü, kaynak taşıyıcısını ve denenecek kaynağı içine alan bir kurşun muhafaza.

G-M tüpündeki gazın türüne göre Geiger-Müller sayıcıları iki tipe ayrılır. Birinci tip sayıcılarda; hava, hidrojen, asal gazlar (çoğunlukla argon), yada bunların karışımları kullanılır; bunlara kendinden sönmümlü olmayan sayıcılar denir. İkinci tipteki sayıcılara ise kendinden sönmümlü sayıcılar denir. Bunlarda basit gazlarla %15-25 arasında değişen miktarda söndürücü gaz karışımı kullanılır.

Söndürme gazı olarak örneğin izo-bütan veya etil alkol gibi organik cisimler; yada klor, brom gibi halojen buharları kullanılır[25].

Geiger-Müller sayıcısının verimi %10 ‘dur.

2.10. ÖLÇÜ KATSAYISININ HESABI

Sayıcılar vasıtasıyla ölçülen aktivite değerleri kaynağın mutlak aktiviteleri değildir. Mutlak aktiviteyle ilişkili olan sayım hızı değerleridir. Ölçü katsayısı, deteksiyon katsayısı yahut sayma verimi olarak da bilinir ve aletin cinsine, geometriye, geri saçılmaya “backscattering”, kendi kendine saçılmaya “selfscattering”, kendi kendine adsorpsiyona, ölü zamana, radyoaktif cismin verdiği radyasyonun cinsine ve enerjisine bağlıdır.

Bozunma hızı ve aktivite aynı anlamı taşıdığından dolayı

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (2.36)$$

yazılabilir.

Ölçü katsayısı (c) olmak üzere sayım hızı,

$$R = C\lambda N = c.(-\frac{dN}{dt}) \quad (2.37)$$

ve aktivite değeri

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{0.693}{t_{1/2}} \cdot t} \quad (2.38)$$

yazılır. Burada,

A_0 : başlangıçtaki aktivite

λ : radyoaktiflik sabiti

t : radyoaktif örneğin ilk hazırlandığı tarihten son kullanıldığı tarihe kadar geçen zamandır.

$t_{1/2}$: radyoaktif örneğin yarıömrü izotopun aktivitesi, yukarıdaki formül yardımıyla bulunur.

Sonra sayım hızı tayin edilir.

$$c = \frac{A}{R} \quad (2.39)$$

denkleminde aktivite ve sayım hızı değerleri yerine konarak ölçü katsayısı hesaplanır.

Background bilindikten ve aletin verimi hesaplandıktan sonra % adsorpsiyon miktarı hesaplanır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

%98'lik H_2SO_4 (LACHEMA,), %35'lik HCl (LACHEMA,50637), %65'lik HNO_3 (LACHEMA,50780), $NaOH$ (Merck), $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck,item no.8476).

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Bruker (Siemens) D-5000 theta-theta goniometer-based powder X-ışını difraktometresi, Thermo-Elemental ICP-MS-X Series,

3.3. UYGULANAN YÖNTEMLER

3.3.1. Adsorbanların Hazırlanması

Doğal sepiyolit, Eskişehir Sivrihisar yöresinden temin edildi (Tablo 3.1) ve saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Daha sonra kil, $105^{\circ}C$ 'de kurutuldu ve $610\mu m$ 'den küçük tanecik boyutuna öğütülerek deneye hazır hale getirildi(S-doğal kil). Doğal kil önce $200^{\circ}C$ 'deki fırında 3 saat boyunca ısı ile aktifleştirildi(S200, ısı ile aktifleştirilmiş kil). Isı ile aktifleştirilen kil, %10'luk H_2SO_4 ve HCl ile ayrı ayrı aktifleştirildi. Asit ile aktifleştirme işlemi geri soğutuculu destilasyon düzeneği kullanılarak, magnetik karıştırıcı ısıtıcıda gerçekleştirildi. Daha sonra killer pH'sı sabitlenene kadar saf su ile yıkandı ve $105^{\circ}C$ 'de kurutuldu(SS200, SC200 asit ile aktifleştirilmiş kil). Elde edilen örneklerin yapılarındaki değişikliklerin uranyum adsorpsiyonunu nasıl etkilediğini daha iyi anlayabilmek için örneklere ICP-MS, BET yüzey alanı ve gözeneklilik analizleri yaptırıldı. Bu analizlerin sonuçları Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de görülmektedir.

Tablo 3.1 : Doğal sepiyolitın kimyasal ve minerolojik bileşimi ve fiziksel özellikleri.

KİMYASAL BİLEŞİMİ	
Silisyum	%29.3
Alüminyum	%0.175
Potasyum	%0.037
Magnezyum	%12.4
Demir	%0.069
Kalsiyum	%9.09
Karbonat	%25.9
1000C''de Ağırlık Kaybı	%23.029
MİNEROLOJİK BİLEŞİMİ	
Kalsiyum Karbonat	%5 ± %3
Dolomit	%35 ± %3
Sepiyolit	%55 ± %3
Diğerleri	%5
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	
Renk	Beyaz
Yoğunluk	600-700g/L
Absorpsiyon	%100-110

Tablo 3.2 : Kil örneklerinin elementel ICP-MS sonuçları.

	S	S200	SS200	SC200
Mg (mg/kg)	7676	4897	182	4817
Al (mg/kg)	32906	31012	18791	10788
Ca (mg/kg)	65	83.012	12.05	29.99
Fe (mg/kg)	557	582	147	22.43

Tablo 3.3 : BET yüzey alanı, mikrogözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri.

	S	S200	SS200	SC200
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	325	265	568	839
Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	0.015	0.004	0.015	0.043
Gözenek Çapı (Å)	79	85	119	73

3.3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Adsorpsiyon deneyleri, 1.10^{-3} , 1.10^{-2} , 3.10^{-2} , 5.10^{-2} , 7.10^{-2} M konsantrasyonlarda hazırlanan uranyum(VI) çözeltileri ile yapıldı.

3.3.3. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Kil örneklerinden 0.04g tartılarak, üzerine, hazırlanan konsantrasyonlardaki U(VI) çözeltilerinden 5mL ilave edilerek adsorpsiyonun dengeye gelme süresi olarak belirlenen 1 saat süresince çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Sonra katı ve sıvı fazlar 5dk santrifüjle ayrılarak, 2mL sıvı, pipetle çekildi ve Geiger-Müller sayıcısında ölçüm yapılmak üzere kapsüllere kondu. Daha sonra 40°C'deki etüvde 24 saat bekletilerek sıvı buharlaştırıldı.

Adsorpsiyon miktarlarını hesaplayabilmek için önce belirli konsantrasyonlarda hazırlanan U(VI) çözeltilerinden 2mL alınarak kapsüllere kondu. Daha sonra 40°C'deki etüvde 24 saat bekletilerek sıvı buharlaştırıldı ve örnekler standart olarak kullanıldı.

Geiger Müller sayıcısında standart ve örnekler için 5 dk süreyle iki defa sayım sayısı ölçüldü. Denemeler sırasında meydana gelebilecek herhangi bir hatayı en aza indirmek için çift örnek ile çalışıldı ve sayım sayılarının ortalaması alındı. % adsorpsiyon değerleri,

Standartın Sayım Sayısı – Örneğin Sayım Sayısı

$$\% \text{Adsorpsiyon} = \frac{\text{Standartın Sayım Sayısı} - \text{Örneğin Sayım Sayısı}}{\text{Standartın Sayım Sayısı}} \times 100$$

formülüyle hesaplanmıştır.

3.3.4. Adsorpsiyonun Dengeye Eriştiği Sürenin Tayini

Adsorpsiyonun dengeye eriştiği süreyi bulmak için doğal sepiyolit kili üzerine $1.10^{-2}M$ konsantrasyondaki U(VI) çözeltisi ilave edilerek sırasıyla 1, 3, 5, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 330 dakika sürelerinde adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar ile çizilen grafikten (Şekil 4.2) adsorpsiyonun dengeye eriştiği sürenin 1 saat olduğu görülmüştür. 1 saatten daha uzun bir süre çalkalanarak yapılan deneylerde farklı sonuçlar bulunmamıştır. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde adsorpsiyon olayının dengeye eriştiği süre olarak 1 saat alınmıştır.

3.3.5. Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Doğal sepiyolit kili üzerine $1.10^{-2}M$ konsantrasyondaki U(VI) çözeltisi ilave edilerek adsorpsiyon denemeleri 288, 298, 313, 333K'de yapıldı.

3.3.6. Dağılım Katsayısı K_D 'nin Hesaplanması

Değişik sıvı / katı oranlarına göre doğal sepiyolit kili için denenen 1 saat sonucundaki dağılım katsayısı hesaplandı.

Dağılım katsayısı,

$$K_D = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty} \frac{V}{m} \text{ (cm}^3\text{g}^{-1}\text{)} \quad (2.49)$$

Burada,

A_0 = Başlangıçtaki standartın sayım sayısı

A_∞ = Dengedeki sayım sayısı

V = Çözeltinin hacmi(cm^3)

m = Adsorbanın ağırlığı(g)

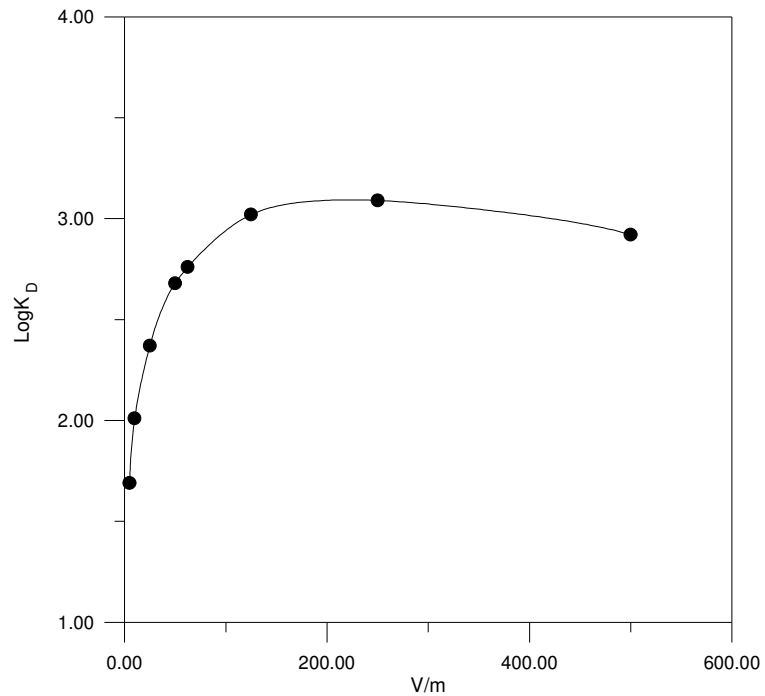
Uranyumun adsorpsiyonunda, bundan sonraki denemeler için en uygun dağılım katsayısını veren sıvı / katı oranı alınmıştır.

4. BULGULAR

4.1. SONUÇLARIN URANYUM ADSORPSİYONUNA UYGULANMASI

4.1.1. Uranyum Adsorpsiyonunda V/m – LogK_D Sonuçları

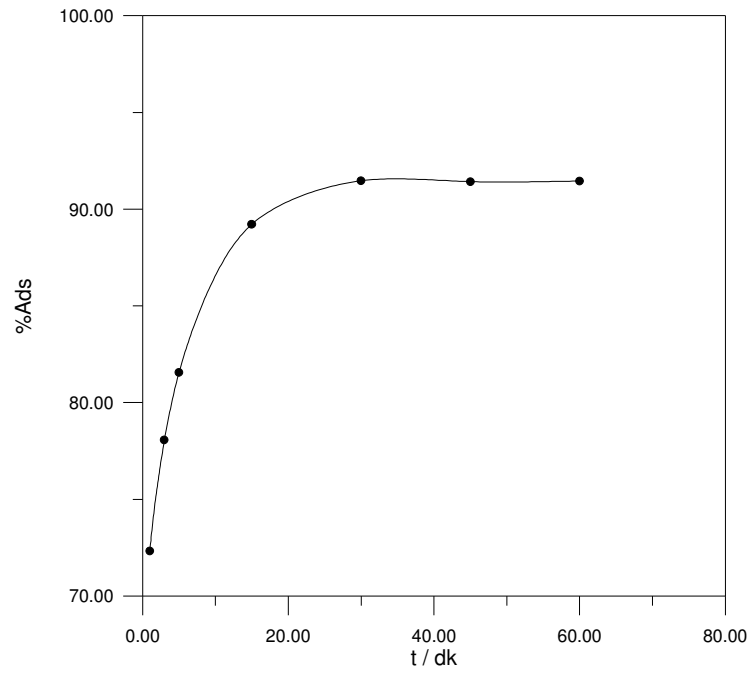
Uranyumun sepiyolit tarafından adsorpsiyonunda, sıvı / katı oranının etkisi, Şekil 4.1’de görülmektedir. Sıvı miktarı sabit tutulup (5mL), adsorban miktarı sırasıyla 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2, 0.5, 1g olarak değiştirilerek, sıvı / katı oranları hesaplanmıştır. Adsorban (sepiyolit) miktarı arttıkça, dağılım katsayısı azalmaktadır. Sıvı / katı oranı yaklaşık olarak 125g/mL değerinde iken dağılım katsayısı dengeye ulaşmaktadır.



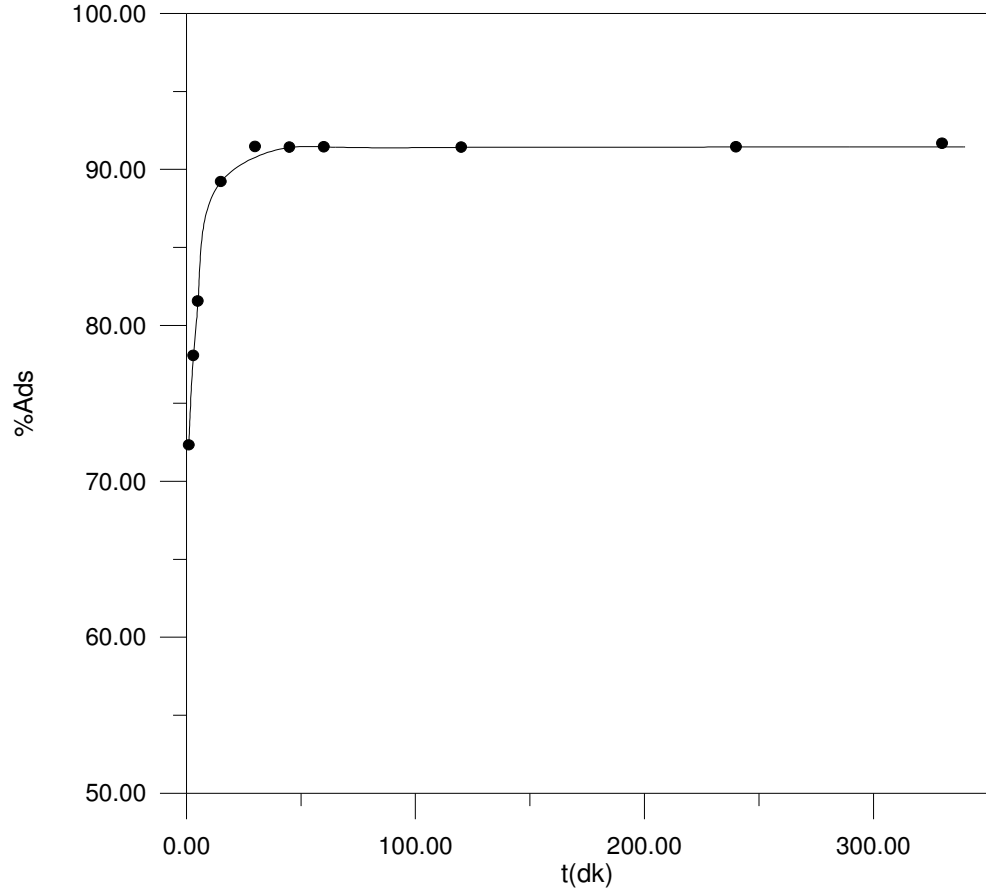
Şekil 4.1 : V/m oranının, U(VI)’nın doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna etkisi ($C=10^{-2}M$).

4.1.2. Uranyum Adsorpsiyonunun Dengeye Erişme Zamanı

Uranyumun sepiyolit tarafından adsorpsiyonu, doğal sepiyolit kili üzerine $1.10^{-2}M$ konsantrasyondaki U(VI) çözeltisi ilave edilerek sırasıyla 1, 3, 5, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 330 dakika sürelerinde çalışılmıştır. 30dk içerisinde adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır ve uranil iyonlarının yaklaşık olarak %90'ı sepiyolit tarafından adsorplanmıştır. Dış koşulların etkisini en aza indirmek için dengeye erişme zamanı olarak 1 saat seçilmiştir.



Şekil 4.2 : Temas süresinin, U(VI)'nın doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna etkisi ($C=1.10^{-2}M$, $t=1-60dk$).



Şekil 4.3 : Temas süresinin, U(VI)'nın doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna etkisi ($C=1.10^{-2}M$, $t=1-330dk$).

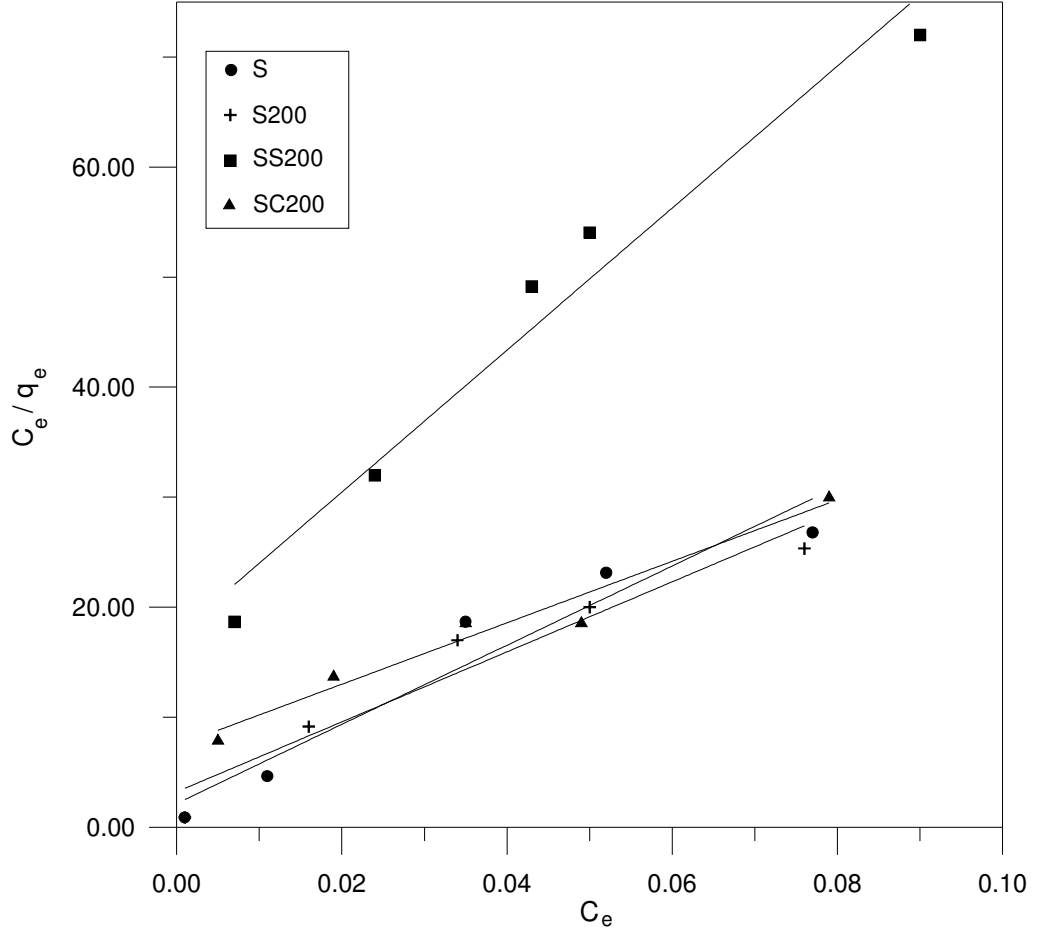
4.1.3. Adsorpsiyon Sonuçlarının Langmuir Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması

C_e ile C_e / q_e arasında çizilen grafikten, (Şekil 4.3) doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından uranyum adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Tablo 4.1’de, doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit, uranyum için Langmuir denkleminde hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri mol/g olarak verilmiştir.

Tablo 4.1 : Kil örneklerinin Langmuir izoterm parametreleri.

	R^2	q_m (mol/g)	k_L
S	0.96	2.78×10^{-3}	167.44
S200	0.97	3.14×10^{-3}	99.18
SS200	0.98	1.55×10^{-3}	36.80
SC200	0.98	3.58×10^{-3}	37.69

Langmuir izoterm deneyleri sonucunda kil örneklerinin uranyum adsorpsiyonundaki adsorpsiyon kapasitelerinin $SC200 > S200 > S > SS200$ sırasını takip ettiği görülmüştür.



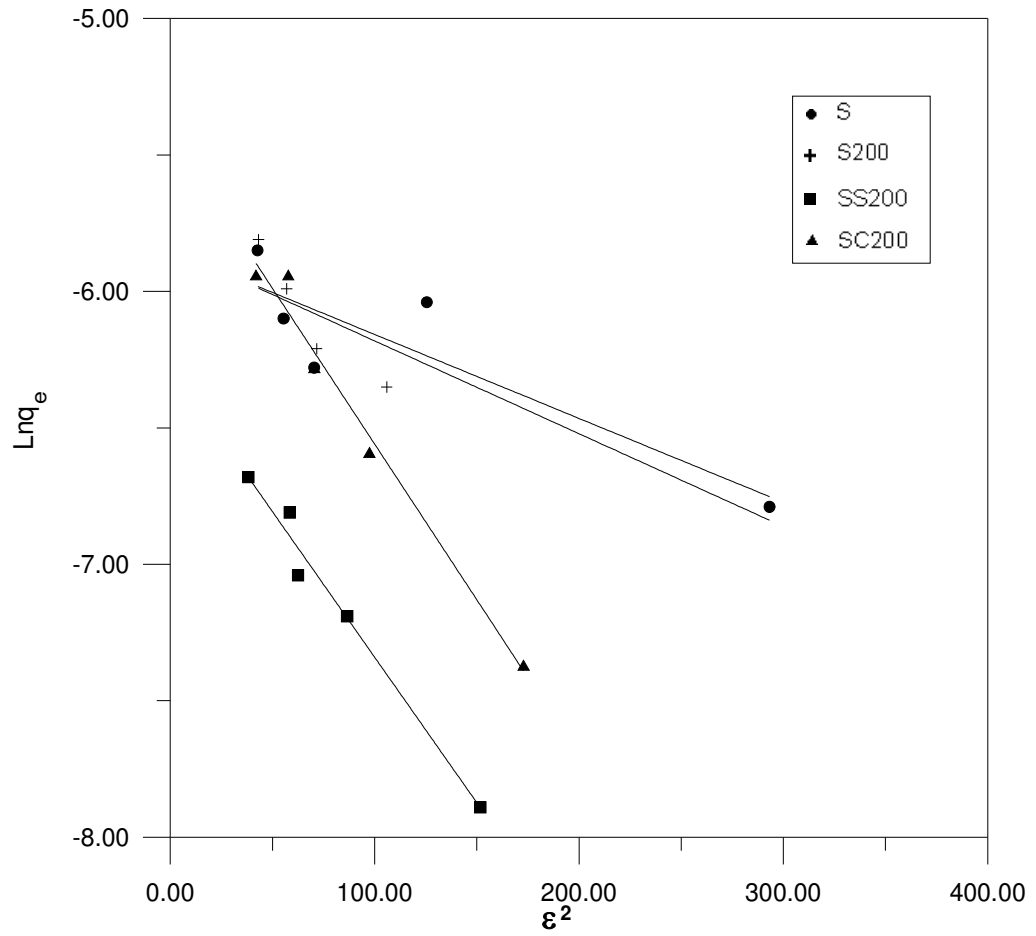
Şekil 4.4 : U(VI)'nın doğal sepiyolit ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi.

4.1.4. Adsorpsiyon Sonuçlarının D-R Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması

ε^2 ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafikten, (Şekil 4.4) doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından uranyum adsorpsiyonunun enerji değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4.2). Hesaplanan enerji değerlerine göre, S ve S200 örneklerindeki uranyum adsorpsiyonu iyon değişimi ile, SS200 ve SC200 örneklerindeki ise basit fiziksel kuvvetlerin etkisi ile gerçekleşmektedir.

Tablo 4.2 : Kıl örneklerinin D-R izoterm parametreleri.

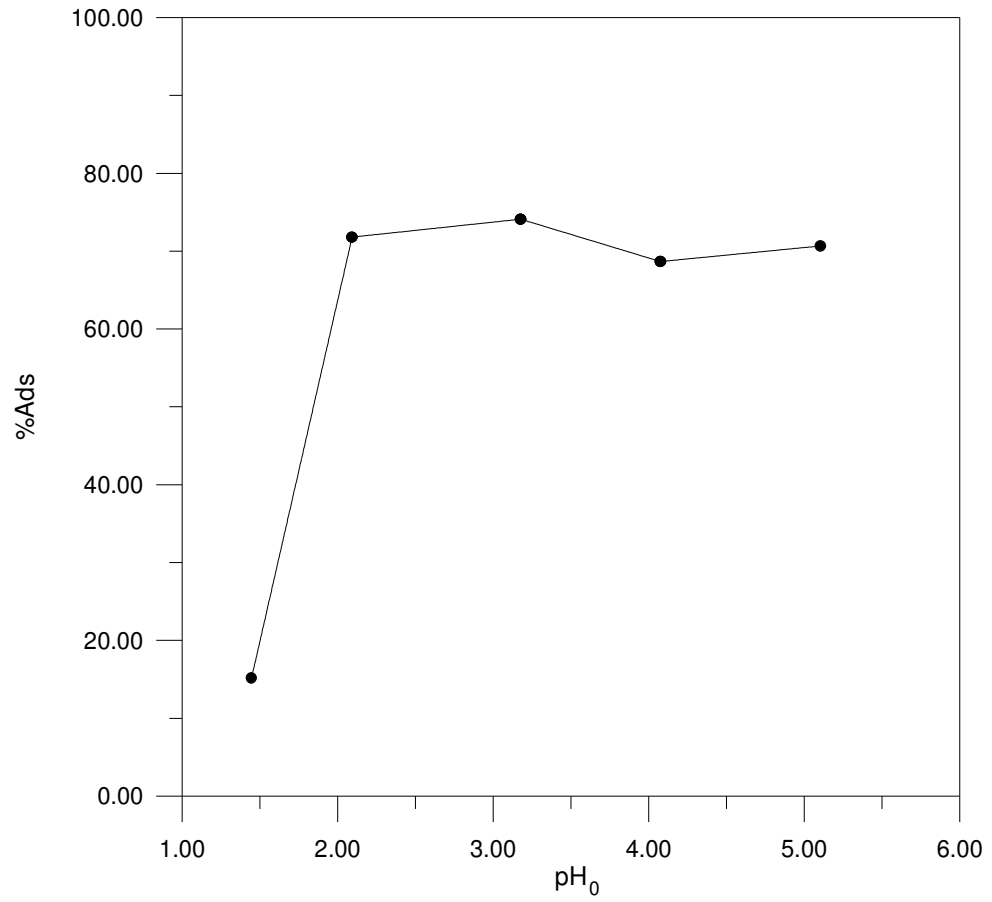
	R^2	$q_m(\text{mol/g})$	$E(\text{kJ/mol})$
S	0.88	2.88×10^{-3}	12.75
S200	0.93	2.91×10^{-3}	12.12
SS200	0.99	1.88×10^{-3}	6.87
SC200	0.99	4.43×10^{-3}	6.62



Şekil 4.5 : U(VI)'nın doğal sepiyolit ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna ait D-R İzotermi.

4.1.5. Uranyumun Doğal Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Uranyum adsorpsiyonuna etki eden parametrelerin en önemlilerinden birisi pH'dır. pH ile %adsorpsiyon arasındaki ilişki Şekil 4.5'de görülmektedir.



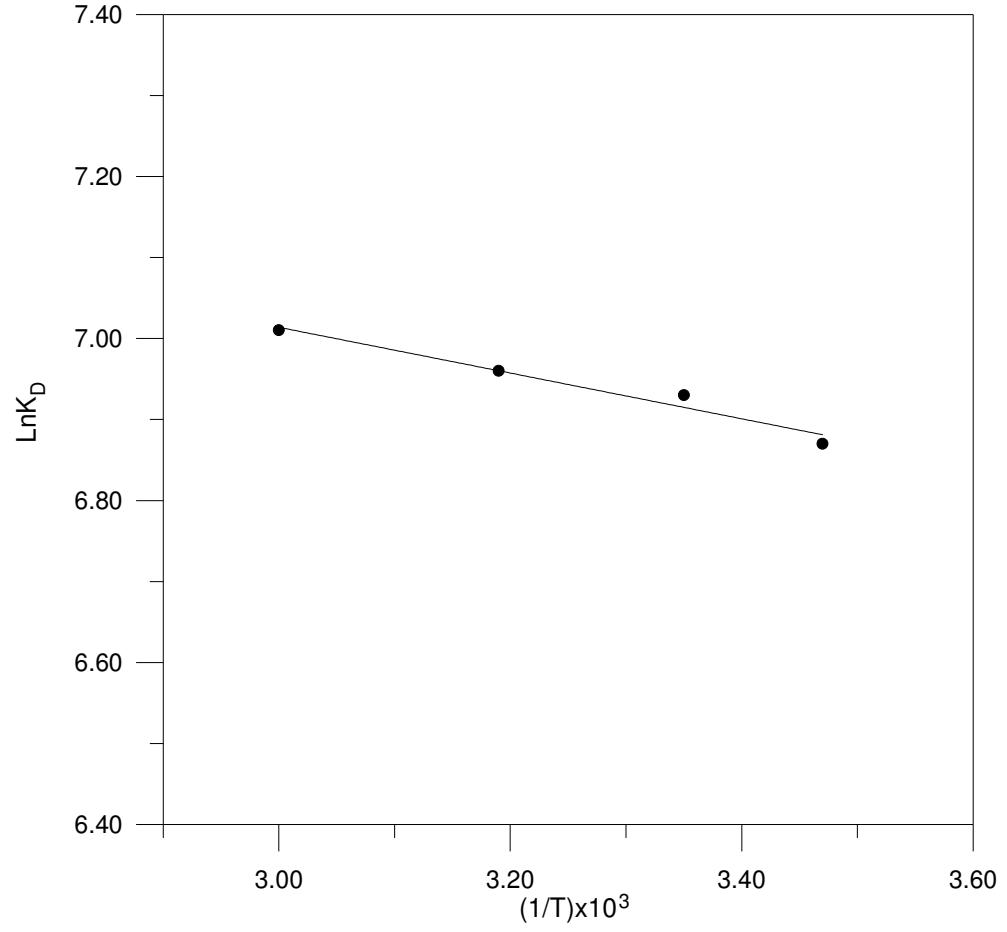
Şekil 4.6 : pH'ın, U(VI)'nın doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna etkisi ($C=1.10^{-2}$ M).

4.1.6. Uranyumun Doğal Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.6'dan termodinamik değerleri ΔH° , ΔS° ve ΔG° hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.3'de görülmektedir. $\Delta H^\circ > 0$ olduğu için doğal sepiyolit kili üzerinden U(VI)'un adsorpsiyon reaksiyonu endotermiktir. Sistem için serbest enerji değerleri negatiftir ve sıcaklığın artması ile ΔG° değerleri azalmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon reaksiyonunun daha kolay yürüdüğünü göstermektedir.

Tablo 4.3 : Uranyumun doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonunda termodinamik parametreler.

C_o (M)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			288K	298K	313K	333K
1×10^{-2}	2.38	0.065	-16.34	-16.99	-17.97	-19.27



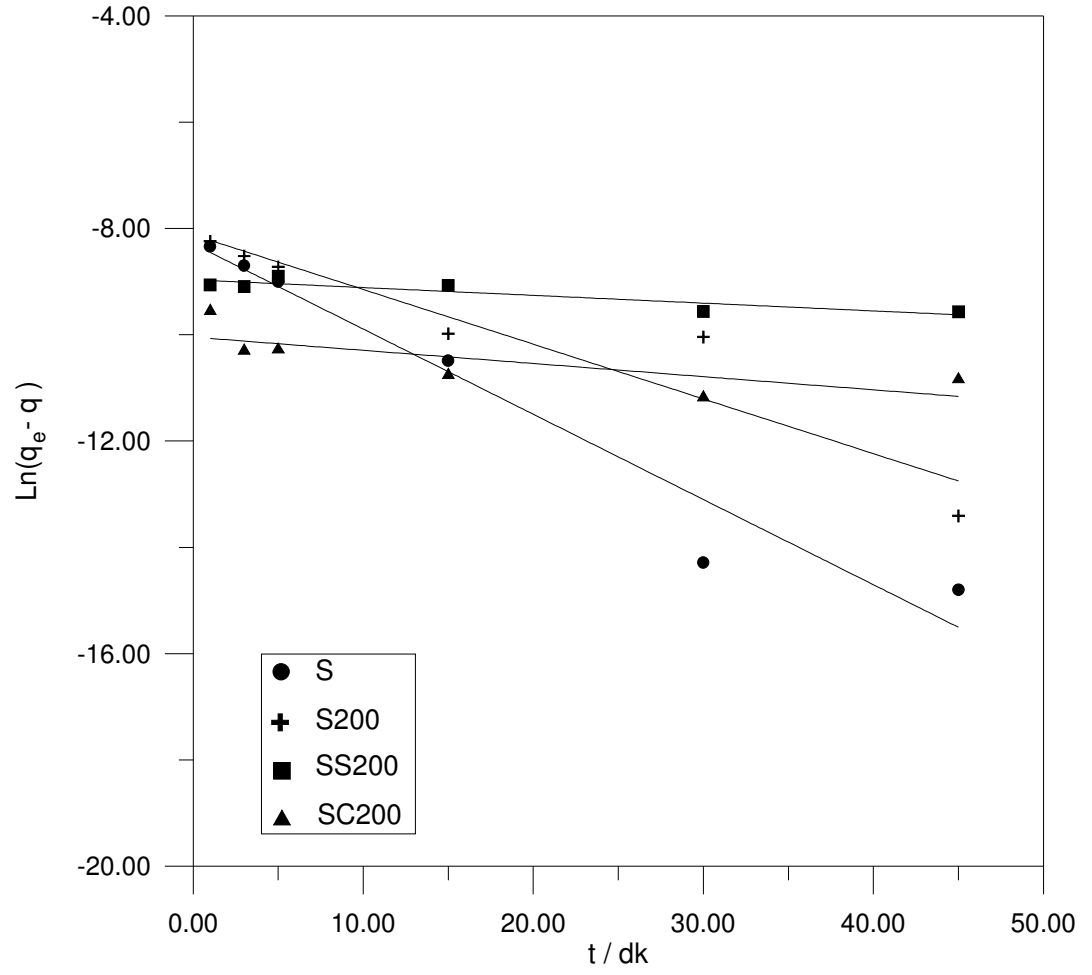
Şekil 4.7 : Sıcaklığın, U(VI)'nın doğal sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna etkisi ($C=1.10^{-2}$ M).

4.1.7. Uranyumun Doğal Ve Aktifleştirilmiş Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyonuna Lagergren Eşitliğinin Uygulanması

Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonuna Lagergren eşitliği uygulandığında, Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi adsorpsiyon kinetiği 1.derecedendir. Adsorpsiyon hız sabiti değerleri Tablo 4.4’de görülmektedir.

Tablo 4.4 : Uranyumun doğal ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonunda hız sabiti değerleri.

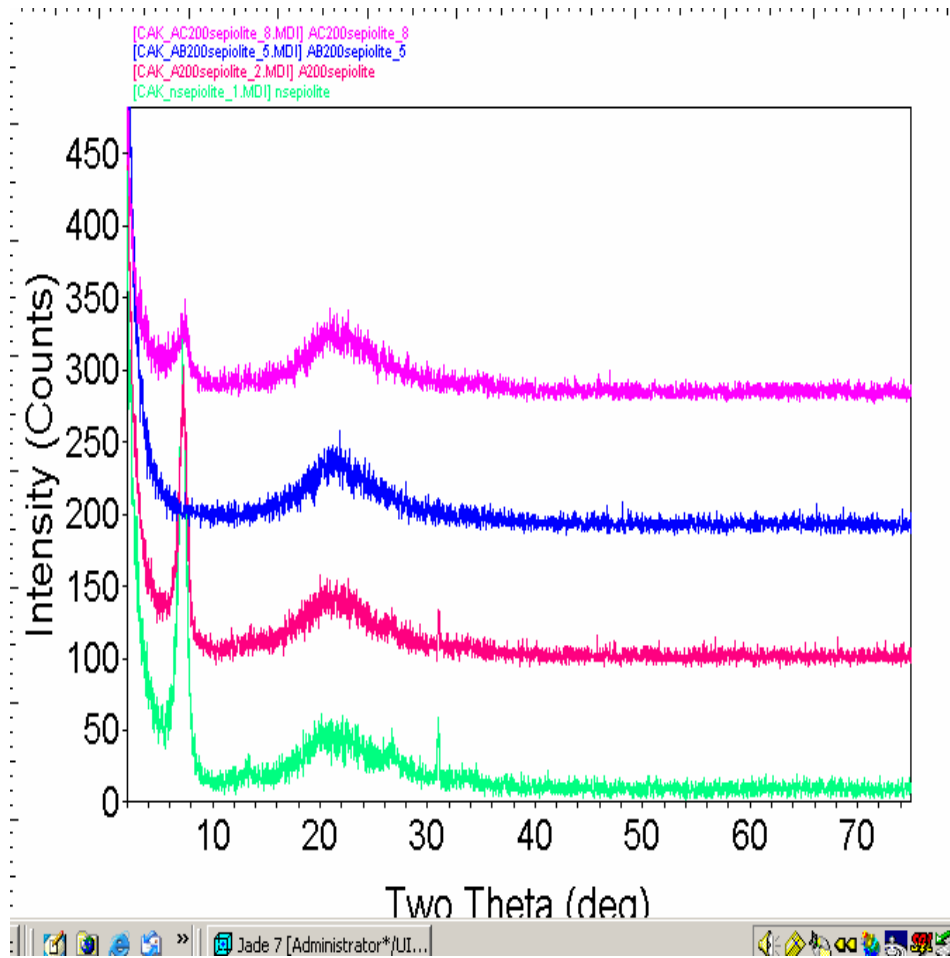
	R^2	$k(dk^{-1})$
S	0.98	0.16
S200	0.95	0.10
SS200	0.91	0.014
SC200	0.76	0.024



Şekil 4.8 : U(VI)'nın doğal sepiyolit ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonunda Lagergren Eşitliği ($C=1.10^{-2}M$).

4.1.8. Doğal Ve Aktifleştirilmiş Sepiyolitın X-Işını Saçılımı

Isı ve asitle aktifleştirme işlemleri, sepiyolitın yapısını geliştirmiş ve değiştirmiştir. Şekil 4.8’de sepiyolitın X-ışını saçılımı(XRD) görülmektedir. XRD sonuçlarına göre doğal sepiyolitın en belirgin piki 7θ ’da ve diğer kil örneklerinin bu değerde verdikleri pik görülmektedir.



Şekil 4.9 : U(VI)’nın doğal sepiyolit ve aktifleştirilmiş sepiyolit tarafından adsorpsiyonu için X ışını saçılımı(XRD).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Uranyum çözeltisinin sepiyolit kil minerali tarafından adsorpsiyonuna konsantrasyonun etkisi çalışılmıştır. Bunun için, başlangıç konsantrasyonları, $7 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ ve $1 \cdot 10^{-3} M$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Langmuir ve D-R izotermine uygulanmıştır. Her iki izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerleri birbiri ile uyumlu bulunmuştur. Bu değerler doğal sepiyolit için sırasıyla $2.78 \cdot 10^{-3}$ ve $2.88 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$ dır. D-R izoterminden adsorpsiyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve buna göre, uranyum adsorpsiyonu, doğal ve ısı ile aktifleştirilmiş sepiyolit üzerinde iyon değişimi ile (sırasıyla 12.75 ve 12.12 kJ/mol), H_2SO_4 ve HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolit üzerinde ise basit fiziksel kuvvetlerin etkisiyle (sırasıyla 6.87 ve 6.62 kJ/mol) gerçekleşmiştir. H_2SO_4 ve HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolitinin yüzey alanı artmıştır. Ancak, adsorpsiyon için uygun mevkiler H^+ ile kaplanmıştır. Bu yüzden çözeltideki uranyum, sepiyolit yüzeyine zayıf kuvvetlerle bağlanır.

Uranyumun adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek için, uranyum çözeltisinin başlangıç pH'ları (pH_0) sırası ile 1.4, 2.0, 3.1, 4.0, 5.1 değerlerine ayarlanmıştır. Uranyumun sepiyolit kil minerali tarafından adsorpsiyonunda pH'ın etkisine baktığımızda pH_0 'ın 1.4'den 2'ye çıkması ile % adsorpsiyon değeri 15'den 71.8'e çıkmıştır. pH 3.1'de % 74'e ulaşan değer, pH 4 ve pH 5.1'de az miktarda düşmüştür (Şekil 4.5). Uranyumun sulu çözeltilerinde pH 3 civarında baskın olarak mevcut tür uranil iyonudur (UO_2^{2+}). Düşük pH'larda UO_2^{2+} adsorpsiyonunun ciddi anlamda düşmesine sebep, çözeltide UO_2^{2+} ile rekabet halindeki hidroksonyum iyonudur (H_3O^+) [11,26].

Termodinamik sabitleri ΔH° , ΔS° ve ΔG° 'yi hesaplamak için, 288, 298, 313, 333K sıcaklıklarında adsorpsiyon deneyleri çalışılmıştır. $\ln K_D$ ile $1/T$ arasındaki lineer

eşitliğin kesme ve eğim değerlerinden, ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur. ΔH° 'ın pozitif değeri, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Tüm sıcaklıklar için hesaplanan serbest enerji değerleri negatif bulunmuştur ve bu değerler sıcaklık arttıkça azalmıştır. Bu, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha fazla kendiliğinden meydana geldiğini gösterir. Metaller, sulu ortamda, 4-6 mol su molekülüne bağlı olarak bulunurlar. Metaller adsorban yüzeyine bağlandıklarında, metallere bağlı su molekülleri çözeltiye dağılır. Bu dağılma adsorpsiyon sonrası entropide artışa neden olur[27].

Uranyumun sepiyolit tarafından adsorpsiyon kinetiğini incelemek için 1.10^{-2} M uranyum çözeltisi ile 1, 3, 5, 15, 30, 45, 60dk sürelerde çalışılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Lagergren'in 1. derece hız eşitliğine uygulanarak hız sabiti değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon, doğal ve ısı ile aktifleştirilmiş sepiyolitte asit ile aktifleştirilenlere nazaran daha hızlı gerçekleşmiştir. Bunun nedeni doğal ve ısı ile aktifleştirilmiş killerde, adsorpsiyonun iyon değişimi mekanizması ile yürümesidir.

Doğal sepiyolit, 200°C sıcaklık ile aktifleştirilmesi sonucu yüzey alanı değeri, $325\text{m}^2/\text{g}$ 'dan $265\text{m}^2/\text{g}$ 'a, mikrogözenek hacmi değeri ise $0.01575\text{cm}^3/\text{g}$ 'dan $0.00465\text{cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüştür. 200°C sıcaklıkla aktifleştirme, sepiyolitteki zeolitik suyun uzaklaşmasına ve ayrıca mikrogözeneklerin azalmasına neden olmuştur[28]. Isı ile aktifleştirme kanal tıkanmaları ve kristal yapı deformasyonlarına yol açmıştır[23]. Bunun yanında, uranyumu adsorplama kapasitesi, doğal ve 200°C sıcaklık ile aktifleştirilmiş sepiyolitte $2.78.10^{-3}$ mol/g ve $3.14.10^{-3}$ mol/g olarak bulunmuştur(Langmuir izotermine göre). Uranil iyonlarının adsorpsiyonunda 200°C sıcaklık ile aktifleştirilmiş sepiyolitteki mikrogözenek hacminin azalması, mezo ve makro gözeneklerin varlığı, sepiyolit uranyum adsorpsiyonunu arttırmıştır. Doğal ve 200°C sıcaklık ile aktifleştirilmiş sepiyolit örneklerindeki Ca, Al ve Fe miktarı fazla değişiklik göstermemiştir. Ancak Mg miktarı azalmıştır. Isı ile aktifleştirdikten sonra ikinci adım olarak H_2SO_4 ile aktifleştirdiğimiz sepiyolit (SS200) yüzey alanı değeri $568\text{m}^2/\text{g}$ 'a çıkar. Mikrogözenek hacmi, doğal sepiyolitinkine çok yakın bir değer olan $0.01516\text{cm}^3/\text{g}$ 'dır. Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değeri $1.55.10^{-3}\text{mol/g}$ 'dır. Artan yüzey alanına rağmen kapasite azalmıştır. Elementel analiz sonuçlarına baktığımızda doğal sepiyolit Mg miktarı 7676mg/kg 'dan 182mg/kg 'a düşmüştür. H_2SO_4 ile aktifleştirme esnasında oktahedral tabakadaki Mg iyonları

yapıdan uzaklaşır. Dolayısıyla yapı çöker. Yapıdaki bu değişme XRD sonuçlarında belirgin görülür. XRD sonuçlarına göre 200°C sıcaklıkla aktifleştirilmiş sepiyolitte, doğal sepiyolit çok belirgin görünen piki, HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolitde çok küçülmüş, H₂SO₄ ile aktifleştirilmiş sepiyolitde ise yok olmuştur. H₂SO₄ ile aktifleştirme, kilin yapısını değiştirmiş, sepiyolit amorf silikaya dönüşmüştür. Ayrıca sepiyolitdeki karbonatlar kısmen ayrışıp, gözeneklerin değişmesine ve aktif yeni yüzeylerin oluşmasına yol açmıştır[29]. H₂SO₄ ile aktifleştirilmiş sepiyolit örneğinde mikrogözenek hacmi doğal sepiyolitinkiyle hemen hemen aynı olmasına rağmen yüzey alanı çok artmıştır, ancak uranyum adsorpsiyonu azalmıştır. Sulu çözeltilerde uranil iyonları (UO₂²⁺) pozitif yüklüdürler, dolayısıyla bu iyonların adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, negatif yüklü yüzeyler daha elverişlidir. Yüzey alanı büyümüş olmasına rağmen adsorpsiyon değerinin düşmesi, uygun negatif yüklü yüzeylerin yeterli olmadığını gösterir. Bunun nedeni, H₂SO₄'ün formülünde bulunan 2H⁺ kilin yapısına geçerek Mg²⁺'nın yerini alır ve yüzeydeki uygun negatif mevkileri işgal eder. Aktifleştirme işleminde HCl kullandığımızda, sepiyolit yüzey alanı 839m²/g ile en yüksek değerine ulaşır, mikrogözenek hacmi ise 0.04317cm³/g'dır. Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon kapasite değeri de 3.58.10⁻³mol/g ile en yüksek değerine sahiptir. Bunun nedeni elementel analiz sonucuna göre açıklanır. Aktifleştirme için HCl kullanıldığında Mg'un yapıdan uzaklaşmadığı ancak Ca'un çok azaldığı görülür. Mg'un yapıda kalması oktahedral tabakanın bozulmamasını ve yapının korunmasını sağlamıştır. Bunun yanında Ca'un boşaldığı yerlere UO₂²⁺ geçmiştir. Uranyumun adsorpsiyonunda en uygun olan örnek, HCl ile aktifleştirilmiş sepiyolit örneğidir.

KAYNAKLAR

1. PARAB, H., JOSHI, S., SHENOY, N., VERMA, R., LOLI, A., SUDERSANAN, M., 2005, Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies, *Bioresource Technology*, 96, 1241-1248.
2. SARIKAYA, Y., 1993, *Fizikokimya I*, Özkan Matbaacılık San., Ankara, 975-7313-00-9.
3. KİLİSLİOĞLU, A., BİLGİN, B., 2003, Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin, *Applied Radiation and Isotopes*, 58, 155-160.
4. ANDERSON, M.A., RUBIN, A.J., 1981, *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*, Ann Arbor Science Publishers Inc. / The Butterworth Group, ISBN 0-250-40226-2.
5. CEBE, M., 1987, *Fizikokimya I*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 11-003-0151.
6. TRAN, H.H., RODDICK, F.A., O'DONNELL, J.A., 1999, Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions-I. Adsorption and kinetics, *Water Resources*, 33 (13), 2992-3000.
7. SABAH, E., TURAN, M., ÇELİK, M.S., 2002, Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid and heat activated sepiolites, *Water Resources*, 36, 3957-3964.
8. BERKEM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., 1994, *Fizikokimya II*, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-204-7.
9. ALKAN, M., ÇELİKÇAPA, S., DEMİRBAŞ, Ö., DOĞAN, M., 2005, Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes and Pigments*, 65, 251-259.
10. DENİZ, A., 2002, *Kil minerallerinde uranil iyonu adsorpsiyonunun incelenmesi ve modellenmesi*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. MELLAH, A., CHEGROUCHE, S., BARKAT, M., 2006, The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 434-441.

12. AKSOYOĞLU, S., 1989, Sorption of U(VI) on granite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 134 (2), 393-403.
13. AKÇAY, G., AKÇAY, M., YURDAKOÇ, K., 2005, Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: thermodynamic and kinetic calculations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 27-32.
14. ÖZCAN, A., ÖNCÜ, E.M., ÖZCAN, A.S., 2006, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277, 90-97.
15. GREGG, S.J., SING, K.S.W., 1991, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, London.
16. BERKEM, A.R., 1969, *Atomistik ve Çekirdek Kimyası*, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul.
17. AKINCI, Ö., *Seramik Killeri ve Jeolojisi*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.
18. KRAUSKOPF, B.K., 1985, *Jeokimyaya Giriş*, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu.
19. KEÇELİ, G., 1996, *İllit Minerali Tarafından Stronsiyumun Adsorpsiyonunda Dağılım Katsayısının Hesaplanması*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.
20. GENÇOĞLU, H., 1996, *Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt 1, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*, Yayın No:DPT:2421-ÖİK:480.
21. BİLGİÇ, C., 2005, Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 33-38.
22. BEUTELSPACHER, H., VAN DER MAREL, H.W., 1968, *Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
23. BALCI, S., 1996, Thermal Decomposition of Sepiolite and Variations in Pore Sturucture With and Without Acid Pre-treatment, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 72-78.
24. LİESER, K.H., 1997, *Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications*, Weinheim; New York; Basel; Cambridge:VCH, ISBN 3-527-29453-8.
25. BERKEM, A.R., 1992, *Çekirdek Kimyası ve Radyokimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-207-1.
26. BAES, C.F., MEYER, N., 1962, *J. Inorg. Chem.*, 1, 780.

27. KİLİSLİOĞLU, A. , BİLGİN, B., 2002, Adsorption of uranium on halloysite, *Radiochim. Acta*, 90, 155-160.
28. SABAH, E., TURAN, M., ÇELİK, M.S., 2002, Adsorption mechanism of quaternary amines by sepiolite, *Sep. Sci. Technol.*, 37, 3081-97.
29. KARA, M., YÜZER, H., SABAH, E., ÇELİK, M.S., 2003, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, 37, 224-232.

ÖZGEÇMİŞ

23.10.1980 tarihinde Çanakkale’de doğdum. İlkokulu Çanakkale’de Gazi İlkokul’unda, orta ve lise eğitimimi Çanakkale Milli Piyango Anadolu lisesinde tamamladım. 1999 yılında ÖSYM’nin yapmış olduğu merkezi yerleştirme sınavını kazanarak, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimime başladım ve 2004 yılında mezun oldum. Yine aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans öğrenimime başladım.