

*Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, 23-26 Mayıs 2000 Zonguldak-Kdz Ereğli, Türkiye  
Proceedings of the 12th Turkish Coal Congress, 23-26 May 2000, Zonguldak-Kdz Ereğli, Türkiye*

## **URANYUMUN AĞAÇLI KÖMÜRLERİNDEN ELDE EDİLEN ADSORBENTLER ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

### **ADSORPTION OF URANIUM ON THE ADSORBENTS PRODUCED FROM AĞAÇLI LIGNITE COAL**

**Mehmet MAHRAMANLIOĞLU ve Özlem BİÇER**, *İstanbul Üniversitesi Mühendislik  
Fakültesi Kimya Müh. Bölümü Avcılar 35850 İstanbul*

#### **ÖZET**

Uranyumun Ağaçlı kömürlerinden elde edilen adsorbentler üzerine adsorpsiyonu zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelendi. Uranyum adsorpsiyon kinetiği Lagergren eşitliğine uydu. Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri deney verilerine uygulandı ve bu izotermelerin sabitleri bulundu. Termodinamik parametreler hesaplandı. Sonuçlar uranyumun çalışmada kullanılan adsorbent üzerinde adsorpsiyonunun endotermik ve yüksek sıcaklıkta daha spontane olduğunu gösterdi.

#### **ABSTRACT**

Adsorption of uranium on the adsorbent produced from Ağaçlı Coals was investigated as a function of time and temperature. Uranium adsorption kinetics obeyed Lagergren equation. The Langmuir and Freundlich isotherm equations were applied to the data and the value of isotherm constants were calculated. Thermodynamic parameters were calculated. The results indicate that the adsorption of uranium on the adsorbent used in the study is an endothermic process and more spontaneous at high temperature.

## 1. GİRİŞ

Nükleer enerji büyük çapta enerji üretimi için başlıca kaynaklardan biridir. Radyoaktif kirlenmenin ve enerji üretiminde nükleer reaktörlerin kullanılmasının artması nedeniyle sulardan uranyumun çeşitli ortamlarda dağılması ile ilgili çalışmalar son yirmi yılda artmıştır (Aksoyoğlu, 1989, Guibal, 1995 ;Sagaguchi., 1987; Benes, 1998;Arnold, 1998). Uranyum uzaklaştırmada çöktürme ,ion değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok proses kullanılmaktadır. Seçimlilik, basitlik ve etkinlik gibi nedenler adsorpsiyon metodunu diğerlerinden farklı kılmaktadır. Birçok araştırmacı uranyumun sulardan uzaklaştırılması için çeşitli maddeler üzerinde adsorpsiyon davranışını incelemektedir (Qadeer, 1995; Nakajima, 1986; Guibal ,1995; Saucedo ,1993; Yamashita, 1980; Hirotsu,1987; Tsunashima,1981; Duff, 1996). İnorganik ve organik kirliliklerin antılması aktif kömür geniş yüzey alanı ve gözenekleri nedeniyle en çok kullanılan adsorbenttir (Bhattacharyya, 1987; Wafwoyo,1999; Mahmood, 1993 ). Bu nedenle çalışma grubumuz çeşitli organik hammaddeler kullanarak aktif kömür geliştirmektedir. Bu çalışmanın amacı Ağaçlı kömürlerini hammadde olarak kullanarak elde edilen aktif kömür üzerinde uranyumun adsorpsiyon davranışını ve kullanılan fiziksel aktifleştirme metodunun etkinliğinin incelemektir.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1 Adsorbent Hazırlanması

25 g kuru kömür fırının içine yerleştirildi. 30 dakika karbonizasyon fırınında oda sıcaklığında  $\sim N_2$  gazı geçirilmiştir. Daha sonra fırın  $15^\circ C$  /dak. hızla  $600^\circ C$  ye kadar ısıtılmıştır. Fırın sıcaklığı  $600^\circ C$  de 1 saat sabit sıcaklıkta tutulduktan sonra fırın tekrar oda sıcaklığına kadar  $N_2$  akımı altında soğutulmuştur (karbonizasyon). Elde edilen madde yine aynı fırında  $CO_2$  gazı akımında  $850^\circ C$  ye  $15^\circ C$  /dak hızla ısıtılmış ve sıcaklık 1 saat boyunca  $850^\circ C$  de sabit tutulmuştur (aktivasyon). Daha sonra aktivasyona uğramış olan bu madde  $CO_2$  akımı altında oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Aktivasyon sonucu elde edilen madde, önce sıcak sonra soğuk saf su ile yıkanmış, 8 saat  $105^\circ C$  de etüvde kurutulmuş ve daha sonra bir desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Soğutulan madde eleklerden geçirilerek 0.1 mm elek altı olan kısmı hava geçirmez kaplara konulmuş ve gereğinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

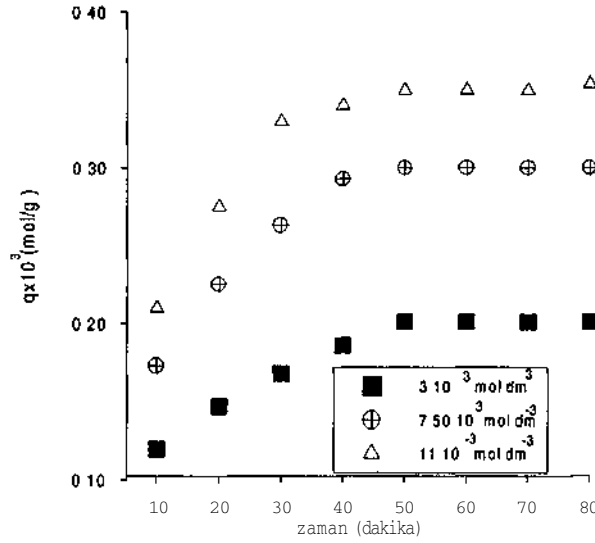
### 2.2 Adsorpsiyon Denemeleri

Deneylerde kullanılan uranyum çözeltisi uranil-nitrat.6.H<sub>2</sub>O kullanılarak hazırlanmıştır. 10 mililitre hacminde çeşitli konsantrasyonlarda uranyum çözeltileri 0.1 g adsorbentle karıştırılıp çalkalamalı su banyosunda dengeye gelene kadar çeşitli sıcaklıklarda ( $20^\circ C$ ,  $30^\circ C$ ,  $40^\circ C$ ,  $45^\circ C$ ) çalkalanmıştır. Dengeye gelme süresini bulmak için belirli zaman aralıklarında (5 dakikada bir) numune alınarak santrifüj yapılmıştır. Berrak fazdan alınan belirli hacimdeki çözeltinin konsantrasyonu belirlenerek hesaplara geçilmiştir.

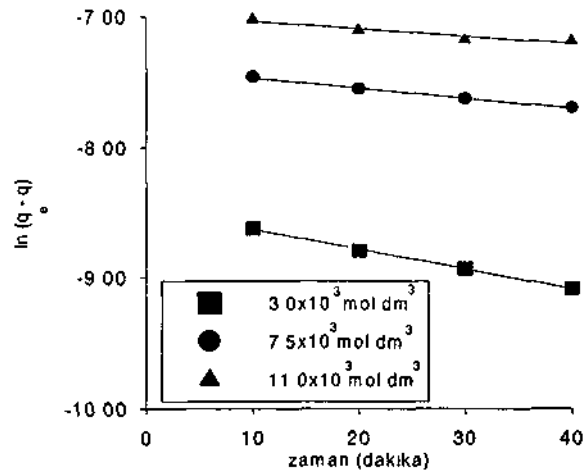
### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 3.1 Temas Süresi Etkisi

Şekil 1 zamanın uranyum adsorpsiyonuna etkisini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi  $3.0 \times 10^{-3}$ ,  $7.5 \times 10^{-3}$  ve  $11.0 \times 10^{-3}$  mol. $dm^{-3}$  konsantrasyonları için 50 dakika içinde sistem dengeye ulaşmaktadır. Dengeye ulaşma zamanı konsantrasyon ile değişmemektedir. Çalışılan diğer konsantrasyonlar için de aynı süre bulunmuştur. Fakat şekil içinde karışıklık olmaması için gösterilmemiştir.



Şekil 1. Başlangıç konsantrasyonunun ve zamanının uranyum adsorpsiyonuna etkisi



Şekil 2. Çeşitli konsantrasyonlar için Lagergren doğrulan

### 3.2 Kinetik Model

Adsorpsiyon hızı sabiti  $k_a$ , Lagergren hız eşitliği kullanılarak bulundu. Bilindiği gibi Lagergren hız eşitliği

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_a \cdot t \quad [1]$$

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_a \cdot t$$

şeklinde gösterilebilir. Burada  $q_e$  ve  $q$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) sırasıyla denge ve herhangi bir  $t$  anında birim adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarları,  $t$  zamanı (dakika)  $k_a$  ise adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir.  $\ln (q_e - q)$  ile  $t$  arasında çizilen doğrunun eğiminden  $k_a$  hız sabitleri  $3.0 \times 10^{-3}$ ,  $7.5 \times 10^{-3}$  ve  $0.010^{-3}$  konsantrasyonları için sırasıyla 0.0152, 0.0076 ve 0.0055  $\text{dk}^{-1}$  bulunmuştur.

### 3.3 Adsorpsiyon İzotermi

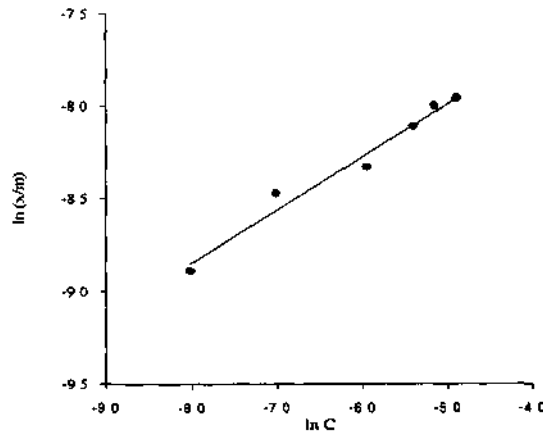
Bulunan değerler adsorbentın kapasitesini test etmek için Langmuir and Freundlich adsorption isotherm modellerin uygulandı. Freundlich eşitliği,

$$X/m = k \cdot C^n \quad [2]$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $k$  ve  $n$  Freundlich sabitlerini,  $C$  ( $\text{mmol.dm}^{-3}$ ) denge konsantrasyonunu,  $X/m$  ise birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) göstermektedir. Freundlich eşitliği,

$$\ln x/m = \ln k + n \cdot \ln C \quad [3]$$

şeklinde doğrusallaştırılabilir.  $20^\circ \text{C}$  de yapılan deneyler sonunda  $k$  ve  $n$  katsayıları,  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kesiminden hesaplanarak  $1.42 \cdot 10^{-3}$  ve 0.2865 bulunmuştur (Şekil 3).



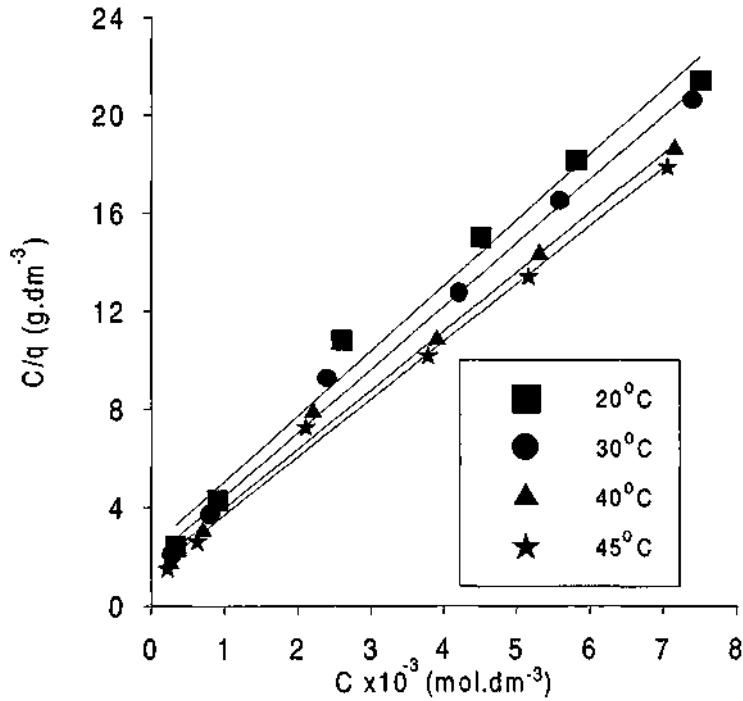
Şekil 3.  $20^\circ \text{C}$  de uranyum adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Langmuir eşitliğini

$$q = \frac{Q \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad [4]$$

şeklinde yazabiliriz.

Burada  $Q$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) ve  $b$  ( $\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$ ) kapasite ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitlerini  $C$  ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ) denge konsantrasyonunu  $q$  ise birim adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı ( $\text{mol.g}^{-1}$ ).  $C/q$  ile  $C$  arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kesiminden 20, 30, 40, 45 °C sıcaklıkları için  $Q$  değerleri sırasıyla  $3.75 \times 10^{-4}$ ,  $3.87 \times 10^{-4}$ ,  $4.15 \times 10^{-4}$ ,  $4.25 \times 10^{-4}$  mol .g<sup>-1</sup> ve  $b$  değerleri sırasıyla 1111, 1375, 1535, 1718  $\text{dm}^3.\text{g}^{-1}$  bulunmuştur.



Şekil 4 Çeşitli sıcaklıklarda uranyum adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Adsorpsiyon prosesinin etkinliğini göstermenin bir başka yolu da  $S$ , boyutsuz sabitini bulmaktır. Bu sabit

$$S = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad [5]$$

eşitliği kullanılarak bulunabilir. Burada  $b$  ve  $C_0$  Langmuir sabiti ve başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. 20, 30, 40 ve 45 °C sıcaklıklarında  $S$  değerleri  $3 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonu için 0.231, 0.195, 0.178, ve 0.163 ,ve  $11 \times 10^{-3}$

mol.dm<sup>3</sup> başlangıç konsantrasyonu için 0.075, 0.062, 0.056, ve 0.050 bulunmuştur. Görüldüğü gibi S değerleri adsorpsiyon sistemimizin veriminin yüksek olduğunu göstermektedir (0<S<1).

### 3.4 Termodinamik Parametreler

$\Delta S$  ve  $\Delta H$  değerleri;

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T} \quad [6]$$

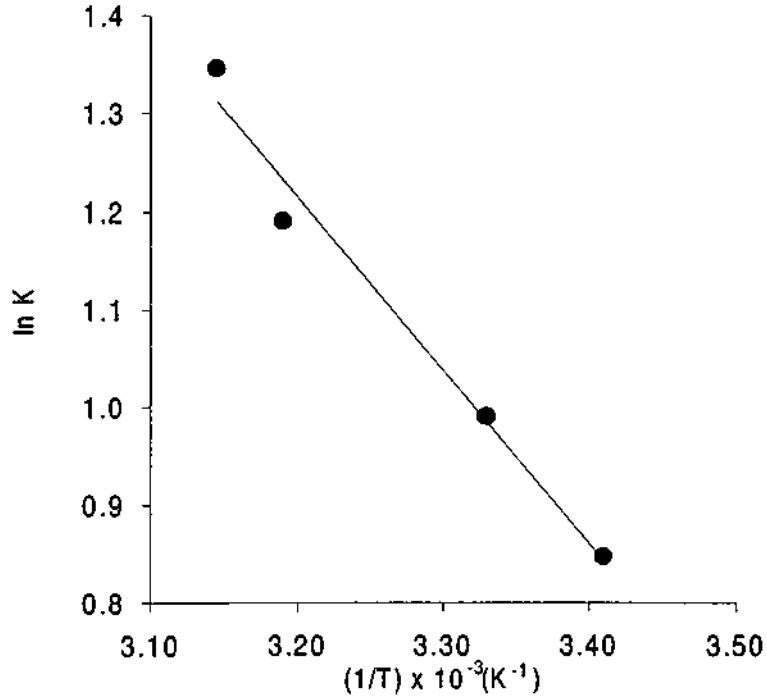
eşitliği kullanılarak hesaplandı. Burada K dağılım katsayısını, R ise gaz sabitini göstermektedir.

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesiminden 3578 J.mol<sup>-1</sup> ve 13.84 J.mol<sup>-1</sup> der<sup>m</sup> olarak bulunmuştur. Standart serbest enerji değeri  $\Delta G$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad [7]$$

eşitliği kullanılarak 20, 30, 40, 45 °C sıcaklıkları için sırasıyla -477, -616, -754 ve -823 J.mol<sup>-1</sup> bulunmuştur.

$\Delta G$  değerlerinin negatif olması ve sıcaklık arttıkça küçülmesi adsorpsiyonun spontane olduğunu ve bu spontaneliğin sıcaklıkla arttığını göstermektedir.



Şekil 5. Uranyum adsorpsiyonu için sıcaklık dağılım katsayısı ilişkisi

#### 4. SONUÇLAR

1-Uranyum adsorpsiyonu birinci mertebeden Lagergren eşitliğine uymaktadır.

2-Adsorpsiyon prosesi endotermik ve spontanedir.Sıcaklık artıkça adsoplanan miktar artmaktadır.

3-Adsorpsiyon izoterm sabitleri kullanılan adsorbentin uranyumu etkin şekilde uzaklaştırdığını göstermektedir.

#### KAYNAKLAR

Aksoyoğlu, S. (1989), Sorption of U(VI) on Granite, *J.of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol 34, No2 pp 393-403

**Arnold, T. Zorn, T. Bernhak LG. and Nitsche, H.** (1998), Sorption of Uranium on *Phylite*, *Chemical Geology* Vol. 151, pp 129-141

**Benes, P. Kratzer, K. Vlckova, S. Sebestova, E.** (1998), Adsorption of Uranium on Clay and the Effect of Humic Substance, *Radiochim. Acta* ,Vol 82, pp 367-373

**Bhattacharyya, D. and Cheng , C.Y.R.** (1987), Activated Carbon Adsorption of Heavy Metals from Single and Multicomponent Systems, *.Environment Progress*, Vol 6, pp 110-118

**Duff, M. C. and Amrhein, C.** (1996), Uranium (VI) Adsorption on Goethite and Soil in Carbonate Solutions, *.SoilSci.Soc.AmJ.* ,Vol 60, pp 1393-1400.

**Hirotsu , T. Katoh, S. Sugasaka, K. Takai, N. Seno ,M. and Itagaki, T.**(1987), Adsorption of Uranium on Cross -Linked Amidoxime Polymer from Seawater. *Ind.Eng.Chem.Res.* Vol 26 pp 1970- 1977

**Guibal , E. Rebecca, L. Vincent ,T. Cloirec, P.**(1995), Application of Silica Gel to Metal Ion Sorption, *Environmental Technology* Vol 16,pp 101-114

**Mahmood, F. and Qadeer, R.** (1993), Activated Charcoal-as an Adsorbent *.Science Technology and Development* ,Vol.12, No 1, pp 35-40

**Nakajima, A. and Sakaguchi, T.** (1986), Removal and Recovery of Uranium by Polyvinil Polyacrylate , *J.Chem Tech. Biotechnol.* Vol 36, pp 281-289

**Qadeer, R. Hanif,J. Khan, M. Saleem, M.** (1995), Uptake of Uranium Ions by Molecular Sieve, *Radiochimica Acta*, Vol 68, pp 197-201

**Sakaguchi, T. and Nakajima, A.** (1987), Accumulation of Uranium by Biopigments, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, vol.40 ,pp 133-141

**Saucedo, I. Guibal, E. Roulph, C. and Cloirec, P.** (1993), Sorption of Uranyl Ions by a Modified Chitosan, *Environmental Technologies* , Vol 13 , pp 1101-1115

**Tsunashima, A. Brindley, G.W and Bastovanov, M** (1981), Adsorption of Uranium from Solutions by Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, Vol 29, pp 10-16

**Wafwoyo, W. Seo, C. and Marshall, W** (1999), Utilization of Peanut Shell as Adsorbents for Selected Metals , *J Chem Technol Biotechnol*, Vol 74, pp 1117-1121

**Yamashita ,H. Osawa, Y. Nakajima, F. and Murata, T** (1980), The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal, *The Chemical Society of Japan* Vol 53, pp 3050-3053