
KULA KİL MADENİNİN URANYUM SORPSİYON VE DESORPSİYONUNUN İNCELENMESİ*

Fatma KURTULMUŞ
Kimya Öğretmeni

Sibel KILINÇ
Arş.Gör.

Prof.Dr.Hüsamettin AKÇAY
Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

U(VI)'nın Kula Kilinde adsorpsiyon ve desorpsiyonu derişim, katı-sıvı temas süresi, pH ve kil boyutuna bağımlı olarak incelendi. Adsorpsiyon katsayıları ve Freundlich parametreleri hesaplanarak, söz konusu ortamın nükleer atıkların saklanması için kullanılabilirliği konusunda bilgi üretilmeye çalışıldı.

SUMMARY

In recent years, land burial of radioactive wastes has become a widespread practice. This leads to the problem of radionuclide contamination of groundwater resources. The sorption and desorption of uranium on a clay sample which was obtained from the deposits located in Kula was studied by application of batch technique. The clay material was a Ca-montmorillonite type clay mineral. The uranium concentration range was between $4 \cdot 10^{-3}$ - $16 \cdot 10^{-3}$ M. The sorption-desorption isotherms were reversible and non-linear for this concentration range. The relative importance of test parameters e.g.pH, temperature, groundwater composition, contact-time, which require definition in order to arrive meaningful distribution coefficients were carry out.

Experimental procedures were outlined and results for uranium contacted with a montmorillonite clay type is reported and discussed. The experimental data could be fitted to a Freundlich isotherm.

* Bu çalışma 0901.92.08.01 nolu D.E.Ü.Rektörlük Araştırma Fonunca desteklenen proje sonuçlarının bir bölümüdür.

GİRİŞ

Nükleer reaktörlerin yaygınlaşması, nükleer enerjinin önemli sorunlarından biri olarak radyoaktif atık yönetimini güncelleştirdi (1,2). Özellikle yüksek aktiviteli atıkların saklanmasıyla karşılaşılacak maliyet sorunları doğal ortamlarda çevre riski oluşturmayan atık yönetimi çalışmalarının önemini ortaya koydu (3,4). Yüksek ve düşük seviyeli radyoaktif atıkların çevreye zararsız biçimde saklanması için değişik ülkelerde gerçekleştirilen ön çalışmalara bağlı olarak uygun jeolojik ortamlar seçildi (5,6). Daha önce denenmiş olan granit, tuz ve kil türü kayalar fiziksel homojenlik ve su geçirmeme özellikleri nedeniyle bu amaca oldukça uygun jeolojik ortamlardır.

Kil mineralleri geniş anlamda aşağıdaki özelliklerinden dolayı nükleer atıkların saklanmasında uygun ortam olarak düşünülebilir (7,8):

- a) Çözeltideki radyo elementleri büyük ölçüde tutma yeteneği
- b) Sızdırmazlığı (düşük geçirgenlik)
- c) Kolay şekillendirilebilme ve darbelerden fazla etkilenmeme

Killerin yüksek düzeyde iyon değiştirme özelliğine sahip olduğu ve zaman zaman iyon değiştirici materyal olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu yetenek kili çevreleyen sulu ortamdaki iyonlar için geçerlidir. Bu durumdan yararlanarak kil mineralleri radyo element göçünü engelleyici materyal olarak tasarlanabilir.

Radyoaktif atıkların derin jeolojik ortamlarda uzun süreyle güvenli bir şekilde saklanmasında, radyo elementlerden bazılarının çözünme yada göç yoluyla çevreye hangi düzeyde dağılabileceğinin bilinmesi önemli bir konudur. Yeralına gömülen nükleer atıkların yerküredeki taşınımı ve yer değiştirme hızı, çürüme ve yeraltı suyunda çözünmeye bağlıdır. Bir radyo-izotopun taşınmasının geciktirilmesi faktörlerinden en önemlisi çözünen radyo elementin jeolojik ortamla etkileşmesine bağlı sorpsiyon olayıdır. Bu nedenle nükleer atığın en büyük bileşeni olan uranyumun sorpsiyon özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Buna ilave olarak dağılma izotermi bilirse uygun modellemeyle uranyumu geçirmeyen ortam tasarlanabilir.

Uranyum sorpsiyonu redoks koşullarına, sıcaklığa, pH'ya ve yeraltı suyunun bileşimine kuvvetle bağlıdır (9,10,11). Yükseltgen ortamda U(VI) halinde jeolojik

maddelerin çoğu tarafından sorbe edilir. Deneysel çalışmalarımızda uranyumun derişimi oldukça yüksek sınırlara taşındı. Ayrıca derişimin düşük olması uranyum adsorpsiyonunun zayıf olması ve büyük miktarlarda kil/su oranına gereksinme duyulmasından dolayı tercih edilmelidir. Ancak yüksek oranlara bağılı olarak çözeltildeki uranyum derişimi artıkça kil tarafından adsorplanan ve çözülen uranyum miktarında artmaktadır.

Kaolinit ve montmorillonit bileşimindeki killer sulu fazdaki iyonları sorpsiyon mekanizmalarıyla tutma özelliğine sahiptir. Sorpsiyon kristal yüzeyinde ve -Si - OH grubunun H⁺ iyonu ile yer değıştürmesi şeklinde iyonların tutulmasıdır (12).

Bir elementin katı (kil) ve sulu fazlardaki miktarlarının oranı dağılıma katsayısı olarak tanımlanır ve K ile gösterilir. Bu durum değışik izotermeler şeklinde katı-sıvı denge bağıntısı olarak tanımlanır. Bunlardan en yaygın kullanılanı Freundlich izotermidir. Freundlich'e göre katı fazda adsorplanan iyon derişimi sulu fazdaki üstel fonksiyondur:

$$C_s = K.C_M^N$$

C_s = Katı fazdaki iyon derişimi, mol/g-katı

C_m = Sıvı fazdaki iyon derişimi mol/ml-çözeltili

K ve N denklem sabitini göstermektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Uranyumun analizinde spektrofotometrik yöntem uygulandı. Sulu fazdaki uranil, UO_2^{+2} iyonu etil asetatla organik faza alındıktan sonra, dibenzoil metan kompleksine dönüştürülmekte ve kompleksin absorpsiyonu 410 nm de ölçülmektedir.

Kullanılan kil numunesi öğütme ve eleme işlemleriyle -0,1mm, +0,1-0,2 mm +0,2-0,5mm tane boyutuna getirildi. Sorpsiyon-desorpsiyon işlemlerine geçmeden önce, kil numunesi maden bölgesinin yeraltı su bileşimi dikkate alınarak hazırlanan, sentetik yeraltı suyu ile 96 saat süreyle temasta tutularak iyon dengesi oluşturuldu.

BULGULAR

Değişik boyuttaki kil grupları için uranyum derişimi sabit tutulup, zamana bağlı olarak adsorpsiyon ve desorpsiyonun değişimi incelendi. Deneysel çalışmalarda katı/sıvı oranı 1/2, sıcaklık 20°C, pH 7,3 (doğal suyun pH sı) ve uranyum derişimi 4.10^{-3} M dir.

Kula civarında bulunan kil nümunesinde, uranyumun adsorpsiyon ve desorpsiyonu kesikli temas tekniği uygulanarak çalışıldı. Çalışılan kil nümunesi Ca - montmorilonit türüdür.

Kil boyutunun etkisi

Sabit parametrelerde katı/sıvı oranı 1/2, sıcaklık 20°C pH 7,3 (doğal suyun pH sı) uranyum derişimi 4.10^{-3} M ve zaman 24 saat farklı boyuttaki kil grupları için bulunan adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri Şekil 1'de görülmektedir. Buna göre maximum adsorpsiyon, minimum desorpsiyon gösteren +0,1 - 0,2 mm boyutlu kil grubu izleyen deneylerin materyali seçildi (Şekil 2).

Uranyum konsantrasyonunun etkisi:

Katı/sıvı oranı 1/2, sıcaklık 20°C, pH 7,3, kil boyutu +0,1-0,2 mm parametrelerinde derişimin adsorpsiyon ve desorpsiyona etkisi sabit zaman ($t = 10$ saat) için U(VI) derişimi 4.10^{-3} - 16.10^{-3} M aralığında değiştirilerek incelendi. Kula kilinin adsorpsiyon ve desorpsiyon katsayıları (katı fazdaki uranyum derişimi/sıvı fazdaki uranyum derişimi, R_s ve R_D) artan uranyum derişimine bağlı olarak Şekil 3'de görülmektedir.

Uranyum derişiminin artışına bağlı olarak adsorplanan uranyum miktarının katı ve sulu fazdaki değişimi Şekil 4'de görülmektedir.

Sıcaklık 20°C, katı/sıvı oranı 1/2, temas süresi 10 saat derişim 4.10^{-3} , kil boyutu +0,1-0,2 mm de sabit tutularak üç ayrı pH bölgesinde (asidik pH=4, nötr pH=7, bazik pH=10) adsorpsiyon ve desorpsiyon değişimi incelendi (Şekil 5).

TARTIŐMA

Kula kilinin sorpsiyon katsayısı derişim ile artmaktadır. Oysa desorpsiyon katsayısı, önce zayıf bir artış, daha sonra düşüş göstermektedir. Bu durum, sorpsiyon ve desorpsiyonda, kilin kimyasal bileşiminin önemli rol oynadığına işaret etmektedir. Ayrıca sızdırmazlığı yüksek olan kile, yüzey tabakalarına zayıf bağlanan

U(VI) nin, daha kolay desorbe olduğunu ve sorpsiyon sürecinin yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum literatür verileriyle oldukça uyum göstermektedir (13,14).

Deneilerin gerçekleştirildiği derişim aralığında, uranyumun sorpsiyon ve desorpsiyonu genel hatlarıyla Freundlich tipi izoterme uyum göstermektedir. Doğrusallaştırılmış Freundlich denklemine uyarlanmış değerler Şekil 6'da görülmektedir.

Bu çalışma Kula montmorilloniti ile çözeltide bulunan uranyum arasındaki dağılma oranları veya dağılma katsayılarının ölçülmesinde, değişik parametrelerin önemini açıklamaya olanak sağlamaktadır.

Katı-sıvı temas süresinin sorpsiyon ve desorpsiyona etkisi deneysel olarak belirlendi. Elde edilen dağılma oranlarının matematik analiziyle, uranyumun Kula kil madeninde saklanabileceği ancak yeraltı suyunun akış dinamiğinin incelenmesi gerektiği saptandı.

Kula montmorilloniti tarafından adsorbe edilen uranyum için optimum pH yaklaşık 10'dur. Bu sonuç bazı fisyon ürünleri için literatürde elde edilen değerlerden farklıdır (14,15,16). Denel sonuçların, kolon tekniği kullanılarak bulunacak dağılma oranlarıyla karşılaştırılması ilginç olabilir. Ayrıca Batı Anadolu montmorillonitlerinin hidrolojik katakteristiklerini belirlemek amacıyla, maden bölgesinde ve yerinde yapılacak deneylerle nükleer atıkların saklanması daha nicel hale getirilebilir.

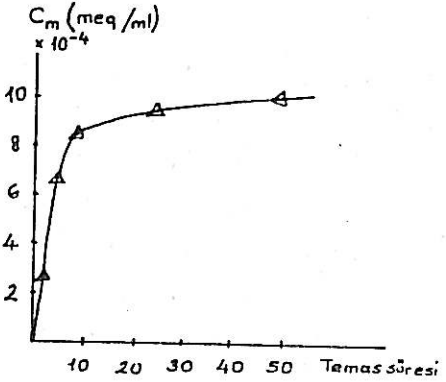
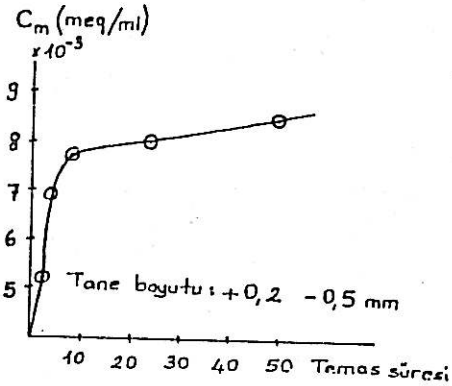
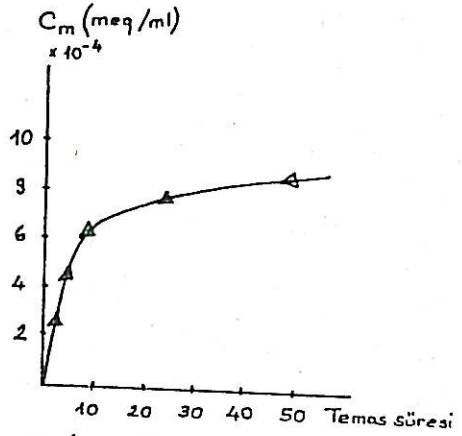
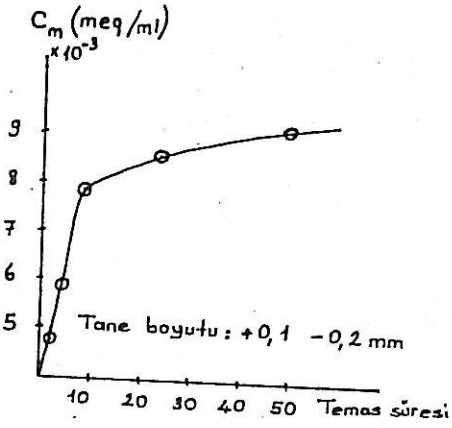
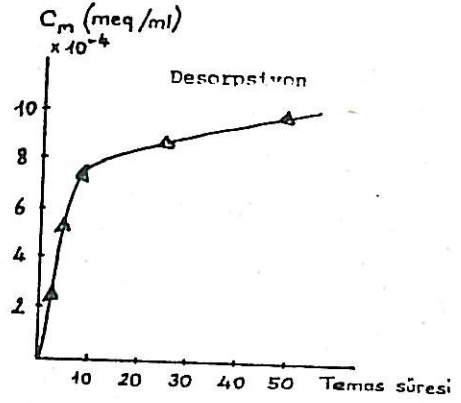
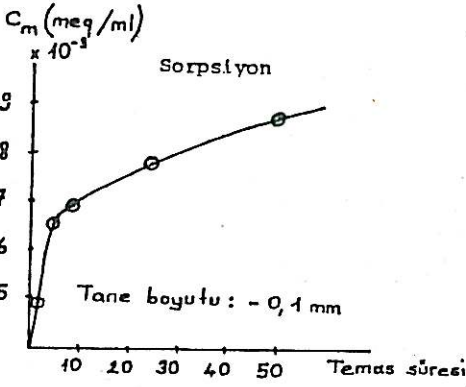
Kula kilinin uranyumu tutma özelliği, kil boyutu, uranyum derişimi, katı-sıvı temas süresi ve pH ya bağlı olup bu parametrelerin uranyum sorpsiyon ve desorpsiyon derecesine etkisi genel çerçeve içinde literatür verilerine uymaktadır. Bu durum dağılma oranları ve dağılma katsayıları ile nicelleştirildiğinde sorpsiyonun daha çok kil yüzeyinde gerçekleştiği görülmektedir. Doğal jeokimyasal denge pH 9-11 aralığında en yüksek düzeye ulaşmaktadır. Bu durum büyük olasılıkla hidrolize uğramış ya da polimerleşmiş uranyum türlerinden kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak kullanılmış nükleer yakıtların bolca içerdiği U²³⁵, U²³⁶, U²³⁷, U²³⁸ izotoplarının uzun süreyle Kula montmorilonit minerallerinde saklanabileceği ve bu jeolojik ortamın uranyumun göç ya da sızma yoluyla çevreye yayılmasında önemli bir tampon oluşturacağı anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

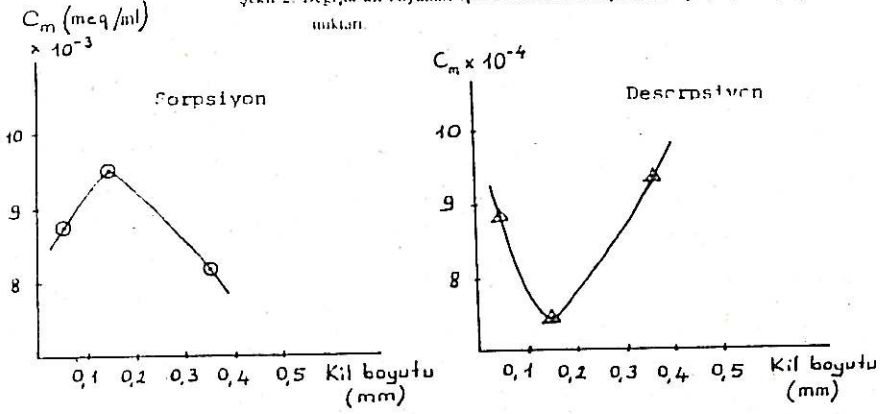
1. Lavie, J.M. et al., L'Experience Industrielle Française sur le Stockage en sub-surface des déchets radioactifs des centrales nucléaris, Manag.Radioact. Waste Nucl.Power plants, Proc.Sem, 199-212(1983).
2. Baetsle L.H. Mittempergher M., Disposal in argillaceous formations, Proc.Conf.Radioactive Waste Management and Disposal, S.442-487, Luxemburg. (20-23 May, 1980)
3. Segena, T. et al, Waste Management Research Abstract, IAEA, No.4 30-45 (1968)
4. M.D'Alessandro, A.Bonne, "Radioactive Waste disposal into a plastic clay formation, Radioactive Waste Management, Harwood Academic Publishers, (1981).
5. Fowler, E.B., et al., The interactions of low-level liquid radioactive wastes with soils, Soil Science, 1.132,2-13 (1981).
6. Higgo, J.J.W., Clay as a barrier to radionuclide Migration, Prog. in Nuclear Energy, Vol.19, No.2,S.173-207 (1987).
7. Brondi A., Polizzano C. Bonne E.and D' Alessandro M.Natural evolution of clay formations Radioactive Waste Management and Disposal (Ed.Simon R.,1985).
8. De Regge P.Bonne A., Huys D. and Heremans R., Experimental investigation of the behaviour of long-living radioisotopes in natural water clay systems. Proc.Symp. Migration of Long-lived Radionuclides in the Geosphere, S.87-89, Brussels, (29-31 January 1979).
9. G.Bidoglio, A.Avogadro and A.De Plano, Influence of redox environments on the geochemical behaviour of radionuclides, Mat.Res.Soc .Symp.Proc. Vol.50.,S.708-716 (1985).
10. Ian G.Mckinley, Angus B.Mackenzie, Julia M.West and R.D. Scott Natural Analogue study of radionuclide migration in clays, Mat.Res.Soc. Symp. Proc.Vol.26,S.851-857, (1984).

11. Bell J., Bates H., Distribution coefficients of radionuclides between soils and groundwaters and their dependence on various test parameters, *The science of the Total Environment*, 69.S.297-317, (1988).
12. Van Olphen H., *An Introduction to clay colloid chemistry*, 1977, Wiley Inter science, New York.
13. Bradbury, MH. and Jeffries, NL., Review of sorption data for site assessment, AERE Report R1188, (1985).
14. Giblin, A.M. The role of clay adsorption in genesis of uranium ores, *Proc.Int.Uranium Symp. on the Pine Creek Geosyncline*, S.521-529, (1980).
15. Relyea, JF, Theoretical and experimental considerations for the use of the column for determining retardation factors, *Radioactive waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, Vol. 3(2), S.151-166, (1982)
16. Baetsle L.H., Bonne A., Disposal of radioactive waste into clay layers the most natural option, *waste Management*, Vol.2, S.907-914, (1990).

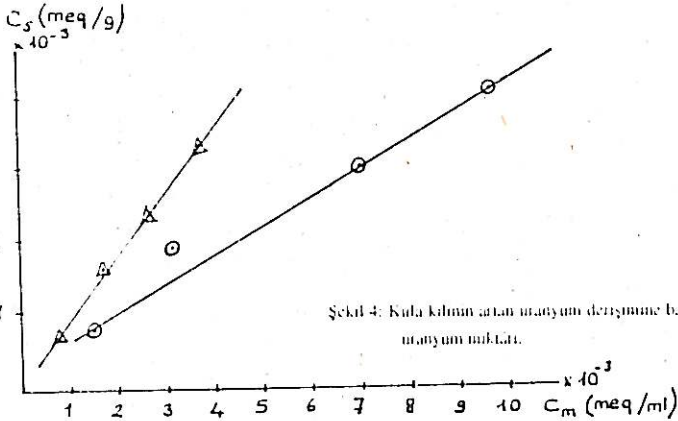
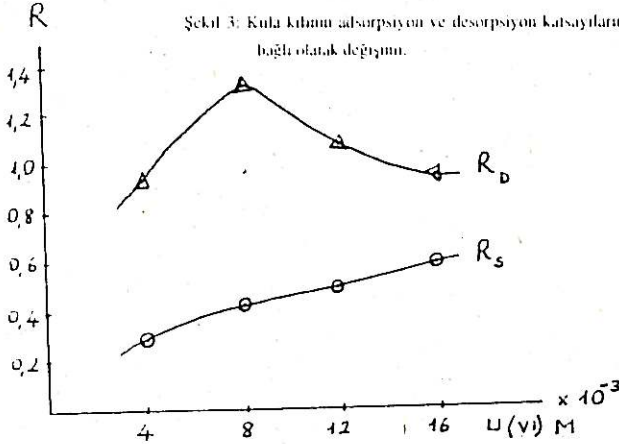


Şekil 1: Kula kütlinin tane boyutu ve zamana bağlı olarak uranyum sorpsiyon ve desorpsiyonu.

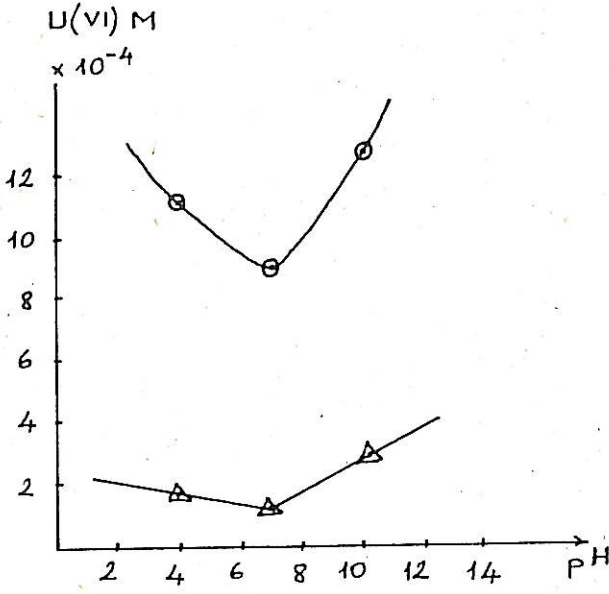
Şekil 2: Değişik kil boyutları için 24 saatteki uranyumun sorpsiyon/desorpsiyon miktarı.



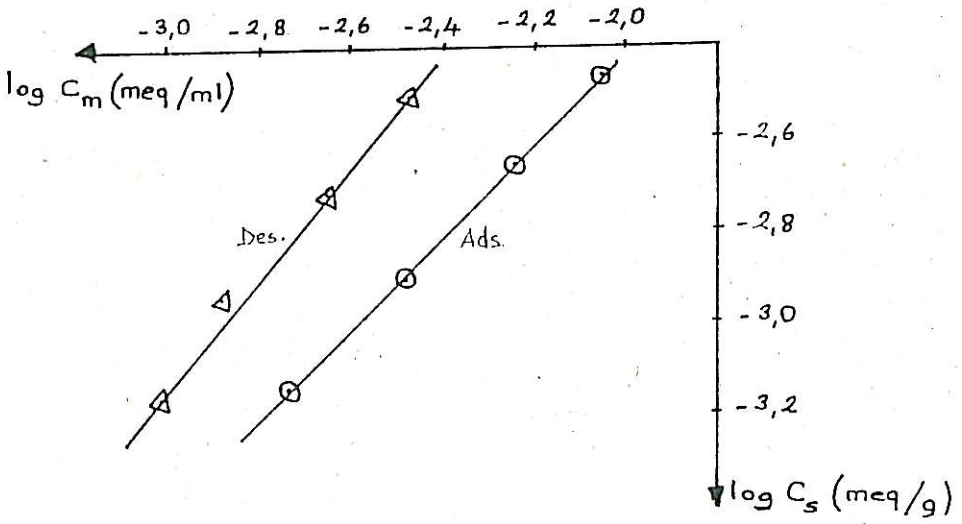
Şekil 3: Kula kılını adsorpsiyon ve desorpsiyon katsayılarının U(VI) derişimine bağı olarak değişimi.



Şekil 4: Kula kılını alan uranyum derişimine bağı olarak katı ve sulu fazlardaki uranyum miktarı.



Şekil 5: Uranyum adsorpsiyon ve desorpsiyonunun pH ya bağlılığı.



Doğrusallaştırılmış Freundlich denklemi

$$\log C_s = \log K + N \log C_m$$

Şekil 6: Kula kilinin Uranyum Adsorpsiyon-desorpsiyon Freundlich izotermi