



U(VI) İyonlarının Ham ve Modifiye Edilmiş Diyatomit Üzerine Adsorpsiyon Özelliklerinin Kinetik ve Termodinamik Olarak İncelenmesi

Sabriye Yuşan*

Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü 35100 Bornova, İzmir
Tel: 02323113493, e-posta: sabriyeyusan@gmail.com
*İletişimden sorumlu yazar/Corresponding author

Geliş/Received: 27 Kasım (November) 2016

Kabul/Accepted: 1 Haziran (June) 2017

DOI: 10.18466/cbayarfbe.339525

Özet

Bu çalışmada, giderimi ham ve asit ile modifiye edilmiş diyatomit kullanılarak uranyumun sulu çözeltilerden uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Adsorban olarak kullanılan ham ve asit modifiyeli diyatomit örneklerinin karakterizasyonu için SEM, XRD ve TGA/DTA analiz teknikleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için üç farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre hem ham, hem de asit modifiyeli diyatomit adsorbanı üzerine uranyum iyonlarının adsorpsiyon prosesinin yalancı II. mertebe üzerinden kimyasal adsorpsiyon ile gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyona sıcaklığın etkisi incelenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Her iki adsorban içinde hesaplanan pozitif entalpi, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte yine her iki adsorban içinde negatif serbest enerji değişimi, adsorpsiyon prosesinin çalışılan sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Entropinin pozitif değerleri ise, adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyindeki geliş güzel tutunmanın arttığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Diyatomit, Kinetik parametreler, Termodinamik parametreler

Investigation of the Kinetic and Thermodynamic Properties of U(VI) Ions onto Raw and Modified Diatomite

Abstract

In this study, the removal of uranium from aqueous solutions by natural and modified diatomite has been investigated. SEM, XRD and TGA/DTA analysis techniques were used for the characterization of natural and acid modified diatomite samples as adsorbents. The adsorption process was examined kinetically according to obtained data from adsorption studies at three different concentrations, and it was found adsorption process was best described by the pseudo-second-order model with chemical adsorption. The effect of temperature on the adsorption was also examined and thermodynamic parameters were calculated. Positive enthalpy calculated for both adsorbents have shown that the adsorption process is endothermic. In addition negative values of free energy change indicated the spontaneity of the adsorption at the studied temperatures. The positive values of entropy show the increasing randomness at the solid/solution interface during the adsorption process.

Keywords: Adsorption, Diatomite, Kinetic parameters, Thermodynamic parameters

1. Giriş

Ağır metaller, sentetik bileşikler ve sıvı nükleer atıklar gibi kirleticiler; artan endüstriyel aktiviteler ile birlikte çevresel kirliliğe ve bazı ekosistemlerin yok olmasına neden olmaktadır. Olası sağlığa zararlı ağır metallerin ve radyonüklitlerin etkileri nedeniyle giderek artan çevre kirliliğinin önlenmesinde oldukça yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Nükleer teknolojideki gelişmeler ile yüksek radyolojik, biyolojik ve kimyasal toksisitesi olan radyoaktif maddeleri taşıyan atık suların

yüzey sularına deşarjı çevre açısından önemli bir kirletici faktör olmuştur. Radyoaktif maddeler sadece nükleer enerji hammaddesi olarak değil, başta bilimsel araştırmalar ve tıp olmak üzere, endüstri, kimya, biyoloji, metalürji, tarım, jeoloji, arkeoloji gibi birçok alanda kullanılabilir hale gelmiştir. Ayrıca uranyum ve toryum madenciliği, nükleer reaktör ve tesis kazaları ile nükleer denemeler sonucunda birçok radyonüklitin (Th, U, Sr, Cs, Np, Pu, Am, Cm vb.) çevreye salınmasıyla, radyolojik ve kimyasal toksik etkiler ortaya



çıkılmaktadır. Mevcut nükleer enerji teknolojisine eşlik eden çevreye ve insan sağlığına yönelik ciddi potansiyel riskler nedeniyle, nükleer enerjinin günümüzdeki en önemli problemi kullanılmış yakıtlardan kaynaklanan radyoaktif atık sorunudur [1-3].

Uranyum, toksisitesi ve radyoaktifliğinden dolayı en önemli ağır metallere biridir. Uranyumun nükleer endüstride çeşitli proseslerden sonra atık yan ürün olarak meydana gelmektedir. Aynı zamanda teknolojik aktivitenin (maden endüstrisi, zenginleştirme faktörleri gibi) artmasıyla birlikte, çevresel kirlenme de artmış ve uranyum içeren radyonüklitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması gerçek bir problem olmuştur. Radyoaktif uranyum ve bileşikleri insan bedeninde artan ve iyileşmeyen hasarlara ve hatta ağır durumlarda böbrek yetmezliğine ve ölümlere neden olmaktadır [4,5].

Radyoaktif atıkların çevre ve insan sağlığını etkilememesi, insanların ve çevrenin en etkin şekilde korunması ve de gerektiğinde işlenerek tekrardan kullanılması amacı ile çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir. Radyonüklitlerin sulu çözeltilerden ayrılmasında kullanılan yöntemlerden bazıları; adsorpsiyon [6,7], iyon değişimi, membran filtrasyonu, elektrokimya ve kimyasal çöktürmedir [6-11]. Bu çalışmalar kapsamında, en çok uygulanan yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, atık sulardan ve su stoklarından ağır metallere ve organik kirleticilerin taşınması için ekonomik, kolay uygulanabilir alternatif bir metottür. Adsorpsiyonun önemi büyük hacimli çözeltilerden, eser miktardaki elementlerin ayrılmasıdır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan adsorbanlar; aktif karbon, kil, zeolit, polimerler, silika jel, iyon değiştiriciler, kompozit materyaller, doğal mineraller, çeşitli tarımsal artıklar, mikroorganizmalar, mikroalgler, biokütle ve bitki artıklarıdır. Uygun bir adsorban; yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek adsorpsiyon hızı, ekonomiklik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerine sahip olmalıdır. Adsorpsiyon çalışmalarındaki ucuz ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip sorbent anlayışı diyatomit ile yapılan çalışmaların önemini arttırmıştır. Diyatomit materyali radyonüklitlerin ve ağır metallere gideriminde yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve ucuz maliyetli olması nedeniyle en çok tercih edilen adsorbanlar arasındadır [12-18].

Diyatomit, diatome toprağı veya kizelgur olarak isimlendirilen bu mineral, su yosunları sınıfından tek hücreli mikroskopik alglerin fosilleşmiş silisli kavkularından oluşmuş bir çökeldir [19]. Biyojenik amorf silisden oluşan diyatom, makro /mezo gözenekli yapısıyla beraber mükemmel ısı ve mekanik kararlılığa sahiptir. [16-20]. Diyatomit bu özellikleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda filtrasyon malzemesi olarak ve organik ve inorganik kimyasalların gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır [12].

Bu çalışmanın amacı Kazakistan'ın Aktubinsk bölgesinden getirilen diyatomit örneğinin hem ham hem de asit ile modifiye edilmiş formlarının U(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde kullanılarak adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi ve sonuçların karşılaştırılmasıdır. Çalışmada adsorpsiyon prosesi hem kinetik hem de termodinamik açıdan incelenmiş ve modifikasyonun adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Çalışmada, adsorban olarak kullanılan diyatomit materyali Kazakistanın Aktubinsk bölgesindeki Mugadjar rezervinden temin edilmiştir. 1000 mg/L stok uranyum çözeltisi [$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] tuzunun ultra saf su içinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. pH denemelerinde kullanılmak üzere HNO_3 ve Na_2CO_3 , ve modifikasyon işlemi için kullanılan HCl Merck firmasından temin edilmiştir. Deneylerde iki defa destillenmiş su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler, Merck firmasından temin edilmiş olup analitik saflıktadır.

2.2 Metot

Ham diyatomit örneklerinin asit ile modifiye edilmesinde izlenen prosedür şöyledir: 2 M HCl çözeltisi diyatomit ile oranı 15 cm^3 : 1 g olacak şekilde karıştırılmış ve bu karışım 105°C de 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu proses 4 kez tekrarlanmış ve her prosesin sonunda diyatomit süspansiyonu santrifüj edilmiş ve Cl^- iyonları kalmayınca kadar yıkanmıştır. Cl^- iyonlarının varlığı $AgNO_3$ ile test edilmiştir. Daha sonra asit ile modifiye edilmiş diyatomit örnekleri etüvde 105°C de 24 saat kurutulmuş ve ardından desikatörde saklanmıştır [20]. Diyatomit materyallerinin yapısal karakterizasyonunu içeren analizler, Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği (XRD), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (İYTE-MAM (SEM)) ve Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü'nde (TGA/DTA) yapılmıştır.

Çözeltilerden ham ve asit modifiyeli diyatomit adsorbanı üzerine uranyum alım denemeleri, kesikli (batch) sistem kullanılarak GFL-1083 model termostatlı su banyolu çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Farklı pH'lardaki uranyl nitrat çözeltisi, farklı sürelerde ve konsantrasyonlarda adsorbanlar ile temas ettirilmiştir. pH ayarlamaları, Na_2CO_3 ve %10'luk HNO_3 çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Alım işleminden sonra adsorban ve uranyum çözeltisi Whatman No. 44 filtre kağıdıyla ayrılmıştır. Ayrıca, süzme işlemi sırasında filtre kağıdı üzerinde de uranyumun adsorplanabileceği düşünüldüğü için, adsorban ve uranyum çözeltisi santrifüj yöntemi ile de ayrılmış ve filtre kağıdıyla süzme ile santrifüjle ayırma yöntemi arasında %1'lik bir fark bulunmuştur. Çözeltide kalan uranyum miktarı, spektrofotometrik olarak 405 nm de DBM/Piridin

yöntemi ile saptanmıştır [21,22]. Tüm denemeler, en az üç paralel numune ile yapılmış olup elde edilen sonuçların ortalamaları kullanılmıştır. Adsorplanan uranyum miktarı, başlangıçtaki ve dengedeki konsantrasyon farkından hesaplanarak, adsorpsiyon yüzdeleri (%) ve dağılım katsayıları (K_d) hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, aşağıdaki formüllere göre değerlendirilmiştir.

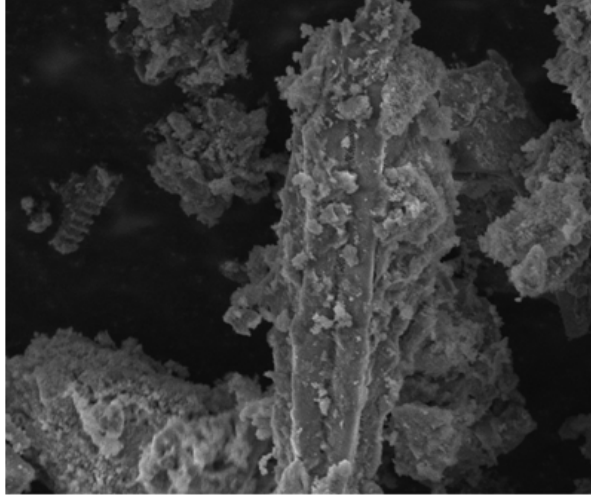
$$\% \text{ Adsorpsiyon Verimi} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

burada, C_i başlangıçta yüklenen uranyum konsantrasyonunu (mg/L), C_e adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan uranyum konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

burada, C_i başlangıçtaki, C_e dengedeki uranyum miktarı (mg), V çözelti hacmi (mL), m ise adsorban miktarını (g) göstermektedir.

Kinetik çalışmalar; termostatlı çalkalayıcı da 25°C de 1 g diyatomit örneğine 3 farklı konsantrasyonda (100,

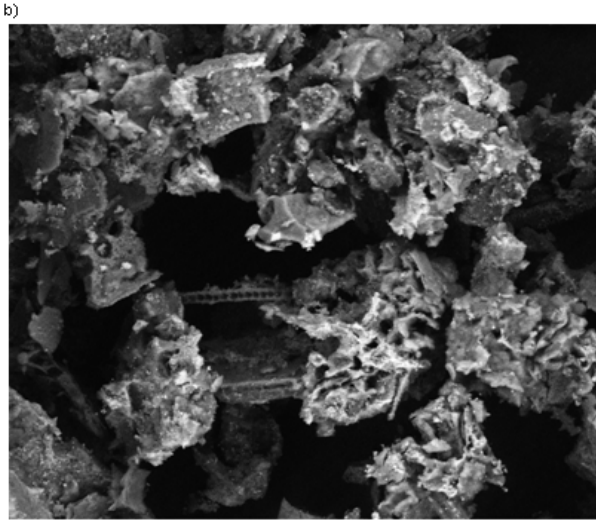


150, 200 mg U(VI)/L) 10 mL uranyum çözeltisi eklenerek farklı sürelerde (15-240 dakika aralığında) gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'si tüm denemeler boyunca pH 6 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon prosesi sonrasında örnekler Whatman No: 44 filtre kâğıdından süzülüş ve çözeltide kalan uranyum miktarı spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Ham ve Modifiye Diyatomit Örneklerinin Yapısal Karakterizasyonu

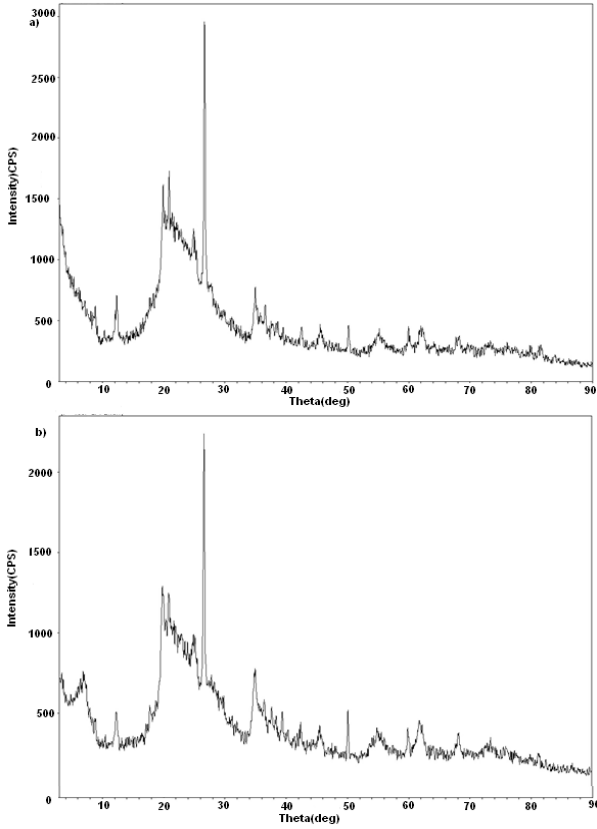
Ham ve modifiye diyatomit yapısı ile ilgili çalışmalarda (Philips XL 30S FEG) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile ham ve modifiye diyatomit adsorbanının iç yapısındaki özellikler incelenerek malzemelerin görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 1(a-b) de görüldüğü gibi ham diyatomitin gözenekli yapısı asit modifikasyonundan sonra daha açık hale gelmiştir [23-25]. Bu da uranil iyonlarının bu gözenekler içine adsorbe olmasına kolaylık sağlamaktadır.



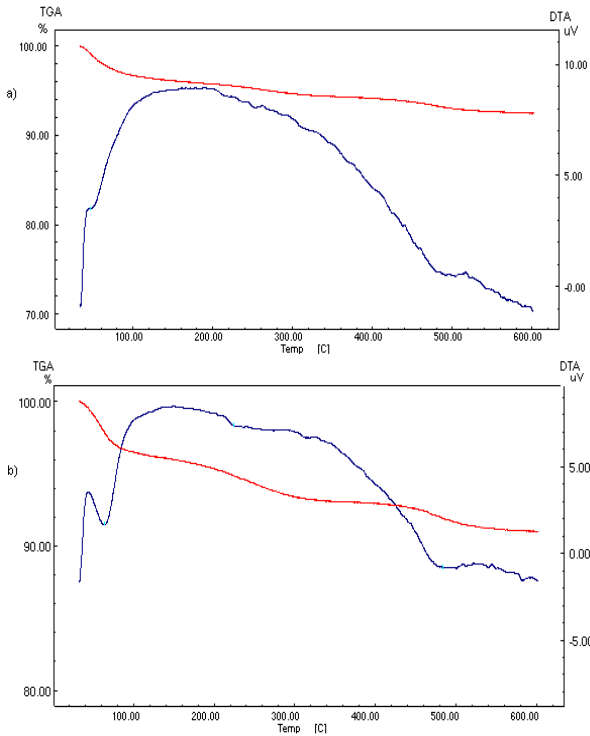
Şekil 1 Ham diyatomit (a) ve asit modifiyeli diyatomitin (b) SEM görüntüleri.

Adsorban malzemelerin XRD spektrumları Rigaku D-Max 2200 marka X-Işını kırınım cihazı ile elde edilmiştir. CuK_{α} radyasyonu (1.5405 Å) üreten Rigaku dönen anodlu X-Işını kırınımı ile ve 2 derece/dk tarama hızında 2θ:10-90° aralığında XRD desenleri belirlenmiştir. Şekil 2(a) ve 2(b)'de sırasıyla ham ve modifiye diyatomitin XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi diyatomit örnekleri amorf yapıdadır ve diyatomitin karakteristik pikleri 2θ: 26,7°, 20,9° ve 50,2° değerlerinde elde edilmiştir. Bu değerler yapıdaki quartz kristalleri ile ilişkilidir [26,27]. Şekil 2 (b) de ise modifiye diyatomitin XRD paterni verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ana pikler aynı olmakla birlikte, karakteristik piklerin şiddetleri ham diyatomite göre azalmıştır.

Ham ve modifiyeli diyatomit volkanit adsorbanın termal gravimetrik analizleri (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) Shimadzu DTG-60H TGA/DTA cihazı ile 100 mL/dakika azot akışında a 25°C -600°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır. Şekil 3(a) ve 3(b)'de diyatomit örneklerinin termal stabilitesini ve uygulama sıcaklık aralıklarını gösteren TGA/DTA analizlerinin sonuçları verilmiştir. Termogravimetrik analzi (TGA) sonuçları 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapıdaki suyun kaybını göstermektedir. Şekil 3'den elde edilen verilere göre ham diyatomit için kütle kaybı %7,59 ve asit modifiyeli diyatomitin ise %3,36 dir. DTA eğrilerinden 100°C'nin altında modifiyeli diyatomit için endotermik pikin varlığı, diyatomite adsorbe olmuş moleküler suyun buharlaştığını doğrulamaktadır [28].



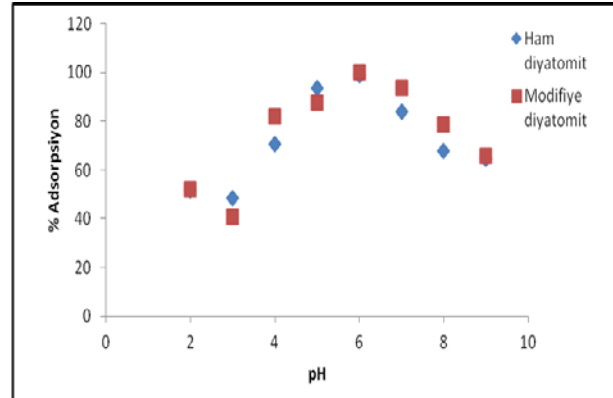
Şekil 2 Ham diyatomit (a) ve asit modifiyeli diyatomit (b) XRD spektrumları.



Şekil 3 Ham diyatomit (a) ve asit modifiyeli diyatomit (b) TGA/DTA görüntüleri.

3.2 pH etkisi

Çözeltinin başlangıç pH değeri, sorpsiyon çalışmalarında göz önünde tutulması gereken en önemli faktördür. pH, metal iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon prosesinde, çözeltideki metal iyonlarının türleşmesine ve adsorban maddenin yüzey yükünün değişmesine neden olur [29]. Ham ve modifiye diyatomitin uranyum(VI) sorpsiyon performansına pH'ın etkisini incelemek üzere pH'ları 2 ile 9 arasında olacak şekilde ayarlanan, 50 mgU(VI)/L'lik uranyum çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, buradan alınan 10 mL uranyum çözeltileri 1 g adsorban ile 25°C'de 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 4'den görüldüğü gibi, ham ve modifiye diyatomit ile uranyum giderimi çözeltinin pH değişimine kuvvetli olarak bağlıdır.



Şekil 4 Ham ve modifiye diyatomit ile uranyum adsorpsiyonunda pH'ın etkisi.

Uranil iyonu pH 7'ye yakın, fosfat ve karbonat ile kararlı kompleksler oluşturur [30]. Şekil 4'den de görüldüğü gibi, düşük pH değerlerinde UO_2^{2+} kationu baskındır. Yüksek asidik koşullarda, U(VI) alımı minimumdur. pH'ın yükselmesi ile adsorbanlar üzerinde tutulan U(VI) miktarı artmıştır. Ham ve modifiye diyatomit için maksimum uranyum alımı pH 6'da sırasıyla %99 ve %100 gibi çok yüksek verimle maksimuma ulaşılmıştır. pH 6'dan sonra pH değerinin artması ile adsorpsiyon azalmaya başlamıştır. Bu durum, çözünebilir U(VI)-karbonat komplekslerinin konsantrasyonunun artması ve oluşan bu karbonat ve bikarbonat anyonlarının adsorbandaki adsorpsiyon bölgeleri için U(VI) iyonları ile yarışmaları ile açıklanabilir [29]. pH 4-6 arasında, uranyum formları CO_3^{2-} ile $UO_2(CO_3)$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ ya da $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ gibi güçlü karbonat kompleksleri oluşturur. Bu pH aralığında baskın uranil kompleksi $UO_2CO_3^0$ 'dır. Bu nötral ve anyonik kompleksler, adsorban yüzeyinin negatif yüklü olmasına neden olur [31,32].

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Farklı konsantrasyonlarda (100, 150, 200

mg/L) süreye bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verileri yalnızca I. ve yalnızca II. dereceden kinetik modellere uygulanmıştır. Birinci dereceden hız eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

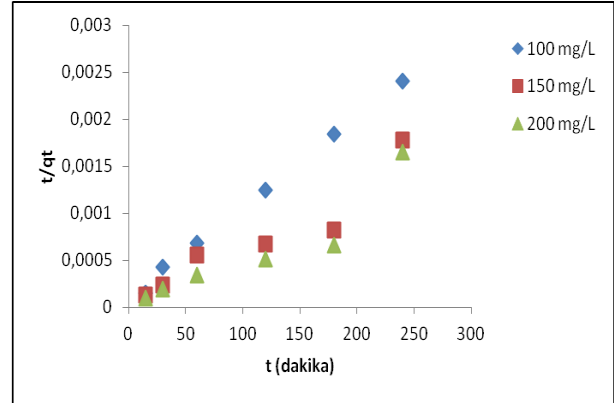
Burada; k_1 birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika), q_t herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g), q_e denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)'dir [33]. $\log (q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile k_1 değerleri hesaplanmıştır. Bu model için çizilen kinetik eğrilerinin R^2 değerleri oldukça düşük olduğundan bu çalışmada grafikler verilmemiştir. Ayrıca veriler yalnızca ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliğine uygulanmıştır. Yalnızca ikinci dereceden hız eşitliği aşağıda verilmiştir [34].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

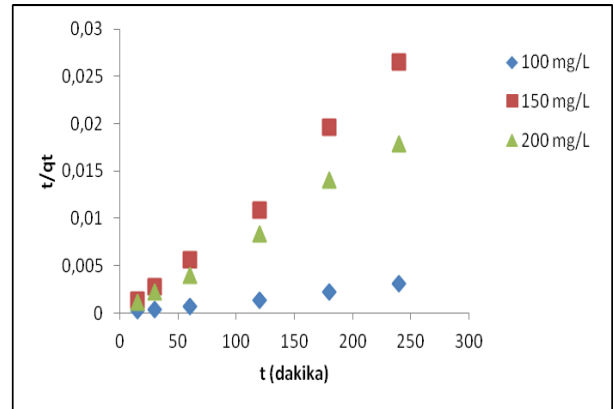
Burada; k_2 yalnızca ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika), q_t herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g), q_e denge meydana geldiği andaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)'dir. t/q_t değerlerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile k_2 değerleri hesaplanmıştır (Şekil 5, Şekil 6 ve Tablo 1).

Tablo 1'den de görüldüğü gibi ham ve modifiye diyatomit ile U(VI) iyonlarının adsorpsiyon prosesinin yalnızca II. dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu hem denklemlere ilişkin regresyon katsayılarından hem de deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge verilerinin karşılaştırılmasından görülmektedir. Bu durum, U(VI) iyonları ile adsorbent arasındaki elektronların değişimi veya paylaşımı ile meydana gelen kimyasal adsorpsiyonun söz konusu olduğu şeklinde

ifade edilebilir [35,36]. Bununla birlikte modifiye diyatomit ile U(VI) adsorpsiyonunun ham diyatomite göre daha yüksek R^2 değerlerine sahip olması ve yapılan modifikasyon işleminin adsorpsiyon verimi yanında adsorpsiyon hızını da etkilediği görülmektedir.



Şekil 5 Ham diyatomit adsorbanının yalnızca II. mertebe hız modeli



Şekil 6 Modifiye diyatomit adsorbanının yalnızca II. mertebe hız modeli

Tablo 1. Ham ve modifiye diyatomit ile U(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna ait yalnızca II. dereceden kinetik model sabitleri

	Ham diyatomit			Modifiye diyatomit		
	100	150	200	100	150	200
Konsantrasyon (mg/L)	100	150	200	100	150	200
q_e (mg/g)	100	166,66	166,67	100	100	125
k_2 (g /mol min)	1,42	1,2	0,72	1,67	1,11	0,32
R^2	0,9977	0,8813	0,8525	0,9952	0,9927	0,9968
Deneysel q_e (mg/g)	99,77	146,62	182,35	87,28	110,47	149,4

3.4 Termodinamik Özelliklerin İncelenmesi

Adsorpsiyon entalpisini (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, uranyumun ham ve modifiye diyatomit üzerine adsorpsiyonu için hesaplanmıştır.

Termodinamikte,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5)$$

denkleminde eşitliğin her iki tarafı $-RT$ 'ye bölünürse aşağıdaki 6 no'lu denklem elde edilir.

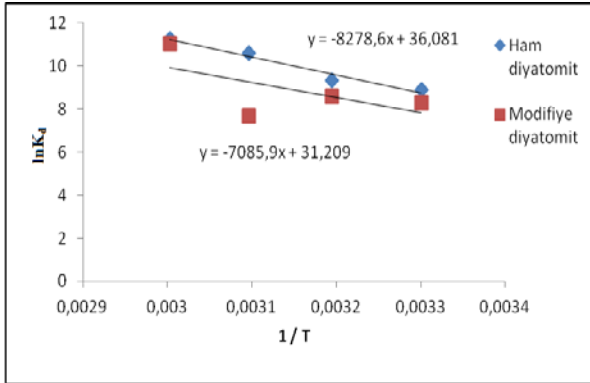
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

R: İdeal gaz sabiti (8.314 Jmol/K)
T: Sıcaklık (K)

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilen eğri Şekil 7’de ve hesaplanan termodinamik parametreleri Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 2’den de görüldüğü gibi ham ve modifiye diyatomit için ΔH° ve $\Delta S^\circ > 0$ olması adsorpsiyona ait dengenin endotermik bir reaksiyon olduğunu, ΔG° değerlerinin negatif olması ise adsorpsiyon işleminin kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla, ΔG° ’nin daha büyük negatif değerlere sahip olması, yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Entropinin pozitif değerleri adsorpsiyon prosesi sırasında katı/çözelti ara yüzeyindeki geliş güzel tutunmanın arttığını gösterir. Ayrıca entropinin pozitif olması uranyum iyonlarının adsorbana olan ilgisini gösterir [37-39].

Standart entalpi değeri 2,1-20,9 kJ/mol arasında ise fiziksel adsorpsiyon, 20,9-418,4 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir [40]. Bu çalışmada ΔH° değeri ham ve modifiye diyatomit için sırasıyla 68,82 kJ/mol ve 58,91 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre ham ve modifiye diyatomit adsorbani ile yapılan U(VI) adsorpsiyonun mekanizmasının kimyasal olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 7 Uranyumun ham ve modifiye diyatomit üzerine adsorpsiyonu için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_a$ grafiği.

Tablo 2. Uranyumun ham ve modifiye diyatomit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

Adsorban	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	ΔG° (kJ/mol)		
			313 K	323 K	333 K
Ham diyatomit	68,82	0,30	-25,06	-28,06	-31,06
Modifiye diyatomit	58,91	0,26	-22,30	-24,89	-27,49

4 Sonuç

Ham ve asit modifiyeli diyatomit üzerinde U(VI) iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarından aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1-Ham ve asit ile modifiye edilmiş diyatomitin yapısal karakterizasyonu SEM, XRD ve TGA/DTA analiz teknikleri ile incelenmiş ve yapısal farklar ortaya

konmuştur. Malzemelerin SEM görüntülerinden diyatomitin asit ile işleme tabi tutulmasının, diyatomitin poroz yapısındaki porların daha iyi açılmasını ve safsızlıkların uzaklaştırılması sağladığı anlaşılmıştır.

2-XRD spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre her iki adsorban içinde ana pikler aynı olmakla birlikte karakteristik piklerin şiddetleri ham diyatomite göre azalmıştır.

3- TGA/DTA verilere göre ham diyatomit için kütle kaybı %7,59 ve asit modifiyeli diyatomitin ise %3,36'dır.

4- Uranyumun ham ve modifiyeli diyatomit adsorbani üzerine adsorpsiyonunda pH'nın etkisi, 2-9 arasında değişen pH aralıklarında incelenmiş ve maksimum uranyum alımı her iki adsorban için de pH 6 da bulunmuştur.

5- Farklı konsantrasyonlarda (100, 150, 200 mg/L) süreye bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon verileri yalancı I.ve yalancı II. dereceden kinetik modellere uygulanmıştır. Bu sonuçlara göre her iki adsorban için de U(VI) iyonlarının adsorpsiyon prosesinin yalancı II. dereceden kinetik modele daha iyi uyduğu hem denklemlere ilişkin regresyon katsayılarından hem de deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge verilerinin karşılaştırılmasından görülmektedir. Modifiye diyatomit için elde edilen R^2 değerlerinin ve deneysel q_e ile model sonucu hesaplanan q_e değerleri arasındaki uyumun ham diyatomite göre daha yüksek olması asit ile modifikasyonun üstünlüğünü ortaya koymuştur.

6- Termodinamik hesaplamalarda ise her iki çalışmanın da 40-60°C sıcaklık aralığında endotermik olduğu, diyatomit kullanılarak yapılan adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu belirlenmiştir.

7- Tüm bu sonuçların ışığı altında, ham ve asit modifiyeli diyatomit adsorbani ile uranyumun sulu çözeltilerden gideriminde yüksek adsorpsiyon verimi ve düşük maliyet nedeniyle bu malzemelerin başarı ile kullanılabilirliği söylenebilir. Bununla birlikte, bu adsorbanları uzun ömürlü radyonüklitlerin selektif ayrılmasında, orta/yüksek düzey atıkların muamelesinde, radyonüklitlerin saklanması ve vitrifikasyonunda, nükleer yakıt saklama havuzlarından bazı radyonüklitlerin uzaklaştırılmasında, karışık atıkların ayrılmasında, çevresel örneklerde radyonüklitlerin tayininde, endüstriyel atıklardan ağır ve toksik metallerin ayrılmasında da kullanılabilirliği önerilmektedir.

Referanslar

1. Veglio, F, Beolchini, F, Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy*, 1997, 44, 301-316.
2. Volesky, B, Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Florida, 1990; pp 396.



3. Wase, J, Forster, C, Biosorbents for Metal Ions, Taylor&Francis Ltd., London, 1997; pp 238.
4. Toxicological profile for uranium. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp150.pdf/>, 2011 (accessed 25.10.2016).
5. Lawrence, D.G, Uranium toxicity literature with commentaries, Department of Chemistry and Biochemistry, Long Island University, Brooklyn, 2004.
6. Nilchi, A, Dehaghan, T.S, Garmarodi, S.R, Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles, *Desalination*, 2013, 321, 67–71.
7. Bampaiti, A, Misaelides, P, Noli, F, Uranium removal from aqueous solutions using a raw and HDTMA-modified phillipsite-bearing tuff, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 303(3), 2233–2241.
8. Hoshikawa, T, Kawamura, F, Sawaa, T, Suzuoki, A, Kumagai, M, Takashima, Y, Asou, M, Namba, T, Kinumaki, H, Ohe, S, A new concept of nuclear fuel reprocessing by applying ion-exchange technology, *Progress in Nuclear Energy*, 1998, 32(3-4), 365-371.
9. Slater, S.A, Raraz, A.G, Willit, J.L, Gay, E.C, Electrochemical separation of aluminum from uranium for research reactor spent nuclear fuel applications, *Separation and Purification Technology*, 1999, 15(3), 197-205.
10. [Mellah, A, Chegrouche, S, Barkat, M, The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 296, 434-441.
11. Deliyanni, E.A, Bakoyannakis, D.N, Zouboulis, A.I, Matis, K.A, Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals, *Chemosphere*, 2003, 50, 155–163.
12. Aytas, O.S, Akyil, S, Aslani, M.A.A, Aytekin, U, Removal of uranium from aqueous solutions by diatomite (Kieselguhr), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, 240 (3), 973-976.
13. Yusan, S, Gok, C, Erenturk, S, Aytas, S, Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, *Applied Clay Science*, 2012, 67–68, 106–116.
14. Sprynskyy, M, Kovalchuk, I, Buszewski, B, The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3), 700-707.
15. Galal, H.E, Bakr, M.M, Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications, *Asian Journal of Material Science*, 2010, 2(3), 121-136.
16. Mohamedbakr, H, Burkitbaev, M, Immobilization of lead ion from aqueous solutions by using natural/processed diatomite, *Oecologia Aegyptiaca*, 2008, 1, 21-29.
17. Bailey, S.E, Olin, T.J, Bricka R.M, Adrian, D.D, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 1999, 33, 2469-2479.
18. Chang, F, Qu, J, Liu, H, Liu, R, Zhao, X, Fe–Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 338, 353-358.
19. Bakr, H.E.G.M. M, Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications, *Asian Journal of Material Science*, 2010, 2(3), 121-136.
20. Yuan, P, Liu, D, Fan, M, Yang, D, Zhu, R, Ge, F, Zhu, J, He, H, Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173, 614–621.
21. Florence, T.M, AAEC/TM552, Paper 5, 1970.
22. Francois, C.A, Rapid spectrophotometric determination of submilligram quantities of uranium, *Analytical Chemistry*, 1958, 30, 50–54.
23. Bağcı, C, Microstructural characterisation of β -SiC powders synthesised by carbothermally reduction of Turkish diatomite, *Scientific Research and Essays*, 2011, 6, 542–551.
24. Chaisena, A, Rangsrivatananon, K, Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of lampang diatomites, *Suranaree Journal of Science and Technology*, 2004, 11, 289–299.
25. Chen, Y, Xiao, M, Wang, S, Han, D, Lu, Y, Meng, Y, Porous diatomite-immobilized Cu–Ni bimetallic nanocatalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1–8 (Article ID 610410).
26. Du, Y.C, Shia, S.L, Bu, C.Y, Dai, H.X, Guo, Z.G, Tang, G.Y, Effect of particle size distribution of calcined diatomites on the extinction performance, *Particulate Science and Technology*, 2011, 29, 368–377.
27. Zhu, Q, Zhanga, Y, Zhou, F, Lv, F, Ye, Z, Fan, F, Chu, P.K, Preparation and characterization of Cu₂O–ZnO immobilized on diatomite for photocatalytic treatment of red water produced from manufacturing of TNT, *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171, 61–68.
28. Neves, G.M, Lenza, R.F.S, Vasconcelos, W.L, Evaluation of the Influence of Microwaves in the Structure of Silica Gels, *Material Research*, 2002, 5, 447–451.
29. Han, R, Zou, W, Wang, Y, Zhu, L, Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite: discussion of adsorption isotherms and pH effect, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, 93, 127–143.
30. Sorg, T.J, Removal of Uranium from Drinking Water by Conventional Treatment Methods. In: Cothorn C.R. and Rebers P.A. (ed) Radon, Radium and Uranium in Drinking Water, Lewis Publishers, Inc., MI, 1991, pp 97.
31. Memon, J.R.; Hallam, K.R.; Bhangar, M.I.; El-Turki, A.; Allen, G.C. Evaluation of sorption of uranium onto metakaolin using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies, *Analytical Chimica Acta*, 2009, 631, 69–73.
32. Anirudhan, T.S, Divya, L, Suchithra, P.S, Kinetic and equilibrium characterization of uranium(VI) adsorption onto carboxylate-functionalized poly(hydroxyethylmethacrylate)-grafted lignocellulosics, *Journal of Environmental Management*, 2009, 90, 549-560.
33. Hameed, B.H, Salman, J.M, Ahmad, A.L, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date Stones, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163, 121–126.
34. Ijagbemi, O.C, Baek, M, Kim, D, Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from



aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 538–546.

35. Annadurai, G, Ling, L.Y, Lee, J.F, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152, 337-346.

36. Ozacar, M, Sengil, I.A, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98, 211-224.

37. Meena, A.K, Mishra, G.K, Rai, P.K, Rajagopal, C, Nagar, P.N, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon

aeogel as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122, 161–170.

38. Yavuz, O, Altunkaynak, Y, Guzel, F, Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, 2003, 37, 948–952.

39. Jain, C.K, Singhal, D.C, Sharma, M.K, Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B114, 231–239.

40. Smith, J.M, *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd edn. McGraw-Hill, New York, 1981; pp. 310-322.