

**DOĞAL ZEOLİTLERİN BAZI ELEMENTLERİ ADSORPLAMA
ŞARTLARININ VE γ -RADYASYONUNUN ADSORPLAMA ŞARTLARINA
OLAN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

ADSORPTIONS OF SOME ELEMENTS AND EFFECT OF γ -RADIATION ON THE
ADSORPTION CAPACITY OF NATURAL ZEOLİTES

Asiye Başsarı, Abidin Yıldırım, Tanıl Akyüz, Neşet Baş, Şinasi Ekinci
Endüstriyel Uygulama Bölümü
Çekmece Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, PK1, 34831, Havaalanı-İstanbul

ÖZET

Dünyada hızla artan çevre kirliliği tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Hava, su ve toprakta eser ve toksik element seviyelerinde hızlı bir artış görülmektedir. Bunlar doğrudan veya dolaylı olarak insanları olumsuz olarak etkileyebilir ve zararlı biyolojik etkileri oluşabilir. Eser ve toksik elementin iyonları, katı bir maddenin iyonları ile yer değiştirilerek suda çözünmeyen zararsız bir hale dönüştürülmesi uygulanan yöntemlerden sadece biridir. Sentetik olarak yapılan iyon değiştirici maddeler, killi topraklar ve zeolitler bu amaç için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, İstanbul içme suyunun temizlenmesi için doğal zeolitin sezyum ve kurşun elementlerini adsorplama şartları incelenmiştir. Çalışmada sezyum ve kurşun elementlerinin çözeltileri hazırlanarak, deneyde kullanılan clinoptilolite olarak belirlenen zeolitin dağılım sabiteleri (K_d) ve Freundlich izoterm eğrisi saptanmıştır. Ortam pH değerinin değişiminin bahsedilen faktörlere olan etkileri incelenmiştir. 50 Ci aktivitede olan ^{60}Co radyoaktif kaynak ile 24 saat ışınlanarak K_d ve Freundlich soğurma eğrisi saptanmıştır. Örnekler içindeki sezyum(Cs) ve kurşun (Pb) iyonu konsantrasyonları, Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans (EDXRF) Analiz tekniği kullanılarak hesaplanmıştır.

ABSTRACT

The practical applications of natural zeolites widens increasingly. In the literature there are data on the use of natural or treated zeolites in agriculture, treatment of radioactive liquid wastes from nuclear power plants, purification of waters from soluble and insoluble particles, use of zeolites in adsorption and catalysis, ect. The subject of this work is to study Cs and Pb ions removal from aqueous solutions by means of natural clinoptilolites. The mentioned zeolites were of Turkish origin. The distribution coefficient (K_d) of the radionuclides decreased with increasing the concentration of Cs and Pb ions. The effect of γ -irradiation on their

activity was also investigated. The variation of distribution coefficients (K_d) with pH was determined in a batch experiment.

1. GİRİŞ

Gözenekli bir yapıya sahip olan zeolitlerin 150 türünün sentezi yapılmış ve 35 türünün de doğada bulunduğu bilinmektedir (Naccacte 1983). Ülkemizde bunlardan yedisinin ekonomik rezervler halinde bulunduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada amaç, clinoptilolit tipi zeolitlerin, doğal halde sezyum ve kurşun elementlerini soğurma kapasitelerini incelemektir. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan Cs çözeltileri clinoptilolit üzerine ilave edilerek dört gün bekletildikten sonra süzülerek dağılım faktörleri (K_d) ve Freundlich soğurma eğrisi saptanmıştır. Clinoptilolit K_d faktörü özelliğinin, ortamın asit miktarındaki değişmelerin etkileri de incelenmiştir (Bassarı v.d. 1996). Clinoptilolit tipindeki işlem görmemiş zeolit γ - radyasyonu ile ışınlanması sonucu bırakılarak soğurma özelliklerindeki değişmeler de saptanmıştır (Dyer 1995).

2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan örnek İstanbul içme suyunun temizlenmesinde kullanılan zeolit olup, XRD tekniği ile yapılan inceleme sonucunda clinoptilolit olduğu saptanmıştır.

Örnek 100°C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve öğütülerek deneylerde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Cs çözeltileri; CsCl kullanılarak hazırlanmıştır. Örnekler içindeki Cs iyonunun miktarını saptamak için Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Analiz tekniği kullanılmıştır. Am-241 radyoaktif kaynak kullanılarak uyarılan Cs elementinin karakteristik $K\alpha$ x-ışınlarının net sayım hızları, temel parametre tekniği (FPT) ile değerlendirilerek miktarları hesaplanmıştır. Deneyler 20°C'de yapılmıştır. Aşağıda verilen formüller uyarınca K_d değerleri saptanmıştır.

$$K_d (cm^3/g) = (A_0 - A_1) / A_1 \times (V/m) \quad (1)$$

A_0 = Çözeltideki Cs iyonu konsantrasyonu (mg/cm^3)

A_1 =Zeolit süzülükten sonra çözelti konsantrasyonu (mg/cm^3)

V = kullanılan çözeltinin hacmi (cm^3)

m = kullanılan zeolit miktarı (g)

Freundlich izoterm eğrisi aşağıda verilen şekilde lineer olarak ifade edilebilir;

$$q = K \times C^n \quad (2)$$

q = kullanılan zeolit birim kütlesinde adsorplanan Cs miktarı (mg/g)

C = çözeltinin içindeki Cs miktarı(mg/l)

K, n = sabitler

Freundlich soğurma eğrisi aşağıda verilen şekilde de yazılabilir;

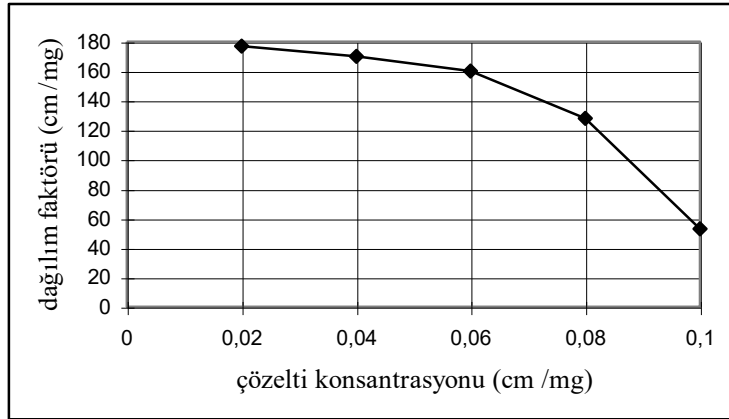
$$\ln q = \ln K + n \ln C \quad (3)$$

Cs⁺ kullanılarak yapılan deneyler üç aşamada sürdürülmüştür. 1) Cs⁺ miktarının değişiminin K_d faktörüne olan etkileri, 2) γ- radyasyonunun Clinoptilolit'in K_d faktörüne olan etkileri ve 3) pH' nın değişiminin K_d faktörüne olan etkileri incelenmiştir.

1) Cs⁺ miktarının değişiminin K_d faktörüne olan etkileri: 500 mg clinoptilolit tartılarak 0.2, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.1mg/cm³ Cs⁺ iyonlarını içeren çözeltiler içine konularak 4 gün bekletilmiştir. Clinoptilolit Whatman 42 filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Süzüldükten sonra çözeltilerin içerdiği Cs⁺ iyonlarının derişimleri EDXRF sistemi ile saptanmış ve veriler Tablo 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de A₀ konsantrasyonu ile K_d faktörü arasında çizilen eğri görülmektedir.

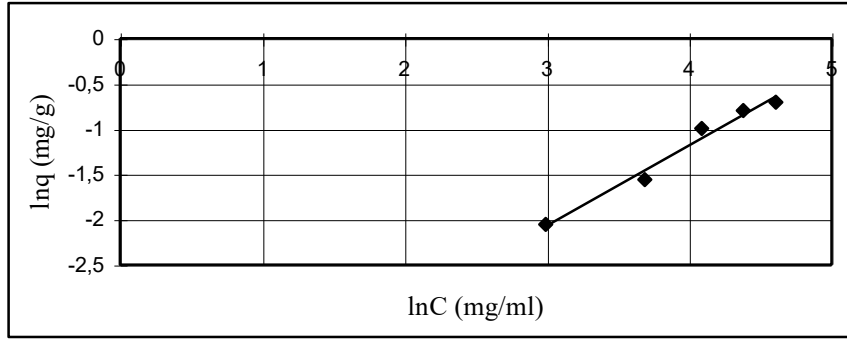
Tablo 1. 500mg Clinoptilolit çeşitli konsantrasyonlarda Cs⁺ iyonu içeren çözeltilerde hesaplanan K_d faktörleri

A ₀ (mg/cm ³)	A ₁ (mg/cm ³)	K _d (cm ³ /mg)
0.02	0.0072	177
0.04	0.0148	170
0.06	0.023	160
0.08	0.035	129
0.1	0.065	54



Şekil 1. 0.5g Clinoptilolit ve çeşitli konsantrasyonlarda Cs kullanılarak bulunmuş dağılım faktörü grafiği

Clinoptilolit'in elementleri adsorplamalarının ifade edilmesi için Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Freundlich soğurma eğrileri kullanılmaktadır (Akibah 1989, Aksoyoğlu 1989). Bu çalışmada da Şekil 2'de gösterildiği gibi Freundlich soğurma eğrileri kullanılmıştır. Çözelti içindeki Cs iyonu miktarının değişiminin Clinoptilolit'in adsorplamasına olan etkileri görülmektedir.



Şekil 2. Cs⁺ iyonlarının 0.5 g Clinoptilolit kullanılarak saptanmış Freundlich soğurma grafiği

2) γ radyasyonunun Clinoptilolit'in K_d faktörüne olan etkileri: Clinoptilolit, 50 Ci'lik Co-60 radyoaktif kaynak kullanılarak 24 saat ışınlanmıştır. Kaynak ile örnek arasındaki uzaklık 3.5cm'dir. Aşağıda verilen formüller uyarınca zeolitin ışınlama dozu 1.322.449 R/h olarak saptanmıştır.

$$dD/dt = A \times K_\gamma \times 1/r^2 \quad (R/h) \quad (4)$$

A, kaynağın aktivitesi (Ci),

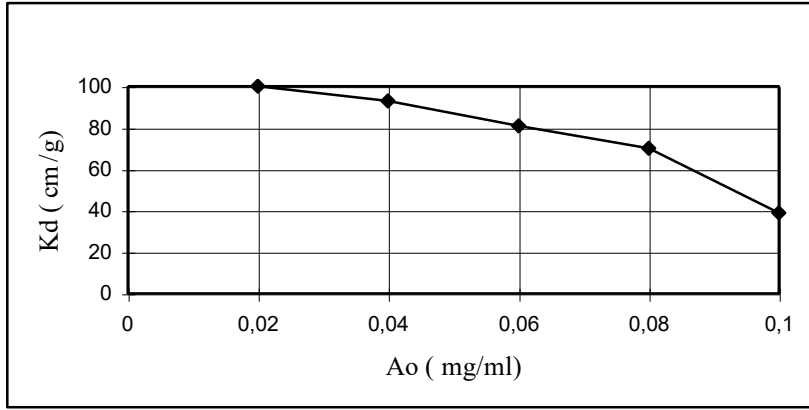
K_γ , Co-60 için γ doz sabiti [(R/h) × (m²/Ci)]

r^2 , kaynak-örnek arasındaki mesafe.

Tablo 2. 500mg Clinoptilolit çeşitli konsantrasyonlarda Cs⁺ iyonu içeren çözeltilerde hesaplanan K_d faktörleri

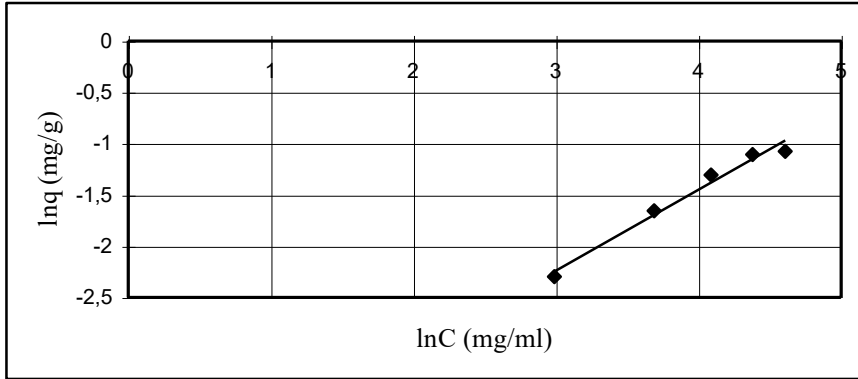
A_0 (mg/cm ³)	A_1 (mg/cm ³)	K_d (cm ³ /mg)
0.02	0.0072	100
0.04	0.0148	93
0.06	0.023	81
0.08	0.035	70
0.1	0.065	39

500 mg zeolit tartılmış ve süzöldükten sonra çözeltilerin konsantrasyonları EDXRF sistemi kullanılarak saptanmış ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 3'te A_0 konsantrasyonu ile K_d faktörü kullanılarak çizilen eğri görülmektedir.



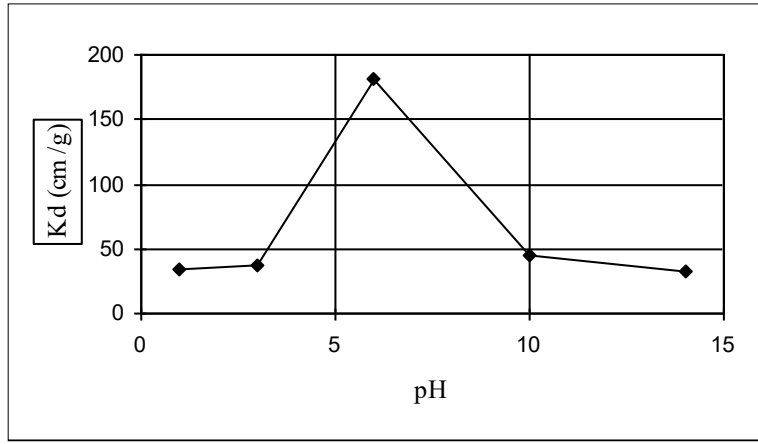
Şekil 3. 0.5 g ısıtılmış Clinoptilolit ve çeşitli konsantrasyonlarda Cs kullanılarak bulunmuş dağılım faktörü grafiği

Şekil 4'te ısıtılmış olan Clinoptilolit örneklerinin Freundlich soğurma Grafiği görülmektedir.



Şekil 4. Cs+ iyonlarının 0.5 g ısıtılmış Klinoptilolit kullanılarak saptanmış Freundlich Soğurma grafiği

3) pH'nın değişiminin K_d faktörüne olan etkileri : 0.02 mg/cm^3 Cs iyonu içeren çözelti içine 500 mg Clinoptilolit konulmuştur. Çözeltiler içine değişen miktarlarda HCl ve KOH ile pH1, pH3, pH10 ve pH14 olacak şekilde universalindicator (Merck) kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 5'te görüldüğü gibi pH değişiminin K_d faktörü üzerine etkileri görülmektedir.



Şekil 5. Dağılım faktörü - pH değişimi grafiği

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Clinoptilolit 500 mg alınarak 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 ve 0.1 mg/cm³ Cs iyonu içeren çözeltiler içine konularak dört gün bekletilmiştir. Şekil 1 de çözeltiler konsantrasyonunun artması, Kd faktörünün azalmasına yol açmaktadır.

Clinoptilolit miktarı değiştirilmeden, ortama ilave edilen Cs iyonu konsantrasyonu ile Clinoptilolit adsorpladığı Cs iyonu miktarı arasında çizilen Freundlich soğurma eğrisi Şekil 2’de görülmektedir. Freundlich soğurma eğrisi $\ln q = 0.8297 \ln C - 4.5371$ ($r^2 = 0.98$) olarak bulunmuştur.

Şekil 3’te 24 saat Co-60 radyoaktif kaynak kullanılarak 1.322.449 R/h ışınlanmış olan zeolit, aynı şartlarda Cs çözeltileri kullanılarak 4 gün bekletildikten sonra süzölmüştür. Yapılan deneylerde, ışınlanmış örneklerde hesaplanan Kd faktörlerinin, ışınlanmamış olan zeolit örneklerine göre azaldığı saptanmıştır.

Şekil 4’te ise ışınlanmış Clinoptilolit’in Freundlich soğurma eğrisi $\ln q = 0.7885 \ln C - 4.608$ ($r^2 = 0.988$) olarak saptanmıştır.

Ayrıca ilave edilen asit konsantrasyonunun değişimi Kd faktörü üzerinde önemli farklılıklar yaratmaktadır. Kd Faktörü pH 6 civarında maksimuma ulaştığı Şekil 5’te görülmektedir. Çözeltinin asidik veya bazik olduğu durumlarda Kd faktörünün yaklaşık

olarak 5 misli daha az olduğu gör÷lmektedir. Pb elementi clinoptilolit tarafından adsorplandığı gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda %43 oranında kullandığımız zeolit tarafından tutulduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- BAŞSARI, A., AKYÜZ, T., KURTCEBE, T., “ Removal of Th, Cs and Sr ions From Solution Using Granulated Pumice Stone”, J. Inclusion Phen. 26: 83-88; 1996.
- NACCACTE, C., and TAARIT, Y.B., “Proceedings of Nato Advanced Study Institute on Zeolites: Sci. and Technology” Nato ASI Series No-80, May 1-12 (1983).
- DYER A. and AGGARWALL, S. , “Removal of Fission Products from Mixed Solvents Using Zeolites 1. Ruthenium Removal” Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles Vol.198, No.2,(1995) 467-474.
- AKIBA K, HASIMOTO H., and KANNO T., “Distribution Coefficient of Cesium and Cation Exchange Capacity of Minerals and Rocks” Journal of Nuclear Science and Technology Vol. 16, No.12, (1989) 1130-1135.
- AKSOYOĞLU, S., “Sorption of U(VI) on Granite” Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.134, No.2, (1989) 393-403.