

Al-Bentonit Üretimi ve ⁷⁵Se Radyoizotopunun Al-Bentonitte Adsorpsiyonu

Esra Oruçoğlu¹, Sevilay Hacıyakupoğlu²

¹İTÜ, Maden Fakültesi, Ayazağa Kampüsü, 34469, İstanbul, orucoglu@itu.edu.tr
²İTÜ, Enerji Enstitüsü, Ayazağa Kampüsü, 34469, İstanbul, haciyakup1@itu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, Se(IV) anyonlarının, alüminyum-polioksi katyonları kullanılarak Reşadiye bentonitinden hazırlanan inorganik bentonite adsorpsiyonu konusunda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde ⁷⁵Se ile benzer kimyasal özelliklere sahip ve daha kısa yarı ömürlü ⁷⁵Se radyoizotopu kullanılmıştır. Bu izotop İTÜ TRIGA MARK II nükleer araştırma reaktöründe, nötron aktivasyonu yöntemiyle üretilmiştir. Kesikli adsorpsiyon yöntemi uygulanarak, modifiye bentonitin değişen süre ve katı/sıvı oranı için adsorpsiyon kapasiteleri gamma spektroskopi sisteminde ölçülerek, elde edilmiştir. Alüminyum-polioksi katyonlarının bentonitin aratabakalarına girdiği ve yapıyı etkilemediği, kullanılan XRD, FTIR, TGA/DTG karakterizasyon yöntemleriyle belirlenmiştir. Modifiye bentonitin bazal boşluk mesafesinin 1.853 nm, yüzey yükünün 45.3±6.1 mV olduğu tesbit edilmiştir. Yüzey özelliklerinde meydana gelen değişim nedeniyle, inorganik modifikasyon Reşadiye sodyum bentonitinin selenyum adsorpsiyon verimini 1 mM selenyum çözeltisi için %2'den %100 oranına artırmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucu, adsorpsiyon mekanizmasının sanal ikinci derece reaksiyon kinetiğine göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Al-bentonit, atık, Reşadiye, selenyum, ⁷⁵Se.

Al-Bentonite Production and Adsorption of ⁷⁵Se Radioisotope on Al-Bentonite

ABSTRACT

In this study, the investigation of Se(IV) adsorption on modified Reşadiye bentonite with aluminium-polyoxy cations was investigated. In adsorption experiments, ⁷⁵Se that was produced by neutron activation in İTÜ TRIGA MARK II nuclear research reactor and has similar chemical properties but shorter half-life with ⁷⁹Se. Adsorption experiments on modified bentonite were implemented by using batch technique for various time and solid-liquid ratios by using measurements with high resolution gamma spectrometry system. The characterization with XRD, FTIR, and TGA-DTG methods confirmed that aluminium-polyoxy cations intercalated to the interlayers and the bentonite structure was not affected. The basal spacing of the modified bentonite and the zeta potential is obtained as 1.853 nm 45.3±6.1 mV, respectively. Due to the realized structural changes, inorganic modification improves the adsorption ability of Reşadiye sodium bentonite from 2% to 100%. Evaluation of adsorption results showed that adsorption mechanism follows the pseudo second order reaction kinetic.

Keywords: Adsorption, Al-bentonite, waste, Reşadiye, selenium, ⁷⁵Se.

I. GİRİŞ

Selenyum (Se) insan ve hayvan sağlığı açısından gerekli bir antioksidandır ancak aynı zamanda da kimyasal ve radyolojik olarak da toksik bir maddedir. Dolayısıyla eksikliği de fazlalığı da canlılara zarar vermektedir. Selenyum bileşiklerine doğada nadir rastlanır; başlıca yan metal yatakları halinde ya da kükürt, demir ve kadmiyumla birleşmiş halde bulunur. Çevreye yayılması ise kurşun, çinko, fosfat ve uranyum gibi maden yataklarının işletilmesi, cevher zenginleştirme işlemleri, seramik ve boya

endüstrisinde kullanımı, kömür ve diğer fosil yakıtların yanması ve yüksek miktarda selenyum içeren toprakların sulanması sonucunda olur [1-2].

Doğal selenyum çeşitli izotopik bolluklardaki ⁷⁴Se (%0.89), ⁷⁶Se (%9.02), ⁷⁷Se (%7.58), ⁷⁸Se (%23.52), ⁸⁰Se (%49.82) ve ⁸²Se (%9.19) izotoplarından oluşur [3-4]. Yarı ömrü 119.769 gün ve 18.5 dakika olan ⁷⁵Se ve ⁸¹Se radyoizotopları ise, nötron aktivasyonu ile oluşan ⁷⁴Se(n,γ)⁷⁵Se ve ⁸⁰Se(n,γ)⁸¹Se nükleer reaksiyonları ile üretilirler. Nötron aktivasyon analizi yönteminde, oluşan

selenyum radyoizotopları hassasiyetle belirlenebilir [5-6]. Selenyumun radyolojik olarak zararlı olmasının sebebi de kullanılmış nükleer yakıtın fisyon ürünü bir parçası olan, $3.27(8) \times 10^5$ yıl yarı ömürlü ^{79}Se radyoizotopunun bulunmasıdır [7].

Doğal sodyum bentonit yapısı gereği iyi bir anyon adsorbantı olmadığından, inorganik bentonitler kullanılarak anyonik özellikteki çeşitli kirliliklerin giderimi araştırılmıştır [8-9]. Bir çok sütnleştirilmiş bentonit üretilmiş ve ağır metallerin, boya maddelerinin, gazların ve diğer çevresel kirliticielerin gideriminde kullanılmıştır. Negatif yükü fazla olan bentonit yüzeyleri, alkali metallerle veya alkali toprak katyonları (genellikle Na^+ ve Ca^{2+}) ile dengeye gelirler. Bu katyonlar inorganik hidroksil polikatyonları ile yerdeğiştirebilirler [10]. Bentonit ara tabakasına giren bu polikatyonlar sütun görevi görerek bentonitin tabakalar arası boşluk mesafesini artırır. Literatürde, Al, Zr, Fe, Cr, Ti gibi birçok farklı hidroksi-metal polikatyonu kullanılmıştır [11-12]. Zhu ve diğ. (2009) [9] çalışmalarında, hidroksi-aluminyum- ve hidroksi-demir-montmorillonitte fosfat adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Topraklarda bulunabilecek fosfor, arsenat ve selenit gibi bazı olası anyonik kirliliklerin hareketinde, sözkonusu modifiye ürünlerin önemli rol oynadığını belirlemişlerdir.

Bu bilgiler dikkate alınarak, Reşadiye sodyum bentonitinin anyon adsorplayan yapıya dönüştürülmesi ve üretilen malzemenin düşük konsantrasyonda selenyum içeren atık suların temizlenmesinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda aluminyum-polioksi (Al-polioksi) katyonları kullanılarak inorganik modifiye bentonit elde edilmesi, oluşan ürünün özelliklerinin XRD, FTIR, TGA/DTG ve zeta potansiyeli yöntemleriyle belirlenmesi ve hazırlanan inorganik bentonitte değişen süre ve katı/sıvı oranı için nötron aktivasyonu ile üretilen ^{75}Se radyoizotopu kullanılarak selenyum adsorpsiyonunun incelenmesi çalışmaları yürütülmüştür.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Inorganik Bentonit Üretimi

Tokat ili Reşadiye ilçesinde yaklaşık 122 milyon ton görünür ve mümkün rezerve sahip sodyum bentonitten yararlanılabileceği olasılığını değerlendirebilmek, kullanım alanını daha da genişletebilmek doğrultusunda, bu bentonitten hidrosiklonla saflaştırılarak elde edilen ve partikül boyutu 100 μm altı bentonit (Bent) ile çalışılmıştır [13]. Reşadiye bentonitinde %75-80 kil minerali, %5-10 feldispat, %5'den az amorf madde, %5'den az kuvars, %5 kalsit bulunmaktadır [14].

^{75}Se adsorpsiyonunu incelemek için, bentonitlerin Al-polioksi katyonu ile modifikasyonu sonucu inorganik bentonit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle Al-polioksi katyonu üretilmiştir. $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{+3}]$ molar oranı 2.62 $[\text{Al}^{+3}]/\text{kil}$ oranı 10 mmol/g kil olacak şekilde, 0.4 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 0.4 M NaOH çözeltisi 40°C sıcaklıkta ortalama 0.5 mL/dakika hızla damlatılarak ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Damlatma işlemi bittikten sonra bir süre daha karıştırma işlemine devam edilmiş ve karışım bir gün oda koşullarında bekletilerek kıvamlandırılmıştır. Oluşan bu Al-polihidroksi katyonları 2 mL/dakika hızla, önceden ağırlıkça %2 oranını sağlayacak kadar distile su ile açılmış saflaştırılmış Reşadiye bentonitine eklenerek, 40°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bir gün oda koşullarında bekletilerek kıvamlandırılan karışım, Cl^- iyonu giderilinceye kadar distile su ile yıkanarak vakumla süzgeç kağıdında süzümüştür. Bu iyonların süzümündeki varlığına iletkenlik ölçümü yapılarak karar verilmiştir. Etüvde 40°C'de kurutulan örnekler öğütülerek radyoaktif ^{75}Se adsorpsiyonu deneylerinde kullanılmıştır.

Üretilen inorganik bentonitin (Al-Bent) karakterizasyonu XRD, FTIR, TGA/DTG ve zeta potansiyeli yöntemleri ile yapılmıştır. Sonuçlar Hacıyakupoglu ve Orucoglu'nda verilen saflaştırılmış bentonitin özellikleri ile karşılaştırılmıştır [15]. XRD analizleri difraktometrede (Bruker D8 Advance) 25°C'de 2 aralığı 2-60 ° için 0.02 ° arttırımla taranarak gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumu analizleri (Nicolet marka 380 FTIR with ATR) 400-4000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır. Örneklerin TGA/DTG analizleri, TG cihazı (TA Q600 SDT) ile 10°C/dakika ısıtma hızında ve hava atmosferinde 800°C'ye kadar ısıtılarak yapılmıştır. Zeta potansiyeli Zetasizer 2000 (Malvern) ile seyreltik süspansiyonda (%2 katı sıvı karışımı) oda sıcaklığında ölçümüştür.

2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde kesikli adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. 0-50 g/L katı/sıvı oranı aralığındaki 7 farklı katı/sıvı oranı için polikarbonat santrifüj tüplerine belirlenen katı/sıvı oranına karşılık gelen miktarda Al-Bent ve ^{75}Se radyoizotopunu içeren çözeltilerden (1mM) katılarak 24 saat süre ile deneyler yapılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasında gerekli uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi için, 1 mM SeO_2 çözeltisi kullanılarak 10 g/L katı sıvı oranında farklı etkileşim süreleri (0.5-24 h) için deneyler gerçekleştirilmiştir. Süre deneylerinden elde edilen sonuçlar, selenyumun adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması için kullanılmıştır [17-18]. Bu çalışmada 2. dereceden (Denklem 1), sanal 1. dereceden (Denklem 2) ve sanal 2. dereceden

tersinir (Denklemler 3) reaksiyon kinetikleri incelenerek k_2 , k_{p1} ve k_{p2} değerleri sırasıyla zamana karşı çizilen $1/(q_e - q_t)$, $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t grafiklerinden elde edilmiştir.

$$[1/(q_e - q_t)] = [(1/q_e) + (k_2 \times t)] \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = [\ln(q_e) - (k_{p1} \times t)] \quad (2)$$

$$t/q_t = [1/(q_e^2 \times k_{p2})] + [(1/q_e) \times t] \quad (3)$$

Çözeltiler hazırlanırken eklenen SeO_2 miktarı çok az olduğundan, çözelti özkütlesini değiştirmemektedir; bu nedenle çözelti özkütlesi 1g/mL olarak alınmıştır. Adsorpsiyon çözeltilerini hazırlama sırasında meydana gelecek hataları minimize etmek için tüpler boşken, Al-Bent eklendikten sonra ve radyoaktif selenyum dioksit çözeltisi eklendikten sonra tartılmıştır. Deney sonuçlarında doğruluğu yüksek tutmak amacıyla, her bir adsorpsiyon deneyi ikişer kez yapılmıştır; toplam belirsizlik %5'den küçük olmuştur.

Kesikli adsorpsiyon yöntemi uygulanması için örnekler yatay olarak, çalkalayıcı su banyosuna (Nüve ST402) yerleştirilmiş ve 25°C sıcaklıkta ve 250 devir/dakika hızda deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalkalama bittiğinde su banyosundan alınan tüpler, santrifüjlenerek (Heraeus Labofuge A), katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Çökelti üstünde kalan çözeltilerden mikropipet (Brandt Transferpette) ile çözelti alınarak, ^{75}Se radyoizotopunun aktivitelerine göre gama spektroskopisi sisteminde 10 dak-4 saat arasında değişen sürelerde aktiviteleri ölçülmüştür. 1 mM'lık referans çözeltinin verdiği aktivite ile adsorpsiyon sonrası kilden ayrılan çözeltinin birim aktivitesi karşılaştırılarak, çözeltinin konsantrasyonu bulunmuştur. Adsorplayan maddenin adsorpsiyon kapasitesi ya da adsorpsiyon yoğunluğu (q) (Denklemler 4) ve adsorplayan maddenin adsorpsiyon verimi (V_A) (Denklemler 5), ^{75}Se için sırasıyla mg Se/g kil ve % olarak belirlenmiştir [19-20].

$$q = [(C_0 - C_f) \times MK \times V] / (1000 \times m) \quad (4)$$

$$V_A = [(C_0 - C_f) \times 100] / C_0 \quad (5)$$

Tüm deneylerde adsorpsiyon sonrası çözeltilerinin pH değerleri cam pH/sıcaklık kombine elektrodu (WTW Sentix 81 Model) olan pH-Eh metre ile ölçülmüştür. Cihazın

kalibrasyonunda pH 4, 7, 10 (Merck) tampon çözeltileri kullanılmıştır.

2.3. Adsorpsiyon veriminin radyoaktivite ölçümleriyle belirlenmesi

Bu çalışmada, ^{75}Se izotopu üretilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır; bu izotopun seçilmesinin nedeni çok uzun yarı ömürlü fisyon ürünü ^{79}Se ile kimyasal olarak benzer özelliklerde olması ve 119.769 gün yarı ömrü ve yayınladığı gamma radyasyonları gibi nükleer özelliklerinin adsorpsiyon deneylerinin ve ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi açısından da uygun olmasıdır [4]. SeO_2 bileşiği I.T.U TRIGA MARK II Nükleer Araştırma Reaktöründe 250 kW güçte, Merkezi Işınlama Kanalında 60 dakika süre boyunca ışınlanmıştır.

Deneylerdeki radyoaktivite ölçümleri I.T.U Enerji Enstitüsü Düşük Seviyeli Radyoaktivite Ölçümleri Laboratuvarında bulunan dikey kriyostatlı, n-tipi, koaksiyel saf germanyum gama dedektörü (GAMMA-X HPGGe), dijital entegre gama spektrometre (DSPEC jr. 2.0) ve GAMMA VISION-32 yazılımından oluşan gama spektroskopik ölçüm sisteminde yapılmıştır. Sistemde, kanal aralığı 8K ve istatistiksel güvenli seviye aralığı 2 σ olarak ayarlanmıştır; ölçümler sırasında ölü zaman %2'yi geçmemiştir.

Işınlanan numunelerin radyoaktivitesi yüksek ve yarı ömürleri de uzun olduğundan, ışınlama sonrası alınan örnekler hemen ölçülmemiştir. Bu nedenle, sayım yapıncaya kadar geçen süre dikkate alınmak zorundadır; örneklerin ışınlamadan sonra, ölçüme dek geçen bekleme zamanı düzeltilmesi yapılmış aktivitelerini elde etmek için

$$P_0 = [P \times \exp(-\lambda \times t_d)] / t_m \quad (6)$$

denkleminde yararlanılmıştır. Se-^{75} 'in yarı ömrü ölçüm süresine göre çok uzun olduğu için, hesaplamalarda ölçüm süresince olan bozunum dikkate alınmamıştır [3, 16]. Deneylerde aktiviteyi ölçmek için örneklerdeki ^{75}Se 'in 121.12 keV enerjili gama pikinden yararlanılmıştır. Aktivite seviyesine göre örneklerin ölçüm süresi 20 dak ile 15 saat arasında değişmiştir.

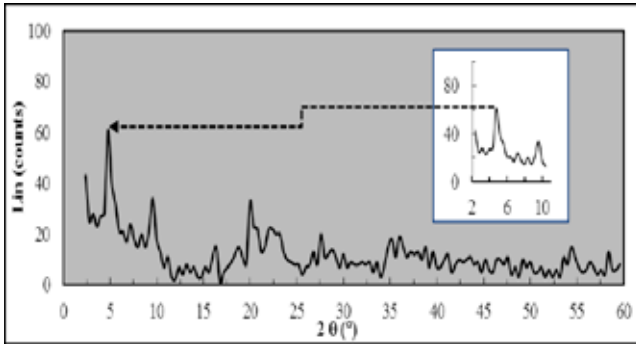
III. DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. Al-bentonitin Özellikleri

Bent'in %2'lik seyreltik çözeltideki zeta potansiyelinin -39.6 ± 1.6 mV olduğu dikkate alınır [15], üretilen Al-Bent'in aynı özellikteki çözeltideki zeta potansiyelinin 45.3 ± 6.1 mV olması, bentonitin yapısındaki değişebilir katyonlarla pozitif yüklü Al-polioksi katyon gruplarının

yerdeğiştirdiğinin ve yüzey yükünün negatiften pozitifte dönüştüğünün, dolayısıyla yüzey özelliklerindeki değişimin göstergesidir. Al-polioksi katyonları ile sütunlaştırılmış bentonitlerin üretildiği Peng ve diğ. ve Gu ve diğ. çalışmalarında da, zeta potansiyelinde artış gözlenmiştir [21-22].

Üretilen Al-Bent'in XRD spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. Analizden, bazal boşluk mesafesi Al-Bent için 1.853 nm olarak elde edilmiştir, Bent için bu değer 1.108 nm'dir [15]. Spektrum incelendiğinde, montmorillonit pikleri dışında, spektrumda kayda değer bir değişim olmadığı gözlenmektedir. Gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sonucunda katyonların, mineralin ara tabakasına girmesi suretiyle montmorillonitin bazal boşluğunu 0.745 nm arttırdığı tesbit edilmiştir. Benzer şekilde Yang ve diğ. ve Zhu ve Zhu tarafından yürütülen çalışmalarda, montmorillonit ve Al-bentonitin bazal boşluk mesafelerinin sırasıyla 1.25 ve 1 nm'den 1.53 ve 1.9 nm'ye çıktığı belirlenmiştir [23-24].

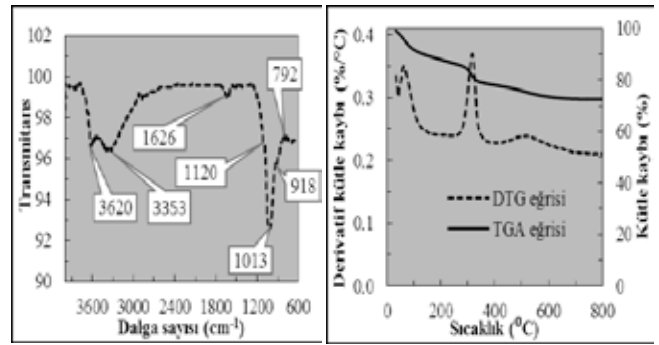


Şekil 1. Al-Bent XRD spektrumu.

XRD ölçümlerinde piklerin şekilsel düzgünlüğü ve pik genişliği, oluşan yapının homojen olup olmadığı ve farklı yapıların bir arada olup olmadığı hakkında bilgi verdiğinden [25], Al-Bent'de pik şekillerinin düzgün olması ve iç içe geçmiş piklerin olmaması, Al-Bent'in homojen yapıda olduğu söylenebilir.

Al-Bent'in üretimi sırasında oluşan yapısal değişiklikleri anlamak için yapılan FTIR ve TGA/ DTG analiz sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. FTIR spektrumunda Bent yapısındaki O-H gruplarının O-H esneme titreşimleri 3617 cm^{-1} civarında yer almaktadır [15]. Al-Bent yapısında tepe noktası 3620 cm^{-1} olmuştur, pik şiddetinde ise Al-polioksi katyonlarının aratabakalara girmesi nedeniyle azalma söz konusudur. Bent yapısındaki su moleküllerinin H-O-H bükülme titreşimleriyle ilgili absorpsiyon bandının merkezinin 1633 cm^{-1} civarında yer aldığı belirlenmiştir [15, 25]. Al-

Bent içinde 1626 cm^{-1} 'de ve daha düşük şiddetli olarak pik gözlenmiştir. $1118-795 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen Bent'in oktahedral ve tetrahedral yapısındaki Si-O ve OH bükülme titreşimleri pikleri, üretilmiş olan Al-Bent spektrumunda da şiddetleri azalmış ve tepe noktaları çok az değişmiş olarak görülmektedir. Bu sonuçlar, Al-polioksi katyonlarının Bent'in aratabakalarına girdiğini ve Bent'in oktahedral ya da tetrahedral yapısını etkilemediğini göstermektedir. Al-bileşiklerinin kullanıldığı Tabak ve diğ. ve Hongyan ve diğ. çalışmalarında da benzeri sonuçlar elde edilmiştir. [26-27].



Şekil 2. Al-Bent için a) FTIR spektrumu, b) TGA/ DTG eğrileri

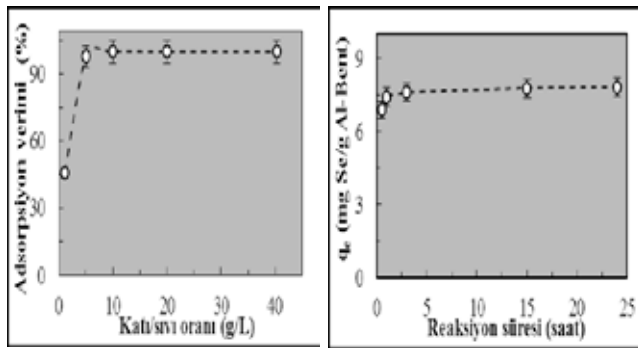
TGA/DTG sonuçlarıyla oluşturulan Tablo 1'de verildiği gibi 120°C 'ye kadar hem Bent, hem de Al-Bent için ilk belirgin kütle azalması yapıdaki yüzeye adsorplanmış suyun kaybıdır. Bent için $600-800^\circ\text{C}$ aralığında görülen kütle kaybı, Qin ve diğ. çalışmasında verildiği gibi, montmorillonitin oktahedral tabakalarındaki hidroksil gruplarının bozulmasının göstergesidir [28]. Bent'den farklı olarak Al-Bent'de gözlenen diğer belirgin kütle kayıpları, Canizares ve diğ. çalışmasında verildiği gibi, modifiye üründe ara tabakaya giren Al-polioksi katyonlarındaki hidroksit gruplarının dehidrosilasyonunu içeren bozunmaları işaret etmektedir [29].

Tablo 1. Bent ve Al-Bent için sıcaklık aralığına göre kütle kaybı

Sıcaklık aralığı ($^\circ\text{C}$)	Kütle kaybı (%)	
	Bent	Al-Bent
0-120	10.22	9.31
120-200	0.14	2.77
200-260	0.1	1.8
260-350	0.04	7
350-430	0.02	1.6
430-600	0.89	4.02
600-800	2.7	0.95
Toplam	14.11	27.45

3.2. Adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları

Saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentonitinin selenyum adsorpsiyonu veriminin %2 civarında olduğu bir önceki çalışmamızda deneysel olarak belirlenmiştir [15]. Bu çalışmada ise bentonit Al-polyoksi katyonları ile modifiye edilerek üretilen Al-Bent'in adsorpsiyon verimi farklı deneysel koşullar için incelenmiştir. Katı sıvı oranına ve reaksiyon süresine göre deney sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3.a)'da verimin önce artan katı/sıvı oranı ile arttığı, sonra sabit kaldığı görülmektedir. Adsorban miktarının artmasının adsorpsiyonu artıracığı, fakat adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olacağı [20, 30] dikkate alınarak, eğrinin sınır değere ulaşmaya başladığı nokta optimum katı/sıvı oranı (10 g/L) olarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözeltilerinin ölçülen pH değerleri 4.40 ile 4.62 arasında değişmiştir.



Şekil 3. a) Katı sıvı oranına, b) reaksiyon süresine göre deney sonuçları.

Şekil3.b incelendiğinde, adsorpsiyon sürecinin yaklaşık üç saat içinde dengeye ulaştığı söylenebilir. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için, Denklem (1), (2), (3) ile verildiği gibi zamana karşı $1/(q_c - q_t)$, $\ln(q_c - q_t)$ ve t/q_t grafiklerinden elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları (Tablo 2), reaksiyonun 2. dereceden ve sanal 2. dereceden kinetik modele uyduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Reaksiyon hız sabiti ve korelasyon katsayısı değerlerinin karşılaştırılması

Malzeme	Sanal birinci derece		İkinci derece		Sanal ikinci derece	
	k_{p1} (dak^{-1})	R^2	k_2 (g/mg/dak)	R^2	k_{p2} (g/mg/dak)	R^2
Al-Bent	0.0030	0.872	0.0271	0.9918	0.1276	1

Sistemdeki en yavaş reaksiyonun, reaksiyon kinetiğinin incelenmesini sağlayan reaksiyon olduğu gözönüne alındığında, sanal ikinci dereceden reaksiyonun adsorpsiyon reaksiyonunun hızını sınırlayan reaksiyon olduğu anlaşılır. Bu reaksiyonu oluşturan bileşenlerin belirlenmesi amacıyla, adsorpsiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri incelenmiştir. 1 mM SeO_2 çözeltisinin ve üretilen Al-Bent'in pH değeri sırasıyla 2.94 ve 4.67 olarak ölçülmüştür. 1 mM SeO_2 çözeltisinde mevcut selenyum türleri H_2SeO_3 , SeO_3^{2-} ve HSeO_3^- olarak verilmektedir ve pH değeri 3-5 aralığında olduğunda çözeltideki baskın tür HSeO_3^- olmaktadır, çok daha az konsantrasyonda H_2SeO_3 bulunmaktadır, SeO_3^{2-} ise eser miktarda oluşmaktadır [15]. Sistemde sanal ikinci dereceden reaksiyon olması sistemdeki bu türlerden baskın olup reaksiyona girenlerin sayısı ile ilgilidir. Ayrıca, selenyum çözeltisinin 2.94 olan başlangıç pH değerinin adsorpsiyon sonrası 4.19-4.49 aralığında olması, diğer bir deyişle sistemin pH değerinin SeO_2 çözeltisinin pH değerinden Al-Bent'in pH değerine yaklaşmasının, selenyum anyonlarının adsorpsiyonu sırasında çözeltiye geçen hidroksil anyonlarının artışı nedeniyle olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç, inorganik bentonitlerde fosfat ve perklorat anyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği Yan ve diğ. ve Yang ve diğ. çalışmalarıyla da uyumludur [10, 23].

IV. SONUÇ VE YORUM

Endüstriyel uygulamalarda açığa çıkan sıvı atıkların gideriminde adsorban olarak veya atık havuzlarında bekletilmesi sırasında jeolojik bariyer olarak bentonit tipi killeri kullanılmaktadır. Ayrıca nükleer santrallerde fisyon ürünü olarak açığa çıkan uzun yarı ömürlü radyonüklidlerin, derin jeolojik formasyonlarda gömüleri konularındaki çalışmalarda, uygun kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı bentonit türü killerin kullanımı öne çıkmaktadır. Ancak bentonitin anyonik kirliliklerin gideriminde etkin olmaması nedeniyle, çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanmaktadır. Bu çalışmada:

- Al-polioksi katyonları kullanılarak, saflaştırılmış Reşadiye sodyum bentoniti modifiye edilmiş ve Al-polioksi katyonlarının Bent'in tabakalararası boşluğuna girdiği, bu interkalasyonun Bent'in yapısını etkilemediği, Bent'in yükünün negatiften pozitifte dönüştürdüğü uygulanan çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle tesbit edilmiştir.
- Gama spektroskopisi sisteminde elde edilen ^{75}Se radyoizotopunu ölçümlerinden yararlanılarak, farklı deney koşulları için selenyumun inorganik modifiye bentonitte adsorpsiyonu hassas bir şekilde incelenebilmiştir.

- Bent'nin modifiye edilmesiyle yüzey özelliklerinde meydana gelen değişiklikler, anyonları adsorplama kapasitesi çok düşük olan Reşadiye sodyum bentonitinin, selenyum dioksit çözeltisindeki anyonları %100 gibi yüksek bir verimle adsorplayabilmesini sağlamıştır.

Kimyasal ya da radyolojik açıdan toksik anyonik kirliliklerin gideriminde ya da çevreye yayılmasının önlenmesinde sistematik çalışmalar gerekli ve önemli olduğundan, yapılan bu çalışmanın benzeri çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

SEMBOLLER

λ : radyoizotopun bozunum sabiti (bozunum^{-1})

C_0 : adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (M)

C_f : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan konsantrasyon (M)

C_t : t anında çözeltide kalan konsantrasyonu (M)

k_2 : ikinci dereceden reaksiyon hızı

k_{p1} : sanal birinci dereceden reaksiyon hızı

k_{p2} : sanal ikinci dereceden reaksiyon hızı

m : adsorplayan madde miktarı (g),

MK: adsorplanan maddenin moleküler kütlesi (g/mol) olarak verilmiştir.

P: ölçüm anındaki aktiviteye karşılık gelen birim zamandaki net pik alanı

P_0 : ışınlamanın bittiği andaki aktiviteye karşılık gelen birim zamandaki net pik alanı

q_c : denge durumunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q : adsorplayan maddenin adsorpsiyon kapasitesi ya da adsorpsiyon yoğunluğu

t: reaksiyon süresi

t_d : bozunum ya da bekleme süresi (s),

t_m : ölçüm süresi (s)

V: kullanılan adsorpsiyon çözeltisi miktarı (mL),

V_A : adsorplayan maddenin adsorpsiyon verimi

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 33041 numaralı İ.T.Ü. Lisansüstü Tezlerini Destekleme Projesi kapsamında hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Plant, J.A., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., & Klink, B. A., (2005). Arsenic and Selenium, In Environmental geochemistry, Lollar, B.S (eds.), Vol. 9, Elsevier, Pergamon, Oxford, 17-66.
- [2] Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z. (1997). Kimyasallar ve Çevre, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi: 50, Ankara.
- [3] Erdtmann G., & Petri H., (1986). Nuclear Activation Analysis: Fundamentals and Techniques. In: Treatise of analytical chemistry, Elving, P.J. (eds), Part I, Vol. 14, 2nd Edition. Wiley, New York, 414 p.
- [4] Firestone R.B. (1998). Table of Isotopes [electronic resource]. In Chu F., CD-ROM eds, 8th ed., update, Wiley, New York.
- [5] Montavon, G., Guo, Z., Lützenkirchen, J., Alhajji, E., Kedziorek, M.A.M., Bourg, A.C.M., & Grambow, B. (2009). Interaction of Selenite with MX-80 bentonite: Effect of Minor Phases, pH, Selenite Loading, Solution Composition and Compaction. *Colloids and Surface A*, 332, 71–77.
- [6] Ve'rtés, A., Nagy, S., Klencsar, Z., Lovas, R.G., & Rösch, F., (Eds.) (2011). *Handbook for Nuclear Chemistry*. 2nd Edition, Springer.
- [7] Jörg, G., Bühnemann, R., Hollas, Simon, Kivel, N., Kossert, K., Van Winckel, S., Gostomski, C.L. (2010). Preparation of Radiochemically Pure ^{79}Se and Highly Precise Determination of Its Half-life. *Applied Radiation and Isotopes.*, 68, 2339–2351.
- [8] Altunlu M., & Yapar S. (2007). Effect of OH/Al $^{3+}$ and Al $^{3+}$ /clay Ratios on the Adsorption Properties of Al-Pillared Bentonites. *Colloids and Surface A*, 306, 88–94,
- [9] Zhu, M., Ding, K., Xu, S., & Jiang, X. (2009). Adsorption of Phosphate on Hydroxyaluminum- and Hydroxyiron-Montmorillonite Complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 645–651.
- [10] Yan, L., Xu, Y., Yu, H., Xin, Xi., Wei, Q., & Du, B. (2010). Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution by Hydroxy-Aluminum, Hydroxy-iron and Hydroxy-iron-aluminum Pillared Bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 244–250.
- [11] Akçay, M. (2004). The Catalytic Acylation of Alcohols with Acetic Acid by Using Lewis Acid Character Pillared Clays. *Applied Catalysis A*, 269, 157–160.
- [12] Bahranowski, K. Kielski, A., Serwicka, E.M., Wisøa-Walsh, E., & Wodnicka, K. (2000). Influence of

- Doping with Copper on the Texture of Pillared Montmorillonite Catalysts. *Microporous Mesoporous Materials*, 41, 201-215.
- [13] www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Tokat_Madenler.pdf
- [14] Boylu, F., Çinku, K., Esenli, F., & Çelik, M. S. (2010). The Separation Efficiency of Na-Bentonite by Hydrocyclone and Characterization of Hydrocyclone Products. *International Journal of Mineral Processing*, 94, 3-4, 196-202.
- [15] Hacıyakupoglu, S., Orucoglu E., (2013). ⁷⁵Se Radioisotope Adsorption Using Turkey's Reşadiye Modified Bentonites. *Applied Clay Science*, 86, 190-19.
- [16] ISO 18589-3 (2007). *International Standard, Measurement of Radioactivity in the Environment Soil, Part 3: Measurement of Gamma-emitting Radionuclides*, ISO, Geneva.
- [17] Chen, G., Shan, X., Zhou, Y., Shen, X., Huang, H., & Khan, S. (2009). Adsorption Kinetics, Isotherms and Thermodynamics of Atrazine on Surface Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 1-3, 912-918.
- [18] Ho, Y.S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- [19] Su J., Huang H.-G., Jin X.-Y., Lu X.-Q., & Chen Z.-L. (2011). Synthesis; Characterization and Kinetic of a Surfactant-modified Bentonite Used to Remove As(III) and As(V) from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 63-70.
- [20] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2006). Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 128, 138-144.
- [21] Dong Liu, Shuqin Yang Peng, X., Luan, Z., Chen, F., Tian, B., & Jia, Z. (2005). Adsorption of Humic Acid onto Pillared Bentonite. *Desalination*, 174, 135-143.
- [22] Gu, L. Xu, J., Lv, L., Liu, B., Zhang, H., Yu, X., & Luo, Z. (2011). Dissolved Organic Nitrogen (DON) Adsorption by Using Al-pillared Bentonite. *Desalination*, 269, 206-213.
- [23] Yang, Z., Xiao, O., Chen, B., Zhang, L., Zhang, H., Niu, X., & Zhou, S., (2013). Perchlorate Adsorption from Aqueous Solution on Inorganic-pillared Bentonites, *Chemical Engineering Journal*, 223, 31-39.
- [24] Zhu, L., & Zhu R., (2007). Simultaneous Sorption of Organic Compounds and Phosphate to Inorganic-Organic Bentonites from Water. *Separation and Purification Technology*, 54, 71-76.
- [25] Orucoglu, E., (2011). *Reşadiye Bentoninin Organik ve İnorganik Katyonlarla Modifikasyonu ve Modifiye Ürünlerde ⁷⁵Se Radyoizotopunun Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Enerji Enstitüsü.
- [26] Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B., & Koksall, E., (2007). Characterization and Pillaring of a Turkish Bentonite (Resadiye), *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 5-11.
- [27] Hongyan, X., Aihong, G., Hongfei, X., & Yonggang, W. (2009). Preparation and Characterization of Al-pillared montmorillonites. *International Conference on Environmental Science and Information Application Technology*, DOI 10.1109/ESIAT.2009.449,
- [28] Qin, Z., Yuan, P., Zhu, J., & He, H. (2010). Influences of Thermal Pretreatment Temperature and Solvent on the Organosilane Modification of Al13-intercalated/Al-pillared Montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50, 546-553.
- [29] Canizares, P., Valverde, J.L., Sun Kou, M.R., & Molina, C.B., (1999). Synthesis and Characterization of PILCs with Single and Mixed Oxide Pillars Prepared from Two Different Bentonites, a Comparative Study. *Microporous Mesoporous Materials*, 29, 267-281.
- [30] Xue, W., He, H., Zhu, J., & Yuan, P. (2007). FTIR Investigation of CTAB-Al-montmorillonite Complexes. *Spectrochimica Acta A*, 67, 1030-1036.