

**NEMLİ TOPRAKTA p-KSİLEN VE KARBONTETRAKLORÜRÜN
ADSORPSİYONU,
MODELLENMESİ VE DESORPSİYONU**

134096

Çetin ÇAKANYILDIRIM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)**

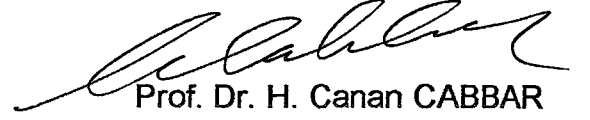
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

134096

**Temmuz 2003
ANKARA**

**Y.Ö. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
TEZ YAKLAŞIM MERKEZİ**

Çetin Çakanyıldırım tarafından hazırlanan NEMLİ TOPRAKTA p-KSİLEN VE KARBONTETRAKLORÜRÜN ADSORPSİYONU, MODELLENMESİ VE DESORPSİYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

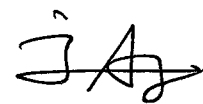

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Tez Yöneticisi

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Süleyman KARACAN, Skormen

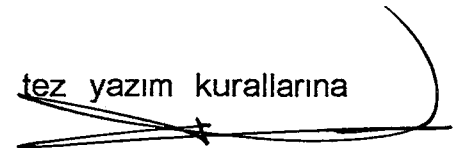
Üye : Prof. Dr. H. Canan CABBAR 

Üye : Doç. Dr. İrfan Ar 

Üye : _____

Üye : _____

Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	v
EKLERİN LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. ÇEVRE VE TOPRAK KİRLİLİĞİ	3
2.1. Toprak ve Genel Yapısı	4
2.1.1. Toprak kolloidleri	6
2.1.2. Katyon yerdeğişim kapasitesi	11
2.2. Toprak Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar	12
2.3. Toprak Kirliliği Üzerine Yapılan Çalışmalar	15
3. KURU VE NEMLİ TOPRAKTA ADSORPSİYON, MODELLENMESİ VE DESORPSİYON	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
4.1. Deney Sistemi	32
4.2. Deneylerin Yapılışı	35
4.2.1. Kil numunelerinin ve yıkama şişelerinin hazırlanışı	35
4.2.2. Adsorpsiyon deneyleri	37
4.2.3. Desorpsiyon deneyleri	38

4.2.4. UOB'lerin konsantrasyonu ve suyun bağıl nem miktarının bulunması	39
4.3. Deneyde Kullanılan Kirleticiler ve Özellikleri	40
4.4. Deneyde Kullanılan Killerin Özellikleri	41
4.4.1. Fiziksel özellikler	41
4.4.2. Kimyasal özellikler	45
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	47
5.1. Adsorpsiyon Deneyleri	47
5.2. Desorpsiyon Deneyleri	67
5.3. Su İzotermi	78
5.4. Deneysel Sonuçların Modellenmesi	84
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	98
EKLER	102
ÖZGEÇMİŞ	126

**NEMLİ TOPRAKTA p-KSİLEN VE KARBONTETRAKLORÜRÜN
ADSORPSİYONU, MODELLENMESİ VE DESORPSİYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Çetin ÇAKANYILDIRIM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2003**

ÖZET

Bu çalışmada; kuru ve % 27, 48, 76 bağıl nemli Na-montmorillonit ve kaolen-114 kili üzerinde p-ksilen ve karbontetrazlorür adsorpsiyonu ve desorpsiyonu çalışılmıştır. Deneysel çalışmada dinamik tepki tekniği kullanılmıştır. Kuru ortamdaki adsorpsiyon davranışları BET izotermi ile açıklanmıştır. Na-montmorillonit, kaolene göre iki kirleticiyi de daha fazla adsorplamaktadır. Karbontetrazlorürün ise her iki kilde de p-ksilene göre daha fazla adsorplandığı tespit edilmiştir. Nemli ortamda karbontetrazlorür ve p-ksilen kirleticilerinin adsorpsiyonunun değişmekte olduğu ve her iki kirleticinin de nem miktarı arttıkça daha az adsorplandığı gözlenmiştir. Bir model yardımı ile bu kirleticilerin nemli ortamdaki davranışları teorik olarak elde edilmiştir. Aynı şartlarda yapılan nemli deneyler ile bu teorik sonuçlar karşılaştırılmış ve uyumlu sonuçlar alınmıştır. Çalışmada ayrıca karbontetrazlorür ve p-ksilen desorpsiyonu incelenmiştir. Desorpsiyon için gönderilen kuru ve nemli azot gazı desorpsiyonu etkilemiştir. Her iki kirleticinin nemli gaz gönderildiğinde daha hızlı desorplandığı görülmüştür. Çalışmada Na-montmorillonit yüzeyinin tek tabaka su, p-ksilen ve karbontetrazlorür ile kaplanması için gerekli kirletici miktarları sıra ile; 2,0265, 21,314 ve 109,907 mg olması gerektiği ve kaolen-114 için aynı değerlerin sırasıyla 0,8876, 5,972 ve 183,135 mg olduğu bulunmuştur.

Bilim Kodu : 937

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, desorpsiyon, uçucu organik bileşikler

Sayfa Adedi : 126

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

**ADSORPTION, MODELING AND DESORPTION OF p-XYLENE AND
CARBONTETRACHLORIDE IN DRY AND MOISTURE SOILS
(M.Sc. Thesis)**

Çetin ÇAKANYILDIRIM

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2003**

ABSTRACT

Carbontetrachloride and p-xylene adsorption desorption, on Na-montmorillonite and kaolene-114 minerals were studied, dry and 27, 48, 76 % relative humidity. The dynamic pulse technique is used in this study. Adsorption behaviours at dry condition can be explained with BET isotherm. Both organics are adsorbed on the surface of the Na-montmorillonite, more than kaolene-114 holds. Carbontetrachloride adsorbed more than p-xylene on the surface of the minerals. It was observed that, when surface is covered by water films carbontetrachloride and p-xylene adsorption decrease and change. The adsorption isotherms of the organics at moist surfaces are obtained theoretically by using a regression model. The experimental datas and theoretical results which are found for the same humidity values are matches, mainly. This study also includes desorption of carbontetrachloride and p-xylene from Na-montmorillonite and kaolene-114 clay minerals. Desorption of the both organics become faster if moist desorption gas is used. It was found that the amount of water, p-xylene and carbontetrachloride for the monolayer covered the surface of the Na-montmorillonite with one layer are; 2.0265, 21.314, 109.97 mg, and for kaolene-114 are 0.8876, 5.972, 183.135 mg respectively.

Science Code : 937
Key Words : Adsorption, desorption, volatile organic compounds
Page Number : 126
Adviser : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŐEKKÖR

Çalışmalarım süresince yardım ve katkıları ile bana yol gösteren kıymetli hocam Prof. Dr. H. Canan CABBAR'a, desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Mübeccel ERGUN ve Y. Doç. Dr. Göksel ÖZKAN'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında sıcak ilgileri ile bana yardımcı olan aileme, arkadaşlarıma ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.1.	Bazı kil minerallerinin KYK'leri	11
Çizelge 2.2.	İzmir Büyükşehir Belediyesi atık kompozisyonu	15
Çizelge 2.3.	Ankara kentsel atıkları bileşimi	15
Çizelge 4.1.	Deneysel koşullar	38
Çizelge 4.2.	Deneyde kullanılan UOB'lerin özellikleri	41
Çizelge 4.3.	Killerin fiziksel özellikleri	45
Çizelge 4.4.	Kaolen-114 ve Na-montmorillonitin kimyasal özellikleri	46
Çizelge 5.1.	Deney verileri ile hesaplanan BET sabitleri	85
Çizelge 5.2.	Su yüzeyindeki p-ksilen konsantrasyonu katsayıları	86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 2.1.	Toprağın yapısını oluşturan temel maddelerin hacimsel yüzdeleri	4
Şekil 2.2.	Sekonder kil oluşumu	7
Şekil 2.3.	Kil kristali şematik görünüşü	8
Şekil 2.4.	Hegzagonal bir ağ oluşturan silisyum tetrahedron levhası	8
Şekil 2.5.	Oktahedron ünitelerinden oluşmuş bir levha	9
Şekil 2.6.	Kaolinit minerali yapısı	10
Şekil 2.7.	Montmorillonit minerali yapısı	10
Şekil 4.1.	Deney düzeneği	34
Şekil 4.2.	Deney sisteminin fotoğrafları	36
Şekil 4.4.	Na-montmorillonit SEM fotoğrafı	43
Şekil 4.5.	Na-montmorillonit X-ışını kırınım deseni	44
Şekil 5.1.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 5.2.	% 27 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi	49
Şekil 5.3.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 5.4.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 5.5.	Farklı bağıl nem değerlerinde kaolen-114 tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi	51
Şekil 5.6.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	53
Şekil 5.7.	% 27 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	53

Şekil 5.8.	% 48 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermini	54
Şekil 5.9.	% 76 bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermini	54
Şekil 5.10.	Farklı bağıl nem değerlerinde kaolen-114 tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	55
Şekil 5.11.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114 üzerinde adsorplanan karbontetraklorür ve p-ksilen izotermi	57
Şekil 5.12.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermini	58
Şekil 5.13.	% 27 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermini	58
Şekil 5.14.	% 48 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermini	59
Şekil 5.15.	% 76 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermini	59
Şekil 5.16.	Farklı bağıl nem değerlerinde Na-montmorillonit yüzeyinde adsorplanan karbontetraklorür izotermi	60
Şekil 5.17.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	61
Şekil 5.18.	% 27 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	61
Şekil 5.19.	% 48 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 5.20.	% 76 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutunan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi	62
Şekil 5.21.	Farklı bağıl nem değerlerinde Na-montmorillonit yüzeyine adsorplanan p-ksilen izotermi	63
Şekil 5.22.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit yüzeyinde oluşan karbontetraklorür ve p-ksilen izotermi	64

Şekil 5.23.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit ve kaolen-114 üzerinde meydana gelen p-ksilen adsorpsiyonu izotermi	65
Şekil 5.24.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonit ve kaolen-114 üzerinde meydana gelen karbontetraklorür adsorpsiyonu izotermi	66
Şekil 5.25.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114'den karbontetraklorür desorpsiyonu profili	68
Şekil 5.26.	% 0 bağıl nem değerinde kaolen-114'den p-ksilen desorpsiyonu profili	69
Şekil 5.27.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten karbontetraklorür desorpsiyonu profili	71
Şekil 5.28.	% 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten p-ksilen desorpsiyonu profili	72
Şekil 5.29.	% 76 bağıl nem değerinde kaolen-114'den karbontetraklorür desorpsiyonu profili	74
Şekil 5.30.	% 76 bağıl nem değerinde kaolen-114'den p-ksilen desorpsiyonu profili	75
Şekil 5.31.	% 76 bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten karbontetraklorür desorpsiyonu profili	76
Şekil 5.32.	% 76 bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten p-ksilen desorpsiyonu profili	77
Şekil 5.33.	Kaolen-114'den karbontetraklorür desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,71$)	79
Şekil 5.34.	Kaolen-114'den p-ksilen desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,57$)	80
Şekil 5.35.	Na-montmorillonitten karbontetraklorür desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,65$)	81
Şekil 5.36.	Na-montmorillonitten p-ksilen desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,59$)	82
Şekil 3.37.	Suyun kaolen-114 ve Na-montmorillonit yüzeyine adsorpsiyon izotermi	83

Şekil 5.38.	p-Ksilenin su yüzeyindeki konsantrasyonu	86
Şekil 5.39.	% 0 bağıl nem değerinde karbontetraklorürün kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	87
Şekil 5.40.	% 0 bağıl nem değerinde karbontetraklorürün Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	87
Şekil 5.41.	% 0 bağıl nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	88
Şekil 5.42.	% 0 bağıl nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	88
Şekil 5.43.	Suyun kaolen-114'e adsorpsiyonunun teorik ve deneysel izotermi	89
Şekil 5.44.	Suyun Na-montmorillonite adsorpsiyonunun teorik ve deneysel izotermi	89
Şekil 5.45.	% 27 bağıl nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	90
Şekil 5.46.	% 27 bağıl nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	90
Şekil 5.47.	% 48 bağıl nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	91
Şekil 5.48.	% 48 bağıl nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	91
Şekil 5.49.	% 76 bağıl nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	92
Şekil 5.50.	% 76 bağıl nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi	92

EKLERİN LİSTESİ

Ek	Sayfa
EK 1 Gaz Kromatografı Veri Analizi.....	103
EK 2 Boşluk Kesri Hesabı	105
EK 3 He Piknometresi Kullanımı ve Hesaplamaları	106
EK 4 Kısmi Basınca Göre Bulunmuş Adsorplanan Miktarlar ve Tabaka Sayıları	110
EK 5 Deneysel Veriler ile Matematiksel Modelin Uygulanması	124



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
BP_1^{ort}	Başlangıçta He piknometresi boş hücre basıncı, psi
BP_2^{ort}	Son durumda He piknometresi boş hücre basıncı, psi
C_{gs}	Katı yüzeyinde tutunan kirletici miktarı, mg/g
C_{gs}^m	Katı yüzeyinde tek tabaka oluşturmak için gereken kirletici miktarı, mg/g
C_{gw}^{∞}	Doygunluk basıncından büyük değerlerde kısmi basınca sahip kirleticinin su yüzeyindeki miktarı, mg/g
C_{ws}	Katı yüzeyinde tutunan su miktarı, mg/g
C_{ws}^m	Katı yüzeyinde tek tabaka oluşturmak için gereken su miktarı, mg/g
KP_1^{ort}	He piknometresi kalibrasyonu başlangıç basınçları ortalaması, psi
KP_2^{ort}	He piknometresi kalibrasyonu son durum basınçları ortalaması, psi
$NP_{1K-114t}^{ort}$	Başlangıçta kaolen-114 içeren He piknometresi hücresi ortalama basıncı, psi
$NP_{1Na-mont.}^{ort}$	Başlangıçta Na-montmorillonit içeren He piknometresi hücresi ortalama basıncı, psi
$NP_{2K-114t}^{ort}$	Son durumda kaolen-114 içeren He piknometresi hücresi ortalama basıncı, psi

$NP_{2Na-mont.}^{ort}$	Son durumda Na-montmorillonit içeren He piknometresi hücresi ortalama basıncı, psi
$\rho_{Na-mont.}$	Na-montmorillonit minerali yoğunluğu, g/cm ³
a	Yüzey atık konsantrasyonu empirik sabiti
b	Yüzey atık konsantrasyonu empirik sabiti
c	Yüzey atık konsantrasyonu empirik sabiti
C	Su ile kaplı yüzeyde tutunan kirletici miktarı, mg/g
C _e	Etkin konsantrasyon, mol/m ³
C _i	Kolona giriş konsantrasyonu, mol/m ³
k	BET enerji sabiti
ρ_{K-114}	Kaolen-114 minerali yoğunluğu, g/cm ³
M	Kirletici moleküler ağırlığı, g/mol
m _{adsorplanan}	Adsorplanan kütle, g
m _{çıkan}	Kolondan çıkan kütle, g
m _{giren}	Kolona giren kütle, g
m _{K-114}	Kaolen-114 minerali kütlesi, g
m _{Na-mont.}	Na-montmorillonit minerali kütlesi, g
n	BET enerji sabiti
P	Kirletici kısmi basıncı, psia
P ₀	Kirletici doyumluk basıncı, psia
r	BET enerji sabiti
t _{fa}	Geçiş süresi, s
v	Kolona giren gazın hacimsel akış hızı, m ³ /s
V _{hücre}	He piknometresi hücre hacmi, cm ³
V _{K-114}	Kaolen-114 minerali hacmi, cm ³
V _{küre}	He piknometresi küresi hacmi, cm ³
V _{Na-mont.}	Na-motmorillonit minerali hacmi, cm ³
V _{Na-mont.}	Na-montmorillonit minerali hacmi, cm ³
y	Kirletici boyutsuz konsantrasyonu
δ	Yüzeyde oluşan film tabakası sayısı

δ_0	Doygunluk şartlarında yüzeyde oluşan film tabakası sayısı
ε	Boşluk kesri

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

BN	Bağıl nem
GC	Gaz kromatografisi
KYK	Katyon yerdeğişim kapasitesi
UOB	Uçucu organik bileşik



1. GİRİŞ

Yaşadığımız çevremiz kısa bir süre öncesine kadar kendi kendisini yenileyebilme yetisine sahipti. Tüm canlılar yaşamlarını sağlıklı sayılabilecek bir ortam içerisinde sürdürebilmekteydi. Sanayinin sonu olmayan gelişimi ve getirisi olan refah ve nüfus artışı çevresel sorunlar ile karşılaşmamızı kaçınılmaz kılmıştır. Çevresel dengenin bozulması ve ekolojik sorunların belirginleşmesi 20. yüzyılda kendini hissettirmeye başlamıştır.

Çevrede bulunan kirleticiler durağan olmayıp bir çevrim halinde doğada gezinmektedirler. Dolayısı ile sadece toprağın kirlletildiğinin veya sadece toprağın kirliliğinin giderildiğinin düşünülmemesi gerekir. Doğa pek azını açıklayabildiğimiz ve birbirini etkileyen süreçleri içermektedir. Doğal dengenin sürekliliği, canlı neslinin devamı açısından kaçınılmaz olduğu için çevremizi saran unsurlardan hava, su ve toprak kirliliğinin giderilmesine ve önlenmesine yönelik çalışmalara beraberce önem verilmelidir. Toprak, bir çok canlı için barınak ve besin deposu olması sebebi ile kirlenme etkilerini canlılara hızla nüfuz ettiren doğal bir parçadır. Toprak kirleticileri arasında bulunan uçucu organik bileşikler geniş alanları uzun süre etkileyebildikleri için topraktan temizlenmesi istenen kirleticiler arasında önemli yere sahiptir.

Kirleticilerin kimyasal yapıları yanı sıra toprağın bileşenleri ve fiziksel özellikleri de toprak kirliliği üzerinde etkiye sahiptir. Farklı yapılarda ve özelliklerdeki kirleticilerin ve yine bir o kadar çeşitlilik gösteren topraktan uzaklaştırılması için çok yönlü olarak çalışmaların sürdürülmesi gerekmektedir.

Yapılan bu çalışmada dolgu kolon kullanılarak organik kirleticilerin adsorpsiyon ve desorpsiyonuna etki eden faktörlerden bağıl nem miktarı incelenmiştir. Ayrıca toprağın ve kirleticilerin fiziksel ve kimyasal yapılarındaki farklılıkların adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerine etkisi üzerinde durulmuştur. Bulunan deneysel izotermelerin deneysel koşullardan nasıl

etkilendiği incelenmiştir. Deneysel sonuçların kullanılması ile elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerine ait BET enerji sabitleri ve mineral üzerinde tek tabaka oluşumu için gerekli kirletici miktarı hesaplanmıştır.

Kirletici-mineral yüzeyi, su-mineral yüzeyi ve kirletici-su arasındaki ilişki bilindiğinde teorik olarak herhangi bir nem miktarında kirletici-toprak arasındaki etkileşimi önceden kestirebilen bir model kullanılmıştır. Model ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.



2. ÇEVRE VE TOPRAK KİRLİLİĞİ

Çevre sorunları, hızlı gelişmenin ve sanayileşmenin bir neticesi olarak ve refah seviyesinin yükselmesinin kaçınılmaz faturası olarak karşımıza çıkmaktadır. Kirlenmeye neden olan faktörlerin en aza indirilmesi amacı ile planlama ve iyileştirmelerin etkin bir şekilde uygulanması gereklidir. Kirlenmeye engel olacak önlemlerin tam anlamı ile alınması durumunda dahi kirlenmenin ve kirlilik birikiminin önüne geçmek mümkün olmayabilir. Kirliliğin kaynağında kurutulamadığı bu gibi durumlarda kirlenmiş bölgelerin temizliği konusu gündeme gelir. Aksi takdirde doğanın kendi kendini temizleme özelliğinin böylesine büyük çaptaki kirlenmeleri berteraf edebileceğini düşünmek iyimserlik olur.

İnsanlık tarihi boyunca refah düzeyi ve nüfus sayısının artışı paralellik göstermiştir. Günümüzde büyük miktarlara ulaşan nüfus sayısının enerji ve malzeme gereksinimini karşılamak için hızla doğal kaynaklar tüketilmekte ve elde edilen ürünlerin tüketimi de aynı hızla devam etmektedir. Enerji ve ürünlerin, üretimleri ve tüketimleri sırasında da kirliliğe neden olan etkenlerden kaçınmak tam anlamı ile mümkün olmamaktadır.

Bol miktarda enerji tüketen toplumların belirli bir refah düzeyini yakaladığının varsayıldığı çağımızda; çevreye zarar vermeden fazla ve temiz enerji ve diğer mamülleri üretmek gerekli hale gelmiştir. Diğer taraftan üretim esnasında meydana gelen kirliliğin etrafımızı saran hava, su ve toprak gibi önem taşıyan üç unsurda kabul edilebilir limitler dahilinde olması gerekmektedir. Aksi takdirde doğal dengenin bozulmasının yanı sıra insan sağlığının da risk altına girdiğinden söz edebiliriz.

Kirliliğin azaltılması amacı ile uygulanan bilinçli ve amaca yönelik kullanım da kirlenmenin engellenmesinde yetersiz kalmaktadır. Ayrıca kirliliğin ve çevre sorunlarının neden olduğu ekonomik boyut, bu kirliliğin önlenmesi için karşılanması gereken ekonomik miktardan çok daha büyük olmaktadır.

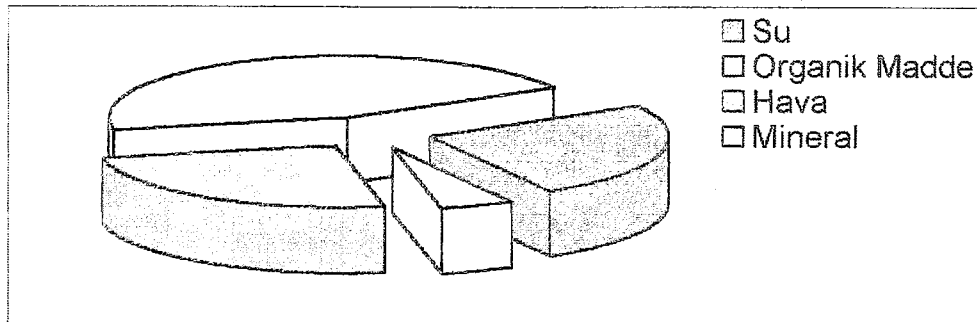
2.1. Toprak ve Genel Yapısı

Mevsimsel olaylar nedeni ile kayaların parçalanması ve ufalanması sonucu oluşan, su ve rüzgar yardımı ile belirli bölgelerde biriken, çeşitli boyut dağılımına sahip olan, hareketsiz, canlıları içinde ve üzerinde barındıran ve yerkabuğunun en üst katmanını oluşturan kısma toprak adı verilir (1). Toprak yapısındaki inorganik ve organik madde dağılımları bölgesel olarak değişim göstermektedir.

Toprağın oluşmasında kayaçların gözeneklerinde donan ve kayaların çatlamasına neden olan su birikimleri, aşırı derece farklılaşan sıcaklık değerleri, yeryüzündeki bitki köklerinin genişleme istekleri ve bu bitkilerin artıkları neden olmaktadır.

Yerkürenin incelenen kısımlarında bilinen elementlerin neredeyse tamamına rastlanmıştır. Toprağın yapısında en çok bulunan element ise silisyumdur. Silisyum da topraktaki diğer elementler gibi oksit halinde bulunur. Derinlere inildikçe oksijen miktarında azalma görülmektedir (2).

Toprağın yapısını Şekil 2.1’de görüldüğü gibi genel olarak dört ana gruba bölebiliriz. Ayrıca az da olsa toprağın içinde canlılar da vardır. Coğrafik olarak



Şekil 2.1. Toprağın yapısını oluşturan temel maddelerin hacimsel yüzdeleri

farklılıklar göstermesine karşın toprağın %50'lik kısmının hava ve su olduğunu, kalan yarının ise büyük bir çoğunluğunun mineral parçacıkları olduğunu söyleyebiliriz.

Toprağın mineral yapısında kayaların parçalanması ile oluşmuş çakıl, kum silt ve çeşitli boyutlarda kayaçlar sayılabilir. Mineral kısımda ayrıca bazı kimyasal formları da saymak mümkündür. Bu kimyasalların bir kısmının su içerisinde çözünerek su fazına geçmeleri olasıdır.

Toprakta bulunan organik maddeler su tutulması ve geçirgenlik açısından önem taşırlar. Organik madde miktarının %12 yi aşması sıkça rastlanılan bir durum değildir. Organik maddelerin kaynağı olarak; canlı artıkları, ayrıca direkt olarak toprağa verdiğimiz kimyasalları gösterebiliriz.

Kayaların gözeneklerinde veya daha geniş alanları kaplayan yeraltı göllerinde durgun haldeki bir su varlığının yanı sıra yeraltı akar sularında varlıkları bilinmektedir. Bu su miktarları iklime ve bölgelere göre farklılık gösterir. Toprak yapısındaki su çözebildiği inorganik ve organik yapıdaki kimyasalları da yapısında içerir.

Yine kayaların gözeneklerinde ve toprak içerisinde bir miktar havanın bulunduğunu belirtmeliyiz. Toprağın bünyesinde bulunan hava içindeki karbonmonoksit miktarı derinlere inildikçe artmaktadır. Toprak içerisindeki boşlukların fazla olması hava miktarının fazla olmasına neden olur.

Ayrıca toprak içerisinde yaşamlarını sürdüren canlılar da vardır. Bu canlıların arasında kimi memelileri, solcanları, bakterileri ve sayısız çeşitlilikteki bitkileri sayabiliriz. Topraktaki canlıların tür ve yaşam şekillerinin toprağın özelliklerine göre değişmesi ile birlikte bu canlıların da toprağın özelliklerini belirleme konusunda katkıları vardır.

2.1.1. Toprak kolloidleri

Toprağın özelliği üzerinde baskın olarak etkisi olan maddelerin başında kolloidler gelir. Bu yapı maddeleri mineral yapıda veya organik yapıda olabilirler. Mineral yapıdaki kolloidlere kil, organik yapıdaki kolloidlere ise humus adı verilir. Kil mineralleri demir, alüminyum ve silisten oluşmuş kristallerdir. Humus ise organik maddeleri yapısında bulunduran bir yapıdır (3). Killerin yapılarındaki katyonları, katyon yer değiştirme (KYK) özellikleri nedeni ile çeşitlilik gösterir.

2.1.1.1. Organik toprak kolloidleri

Toprağın yeryüzüne yakın bölgelerinde bulunan kil mineralleri önemli miktarlarda humus içerirler. Humusu bir nevi organik kolloid olarak tanımlayabiliriz. Humus yapısal olarak mineral killere benzemektedir. Katyon grupları aşırı miktarda negatif yükle bezenmiş anyon merkezi etrafında adsorbe edilmişlerdir (3). Humus ve killerin içerdikleri katyon grupları benzer olmasına karşın anyon gruplarında farklılıklar görülür. Humus anyonunda, silikat killерinin anyonundan farklı olarak alüminyum, silisyum, oksijen yerine karbon hidrojen ve oksijen bulunur. Humusun KYK, mineral killерden olan montmorillonitten daha büyüktür. Humusun partikül yapısı homojen değildir. Silikat killерinin aksine amorf özellik gösterir. Humus, killere nispeten daha dinamik bir yapı gösterir (3,4).

2.1.1.2. Mineral kolloidler

Killer kolloidal yapılarından dolayı farklı özelliklere sahiptirler. Toprağın gösterdiği özellikler bünyesindeki kil miktarına ve türüne göre farklılıklar gösterir. Toprak partikül boyutu 2,0-1,0 mm arasında ise çok kalın kum, 1,0-0,5 mm ise kalın kum, 0,5-0,25 mm ise orta kum, 0,25-0,125 mm arasında ise ince kum, 0,125-0,062 mm ise çok ince kum, 0,062-0,002 mm ise çamur,

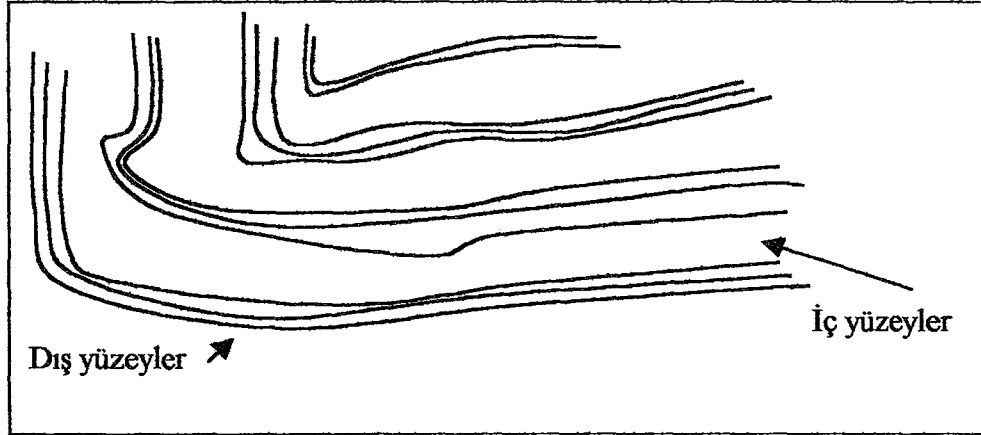
0,002 mm den küçük ise kil olarak adlandırılır (5). Genel olarak kil mineralinin boyutu hakkında çeşitli fikirler ortaya atılmış ve kil minerallerinin 2 mikrondan küçük olması gerektiği düşünülmüştür. Fakat tüm kil minerallerini 2 mikrondan küçük parçacıklar şeklinde veya tüm killerin 2 mikrondan ufak parçalara ayrılabilceğini düşünmek doğru olmaz (6). Bu 2 mikrondan daha ufak inorganik kısımlar toprak yapısındaki önemli özelliklerin belirlemesi açısından önemlidir. Killer kolloidal özellik göstermeleri nedeni ile bir çok fonksiyona sahiptirler (4). Büyük bölümü sekonder mineraller şeklinde olan killer feldispat, mika ve diğer silikatların ayrışması ile meydana gelmiş olan hidroalüminyum ve demirsilikatlardır (2,3).

Silikat kil mineralleri, silikat minerallerinin yeniden ayrışması sonucu meydana geldiklerinden sekonder mineral adını alırlar. Sekonder killerin oluşumu Şekil 2.2'de gösterilmiştir (7).



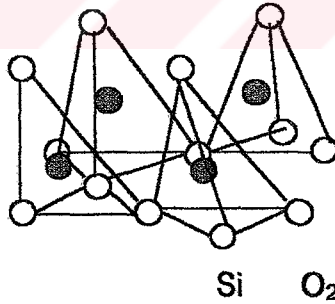
Şekil 2.2. Sekonder kil oluşumu

Silikat killeri Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, silis levhaları ile alüminyum levhalarının bağlanması ile oluşan kristal ünitelerin üst üste dizilmeleri sonucu meydana gelmiştir. Silis levhaları Şekil 2.4'de görüldüğü gibi silis tetraederlerin yan yana dizilip, bağlanması sonucu; alüminyum levhaları ise Şekil 2.5'de görüldüğü gibi alüminyum oktaederlerin sıralanıp bağlanması ile oluşur (7).



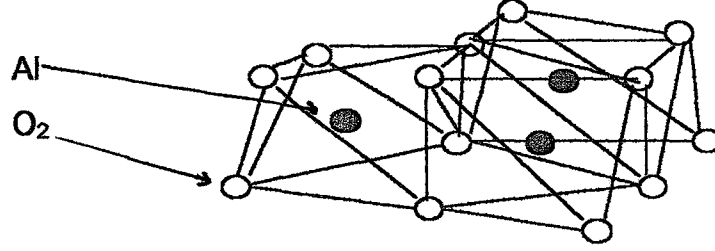
Şekil 2.3. Kil kristali şematik görünüşü

Silis ve alüminyum atomları, tetraeder ve oktaeder şeklinde dizilmiş 4 oksijen ve 6 hidroksil iyonunun içindeki boşluğa yerleşmiştir. Bu nedenle bir kil mineraline dışarıdan bakıldığında, sıkı paketlenmiş oksijenlerden oluşan bir kristal yapı gibi görünür. 1:1 kristal yapıya sahip kaolinit, halloysit, antigorit ve krizolit; 2:1 kristal yapısına sahip montmorillonit, vermikülit ve talk en çok rastlanılan kil mineralleridir (8).



Şekil 2.4. Hegzagonal bir ağ oluşturan silisyum tetrahedron levhası

Alofan dışındaki kil mineralleri kristalize olmuş $-OH$ grupları içeren silikatlardır. Monoklin ve triklin şeklinde kristalize olurlar ve bu nedenden dolayı katı silikatlar veya phyllosilicate olarak tanınırlar. Ayrıca kil özelliklerinin büyük bir kısmını barındıran primer ve sekonder alüminosilikatlara da kil mineralleri denir (4). Kil minerallerinin iyon ve katyon değiştirme özellikleri fazladır. Bu özellikten faydalanmak sureti ile ve bazı işlemlerden geçirilerek yeni malzemelere ulaşmak mümkündür.



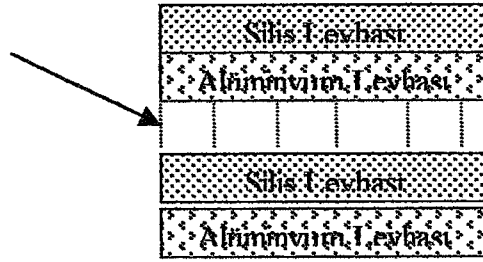
Şekil 2.5. Oktahedron ünitelerinden oluşmuş bir levha

Doğada bulunan silikat kil mineralleri arasından iki tanesi değişik özellikleri ve yapıları nedeni ile dikkat çekmektedir:

- a) Kaolinit grubu kil mineralleri
- b) Montmorillonit grubu kil mineralleri

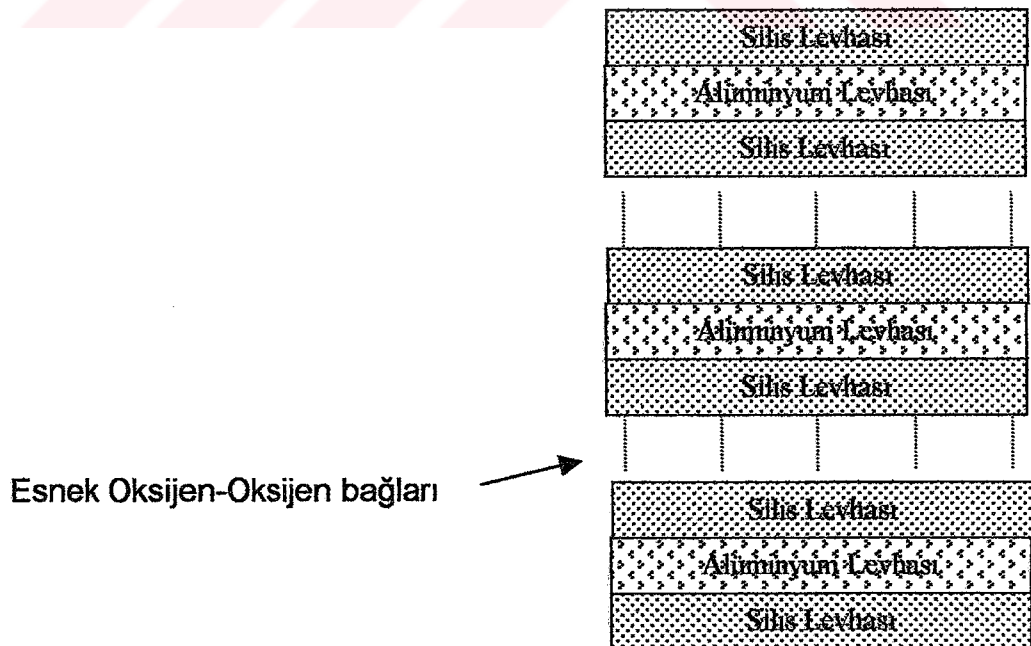
Kaolinit grubu kil mineralleri Şekil 2.6'da gösterildiği gibi 1:1 kristal yapıdadır. Kendi aralarındaki bazı farklılıklar kristal yapıların sıralanış simetrilerinden kaynaklanan farklılıklardan dolayıdır. Altı üstü olan birimlerin, birbirlerine denk gelen hidrojen ve oksijen atomları hidrojen bağı oluştururlar. Bu nedenle plakalar birbirlerine sıkı sıkıya bağlıdır. Kaolinit grubu kil minerallerinin bu özelliği nedeni ile levhalar arasına yabancı iyonlar ve su girememektedir. İç yüzeyler erişilmez olduğundan dolayı sadece dış yüzeyler işlenmeye açıktır. Kristal yapıları ve hidrojen bağları nedeni ile plastiklik, kohezyon, adhezyon, şişme ve çatlama özellikleri diğer silikat killere oranla daha azdır (3,9).

Hidrojen Bağları



Şekil 2.6. Kaolinit minerali yapısı

Montmorillonit grubu kil mineralleri Şekil 2.7’de gösterildiği gibi iki silis levhası arasına girmiş bir alüminyum levhasından ibarettir. Kil 2:1 kristal yapısındadır. Silis levhaları birbirlerine oksijen-oksijen bağları ile bağlanmışlardır. Bu zayıf bağ nedeni ile iç kısımlara kadar yabancı gruplar ve su ulaşabilmektedir. Kristal yapı içine giren kimi gruplar kristalin şişmesine neden olmaktadır. Bu gruplar kristali terk ettiğinde yüksek plastik özellik kazanılmış olur. Bu tür kil minerallerinde iç ve dış yüzeylerin kullanımı mümkündür. Bunun sonucu olarak KYK’leri oldukça yüksektir.



Şekil 2.7. Montmorillonit minerali yapısı

Magnezyum ve alüminyum iyonlarına ek olarak demir, sodyum, manganez ve diğer iyonlarda bu gibi silikat killlerinin yapısına girebilmektedir (3,9).

2.1.2. Katyon yerdeğişim kapasiteleri (KYK)

Kil yapısında meydana gelen izomorf yer değiştirme, katyon bölgesindeki eksilmeler ve kırıklar kil mineraline negatif yük kazandırmaktadır. Negatif yük dengesizliğini önlemek amacı ile ortamdaki katyonlar kil minerali çeperlerine yapışmakta, hatta iç bölgelere kadar ilerleyebilmektedir. Bu katyonlara yer değişebilir katyonlar denilmektedir. Yük dengesizliğinin giderilmesi için gerekli olan katyon miktarına KYK denir ve genellikle 100 g kuru kilde milieşdeğer cinsinden ifade edilir. Bir kil mineralinin KYK 100 g kilde 100 meqv ise her 100 g kil, 100 mg H^+ veya 100 mg H^+ nın eşdeğeri olan miktardaki herhangi bir iyonu adsorbe edebilecek yetenektedir (10). Çeşitli kil minerallerinin KYK'leri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı kil minerallerinin KYK'leri (11)

Silikat Kili	KYK milieşdeğer/100 g
Kaolinit	3-5
Halloysit.2H ₂ O	5-10
Halloysit.4H ₂ O	10-40
Montmorillonit	80-150
İllit	10-40
Vermiküllit	100-150
Klorit	10-40
Sepiyolit-Atapljit	20-30

2.2 Toprak Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar

Toprak kirlenmesi insanlar tarafından toprağın özümleme kapasitesinin üzerindeki miktarlarda çeşitli bileşikler ve toksik maddeler ile yüklenilmesi sonucunda anormal fonksiyonlar göstermesidir. Bu noktada toprak, zirai ilaç, hormonlar, kirlenmiş sular, katı atıklar, çöpler ve radyoaktif atıklar vasıtası ile kirlenmektedir. Türkiye'nin çevre sorunları içerisinde en eskiye uzananı toprak kirlenmesidir. Toprak kirliliğine erozyon da eklenebilir (12). İnsanı besleyen giydiren en değerli varlık topraktır. Toprak için en büyük kirleticisi katı ve sıvı atıklardır. Türkiye'de genel atıkların, gelişmiş güzel depolandığı ya da yerel yöneticiler tarafından uygun görülen yerlere atıldığı gözlenmektedir. Bugün için tehlikesiz gibi görünen bu işlemle binlerce ton sentetik, organik atıkların ve diğer maddelerin toprağı kirlittiği gerçeği ortaya çıkmaktadır. Doğada zaten var olan toksik ve tehlikeli maddelere ek olarak insanın ürettiği binlerce zararlı madde de toprağı karışmaktadır (13).

Dünya nüfusunun günümüzde ulaştığı sayı ve gelecekte bu sayının çok daha fazla artması olasılığı, şu an bile yeterince temiz sayamayacağımız çevremiz için birşeyler yapmamız gerekliliğini gündeme getirmektedir. Sadece artan nüfus değil, çağımızdaki tüketim alışkanlıkları nedeni ile artık bireyler eskiye nazaran daha fazla teknoloji ürünlerini ve ulaşım imkanlarını kullanmaktadır. Motorlu taşıtların yaratmış olduğu çevre kirliliği de endüstriyel kuruluşların ve konutların yarattığı kirlilikle aynı öneme sahiptir. Tüm karbondioksit emisyonlarının %70-90'ından, azot oksit emisyonlarının %40-70'inden, hidrokarbon emisyonlarının yaklaşık %50'sinden ve kentlerde mevcut olan kurşun emisyonlarının %100'ünden motorlu taşıtların sorumlu olduğu bilinmektedir. Motorlu taşıtların neden olduğu kirlilik sadece havayı etkilememektedir. Taşıtların yakıtlarının temini için yapılan çalışmalar ve satış noktaları da kirliliğe yol açmaktadır.

Yukarıda bahsedilen türdeki, yani doğayı kaybederek kazandığımız değerlere karşı olan bitmek bilmez isteklerimiz, doğayı daha uzun süre kullanabilme

yollarını aramamızı gerektirmiştir. Kontrollü ve tüm insanlara fayda sağlayacak şekilde doğadan faydalanmak amacı doğrultusundaki istekler insanoğlunu, doğayı ve onun kirlenme nedenlerini araştırma konusunda motive etmiştir. Çevre belirli ölçülerde ve miktarlardaki sorunları tolere edebilmektedir, fakat sürekli aşırı yükleme, onun kendisini yenileme gücünü aşar. Çevrenin sağlığı üzerine olan zararlı etkiler ne kadar yoğun ve uzun süreli olursa iyileşmeside o oranda zor ve zaman alıcı olur. Kirleticilerin havada, suda ve topraktaki davranışlarının bilinmesi, kirleticilerin ortamdan geri kazanımı için gereklidir.

21. yüzyılda hız kazanan endüstri devrimi başlangıcından bu yana bilimsel ve teknik alandaki gelişmeler, doğal kaynakların giderek artan bir hızla yüksek miktarlarda kullanımını mümkün kılmıştır. Ne yazık ki oluşumu çok uzun bir zaman almış olan bu kaynakların hiç tükenmeyeceği gibi bir yanılgıya düşülmüş ve uzun vadede çevrede gelebilecek olumsuz sonuçlara pek az dikkat çekilmiştir (14).

Hava, su veya toprak kirliliği birbirinden farklı unsurlar olarak görünse de aslında birbirleri ile ilişkilidir. Havaya, suya veya toprağa bırakılan kirleticiler çevremizdeki her ortama ulaşabilmekte ve sürekli dolanım halinde bulunabilmektedir. Çevre sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip olan kirleticiler diğerlerine oranla kısa sürelerde uzun mesafeler kat edebilmektedir. Toprağı kirleten öğelerden başlıcalarını şöyle sıralayabiliriz:

- 1) Evsel çöp ve atıklarımızdaki kimyasallar,
- 2) Petrol depolama tanklarındaki kaçaklar,
- 3) Kontrolsüz ve aşırı tarımsal ilaçlama,
- 4) Etik değerlere uymayan sanayi kuruluşları,
- 5) Arıtma tesislerinin atıkları,
- 6) Kullandığımız sıvı, katı ve gaz yakıtlar.

Çevreye verilen kirleticiler er veya geç bir canlının organizmasına intikal edecektir. Canlılar birbirleri vasıtası ile beslendikleri için besin zincirinin üst halkalarında olan canlıların organizmalarında biriken kirletici miktarı diğerlerine göre çok daha fazla olacaktır. Kanseri yapıcı özelliğe sahip olmaları ve uzun süre özelliklerini yitirmemeleri uçucu organik bileşiklerin emisyon oranlarının belirli limitler dahilinde tutulmasını gerektirmektedir.

Atmosfere verilen gazlar çeşitli meteorolojik olaylar ile yeniden kaynakları civarına dönmektedir. Sanayi kuruluşlarının çözücü, temizleyici veya soğutma amacı ile kullandığı sular, akarsu ve yeraltı sularımıza karışmaktadır. Katı atıklarımızın zamanla çözünmesi veya parçalanmaları sonucunda yine kirleticiler toprağa dağılmaktadır. Toprağa doğrudan verilen veya dolanımlarının herhangi bir aşamasında toprağın yapısına yerleşen kirleticilerin temizlenmesi amacıyla yönelik çalışmalar yapılmaktadır. İzmir ilindeki toprak kirleticilerinin miktar ve bileşimi Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Kirliliğin taşınımı, adsorpsiyon, desorpsiyon ve difüzyon gibi mekanizmaları da bünyesine dahil ederek çevremizde varlığını sürdürmektedir. Kolloidal özelliğe sahip topraklarda organik kirleticiler oldukça uzun süre kalabilmekte ve bu tür topraklarda çeşitli reaksiyonları katalizlenebilmektedirler.

Topraktaki organik atık miktarının diğer atıklara oranla daha yüksek olduğu Çizelge 2.3'den anlaşılmaktadır. Ayrıca tespit edilen atıklara göre en mobil olanı ve canlılara en fazla zarar vereni olduğu açıktır. Çevreye verilmekte olan atıklar arasında organik maddelerin miktarının azınsanmayacak kadar fazla olması, atık problemlerinin çözümünde ilk sırayı organik kirleticilere vermek için yeterlidir.

Çizelge 2.2. İzmir Büyükşehir Belediyesi atık bileşimi (15)

Atık Bileşimi	Yıllar					
	1975		1980		1985	
	Ton	%	Ton	%	Ton	%
Organik Maddeler	134400	41	171625	44	218602	40
Kül	189688	59	216519	56	323919	60
Kağıt ve Karton	7342	2	43381	11	60637	11
Plastik	100008	3	11986	3	16754	3
Cam	5719	2	6850	2	9574	2
Metal	5719	2	6850	2	9574	2

Çizelge 2.3. Ankara kentsel atıkları bileşimi (16)

Bileşen	%
Kağıt-Karton	14.4
Cam	2.4
Demir-Metal	1.7
Organik Madde	50.0
Plastik-Lastik	4.9
Paçavra	3.2
Taş-Kül ve Diğer	23.0

2.3. Toprak Kirliliği Üzerine Yapılan Çalışmalar

Toprakta biriken kirlilik miktarının büyük boyutlara ulaşması nedeni ile hava ve su kirliliğinde yoğunlaşan çalışmalar, toprak kirliliğine de yönelmeye başlamıştır. Son yıllarda özellikle petrol ürünlerinden dolayı oluşan toprak kirliliğine ilişkin çalışmalara literatürde sıkça rastlanmaktadır. Uçucu organik bileşik (UOB)'lerin topraktaki taşınımının adsorpsiyon, desorpsiyon ve difüzyon yolu ile olduğu görülmüştür. Toprağın mineral yapısının, nem içeriği,

toprak organik maddesi (TOM) miktarı, partikül boyutu, kirletici özellikleri ve ortam koşulları bu taşınımına etki etmektedir.

Kirli toprakların temizlenmesine yönelik bir işlem yapılmadığında topraktan kirleticinin uzaklaşması yıllar sürebilmektedir. Organik karbon miktarı oldukça fazla olan stylolite toprağı ile trikloretilen (TCE) adsorpsiyonu çalışmasında maksimum sorpsiyon miktarının belirlenmesi ve sorpsiyon kinetiğı Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. TCE'nin desorpsiyon kinetiğinin çok yavaş olduğı ve kil veya organik karbon içerisinde gecikmesinin az olduğı bulunmuştur. Sorpsiyon ve difüzyon parametreleri çözelti-katı etkileşimini, yarı analitik çözümleri ise katı matriksindeki kütle aktarımını açıklamaktadır. Stylolit'e içerisindeki organik karbon miktarı %3,4-45,5 iken katı matriksi içerisinde 1,67 dir. Bu fark TCE in sadece organik karbona tutunmadığını işaret eder. Enjekte edilen TCE nin sadece %1,7 si altı ay sonunda desorplanmıştır. Topraktan hava akımı geçirildiğinde ise bu miktar %72 ye kadar çıkmaktadır. Zamana bağımlı olan desorpsiyon için dağılım katsayılarının bilinmesi gerekmektedir ve bu sayılar 4,1-54,7 cm³/g arasında çıkmıştır. Sayının sabit olmamasının nedeni adsorpsiyon olması ve organik karbonların yüzeyine sürekli adsorpsiyon gerçekleşmesidir. TCE nin yavaş kinetiğı biyolojik bozunmayı alternatif olarak düşünmemizi gerektirmektedir (17).

Yapılan bir çalışmada ise fırında kurutulmuş illite kaolen ve Ca-Montmorillonit adsorbent olarak kullanılmıştır. Çalışmada aseton, benzen ve toluen kirleticileri kullanılmıştır. Tamamen kuru ve TOM'si az olan killerde yapılan ölçümlerde partikül içi ve dışı olmak üzere iki tür difüzyon mekanizması olduğı görülmüştür. Sorpsiyon kinetiğı kullanılarak makroskopik difüzyon katsayısı 10⁻²-10⁻⁴ cm²/dk, mikroskopik difüzyon katsayısı ise 10⁻¹²-10⁻¹⁷ cm²/dk arasında bulunmuştur. Adsorplanan UOB'ğin %24-72'si mikro gözeneklere girmekte, bu miktar ise ağırlık olarak % 70'e denk gelmektedir. Mikro gözeneklere yerleşen UOB'lerin desorpsiyonunun güçlükle gerçekleştiğı görülmüş ve bu nedenle doğada çok miktarda UOB depolandığı

sonucuna varılmıştır (18). Kan ve arkadaşları tarafından m-diklorobenzen ve p-diklorobenzen, heksaklorobütadien ve heksaklorobenzen ile 5 farklı toprak üzerinde çalışılmıştır. Desorpsiyon hızı ile, kimyasal hidrofobiklik ve hız sabitleri (K_{ow}) arasındaki ilişkinin ters orantılı olarak değişeceği Kan ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir. 4 bileşik için de oldukça yavaş olan desorpsiyon hızı üzerindeki çalışmalar için 2-kompartmanlı tersinmez adsorpsiyon ve radyal difüzyon kullanılmıştır. İlk tersinmez kompartman için yarılanma süresi 2-7 gündür. İkinci kısım için ise bu süre 0,32-8,62 yıldır. Bu farklılığın nedeni daralan ve kritik çapa kadar inen gözenek boyutudur. İlk üç kimyasalın sudaki çözünürlükleri farklı olmasına rağmen ilk kısımdaki desorpsiyon kinetikleri aynıdır ($0,00022-0,0026 \text{ gün}^{-1}$). Difüzyonun yavaş olmasının sebebi partikül içi difüzyon ve tersinmez adsorpsiyondur. Adsorplanan bu UOB'lerin %25'inin asla toprak yapısından ayrılamayacağı sonucuna varılmıştır. Dolayısı ile kirli toprakların yapısında bulunan organiklerin küçük bir kısmı için kısa vadede girişimlerde bulunmaya ihtiyaç yoktur (19).

Hidrokarbonların doygun olmayan koşullarda gaz fazındaki taşınımları temizleme ve diğer çevresel işlemler için önemlidir. Laboratuvar ölçekli bir çalışmada, kolon sistemindeki doymamış toprakta birkaç hidrokarbonun gecikme, dispersiyon ve yatışkın koşullarda kuru toprakta difüzyon katsayıları bulunmuştur (20). Kum, humuslu toprak (loam) ve cam boncuklarda trikloro etilen, toluen ve metan çalışılmıştır. Nemin UOB transferindeki etkisi net şekilde görülmüştür. Toluene için bulunan gecikme değeri trikloroetilen için bulunandan daha büyüktür. Zengin organik madde içeren toprakta nem miktarının artması ile gecikme faktörü azalmaktadır fakat yine büyük olmaktadır. Metan için kayda değer bir gecikme görülmemiştir. Katı-su izotermi temel alınarak bu sonuçların su ile hidrokarbonların çekişmeli adsorpsiyonunun sonucu olduğunu düşünülmüştür. Deneyde buhar, toprak tipi ve nemin etkili olduğu görülmüştür. Aşırı kurutulmuş kumda tersinmez sorpsiyon ve topraktan ayrılması yavaş olan kirliliğe rastlanmıştır. Difüzyon deneyleri az nemli ortamda yapılmıştır, metan gecikme göstermemiştir. Nem

miktarının doygunluğa ulaşması ile UOB adsorpsiyonu azalmıştır. Doygunluğa yaklaşılması ile çekişmeli adsorpsiyonu suyun kazanması kaçınılmaz olmuştur. Topraktaki buhar aktarımının tahmini için, gecikme ve görünür dispersiyon sabitlerinin tespitinden sonra basit bir model ve doğrusal dağılım yeterli bulunmuştur. Kuru toprakta özellikle polar UOB'lerin gecikmesinin önemli olduğu görülmüştür. Doğal şartlarda toprak yüzey sıcaklığı sürekli olarak değişmektedir ve ıslanma-kuruma döngüsü söz konusudur (20). Temizleme kuyularına nem eklemenin temizlemeyi hızlandırdığı görülmüştür. Bu çalışmada doğada karşılaşılabilecek olan heterojen toprak, çoklu kirleticiler, saf olmayan kirlerticiler, toprak nemi ve sıcaklık gibi koşullar üzerinde de durulmuştur.

Nemli topraklarda toprak yüzeyindeki su ile toprağa adsorplanmaya çalışan kirleticiler arasında bir dizi etkileşimler olmaktadır. Ayrıca organik kirleticiler moleküllerinin yüzeydeki su üzerine adsorplanması da olasıdır. Su yüzeyinde tutunan hidrokarbon miktarının bulunabilmesi için yapılan çalışmalar literatürde mevcuttur. Araştırmacılar tarafından su yüzeyinde tutunan hidrokarbon kısmi buhar basınçlarının değişimi ile oluşan yüzey basıncı farkı, film dengesi metodu ile çalışılmıştır. Düşük buhar basınçlarında hassas sonuçlar alınmasına gayret edilmiştir. Yüzeyde biriken miktar Gibbs adsorpsiyon denkliği ile hesaplanmıştır. Altı farklı sıcaklıkta alınan veriler ile adsorpsiyon işleminin termodinamik analizleri yapılmıştır. Az miktarda olan yüzey tutunmalarında adsorpsiyon denge ve izosterik ısılarının azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma adsorpsiyonun başlangıç aşamasında hidrokarbon ve su tarafından oluşturulan yüzey yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Doygun buhar basıncına yaklaşıldığında yüzeyde organik fazı birikimi belirgin hale gelmiştir (21).

Tabiatta toprağın kuru olarak bulunması oldukça güçtür dolayısı ile kirleticilerin nemli toprak yapısında gösterdiği davranışların incelenmesi gerekmektedir. Bu konu üzerinde çalışan araştırmacıların ortak görüşü kuru toprak yüzeyine gerçekleşen uçucu organik bileşiklerinin adsorpsiyonunun

toluenin adsorpsiyonu çalışmasında çok tabakalı adsorpsiyonun neticesinde BET II izotermi elde edilmiştir. Doygun şartlarda herbir maddenin toprak yüzeyine gerçekleştirdiği adsorpsiyon miktarı, tek tabaka adsorpsiyon miktarı ile karşılaştırılmış ve 2 ile 6 kat arasında değişen oranlarda fark görülmüştür. Herbir maddenin benzer yüzeye adsorplandığı anlaşılmış ve BET izoterminin doğrusal analizi ile molar adsorpsiyon ısı hesaplanmıştır (24).

Ayrı bir çalışmada Hidistan'daki Patalanga nehri toprağı kullanılarak dört klor benzen ve iki klor fenolün sorpsiyonu çalışılmıştır. Kullanılan toprağın iyonik gücü 0,01, 0,05 ve 0,1 M olarak değişmektedir. Bu farklı iyonik güçlere sahip topraklar kullanılarak sorpsiyon katsayılarının organik karbon miktarına karşı düzenlemeleri yapılmış ve çalışmalar modellenmiştir. Deneysel sorpsiyon katsayıları kirleticilerin artan hidrofobikliği ve artan iyonik güç ile artmıştır. Çalışma sonunda organik karbon için hesaplanan sorpsiyon katsayısı (K_{oc}^{cal}) ile deneysel sorpsiyon katsayısı karşılaştırılmış ve kullanılan modelin geçerliliği görülmüştür (25).

Kirleticinin özellikleri, toprağın yapısı, miktarı ve gözenekliliği gibi konuların adsorpsiyon ve desorpsiyon olayına olan etkileri bilinmektedir. Bu etkenlerin dışında toprağın içerdiği nem miktarının da önemi vardır. Nem sadece mineral yüzeyi kaplamakla kalmamakta aynı zamanda en küçük gözeneğe kadar nüfuz ederek gözenek çapının daralmasına ve kimi durumlarda gözeneğin tamamen dolmasına neden olmaktadır. Thibaud ve arkadaşları yaptıkları hesaplamalarında daralan gözenek çapını dikkate almışlardır. Çalışmada su molekülleri ile tüm gözeneklerin düzgün bir şekilde kaplandığı düşünülmüştür. Su varlığı ile beklendiği gibi uçucu organik adsorpsiyonu azalmıştır. Ayrıca desorpsiyon işlemi sırasında sıvama (roll-up) etkisi meydana gelmiş ve desorpsiyon işlemi hız kazanmıştır. (26).

Kuru toprak yüzeyinin ıslanması ile adsorpsiyon işleminde farklılıklar görülmektedir. Topraktaki nem miktarının artması ile kuru yüzey alanında azalma meydana gelmektedir bunun sonucu olarak adsorpsiyon zorlaşmakta

kontrol edici mekanizmalar sıvı yüzeyinde tutunma ve sıvı içerisinde çözünme olmaktadır. McCoy ve Cabbar ihmal edilebilir miktarda TOM içeren toprak için UOB bağıl kısmi basıncının ve bağıl nemin etkisi sonucunda UOB davranışlarında görülen farklılıkları incelenmiştir. Gaz-katı yüzeyine adsorpsiyon ve gaz-sıvı arayüzeyine adsorpsiyonlar limit değerler olarak temellendirilerek nemli toprağa UOB in lineer olmayan adsorpsiyonu için bir model geliştirilmiştir. Su filminin kalınlığının artması ile adsorban-adsorbent ilişkisinin azaldığı ve BET II izoterminden, BET III izotermine geçiş olduğu görülmüştür. Gaz-sıvı arayüzeyindeki izoterm ile birlikte, UOB ve suyun gaz-katı arayüzeyine olan adsorpsiyon miktarları biliniyor ise model yardımı ile başka bir veriye ihtiyaç duyulmadan herhangi bir koşuldaki adsorpsiyon miktarının bulunabileceği gösterilmiştir (27).

Kuartz kumu ve kil minerallerinin bağıl nem miktarının artırılması ile gaz-su arayüzey adsorpsiyonu yapılan bir çalışmada incelemiştir. Düşük bağıl nemlerde uçucu organik bileşiklerinin sorpsiyonunun arttığını belirlenmiştir (28). Bir çalışmada adsorpsiyon dengesi üzerinde sıcaklık ve bağıl nemin etkisini incelenmiştir. Kullandıkları tüm kirleticilerin adsorpsiyonlarının, kullanılan kil minerali üzerinde % 30 ve % 90 bağıl nem yüzdellerinde üstsel olarak düşme gösterdiğini gösterilmiştir (29).

Doygun olmayan bölgelerde UOB'lerin aktarımını kontrol eden önemli faktörlerden bir tanesi buhar fazından sorpsiyondur. Bundan dolayı buhar fazından doymamış toprağa sorpsiyonun tam olarak anlaşılması gerekmektedir. Unger ve arkadaşları buhar fazı sorpsiyonu birkaç farklı UOB için fırında kurutulmuş, havada kurutulmuş, doğal nemli ve özel olarak nemlendirilmiş topraklarda çalışılmıştır. Çalışmalarda kesikli denge metodu kullanılmıştır. Buhar fazı sorpsiyonunu etkileyen nem miktarının belirlenmesi için denge dağılım modeli oluşturulmaya çalışılmıştır. Fırında kurutulmuş ve doymuş toprağın BET izotermi ve gözenek boyutu dağılımı için model kurulmuştur. Model ile deneysel sonuçlar uyumuştur (30). Chiou ve Shoup katının tüm yüzeyinin tek tabaka ile kaplanmış olması halinde bile iç

gözeneklerden bazılarının dolmamış olabileceğini söylemektedir (31). Çalışmada katıların doyması için ağırlıklarının % 1'i kadar suyun yeterli olacağı görülmüştür. %10 bağıl doymunluk (BD)'da katının % 80'i su ile kaplanmıştır. Yüksek BN değerlerinde bile katı içinde kuru bölgeler kalabilir ve bu kuru bölgelerin sorpsiyondaki payları büyük olmaktadır. %10-% 100 BD'da iç yüzeyler su ile dolmaya başlamış ve sorpsiyon azalmıştır, % 100 BD'da ise sıvı konsantrasyonunun artması ile sıvı-katı adsorpsiyonu artmıştır. Gaz-katı adsorpsiyonu, sıvı-katı adsorpsiyonuna oranla daha hızlıdır. Gözenekler dolmaya başladığında daha fazla gaz-sıvı arayüzeyi oluşmuştur. Belirli bir nem yüzdesinin aşılması ve gözeneklerin dolması ile gaz-sıvı arayüzeyi azalmıştır.

Arayüzeyde tutunma işlemi, yüzeyin ve UOB'in özellikleri yanında yüzey alanı ile de yakından ilgilidir. Gaz-su arayüzeyinin bulunmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Katı yüzeyinin su ile kaplanması öncelikle su yamaları ile başlar ve gereken RN'e ulaşıncaya tüm yüzey su ile kaplanmış olur. Nem miktarının artırılması ile gözenekler daralır ve yüzey alanı azalır. Bradford ve Leij termodinamik yaklaşımla nemli kum sistemi için kapiler basınç-doygunluk eğrilerini yorumlamışlardır. Mineralin yüzey alanının suya doymun hale yaklaşması sırasında maksimum gaz-sıvı yüzey alanına ulaşıldığı, nem miktarının yükselmesi ile alanda kayıpların meydana geldiğini bulmuşlar ve teorileri ile doymunluğa karşı gelen arayüzey alanı değişiminin uyumlu olduğunu belirtmişlerdir (32).

Ara yüzey alanını tespitine yönelik diğer bir çalışma Reeves ve Celia tarafından gerçekleştirilmiştir. Gözenek ağı yaklaşımı ile, doymunluğa yaklaşması sırasında ara yüzey alanındaki değişimleri incelemişlerdir. Maksimum gaz-sıvı arayüzey alanına %20-40 su doymunluğunda ulaşıldığı rapor edilmiştir (33).

Katı yüzeyinin su tabakaları ile kaplanmaya başlaması ile mineral yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonun azalması gibi toprak organik maddesi

bakımından zengin olan topraklarda, mineral yüzeyindeki azalma kadar olmasada TOM'sine dağılım da azalmaktadır. Bu konu üzerinde bir takım çalışmalar yapılmıştır. TOM'in tutmuş olduğu su miktarına göre UOB'lerin dağılımının nasıl etkilendiğini bulmak amacı ile, yüksek TOM'ne sahip topraklar (peat ve muck) oda sıcaklığında benzen, trikloroetilen ve karbontetraklorür için çalışılmıştır. Doygun toprak örneğindeki su miktarının tespiti için de benzer yöntem kullanılmıştır. Yüksek TOM'li topraklarda geniş bir bağıl nem aralığında UOB izotermi lineer özellik göstermişlerdir. Bu düşük yüzey alanlı BET örneklerinde TOM'ne olan adsorpsiyonun dominant olduğunu gösterir. Suyun varlığı TOM'ne dağılımı ağırlıkça %38 azaltmıştır. Suyun kuru mineralde sorplanmış UOB'i engellemesine oranla bu düşüş oldukça azdır. Polar TOM'nin sudan çözünürlük olarak etkilenmesi düzgün çözünürlük teorisi ile açıklanırken, TOM'nin kirletici tutuşundaki su doygunluğu etkisi ise kirletici dağılımı olarak beklenmektedir. Sonuç olarak kuruma ve ıslanma aşamasında adsorpsiyon değişiminde suyun ana etkisi TOM'deki dağılım etkisinin azalmasından daha çok mineralin adsorpsiyon yeteneğini azaltmasıdır (20).

Wania ve arkadaşları kumlu akiferde düz zincirli alkanların % 48-56'sının gaz-sıvı arayüzeyine adsorplandığını rapor etmiştir (34). Carsten ve Meininghaus (35), verilen bir buhar basıncında metan gibi düşük moleküler ağırlığa sahip bir bileşiğin oktan gibi daha büyük moleküler ağırlığa sahip bileşiklerden daha az arayüzey adsorpsiyonu göstereceğini belirtmişlerdir. Nemli durumlarda TOM tutunmanın gerçekleştiği ana bölgelerdir. Polar UOB'ler gaz-sıvı arayüzeyinde fazla miktarda tutunabilmelerine rağmen su içinde çözünmeye de yatkındırlar ayrıca artan RN ile tutunabilecekleri gaz-sıvı alanı azalmaktadır. Bu gibi durumlarda özellikle aromatikler için su içerisinde çözünme baskın bir proses olmaktadır. Literatürden hidrofobikliğin adsorpsiyon işlemini etkilediği sonucu çıkartılmaktadır. Düşük polaritedeki bir organik bileşiğin sudaki çözünürlük aktivite sayısı birden daha küçüktür. Bu ilişki su molekülerinin hidrofobik organik moleküllerin etrafını çevrelemesi sonucunda ideal olmayan çözünürlüğün oluşması ile açıklanabilir. Verilen bir

sıvı konsantrasyonu için aktivite katsayısı, azalan polariteye bağılı olarak artarken yüzey fazlalığı da artacaktır. Bu sonuç, düz su yüzeylerine düz zincirli alkanların homolog serilerinin adsorpsiyonunu inceleyen çalışmalar ile desteklenmiştir (33).



3. KURU VE NEMLİ TOPRAKTA ADSORPSİYON, MODELLENMESİ VE DESORPSİYON

Uçucu organik bileşiklerin sebep oldukları çevre sorunlarının giderilebilmesi için bu bileşiklerin topraktaki davranışlarına etki eden bir çok fiziksel ve kimyasal parametrelerinin bulunması gerekmektedir. Nemli toprak yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olayının, su filminin toprağın bir kısmını veya tamamını kaplamasından dolayı dört adsorpsiyon mekanizmasının birlikteliği ile açıklanabileceği düşünülmüştür. Bu mekanizmalar:

- a) Su yüzeyine adsorpsiyon,
- b) Su içerisinde çözünme,
- c) Su-katı arayüzeyinde adsorpsiyon,
- d) Kuru mineral yüzeyine adsorpsiyon,

olarak özetlenebilir. Bu çalışmada kullanılan topraklar organik maddesi içermediği için toprak organik maddesinde dağılım ve toprak organik maddesinin su içerisinde çözünmesi ihmal edilebilir.

Nemli toprak yüzeyinde gerçekleşen uçucu organik bileşik adsorpsiyonu toprağın kompozisyonu, porozitesi ve yüzey alanı gibi özelliklerine bağlıdır. Dolayısı ile gerçekleşen adsorpsiyonun özelliklerinin açıklanabilmesi için kuru ve nemli toprağa ait bazı parametrelerin bilinmesi gerekmektedir. Kuru toprak yüzeyine gerçekleşen adsorpsiyonu C_{gs} ile ifade edebiliriz. C_{gs} değerini veren adsorpsiyon izotermi bağıl kısmi basınç ($y=P/P_0$)'a bağlıdır. Su filminde gerçekleşen arayüzey adsorpsiyonu sadece y değerinden değil, su tabakasının altındaki mineral yüzeyinden de etkilenmektedir. Mineral yüzeyinin farklı bir madde tarafından örtülmesi ile adsorbent-adsorban arası etkileşim eksponensiyel olarak azalmaktadır (36). Bu öneriden hareketle iki limit durum olan %0 bağıl nem ve süper doygunluk durumundaki adsorpsiyon izotermi arasında bu iki limit durum ile uyumlu geçiş izotermi olmalıdır.

Düşük bağıl nem kuru veya tek tabaka su filmi ile kaplı mineral yüzeyini işaret eder.

Gaz-katı arayüzeyindeki adsorpsiyon izoterminin BET ile ifadesi için sonlu sayıda n tabaka olduğunu varsayarsak:

$$\frac{C_{gs}}{C_{gs}^m} = \frac{kry}{(1-y)} \quad [3.1]$$

Eş. 3.1'deki r değeri aşağıdaki şekilde yazılabilir,

$$r = \frac{1 - (n+1)y^n + ny^{n+1}}{1 + (k-1)y - ky^{n+1}} \quad [3.2]$$

Eşitlikte verilen $y=P/P_o$, kısmi basınç (P)'in, doyumluk buhar basıncı (P_o)'na oranıdır. BET enerji sabitleri n ve k ve yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için gereken adsorban miktarı C_{gs}^m deney verilerinin regresyonu ile bulunabilir.

Katı yüzeyinde gerçekleşen su adsorpsiyon izotermini, Eş. 3.1'de verdiğimiz gibi gaz-katı adsorpsiyon izotermi şeklinde tanımlayabiliriz.

$$\delta = \frac{C_{ws}}{C_{ws}^m} = \frac{kry}{(1-y)} \quad [3.3]$$

Eş. 3.3'de y bağıl nemi temsil eder. Organik kirleticiler için uygulanacak yöntemler ile suya ait k, n ve C_{ws}^m değerlerini deneysel veriler ile bulmak mümkün olacaktır.

BET izotermi ile uyumlu olarak, δ boyutsuz film kalınlığı olarak tanımlanabilir. Yüzeyi kaplayan su molekülleri miktarı, yükselen bağıl nem ile artan bir değer olan bu boyutsuz film kalınlığı ile C_{ws}^m çarpılarak bulunabilir. Bir çok katıda

mikro ve makro gözenekler vardır. Bu gözenekler kapiler yoğunlaşma nedeni ile gözenek çapına bağlı olarak dolmaktadır. Bulunan k ve n enerji sabitleri sayesinde karmaşık matematiksel işlemlere gerek kalmadan bu gözeneklerdeki tabakaların oluşumunu tanımlayabiliriz. Kısacası eğer n ve k sabitleri biliniyor ise gözenek boyutu dağılımına göre suyun gözenekleri doldurmasının karmaşık matematiksel işlemler ile bulunmasına gerek kalmaz.

Bağıl nemin %100 ($y=1$) olduğu durum için Eş. 3.3'de 3.2 Eşitliği yerleştirilirse, Eş. 3.4 elde edilir. Boyutsuz su filmi kalınlığının (δ) bir limit durumu $BN=1$ olduğu durum için limit olarak belirlenir.

$$\delta = \frac{C_{ws}}{C_{ws}^m} = \frac{ky(1-(n+1)y^n + ny^{n+1})}{(1-y)(1+(k-1)y - ky^{n+1})} \quad [3.4]$$

Eşitlik limitlerin tanımsız çıkışları sebebi ile L-hospital kuralının tekrarlanması gerekmektedir. Elde edilen ifadede limit değerleri $y=1$ ($BN=1$) şartı uygulanarak Eş. 3.5'e ulaşılmaktadır.

$$\delta_0 = \frac{kn(n+1)}{2(nk+1)} \quad [3.5]$$

$\delta=1$ olması durumunda gaz -sıvı yüzeyinde adsorplanan madde miktarı $C^m=C(P=P_0)/\delta_0$ denkliği ile kolaylıkla hesaplanabilir.

C_{gw}^∞ sonsuz kalınlıkta bir su filmi ($BN \gg 1$) üzerindeki uçucu organik madde adsorpsiyonunu ifade ettiğinden, katı, δ kalınlığı nda su filmi ile kaplanmışsa kuru mineral yüzeyinde oluşan adsorpsiyon izoterminin, su tabakası yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon izotermine doğru geçişi Eş. 3.6 ile formüle edilebilir.

$$C = C_{gw}^{\infty} + (C_{gs} - C_{gw}^{\infty}) \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_o}\right) \quad [3.6]$$

δ mineral yüzeyindeki su filminin tabaka sayısını belirtmektedir. δ_o ise bağıl nemin doygunluk noktasına ($RN \rightarrow 1$) eriştiği durumda yüzeyi kaplayan su filminin tabaka sayısını ifade etmektedir. $\delta=0$ iken yüzeyde hiç su tabakası veya yaması kalmamıştır ve $C=C_{gs}$ sonucu geçerlidir. Süper doygunluğun söz konusu olduğu $P>P_o$ durumunda ise su film sayısı sonsuza ($\delta \rightarrow \infty$) yakınsar ve $C=C_{gw}^{\infty}$ eşitliğinden söz edilebilir.

BET izotermine göre bağıl nemin küçük değerlerinde mineral yüzeyindeki su miktarı, tek tabaka oluşturmak için gereken miktardan daha azdır. Kuru mineral yüzeyi ile ıslak yüzeylerin (su yamalarının) birlikte bulunması mümkündür (22,37). Adsorpsiyon su ve kuru mineral yüzeyi relatif alanları ile orantılı olduğu için adsorpsiyon tabaka kalınlığı ile doğrusal olarak değişmektedir. Eş. 3.3'ün belirttiği gibi bağıl nemin küçük değerleri ($\delta < 1$) için mineral yüzeyinin tek tabaka su yamaları ile çevrelendiği gerçektir. Böyle bir durumda yüzeyin kuru kısmı $1 - \delta$ olarak ifade edilebilir. Islak yüzey ise δ çarpanı ile bulunabilir.

$$\exp\left(-\frac{\delta}{\delta_o}\right) = 1 - \frac{\delta}{\delta_o} \quad \text{eğer } \delta \ll \delta_o \text{ ise} \quad [3.7]$$

Eş. 3.6'deki üstsel ifade Eş. 3.7'de gösterildiği şekilde değiştirilerek uygulanır ise;

$$C = C_{gw}^{\infty} + (C_{gs} - C_{gw}^{\infty}) \left(1 - \frac{\delta}{\delta_o}\right) \quad [3.8]$$

sonucuna ulaşılır. Denklik üzerindeki değişiklikler ile Eş. 3.9'a basitçe ulaşılabilir.

$$C = C_{gs} - \frac{\delta}{\delta_0} C_{gs} + \frac{\delta}{\delta_0} C_{gw}^{\infty} \quad [3.9]$$

Eş. 3.8 $\delta=1$ durumunda yazılacak olursa

$$C(\delta = 1) = C_{gw}^m = C_{gw}^{\infty} + (C_{gs} - C_{gs}^{\infty}) \left(\frac{\delta_0 - 1}{\delta_0} \right) \quad [3.10]$$

eşitliğine ulaşılır. Ve bir dizi işlem ile Eş. 3.11 elde edilir.

$$C_{gw}^{\infty} = C_{gs} + \delta_0 (C_{gw}^m - C_{gs}) \quad [3.11]$$

Tek tabaka halinde yüzeyi kaplayan bir su filmi olması durumunda gaz-su arayüzeyi adsorpsiyon izotermi için $C (\delta = 1) = C_{gw}^m$ ifadesi geçerlidir. Eş. 3.11'nin, Eş. 3.8'a yerleştirilmesi ile tek tabaka su filmi varlığında yüzey konsantrasyonunu ifade eden Eş. 3.12'e ulaşılır.

$$C = C_{gs} (1 - \delta) + \delta C_{gw}^m \quad \delta \leq 1 \text{ için}, \quad [3.12]$$

Su yüzeyinde tutunan kirletici konsantrasyonu, kirleticinin kısmi basıncının, doymuş buhar basıncına oranı (y) ve BET izoterm katsayıları yardımı ile bulunabilir (21,23). Gaz-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon mekanizması ile tutunan UOB miktarı Eş. 3.13 kullanılarak bulunabilir. Diğer arayüzeyler için bulunan konsantrasyonların da Eş. 3.6'ya yerleştirilmesi ile birçok mekanizmanın etkisi altında gerçekleşen UOB tutunması miktarına ulaşılabilir.

$$C_{gw}^{\infty} = ay + by^2 + cy^3 \quad [3.13]$$

Mineral yüzeyde tutunan kirletici miktarlarının belirlenmesi modelin uygulaması aşamasında gerekli olan enerji sabitlerinin ve tek tabaka halinde yüzeyi örtebilen kirletici miktarının belirlenmesi için gereklidir. Deneysel olarak elde edilen ve bir yazıcı çıktısı olarak alınan grafiklerdeki hesaplamalara temel oluşturması açısından Eş. 3.14'deki kütle denkliği üzerinden düşünülmelidir.

Dolgulu kolonda elde edilen herbir breakthrough eğrisinin kuantitatif analizi bize sorpsiyon izotermini belirlemek için sadece bir noktayı vermektedir. Herbir sorpsiyon deneyinin sonucunda yüzeydeki kirletici miktarının bulunabilmesi için: Her adsorpsiyon işleminin sonunda gaz ve katı fazı arasında denge vardır ve gaz fazındaki organik madde konsantrasyonunun girişteki konsantrasyona eşit olduğu varsayılmıştır. Bütün bu bilgi ve varsayımların ışığında dolgulu kolonda kirletici maddenin kütle denkliği yazılırsa:

$$m_{giren} - m_{çikan} = m_{birikim} \quad [3.14]$$

Giriş ve çıkış miktarlarını ifade etmek için aşağıdaki denklem takımını kullanabiliriz;

$$m_{giren} = \left[\int_0^{t_{fa}} C_i dt \right] Mv = C_i Mv t_{fa} \quad [3.15]$$

$$m_{çika} = \left[\int_0^{t_{fa}} C_i(t) dt \right] Mv \quad [3.16]$$

Eşitlik 3.15 ve 3.16 eşitlik 3.14'de yerleştirilirse mineral yüzeyinde biriken kirletici miktarı bulunabilir:

$$m_{birikim} = \left[\int_0^{t_{fa}} \left(1 - \frac{C_i(t)}{C_i} \right) dt \right] C_i M v \quad [3.17]$$

katı yüzeyinde sorplanan kütle için ise;

$$m_{adsorplanan} = m_{birikim} - \varepsilon v C_i M \quad [3.18]$$

yazılabilir. Eş. 3.18'deki $\varepsilon v C_i M$ terimi gaz fazındaki birikim ifadesidir ve ihmal edilebilir.

Elde edilen adsorplanan kirlenici kütesinin, birim ağırlıktaki adsorbent için ifade edilmesi ile adsorpsiyon için izoterm eğrilerinin çizimlerine geçilebilir. Ek 4'de izoterm eğrilerinin oluşturulmasında kullanılan verilerin nasıl hesaplandığı gösterilmiştir. Gaz fazındaki kütle birikiminin korelasyona ihtiyacı yoktur. Adsorpsiyon işlemi sonucunda katı yüzeyinde sorplanmış olarak biriken kütle, break-through eğrisi ile belirginleşen alan ile orantılıdır. Adsorpsiyon işleminin tamamlanması ile kolona giren ve çıkan gaz konsantrasyonu aynı olur ($C_e/C_i=1$). Bu noktaya ulaşıldığında break-through eğrisinin eğimi sıfır olur. Ek 1'de break-through eğrisi ve sorplanan kütlenin hesaplanmasına dair detaylar verilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, kaolen-114 ve Na-Montmorillonit doğal killeri kullanılmıştır. Ulaşılmak istenen sonuca uygun olarak deneyler kuru ve nemli olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır. Ayrıca deney esnasında kullanılan kirlетici konsantrasyonlarının ve suyun nem yüzdesinin belirlenebilmesi için bir dizi adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Kuru deneylerin gerçekleştirilmesi sırasında p-ksilen ve karbontetraklorür kullanılmıştır. Bu uçucu organik bileşiklerin farklı değerlerdeki konsantrasyonlarının ayarlanabilmesi amacıyla yönelik olarak deney sistemi geliştirilmiş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin kuru bölümünde herhangi bir su tabakası tarafından çevrelenmemiş mineral yüzeyinde p-ksilen ve karbontetraklorür kirlетici olarak kullanılmıştır. Ayrıca suyun da mineral yüzeyine adsorpsiyonunu belirlemek üzere çalışmalar yapılmıştır. Deneylerin nemli bölümlerinde suyun ortam sıcaklığındaki buhar basıncından faydalanarak bileşiklerin nüfus ettiği ortamın % 27, 48 ve 76 oranında bağıl neme sahip olması sağlanmıştır.

Uçucu organik bileşiklerin deney esnasındaki konsantrasyonlarının tespiti için deneyde kullanılan gaz akış hızlarının aynıları ile, Mg-perklorat ve aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonla ağırlık kazanımı deneyleri yapılmıştır. deneysel akış hızlarını içerecek şekilde adsorpsiyon deneylerine başvurulmuştur. Adsorpsiyon esnasındaki ağırlık kazanımı ölçülerek kirlетicilerin konsantrasyonu bulunmuştur.

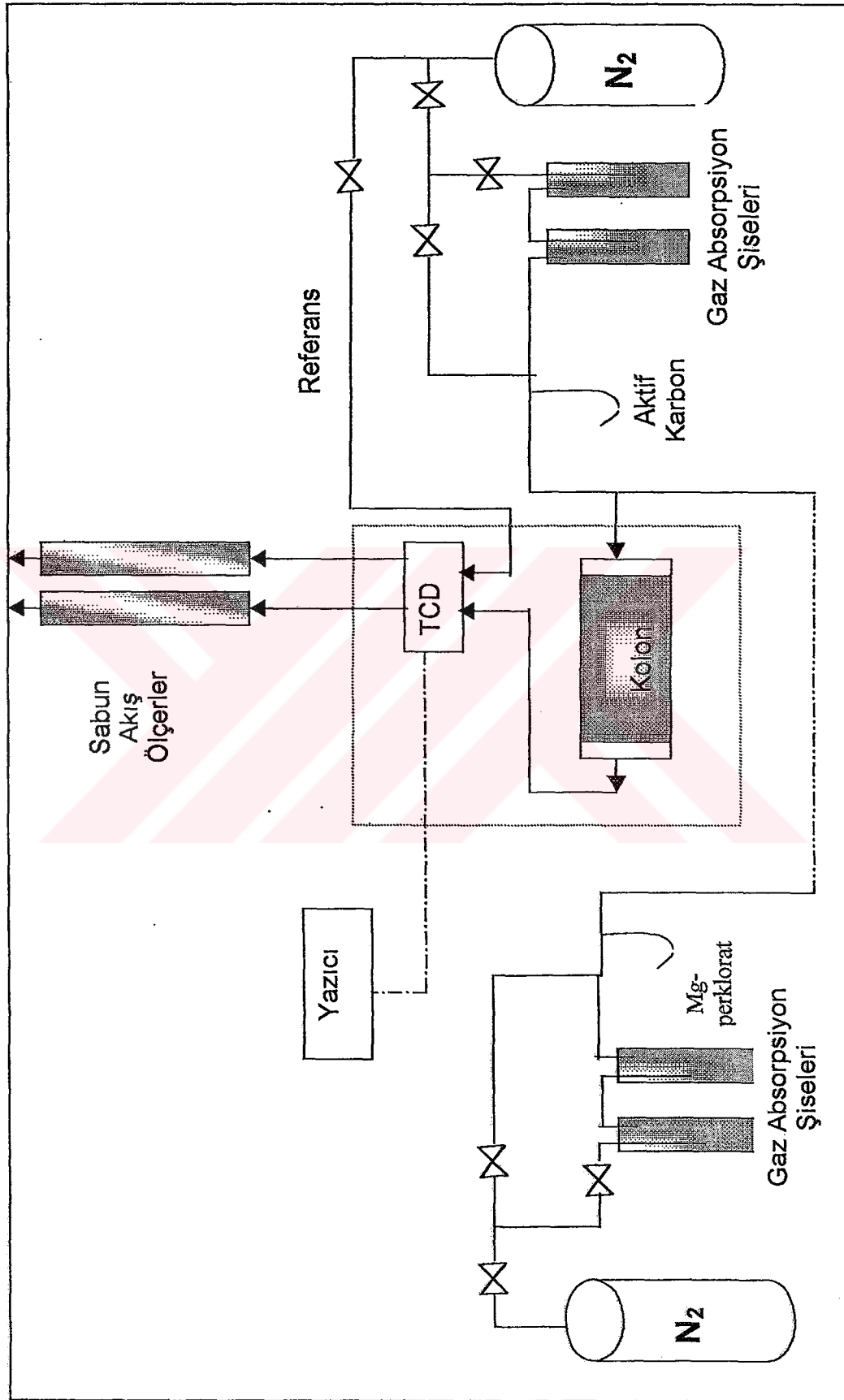
4.1. Deney Sistemi

Deneysel çalışma şematik çizimi Şekil 4.1'de verilen sistem üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminde bulunanları Gow-Mac Gaz Kromatografi cihazı, kilin bulunduğu kolon, gaz absorpsiyon şişeleri, sabun akış ölçerler, rotametreler, çeşitli özelliklerde vanalar, yazıcı ve bağlantı

elemanları olarak sayabiliriz. Tüm sistemin fotoğrafı Şekil 4.2'de bulunmaktadır.

Deney sistemi üç ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım kirletici konsantrasyonlarının ayarlandığı bölüm, ikinci kısım adsorpsiyonun gerçekleştirildiği bölüm, üçüncü kısım ise analizin yapıldığı bölümdür.

Kuru deney esnasında azot tüpünden gelen taşıyıcı gazın (azot) uçucu organik bileşiğin bulunduğu gaz adsorpsiyon şişelerinden kabarcıklar oluşturarak geçmesi sağlanır. Gaz adsorpsiyon şişelerine giren azot gazı ne kadar fazla kirletici ile temas eder ise o denli yüksek konsantrasyonda gaz içerir. Azot gazının taşıyabileceği maksimum miktardaki kirleticiyi bünyesine alabilmesi için birden fazla gaz adsorpsiyon şişesi kullanılmıştır ve şişelerin iç kısımlarına sıvı-gaz temas yüzey alanını artırıcı cam boncuklar yerleştirilmiştir. Ayrıca azot gazı diğer bir hattan saf olarak alınarak yıkama şişelerinden gelen taşıyıcı gaz ile karıştırılır. Kirletici içeren ve saf olarak gelen azot gazlarının hacimsel akış hızları ayarlanarak istenilen uçucu organik konsantrasyonuna ulaşılmış olunur. Azot tüpünden gelen ayrı bir gaz akımı ise direkt olarak TCD (Termal İletkenlik Dedektörü)'ne verilir. Bu akım referans akımı olarak isimlendirilir. Saf azot ve gaz adsorpsiyon şişelerinden gelen azot gazlarının birleşim noktasından sonra bu gaz karışımının, içerisinde adsorbent olarak aktif karbon bulunan bir aparattan geçmesi sağlanarak gaz akımı içerisindeki uçucu organik bileşik konsantrasyonunun belirlenmesine çalışılmıştır. Konsantrasyonu ayarlanan gaz karışımı, içerisinde kil bulunan çelik kolona gönderilir. Kolonu terk eden gaz karışımı ise GC'ne gönderilir. Giren gaz konsantrasyonu ile çıkan gaz konsantrasyonu arasındaki fark tepki eğrileri olarak yazıcıdan alınır. İşlem sırasında konsantrasyonlar arasında oluşan fark, kolon içindeki mineral yüzeyinde meydana gelen tutunmadan kaynaklanmaktadır.



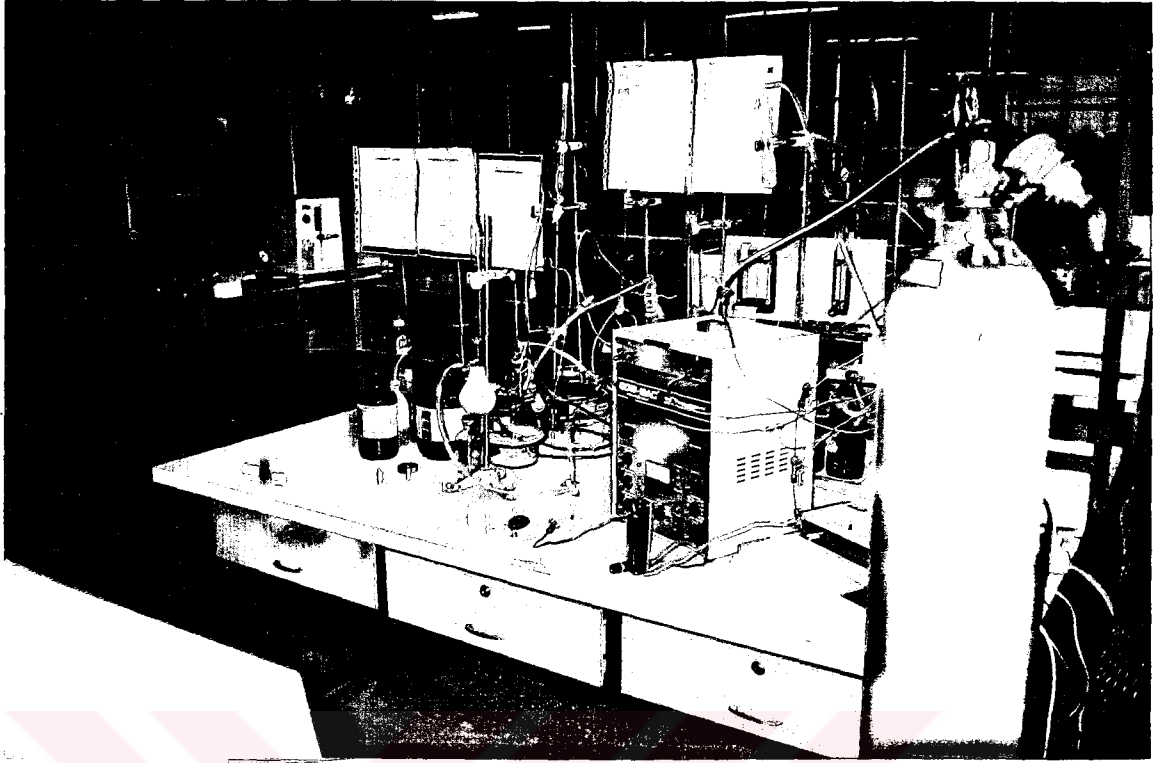
Şekil 4.1. Deney düzeneği

Nemli deneylerin yapılabilmesi için deney düzeneğine yeni gaz absorpsiyon şişeleri eklenmiştir. Bu gaz absorpsiyon şişelerine saf su doldurulur ve aynı kirleticilerde yapıldığı gibi şişelerin iç kısımlarına cam boncuklar yerleştirilmiştir. Nemli akım ve saf azot akımı ile çeşitli hacimsel akış hızlarında karıştırılarak farklı oranlarda bağıl nem miktarlarına sahip gaz karışımları ile yüzeyi kısmen veya tamamen su filmi ile kaplı minerallerin eldesine ulaşılmaya çalışılmıştır. Bağıl nem miktarının belirlenebilmesi için gaz karışımı içerisinde Mg-perklorat bulunan bir aparatın içinden geçirilmiştir. Bağıl nem oranı bilinen gaz, kolona sürekli olarak verilerek kolon içindeki kilin nemli olması sağlanmıştır. Nemlendirilmiş olan kile kuru deneylerdeki gibi farklı uçucu organik bileşik konsantrasyonlarına sahip gaz karışımları gönderilerek nemli ortamdaki adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.2. Deneylerin Yapılışı

4.2.1. Kil numunelerinin ve yıkama şişelerinin hazırlanışı

Deneyler için kullanımına karar verilen kaolen-114 ve Na-montmorillonit killeri her deneyden öncesinde gece boyunca etüvde 105 °C de kurutulmuş ve desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Killerin yerleştirilmesi için 5 cm boyunda ve iç çapı 4 mm olan çelik kolon kullanılmıştır. Kolon boşluk kesri Ek 2'de gösterildiği şekilde hesaplanmıştır. Kolon boşluk kesri 0,4 olacak miktarda kolonlara killer doldurulmuştur. Kolonların uç kısımları killerin yerlerini sabitleyen ve gaz geçişini engellemeyen cam yünleri ile desteklenmiştir. Gaz absorpsiyon şişelerinin uçucu organik bileşiklerin özelliklerine etki etmemesi için özenle temizlenmesi gerekmektedir. Ayrıca şişe içindeki uçucu organik bileşiğin taşıyıcı akım ile olan temasını arttırmak için, şişenin gaz dağıtıcısının elek şeklinde tasarlanması veya bu çalışmada yapıldığı gibi cam boncukların kullanılması faydalıdır.



Şekil 4.2. Deney sisteminin fotoğrafları

Deney sisteminin bağlantıları tamamlandıktan sonra olası kaçakların önlenmesine yönelik kontroller düzenli olarak yapılmıştır. Deneylere başlanmadan önce gaz kromatografisi cihazının istenilen sıcaklık dengesine ulaşması için 3 saat süren ön çalıştırmalar yapılmıştır. Sıcaklıkların istenilen düzeylere geldiğine karar verilmesinden sonra deneylere başlanmıştır böylece sistemin dengeye ulaşmamasından kaynaklanabilecek olası hataların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Deneyler sırasındaki ortam sıcaklıkları buhar basınçlarının hesaplanabilmesi için düzenli olarak kaydedilmiştir.

4.2.2. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri öncesinde gaz-kromatografi (GC) cihazının kolon, enjeksiyon vanası ve dedektör sıcaklıklarının belirli bir düzeye gelmesi gerekmektedir. Yapılan ön ısıtma işlemi ile sıcaklığın dengeye ulaşması sağlanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden sağlıklı ve tutarlı neticeler alınması açısından sıcaklığın sabit tutulması önem taşımaktadır.

Sıcaklığın sabitlenmesine kısa bir süre kala, gaz-kromatografisi cihazına bağlı olan yazıcı açılarak bu cihazın da dengeye gelmesi sağlanmıştır. Yazıcı kaleminin sabitlenebilmesi için GC dedektörünün çalışır hale getirilerek beklenmesi gerekir. Kalemin düzgün eğriler çizmeye başlaması ile farklı konsantrasyonlardaki gaz karışımları sıra ile kolona beslenmeye başlanabilir.

Deneyler iki farklı toprak (kaolen-114, Na-montmorillonit), iki uçucu organik bileşik (p-ksilen, karbontetraklorür) ve dört farklı bağıl nem (% 0, 27, 48 ve 76) değerinde yapılmıştır. Herbir kirletici için ortalama olarak 10 değişik konsantrasyonda deney yapılmıştır. Deneysel şartlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen break-through eğrileri vasıtası ile çalışılan kolon koşulları için elde edilmesi istenen adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

Çizelge 4.1. Deneysel koşullar

Kil Türü	Kullanılan Kirleticisi	Nem Miktarı (% RN)
Na-Montmorillonit	p-Ksilen	0
	Karbontetraklorür	0
	Su	0
Kaolen-114	p-Ksilen	0
	Karbontetraklorür	0
	Su	0
Na-Montmorillonit	p-Ksilen	27
	Karbontetraklorür	27
Kaolen	p-Ksilen	27
	Karbontetraklorür	27
Na-Montmorillonit	p-Ksilen	48
	Karbontetraklorür	48
Kaolen	p-Ksilen	48
	Karbontetraklorür	48
Na-Montmorillonit	p-Ksilen	76
	Karbontetraklorür	76
Kaolen	p-Ksilen	76
	Karbontetraklorür	76

Kolona verilen saf azotun ve uçucu organik bileşikleri taşıyan azot gazının hacimsel akış hızları rotametreler kullanılarak ayarlanmıştır. Kolondan çıkan gazların hacimsel hızları ise sabun akış ölçerler ve kronometre kullanılarak hassas bir şekilde kontrol edilmiştir.

4.2.3. Desorpsiyon deneyleri

Desorpsiyon deneyleri, adsorpsiyon deneyinin ardı sıra yapılmıştır. Kil dolu kolonda tutunan uçucu organik bileşiklerin desorpsiyonu amacı ile kolona saf azot gazı gönderilmiştir. Nemli çalışmalarda ise kolona saf azot ve nemli

taşıyıcı gaz aynı anda gönderilmiştir. Desorpsiyon işlemi sonrasında kullanılan kolon farklı bir konsantrasyon denemesi için hazır duruma gelmiş olur.

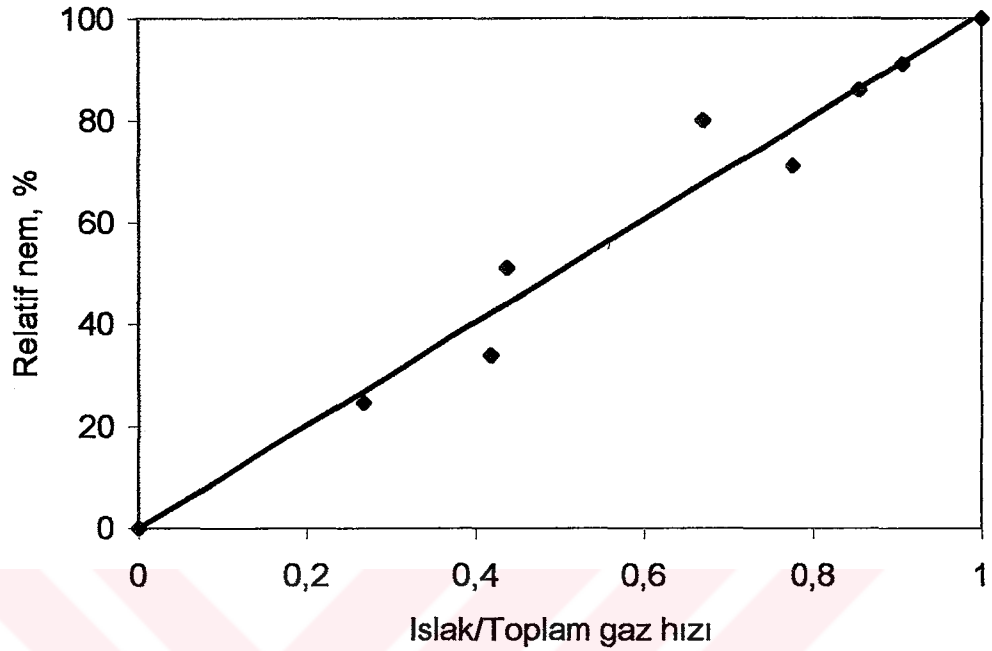
4.2.4. UOB'lerin konsantrasyonu ve suyun bağıl nem miktarlarının bulunması

Suyun ve organik kirleticilerin ayarlanan hacimsel akış hızlarındaki konsantrasyonlarının ve bağıl nem miktarlarının bilinmesi gereklidir. Bu amaçla bağımsız deneyler yapılmıştır.

Bağımsız deneylerin özünde farklı hacimsel hızlardaki gaz karışımlarının, içinde adsorbent bulunan U-tüplere gönderilmesi ve tüplerde meydana gelen ağırlık kazancının ölçülmesi yatmaktadır. Tüplere su için magnezyum perklorat ve kirleticiler için ise aktif karbon yerleştirilmiştir. Deney süresini belirlemek amacı ile ortalama bir gaz hızında 1,2,3 ve 4 saatlik denemeler yapılmış ve 2 saatlik denemeden sonra dikkate değer ölçüde ağırlık kazancının olmadığı sonucuna varılmış ve deney süreleri ikişer saat olarak kararlaştırılmıştır.

U-tüplerine verilen gazların hacimsel hızları vanalar ve rotametreler yardımı ile ayarlanmıştır. Herbir deney için tüplerde tutunan madde miktarı tartılarak bulunmuştur. Tartımı alınan tüplerde en fazla ağırlık artışı beklendiği gibi tamamen kirletici veya su buharı içeren denemelerde ulaşılmıştır.

Ağırlıklar ıslak/toplam gaz hızı oranına karşı grafiklendirilmiştir. Maksimum ağırlığın % 100 bağıl neme eşit olduğu düşünülmüş ve diğer ağırlıklar maksimum ağırlığa bölünerek diğer bağıl nem miktarları elde edilmiştir. Bağıl nem miktarları ıslak/toplam akış hızı oranına karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.3'de su için bulunan grafik verilmiştir.



Şekil 4.3 Gaz hacimsel akış oranı ile suyun bağıl nem değerleri değişimi

Şekil 4.3 Kullanılarak istenilen akış hızındaki taşıyıcı azot ve su buharı için bağıl nem değerinin grafikten okunması oldukça kolay ve hassasiyet bakımından da yeterli sayılabilecek ölçüdedir ($R^2=0,97$).

Kirleticiler için de benzer şekilde hesaplamalar yapılmış ve benzer grafikler karbondioksit ve p-ksilen'in bağıl kirletici buharı ($P/P_0=y$)'nin bulunması amacıyla kullanılmıştır.

4.3. Deneyde Kullanılan Kirleticiler ve Özellikleri

Bu çalışmada, bir çok endüstri tarafından bol miktarlarda çevreye atılan, yanılma süresi ve insanlara olan zararları büyük olan uçucu organik bileşikler olarak karbondioksit ve p-ksilen seçilmiştir. Ayrıca bu bileşikler yüksek kısmi buhar basınçları sayesinde çok uzun mesafeleri kat edebilmektedirler. p-ksilen ve karbondioksitin özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar %99 saflıktadır.

Çizelge 4.2. Deneylerde kullanılan UOB'lerin özellikleri (40)

Kirleticiler	p-Ksilen	Karbontetraklorür
Formülü	C ₈ H ₁₀	CCl ₄
Moleküler ağırlığı, g/gmol	106,16	153,823
Normal kaynama noktası, K	411,51	349,5
Normal donma noktası, K	286,423	249,8
Sıvı Yoğunluğu, kg/m ³	0,861	1,584
Dipol Moment, debye	0,1	0,0
Henry sabiti, kPa.m ³ .mol ⁻¹	0,578	2,99
Molekül alanı, 10 ⁻¹⁶ cm ²	16 x 6	9 x 9
Sudaki Çözünürlük	0	0

4.4. Deneyde Kullanılan Killerin Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda adsorbent olarak Na-Montmorillonit ve kaolin-114 kili kullanılmıştır.

Kaolin-114 Çanakkale bölgesinden temin edilmiştir. Na-Montmorillonit ise Çorum Hançılı yöresine aittir. Kil numuneleri etüvde 105 °C'de kurutulduktan sonra elek analizi yapılarak fiziksel özelliklerinin eldesi için gerekli işlemler yapılmıştır. Fiziksel özelliklerin belirlenebilmesi amacı ile sorptometre, helyum piknometresi ve porozimetre deneyleri yapılmıştır.

4.4.1. Fiziksel özellikler

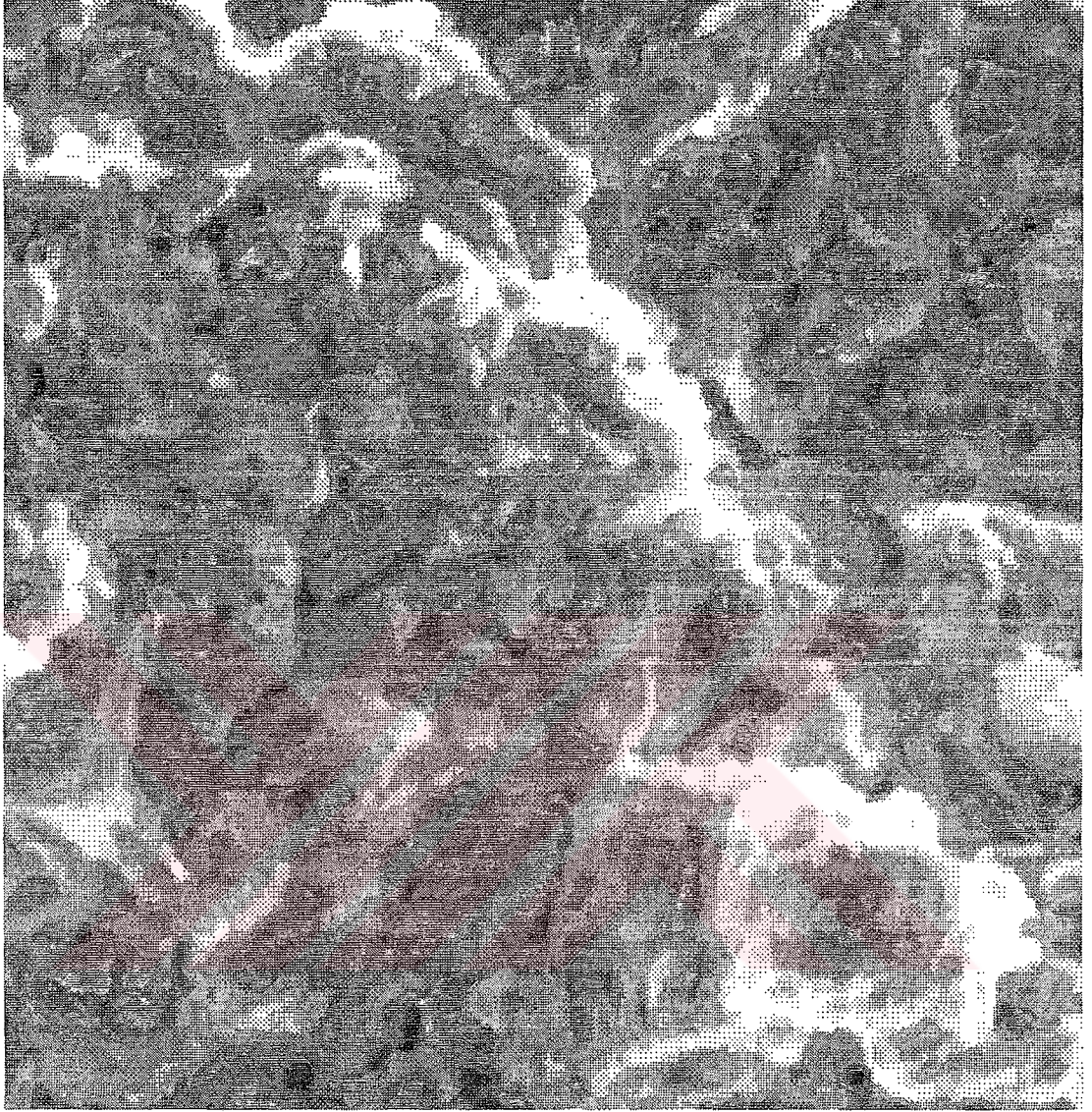
Kil numuneleri etüvde 105 °C'de kurutulup, elekten geçirilerek fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan kaolen-114'ün ve Na-montmorillonitin partikül boyutuları 0,25 mm'dir. Na-montmorillonitin SEM fotoğrafı Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.5'de verilen X-ışını kırınım deseninden 26.5° deki pikin varlığı kuartz safsızlığına işaretler. Na-Montmorillonit için bazal boşluk değeri 9,87 Å° olarak bulunmuştur (38).

4.4.1.1. Katı yoğunluğu

Kil numunelerinin katı yoğunluğunu belirlemek için Micromeritics Multivolume 1305 model helyum piknometresi kullanılmıştır. Başlangıçta cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Sonrasında kurutulup, havası alınan numunelere He gazı gönderilmiştir. He gazı katı mineralinin en küçük çaptaki gözeneginin bile derinliklerine inebilmektedir. Kil minerallerinin boşluklarını dolduran He gazı hacminden yararlanarak hesaplamalar yapılmıştır. Numune miktarına bölünen katı hacmi, katının yoğunluğunu vermiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda kaolen-114'ün katı yoğunluğu $2,634 \text{ g/cm}^3$, Na-montmorillonit'in katı yoğunluğu ise $2,655 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Katı yoğunluklarının detaylı hesaplamaları Ek 3'de verilmiştir.

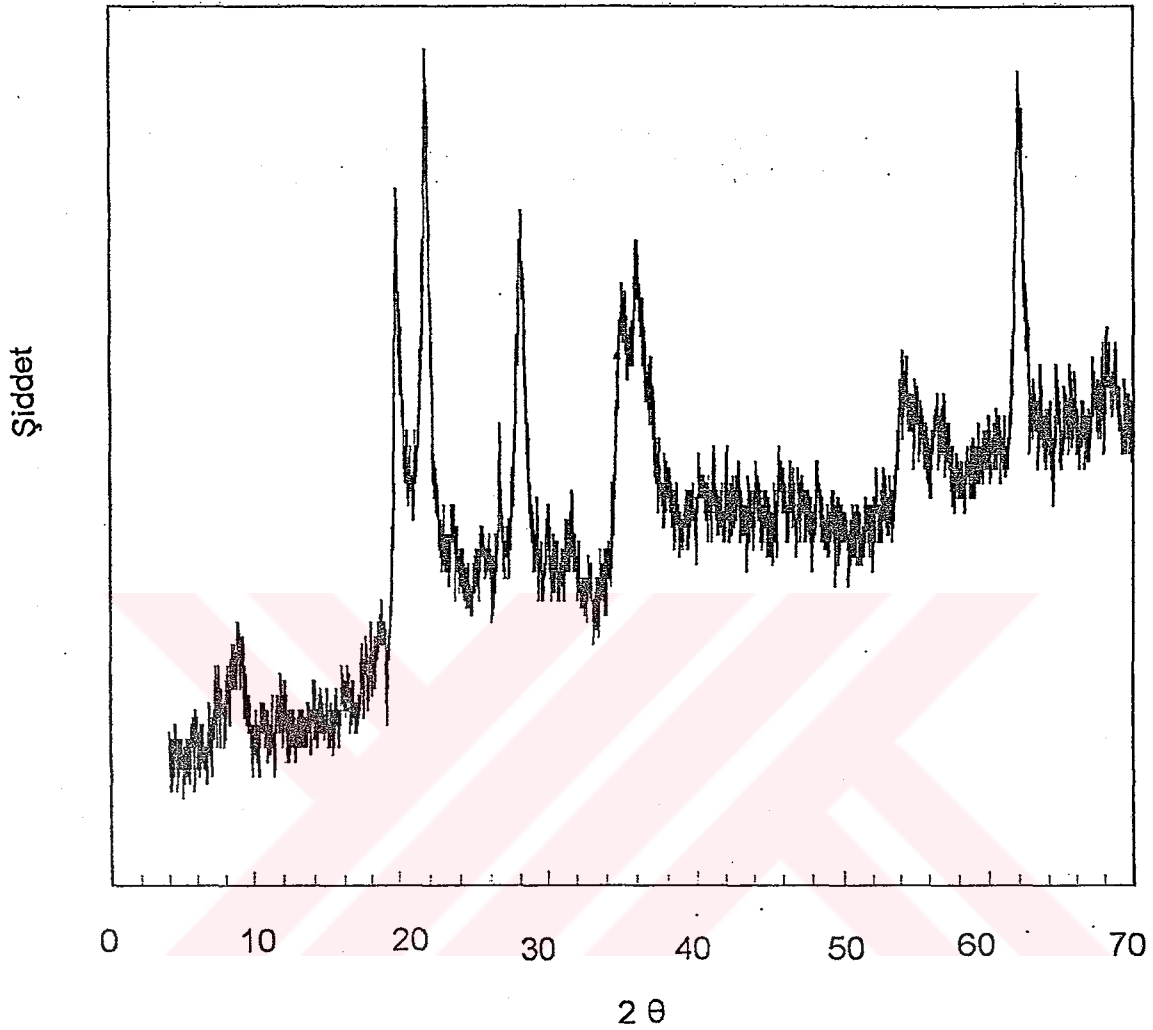
4.4.1.2. Yüzey alanı

Kil numunelerinin yüzey alanının belirlenmesi için Quantochrome Monosorb model sorptometre kullanılmıştır. Çalışma prensibi BET izotermine dayanan bu cihazda; sisteme öncelikle boş numune hücresi takılarak 1 ml havayla kalibrasyon yapılır. Bu deney sırasında sistemden %30 N_2 ve %70 He gazı karışımı geçirilir. Tartımı alınan ve etüvde 105°C 'de bir saat süresince nemi giderilen kil numunesi desikatörde soğutulduktan sonra numune hücresine konularak outgas işlemine tabi tutulur ve ölçüm yapılacak bölüme konulur. %30 N_2 ve %70 He gazı karışımı geçtiği sırada numune hücresi sıvı azot kabına batırılarak bir süre bekletilir. Bu süre içerisinde N_2 gazı gözenekler içinde adsorplanır.



Şekil 4.4. Na-montmorillonit SEM fotoğrafı

Cihaz otomatik olarak sıvı N_2 kabını aşağıya indirir ve hücreye cihazın sıcak hava üfleyicisinden hava üflenerek azotun desorpsiyonu sağlanır. Desorplanan azotun miktarından belirlenen alan sorptometrenin dijital göstergesinden okunur. Elde edilen bu değer tüm numunenin yüzey alanıdır. Numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı bulunur. Bu deney sonunda 0,21 gözenekliliğe sahip kaolen-114'ün yüzey alanı 19,8 m^2/g , Na-montmorillonitin ise 56,8 m^2/g olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.



Şekil 4.5. Na-montmorillonit X-Işını kırınım deseni

4.4.1.3. Gözeneklilik

Çalışmada kullanılan kaolen-114'ün gözenekliliği ve gözenek dağılımı Quantochrome 60 model civa porozimetresinde 59000 psi basınca kadar incelenmiştir. Kullanılan porozimetre tekniğinde; numune, civa bulunan bir hücre içine yerleştirilir ve basıncın sürekli artırılmasıyla civanın gözeneklere girmesi sağlanır. Civa gözenekli katının içine bir basınç altında itilir. Her kademede uygulanan basınca karşılık penetrasyonla giren civa hacmi ölçülür. Yüksek yüzey gerilimine sahip civa gözenek yüzeyini ıslatmaz. Bu cihaz, katının gözeneklerindeki havanın boşaltılıp, hücre içersine atmosfer

basıncına kadar basınç uygulanmasıyla katının civa ile örtülmesini sağlayan "filling apparatus" ile küçük gözeneklere civanın girmesini sağlayan "high pressure" bölümlerinden oluşmaktadır. Kil numunesi cihazın hücreğine (penetrometreye) yerleştirildikten sonra, bu hücrenin "filling apparatus" da civa ile dolması sağlanmıştır. Civa ile dolu bu hücre daha sonra yüksek basınç (59000 psi) uygulanmak üzere cihazın yüksek basınç bölümüne alınmıştır. Her kademede uygulanan basınca karşılık giren civa hacmi, sistem bilgisayarı sayesinde ölçülmüştür. Buradan alınan sonuçlarla görünür yoğunluk, gözeneklilik ve ortalama gözenek çapları hesaplanabilir. Yapılan deneyde kaolen-114'ün gözenekliliği 0,21 olarak bulunmuştur. Na-Montmorillonitin mikro gözenekliliğe sahiptir. 2 nm'den küçük olan bu gözeneklere yüksek basınçlar altında dahi civanın girmesi oldukça güçtür.

Çizelge 4.3. Killerin fiziksel özellikleri

	Kaolen-114	Na-Montmorillonit
Gözeneklilik	0,21	—
Katı Yoğunluğu, g/cm ³	2,61	2,655
Yüzey Alanı*, m ² /g	14,4	—
Yüzey Alanı**, m ² /g	19,8	56,8

* Porozimetre deneyinden elde edilen

** Sorptometre deneyinden elde edilen

4.4.2. Kimyasal özellikler

Kaolen-114 kilinin kimyasal özelliklerinin tayini Kalemaden isimli firmaya yaptırılmıştır. Buradan alınan sonuçlar Çizelge 4.4 verilmektedir. Çizelge 4.4'de Na-montmorillonit kilinin kimyasal özellikleri de görülmektedir (38).

*(Kalemaden Merkez Ofis Adres: 17403 Semedeli Köyü Çan-ÇANAKKALE,
Tel: 0 286 437 13 30)

Çizelge 4.4. Kaolenin ve Na-montmorillonitin kimyasal özellikleri

	Kaolen-114	Na-Montmorillonit
Bileşik	%, Ağırlık	%, Ağırlık
SiO ₂	60,16	73,62
TiO ₂	0,35	—
Na ₂ O	0,38	2,08
Al ₂ O ₃	26,50	17,35
CaO	0,25	0,36
K ₂ O	0,40	0,29
Fe ₂ O ₃	0,82	2,62
MgO	0,24	3,06
Kızdırma kaybı	10,9	0,62

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

5.1. Adsorpsiyon Deneyleri

Yapılan çalışmada kaolen-114 ve Na-montmorillonit killeri adsorbent olarak kullanılmıştır. Killer Çanakkale ve Çorum yörelerinden elde edilmiştir. Kullanılan killerin fiziksel ve kimyasal niteliklerinin belirlenebilmesi amacıyla civa porozimetresi, sorptometre cihazlarında ölçümler yapılmıştır. Ölçümler sonucunda Na-montmorillonitin, kaolen-114'e nazaran daha büyük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür.

Deneyler kuru mineral yüzeyinde ve kısmen veya tamamen ıslatılmış mineral yüzeyinde tutunma olmak üzere iki kısımda toplanmıştır. Kil numunelerindeki nemliliğin sağlanması amacı ile % 27, 48 ve 76 bağıl nem miktarına sahip gaz akımları kullanılmıştır.

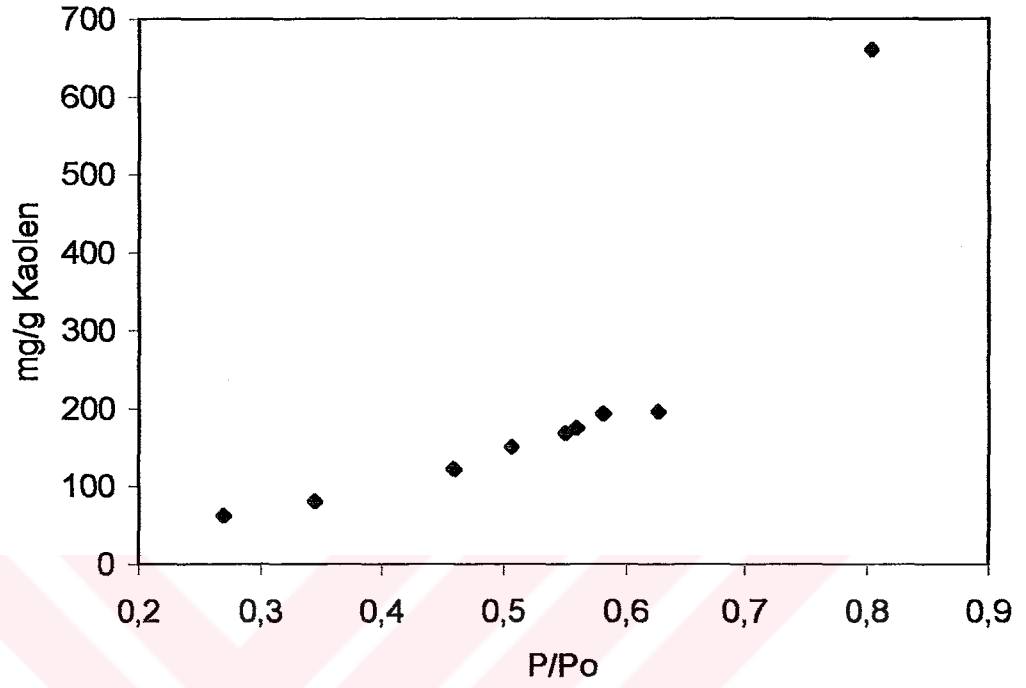
Şekil 5.1'de kaolen-114 kili yüzeyinde meydana gelen karbontetraklorür adsorpsiyonu görülmektedir. Kısmi basıncın artması ile mineral yüzeyine tutunan karbontetraklorür miktarında artış olmuştur. Mineral yüzeyinin %27 bağıl nem değerine ulaştırılması ile su molekülleri ile karbontetraklorür molekülleri arasında aktif sitelere yerleşebilmek için bir yarış başlamıştır. Bu çekişmenin galibi kaçınılmaz olarak su olmuştur. Mineral yüzeyinin nemlenmesi sonucunda karbontetraklorürün adsorpsiyon miktarı düşüş göstermiştir (Şekil 5.2). Doygun olmayan şartlarda değişik su miktarları için arayüzey adsorpsiyonu ve gaz fazındaki gecikme konusunda çalışan Henoki ve arkadaşları da doygun şartlarda arayüzey alanının $50 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ e kadar düştüğünü ve bu nedenle adsorpsiyon miktarında azalma olduğunu görmüşlerdir (39).

Nem miktarının % 48'e ve % 76'ya çıkartılması ile gaz-katı arasındaki ilişki daha da azalmıştır. Bunun sonucu olan kabontetraklorürün tüm kısmi buhar basınçları için adsorplanan kirletici miktarındaki azalma Şekil 5.3 ve Şekil

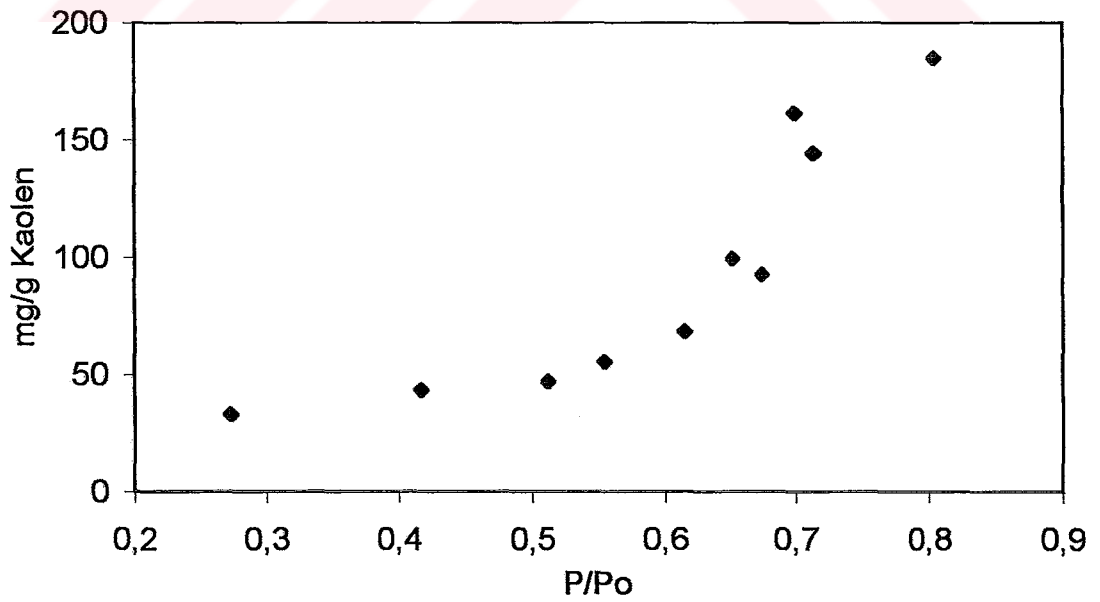
5.4'den takip edilebilir. Nem miktarının artması ile mineral yüzeyi tabakalar halinde su filmleri ile kaplanmaktadır. Su moleküllerinin yüzeyi sarması ile karbontetraklorürün yüzey ile olan etkileşimi azalmaktadır. Bu azalmanın ekponensiyel olarak değiştiği bilinmektedir. Goss da yaptığı çalışmada farklı bağıl nemlerde ve sıcaklıklarda Ca ve Na-kaolinit, kuartz, kum ve Ca-bentonit yüzeyine organiklerin sorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorbentte tek tabaka su oluşturacak miktarın biraz üzerindeki bağıl nem değerlerinde çalışmalarını sürdürmüşlerdir. Bu nem miktarının üzerinde sorpsiyon katsayısı ile bağıl nem arasında tersinir üstsel ilişki olduğu görmüşlerdir. (29).

Dört farklı bağıl nem değerinde kaolen-114 yüzeyinde gerçekleşen karbontetraklorür adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında kuru ve nemli mineral yüzeyinde meydana gelen karbontetraklorür adsorpsiyonun miktar değişimi daha iyi görülmektedir. % 0, 27, 48 ve 76 bağıl nem değerlerinde kaolen-114 yüzeyindeki karbontetraklorür adsorpsiyon izotermi Şekil 5.5'de verilmiştir. Farklı nem durumlardaki adsorpsiyon miktarlarının birbirlerine yakınlığı; az miktardaki su varlığının bile adsorpsiyon miktarını önemli miktarda etkilediğine işaretir.

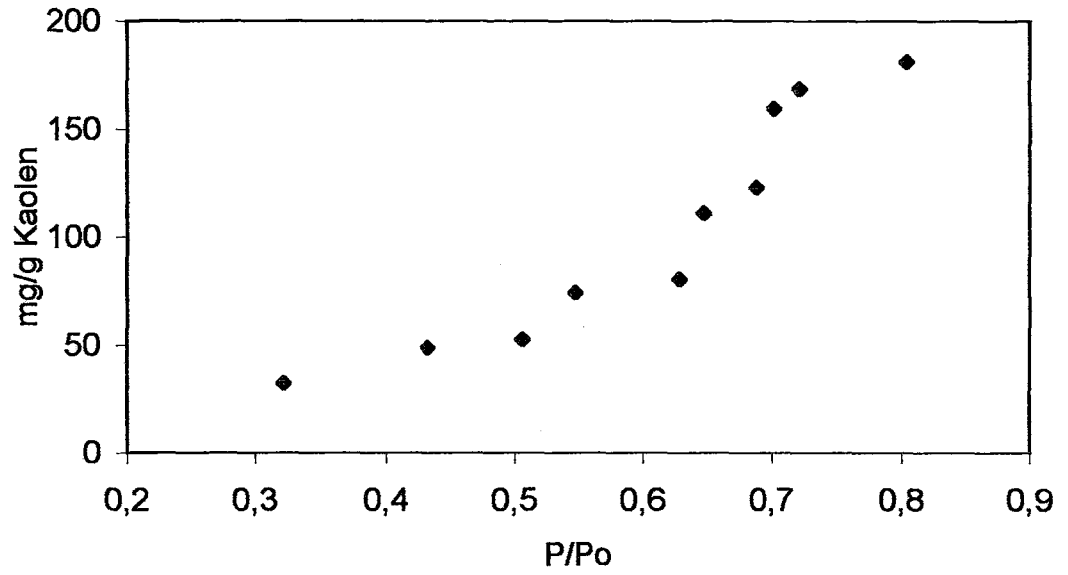
Şekil 5.6'da kuru kaolen-114 yüzeyinde meydana gelen p-ksilen adsorpsiyonunu izotermi görülmektedir. BET II tipi adsorpsiyon izotermi genel şekli elde edilmiştir. p-Ksilenin kısmi basıncının artması ile birim gram başına tutunan miktarda artış olmaktadır. Kaolen yüzeyinin nemlenmesi ile meydana gelen değişim Şekil 5.7-5.9'da verilmiştir. Şekil 5.9'da nem yüzdesi arttıkça adsorpsiyon izotermi türündeki farklılık kolaylıkla görülmektedir. Bağıl nem miktarının artışı ile yüzeye tutunan p-ksilen miktarında düşme meydana gelmiştir. Su molekülleri p-ksilenin yüzeye tutunmasını engellemiştir. Nemli ortamlarda uçucu organik bileşiklerin aktarımı ve gecikmesi konusu üzerinde bir çalışma yapan Bostancı ve Cabbar nem miktarının UOB aktarımını ve tutunma süresini etkilediğini bulmuştur. Oda sıcaklığında dolgu kolon kullanılarak diklorometan, 1,1,1 trikloroetan ve karbontetraklorürün kuru ve ıslak kumdaki difüzyonları incelenmiştir. Difüzyon modeli ve deneysel



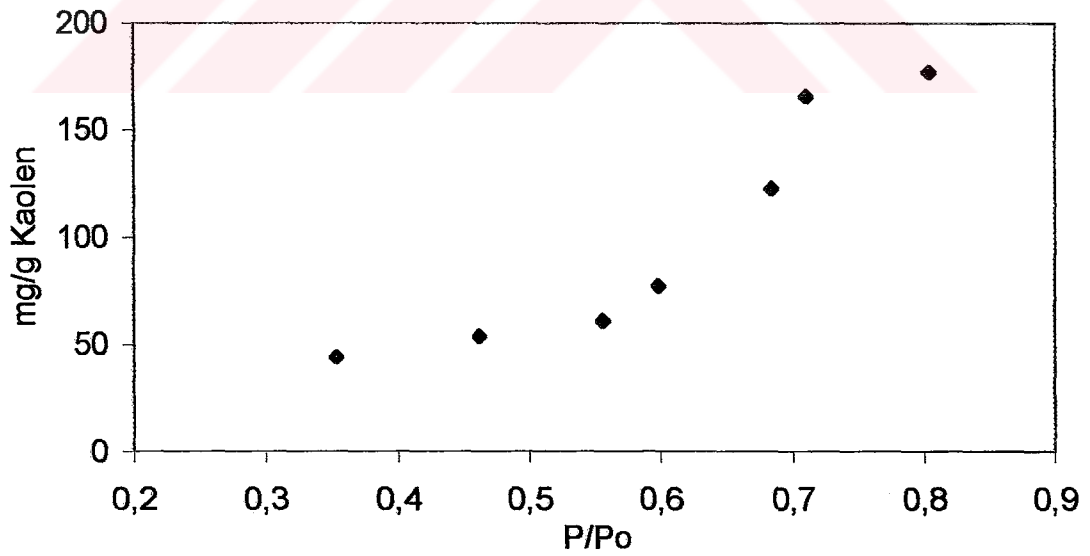
Şekil 5.1. %0 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



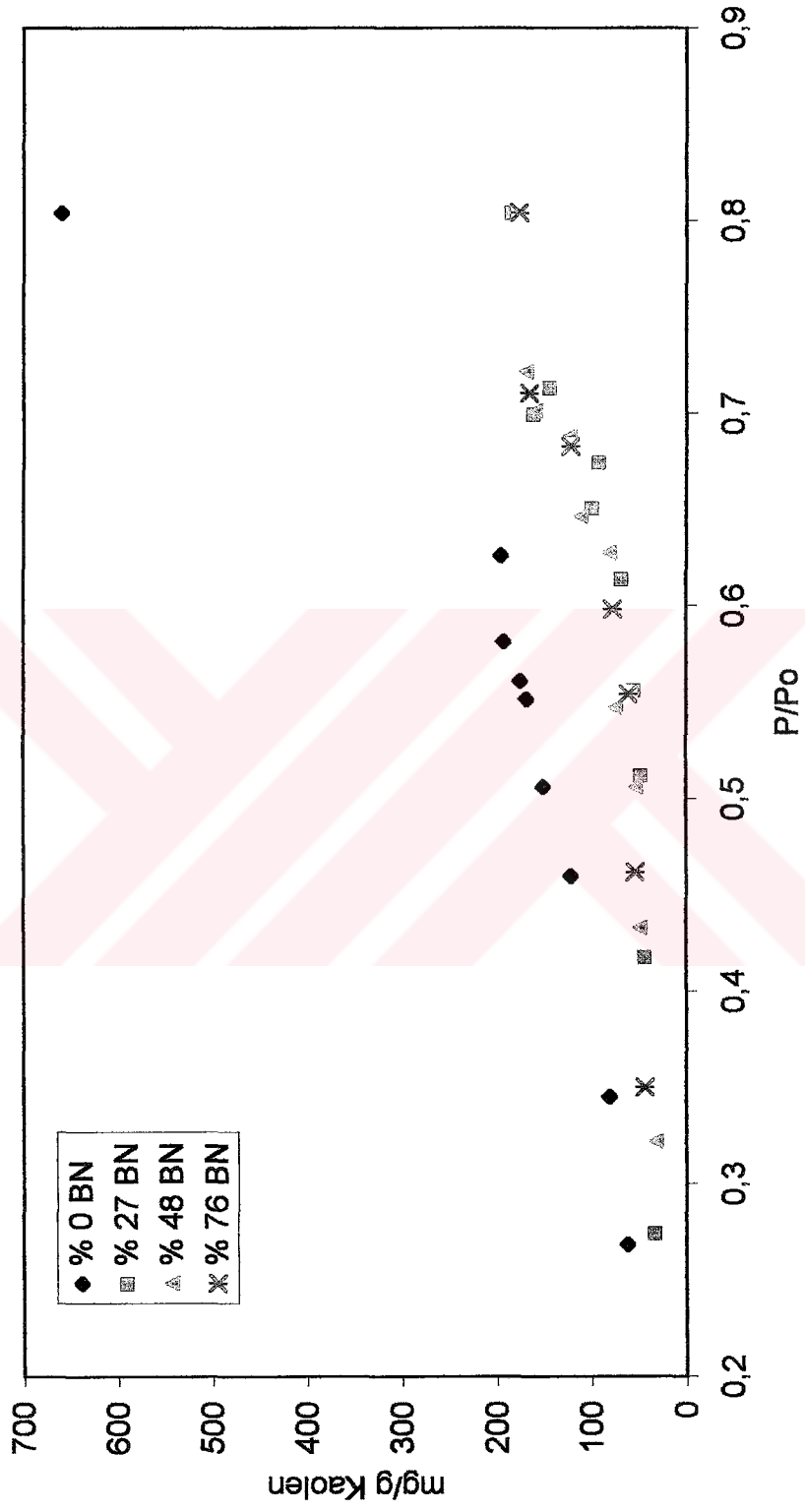
Şekil 5.2. %27 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.3. %48 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.4. %76 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



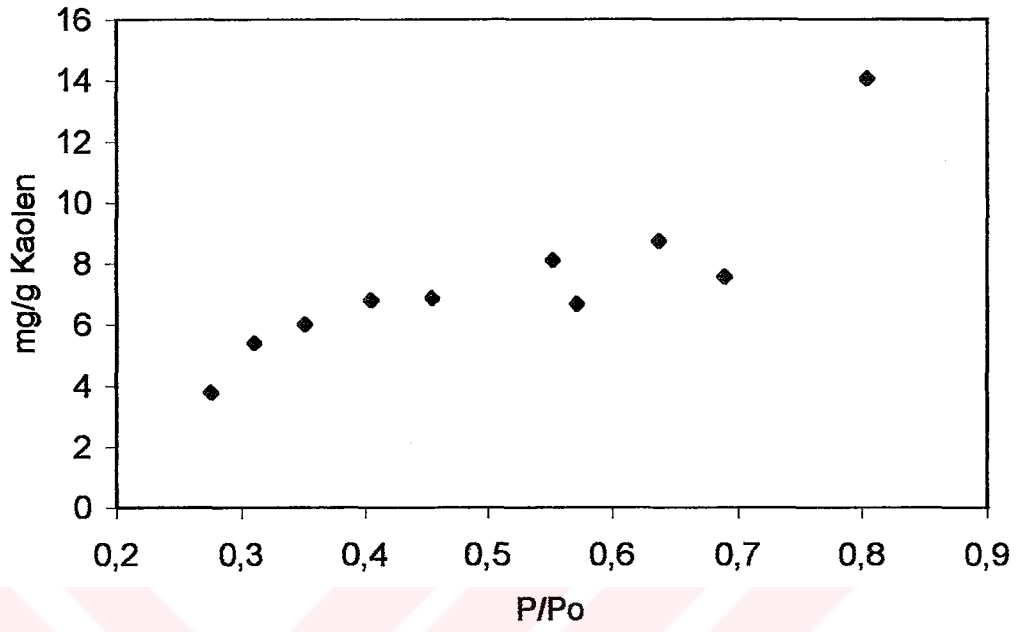
Şekil 5.5. Farklı bağıl nem değerlerinde kaolen-114 tarafından tutulan karbondioksit adsorpsiyon izotermi

sonuçlar kullanılarak ıslak kumda bulunan görünür difüzyon sabitleri, kuru kumdakinden daha küçük bulunmuştur. Kısacası suyun varlığı gecikme süresini azaltmıştır. Sonuç olarak kuru kumun dominant sorpsiyon merkezine sahip olduğu görülmüştür (37).

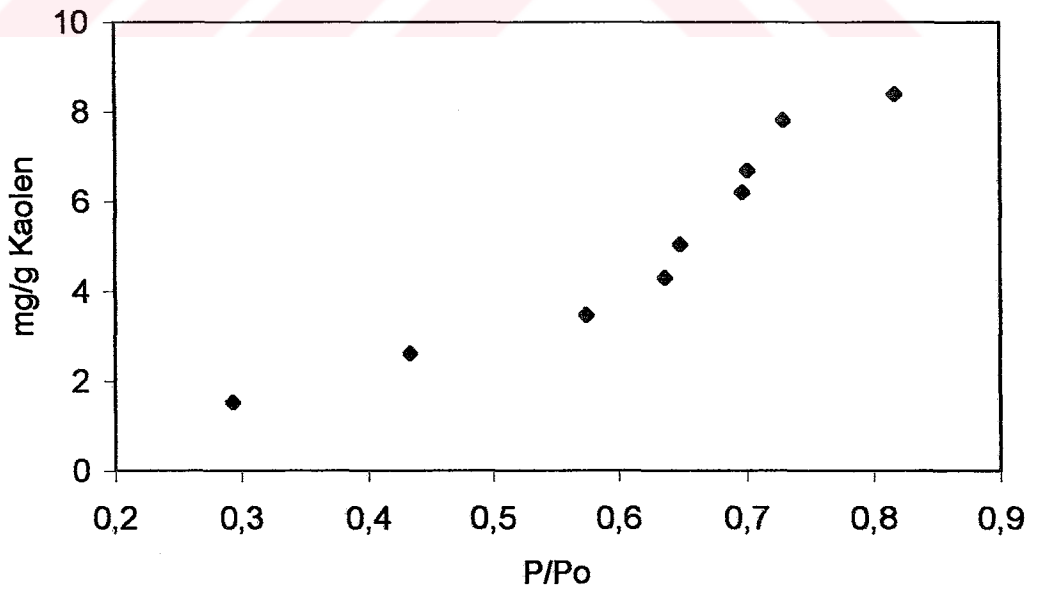
Su molekülünün varlığı nedeni ile p-ksilen ile kaolin-114 arasındaki etkileşimdeki düşüş Şekil 5.8 ve 5.9'da, Şekil 5.7'ye nazaran daha belirgindir. Bu sonuç % 27 bağıl nem değerinde p-ksilenin yüzeyde daha fazla tutunabildiğine ve yüzeydeki su içerisinde çözünmediğine işaret eder. Nem varlığında elde edilen izotermelerde p-ksilen kısmi basıncının 0,5 den küçük olduğu bölgelerde az miktarda tutunma olurken kısmi basıncın artması ile tutunan miktarlarda şiddetli artışlar meydana gelmiştir. Pennell ve Rhue farklı bağıl buhar basınçlarına sahip p-ksilen ve fırında kurutulmuş silika-jel, kaolin ve Webster toprağında çalışmış ve lineer olmayan izotermeler elde etmiştir. Bağıl nemin % 67-90 aralığına erişmesi ile adsorplanan p-ksilen miktarı düşmüş ve bağıl buhar basıncının 0,5 den küçük olduğu bölgelerde lineerlik görülmüştür. p-Ksilenin su filmindeki çözünmesi bağıl nemin % 67-90'a ulaşması ile artmıştır (23).

Atomik force mikroskopisi tekniği ile yapılan ölçümlerde bağıl nem değerinin % 25'i aşması ile tüm yüzeyin su ile kaplandığı Hu'nun yapmış olduğu çalışmada bulunmuştur (22). Bağıl nem miktarlarının bu geçiş noktasında sayılabileceği (Şekil 5.7) ve yüzeyde bazı noktaların halen kuru kaldığı düşünülebilir.

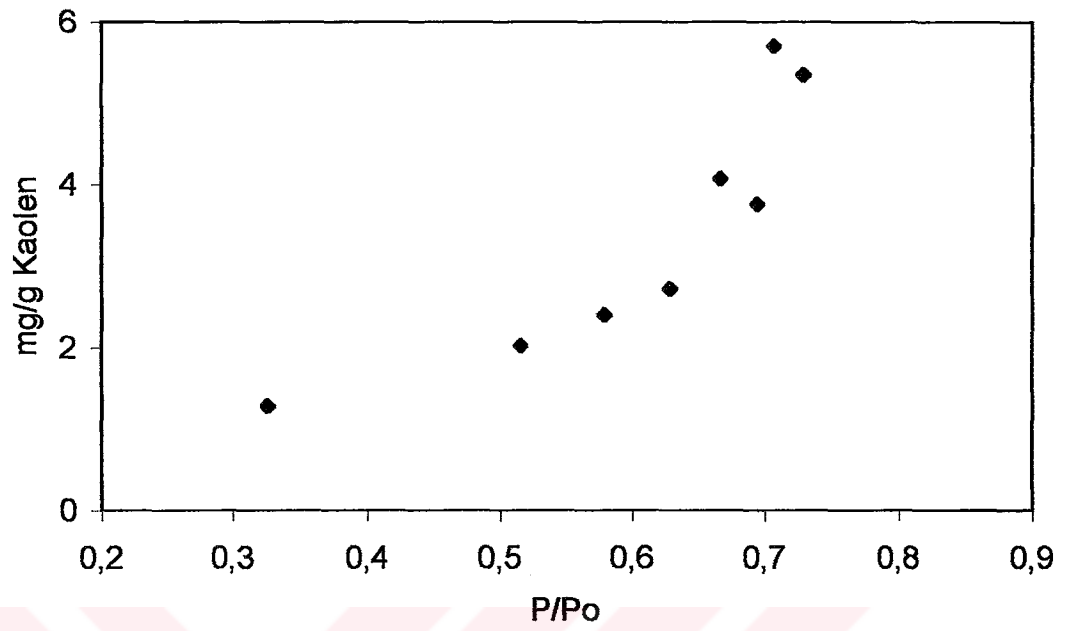
Artan nem miktarı ile tutunan p-ksilen miktarında, karbontetraklorüre göre daha belirgin bir azalma olmaktadır. Yüzeyin tamamen su ile çevrili olduğu Şekil 5.3 ve 5.4 izotermelerinde tutunan karbontetraklorür miktarında bağıl nem artışı nedeni ile çok fazla azalma olmaz iken, Şekil 5.8 ve 5.9'da farklı bir durum gözlenmektedir. Su filmi kalınlığı arttıkça aromatik yapıda olan p-ksilenin su filminde çözünme yolu ile yüzeye ulaşmasının da azaldığı anlaşılmaktadır.



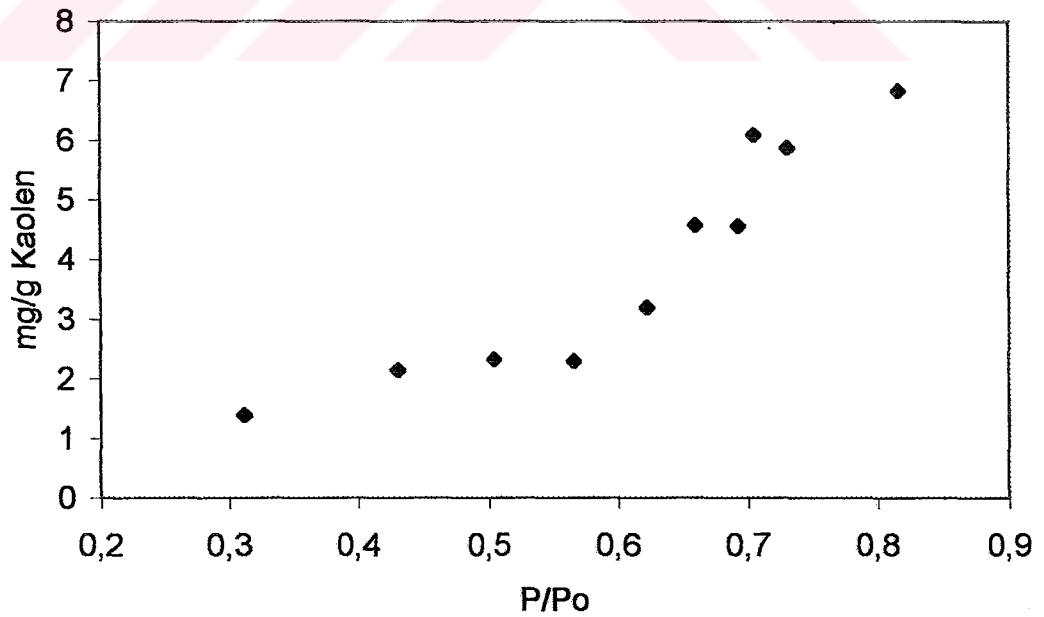
Şekil 5.6. %0 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



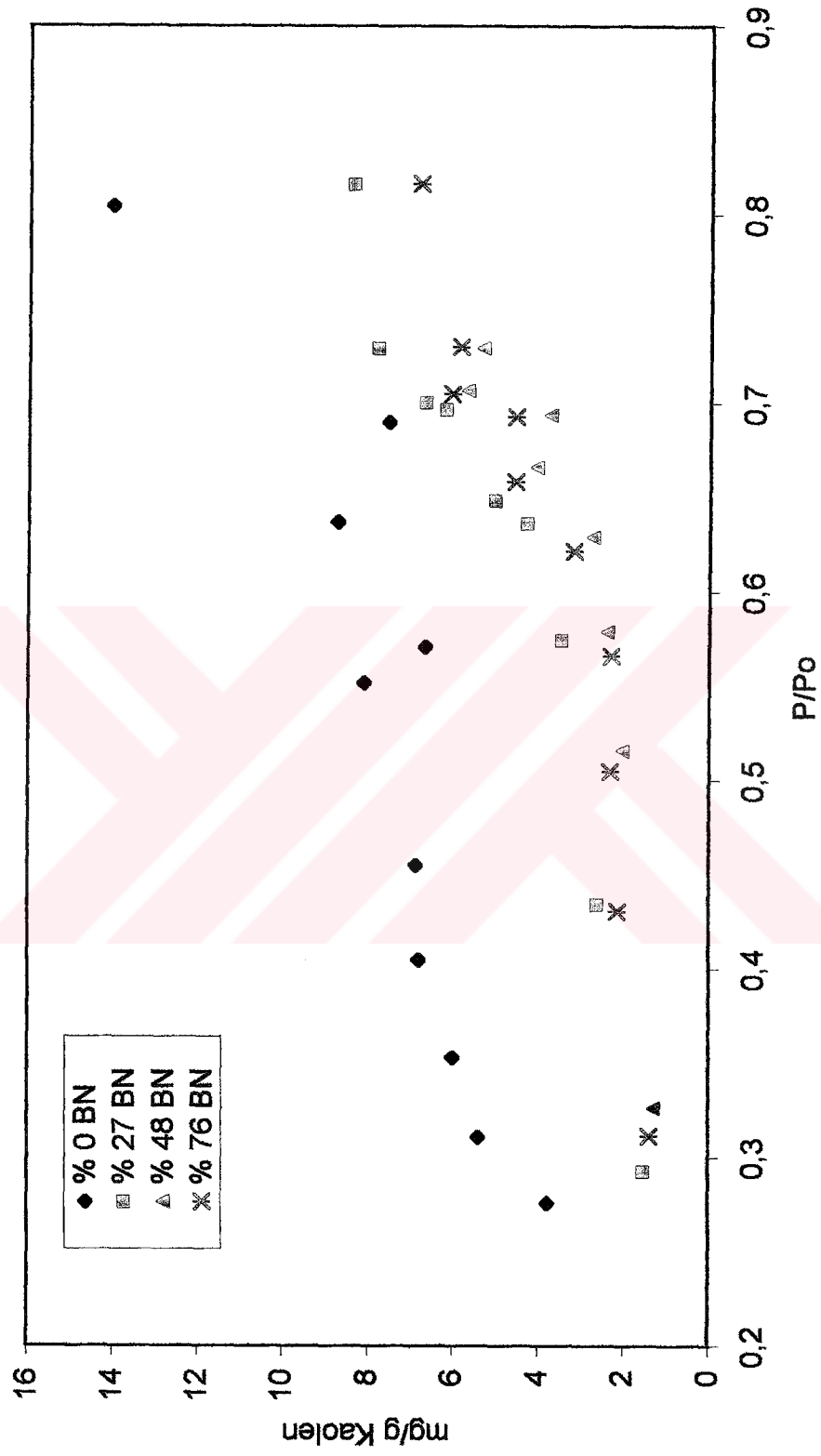
Şekil 5.7. %27 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.8. %48 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.9. %76 Bağıl nem değerinde kaolen-114 tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.10. Farklı bağıl nem değerlerinde kaolen-114 üzerine adsorplanan p-ksilen izotermi

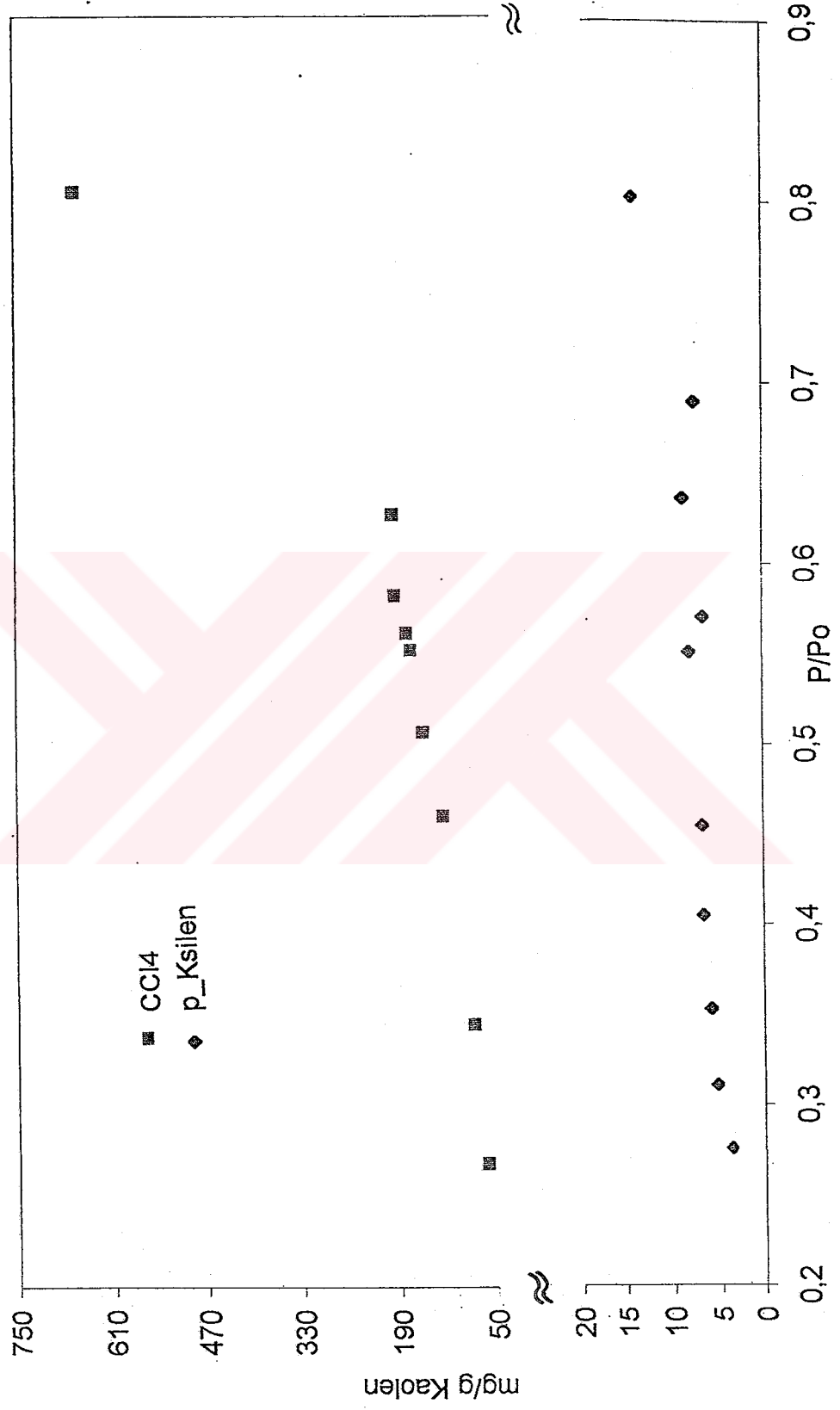
Kaolen-114 yüzeyinde farklı bağıl nem yüzdelerinde adsorplanan p-ksilen miktarları Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Kil yüzeyinin su filmi ile kaplanması ile adsorplanan miktarın ve izoterm şeklinin değiştiği açıkça görülmektedir.

Kaolen-114 yüzeyinde meydana gelen karbontetraklorür ve p-ksilen adsorpsiyonlarının karşılaştırmaları Şekil 5.11'de verilmiştir. p-Ksilen adsorpsiyonu, karbontetraklorür adsorpsiyonu yanında çok düşük bir değere sahiptir. Kullanılan killerde toprak organik maddesi bulunmadığı ve her iki kirlletici de suda az çözündüğü için bu farkın moleküllerin geometrik yapılarındaki ve polarlıklarındaki farktan dolayı olduğu düşünülmektedir.

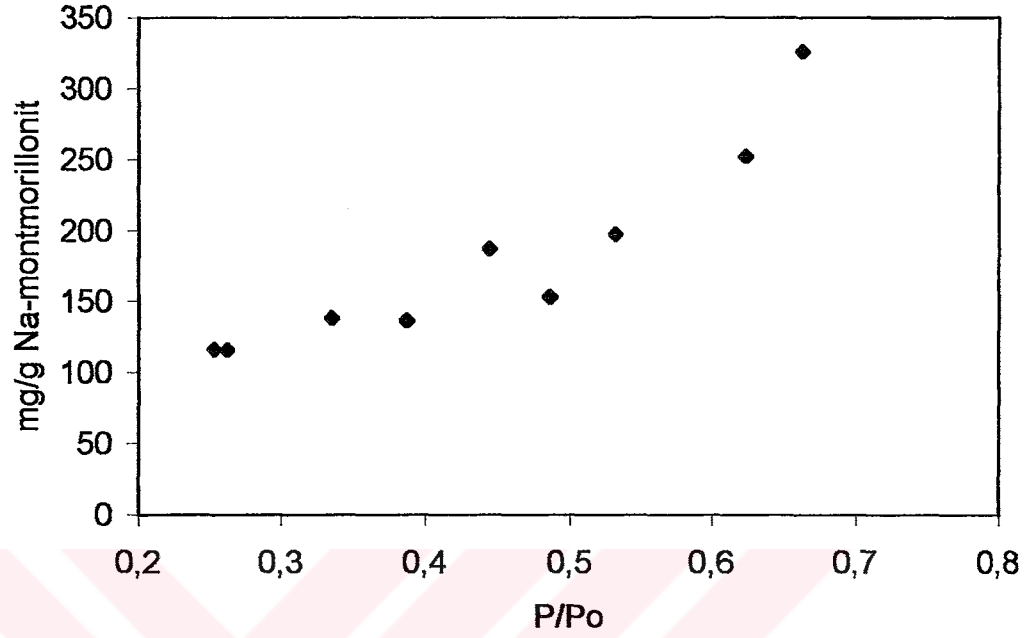
Na-montmorillonittin adsorbent olarak kullanıldığı ve karbontetraklorürün kirlletici olduğu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.12-5.15'de verilmektedir. Na-montmarillonit 56,8 m²/g mertebesinde yüzey alanına sahiptir. Kaolen-114'e göre daha çok yüzey alanına sahip olması nedeni ile Na-montmorillonit yüzeyinde biriken karbontetraklorür miktarı daha fazladır. Diğer taraftan Na-montmorillonit katyon yerdeğişim kapasitesinin yüksek olması ve genişleyen kafes yapısı sayesinde de iç kısımlarına daha fazla madde alabilmektedir (10).

Çalışılan tüm nem değerlerinde tutunan karbontetraklorür miktarını gösteren grafik Şekil 5.16'da verilmektedir.

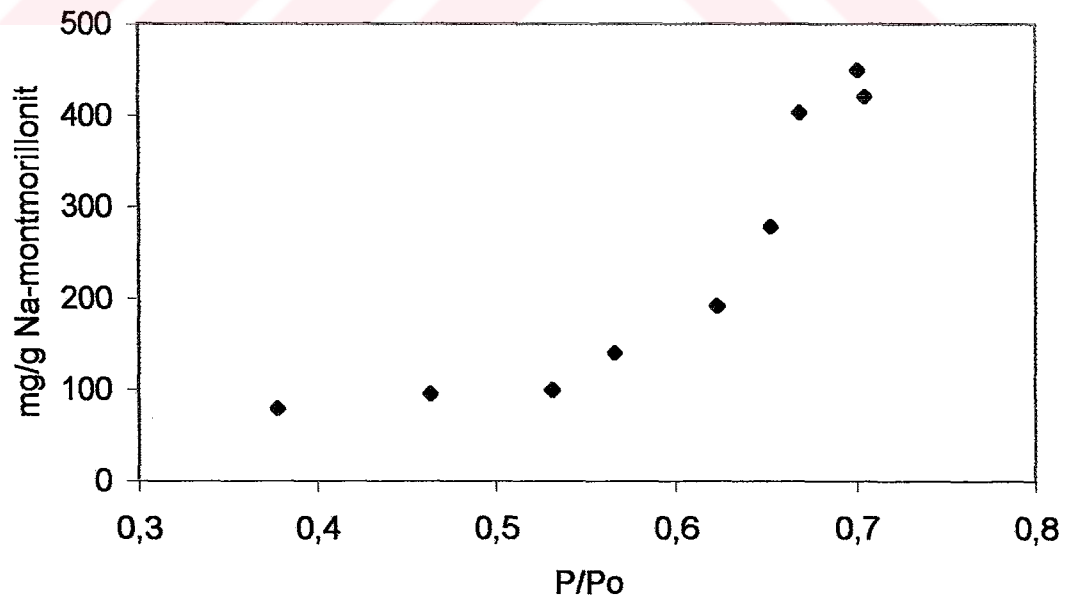
Na-montmorillonit ve p-ksilen ile yapılan çalışmalar Şekil 5.17-5.21'de verilmiştir. Şekil 5.22'de Na-montmorillonit kili üzerinde karbontetraklorür ve p-ksilenin adsorpsiyonu karşılaştırılmıştır. Grafikte görüldüğü gibi karbontetraklorür p-ksilenden daha fazla adsorplanmaktadır. Aynı durum kaolen-114 kilinde de görülmüştür (Şekil 5.11). Na-montmorillonit, kaolen-114'ün adsorplayabildiğinden daha fazla p-ksilen adsorplamıştır. Morissey ve Grismer montmorillonit grubu killerin yüksek adsorpsiyon kapasitelerini rapor eden bir çalışma yapmıştır (18). Fakat uçucu organik bileşikler temel alındığında karbontetraklorürün, p-ksilenden daha fazla adsorplandığı



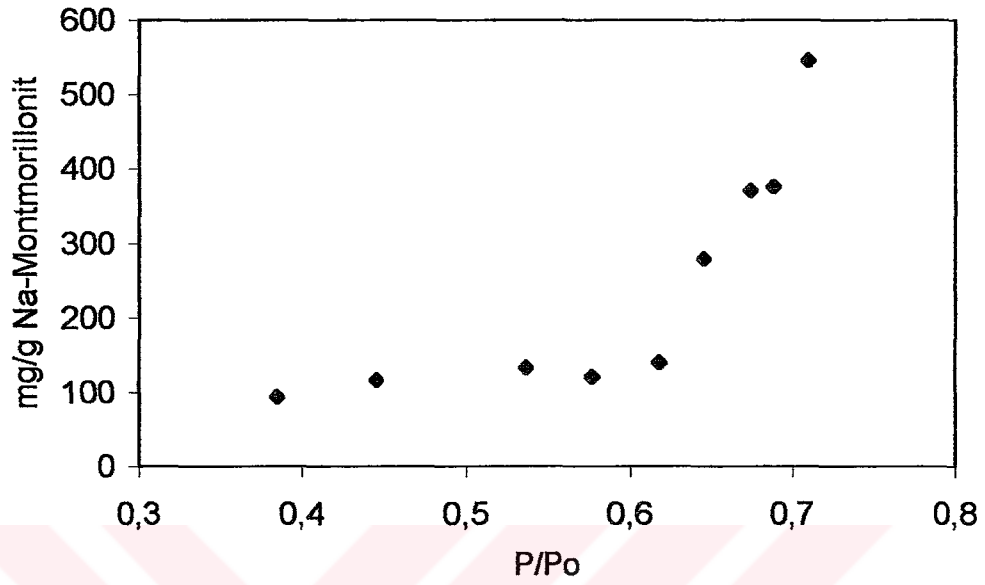
Şekil 5.11. %0 Relatif nem değeriinde kaolen-114 üzerinde adsorplanan karbondetetraklorür ve p-ksilen izotermeleri



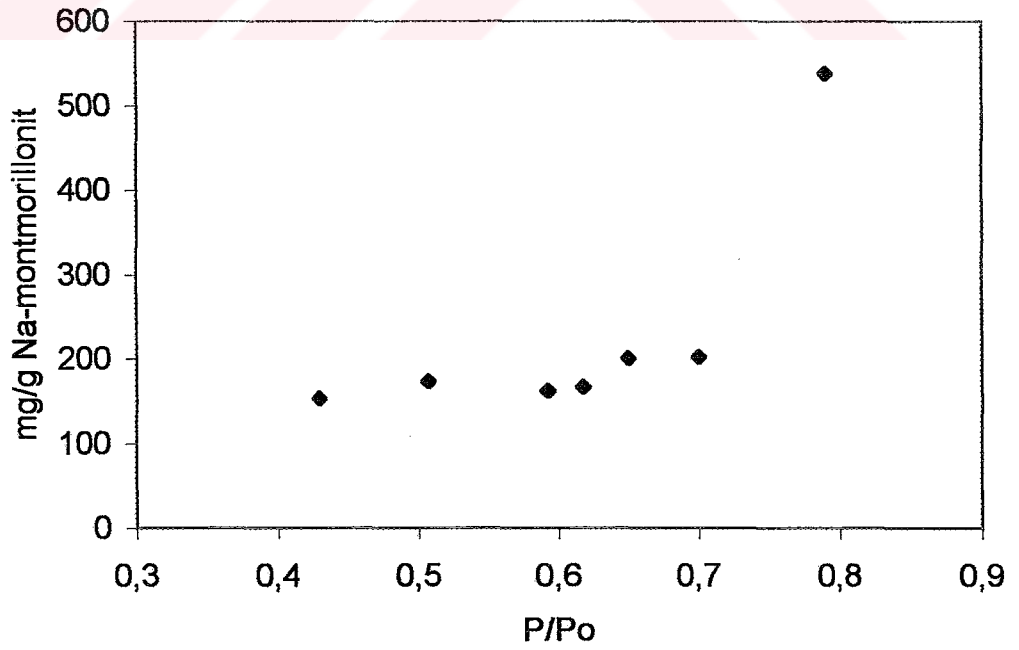
Şekil 5.12. %0 Bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



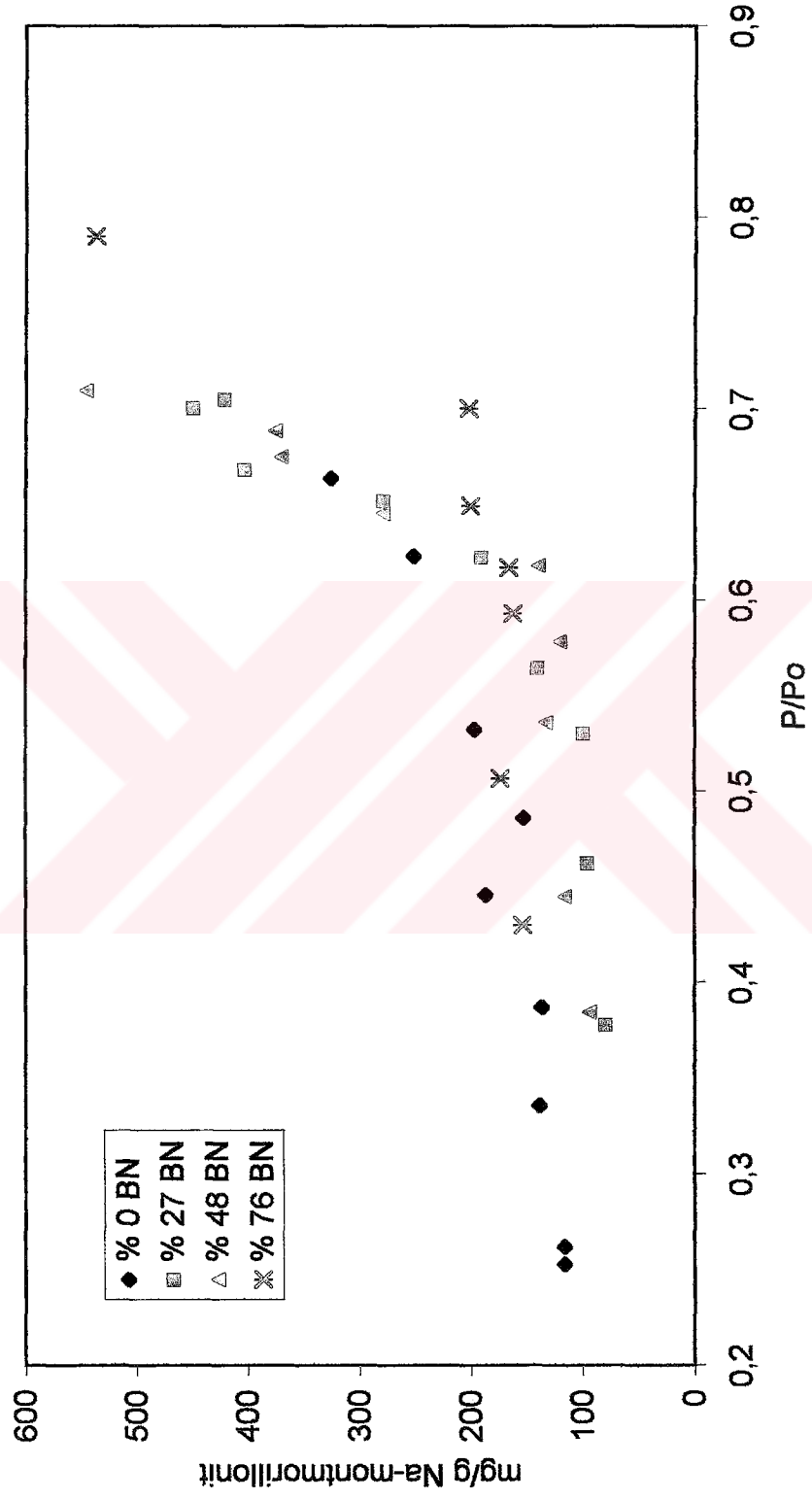
Şekil 5.13. %27 Bağıl nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



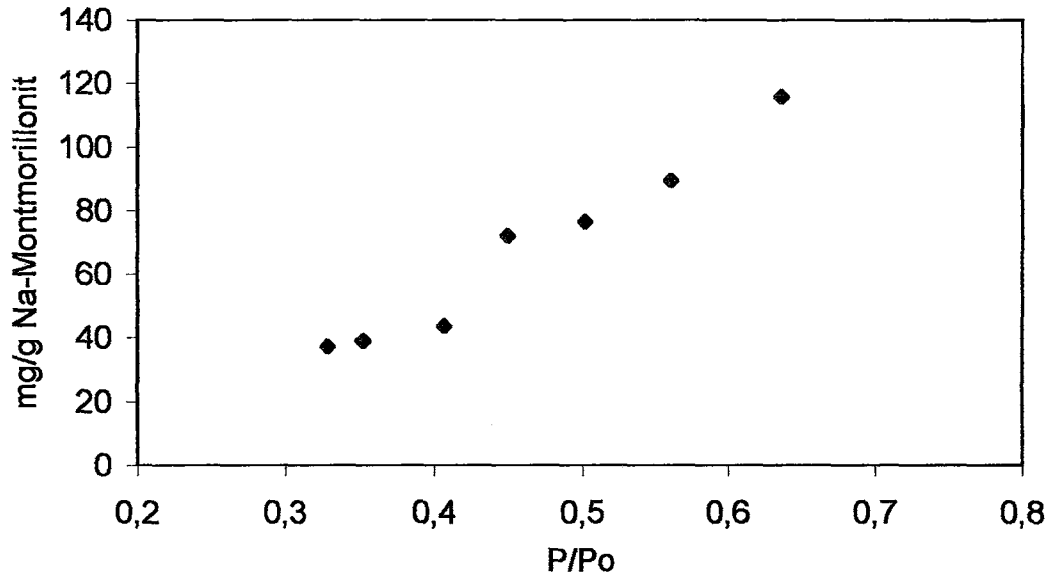
Şekil 5.14. %48 Bağlı nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



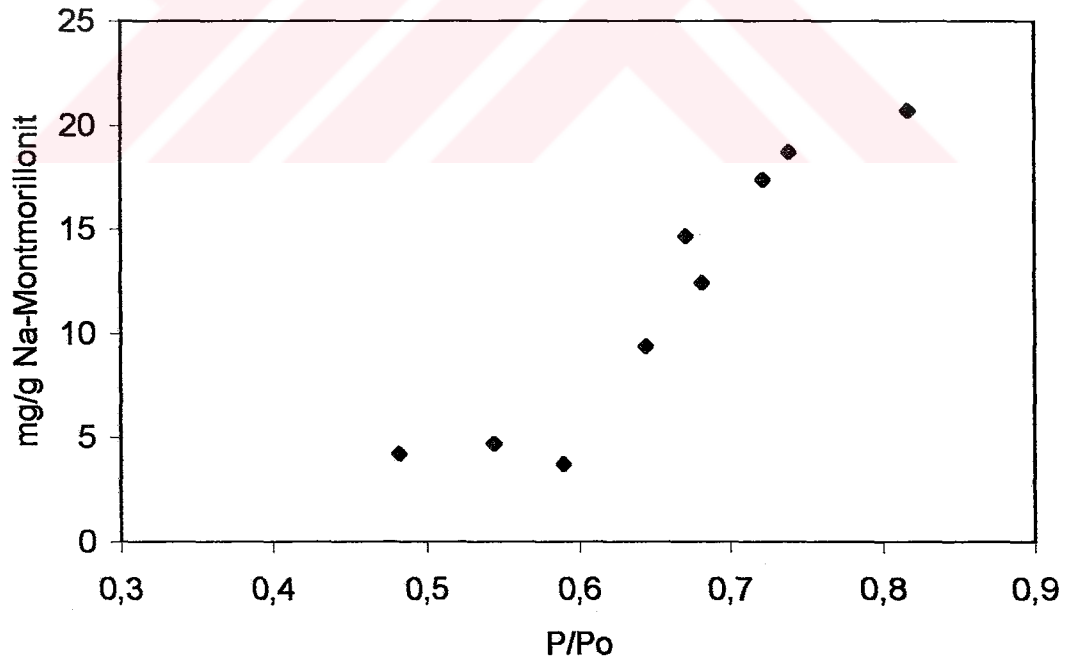
Şekil 5.15. %76 Bağlı nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan karbontetraklorürün adsorpsiyon izotermi



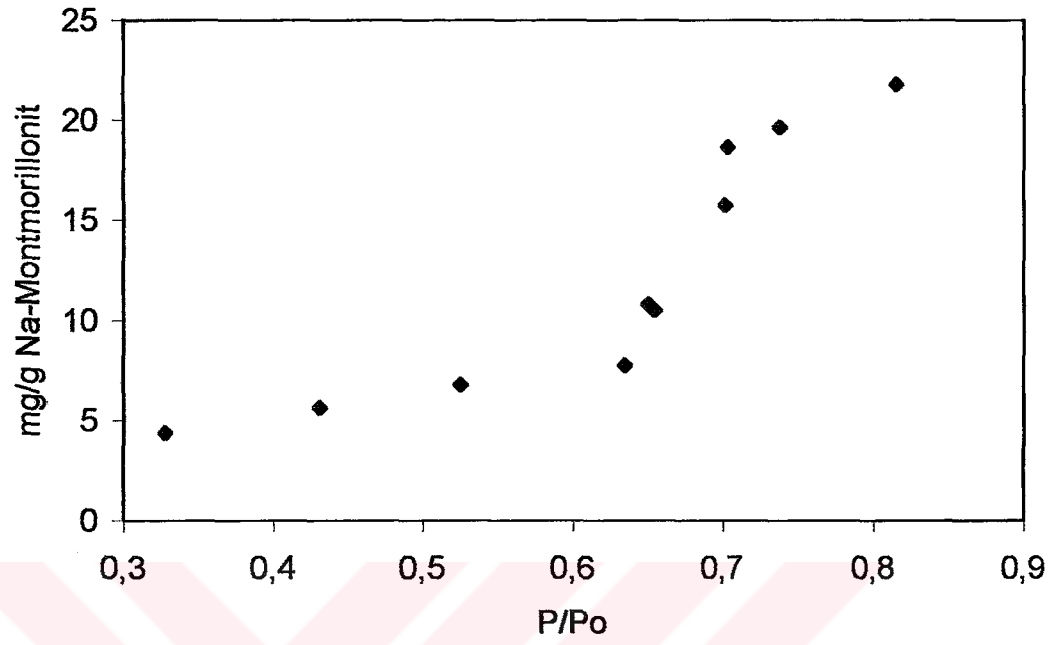
Şekil 5.16. Farklı bağıl nem değerlerinde Na-montmorillonit yüzeyinde adsorplanan karbontetraklorür izotermeleri



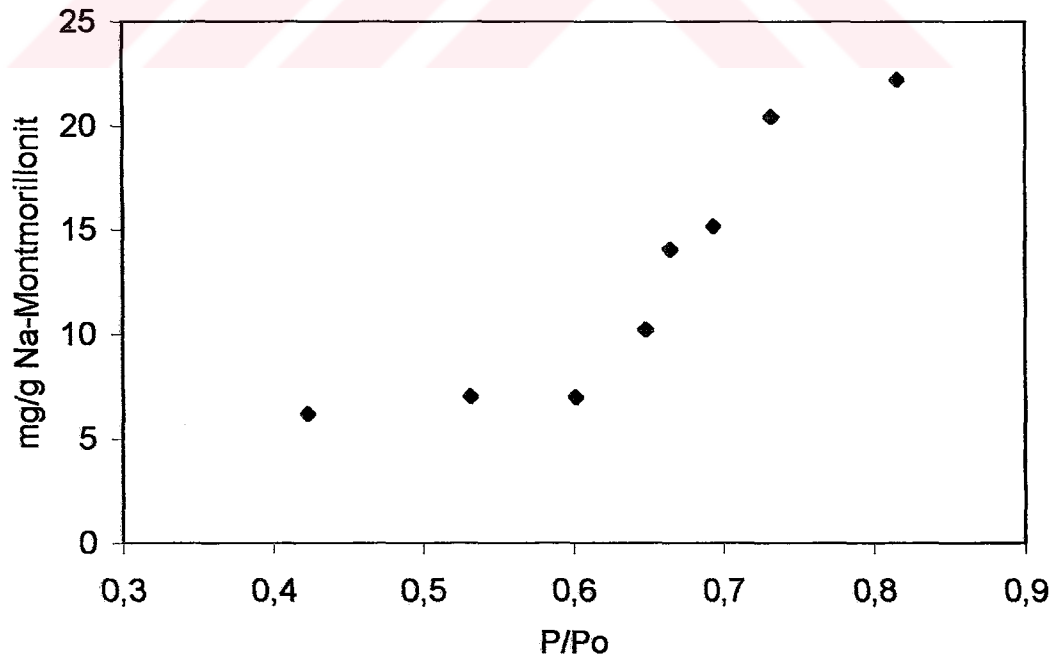
Şekil 5.17. %0 Bağlı nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



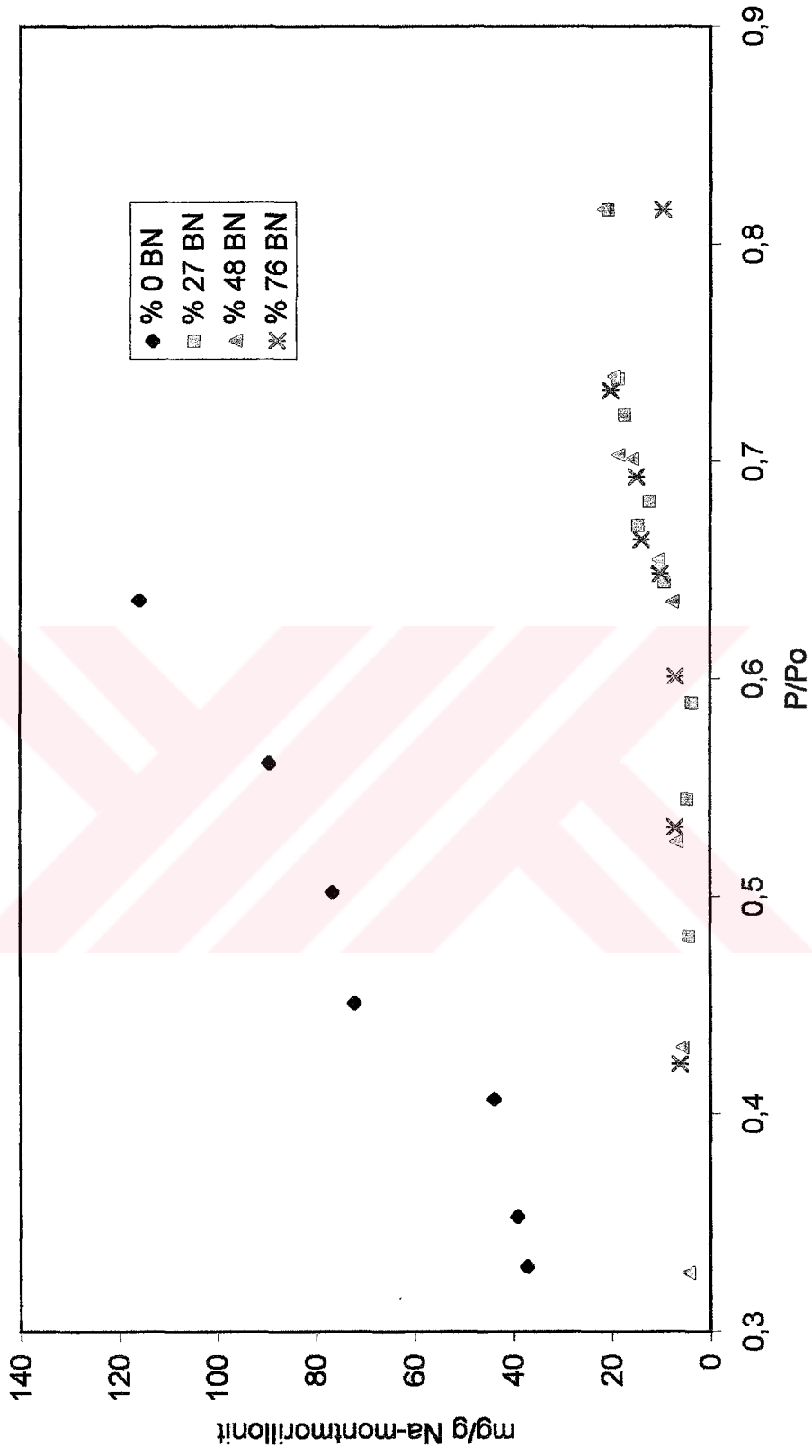
Şekil 5.18. %27 Bağlı nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



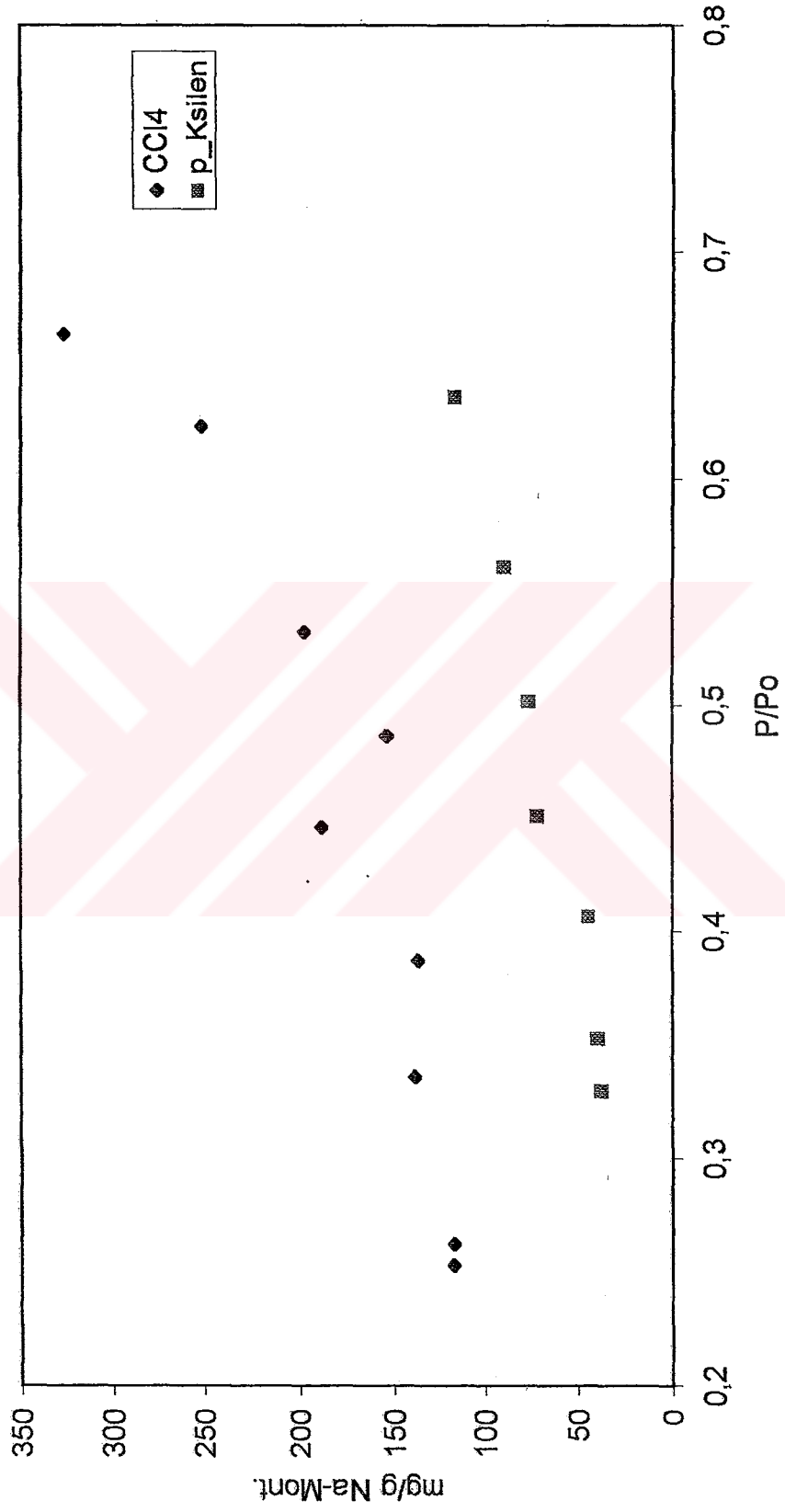
Şekil 5.19. %48 Bağlı nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



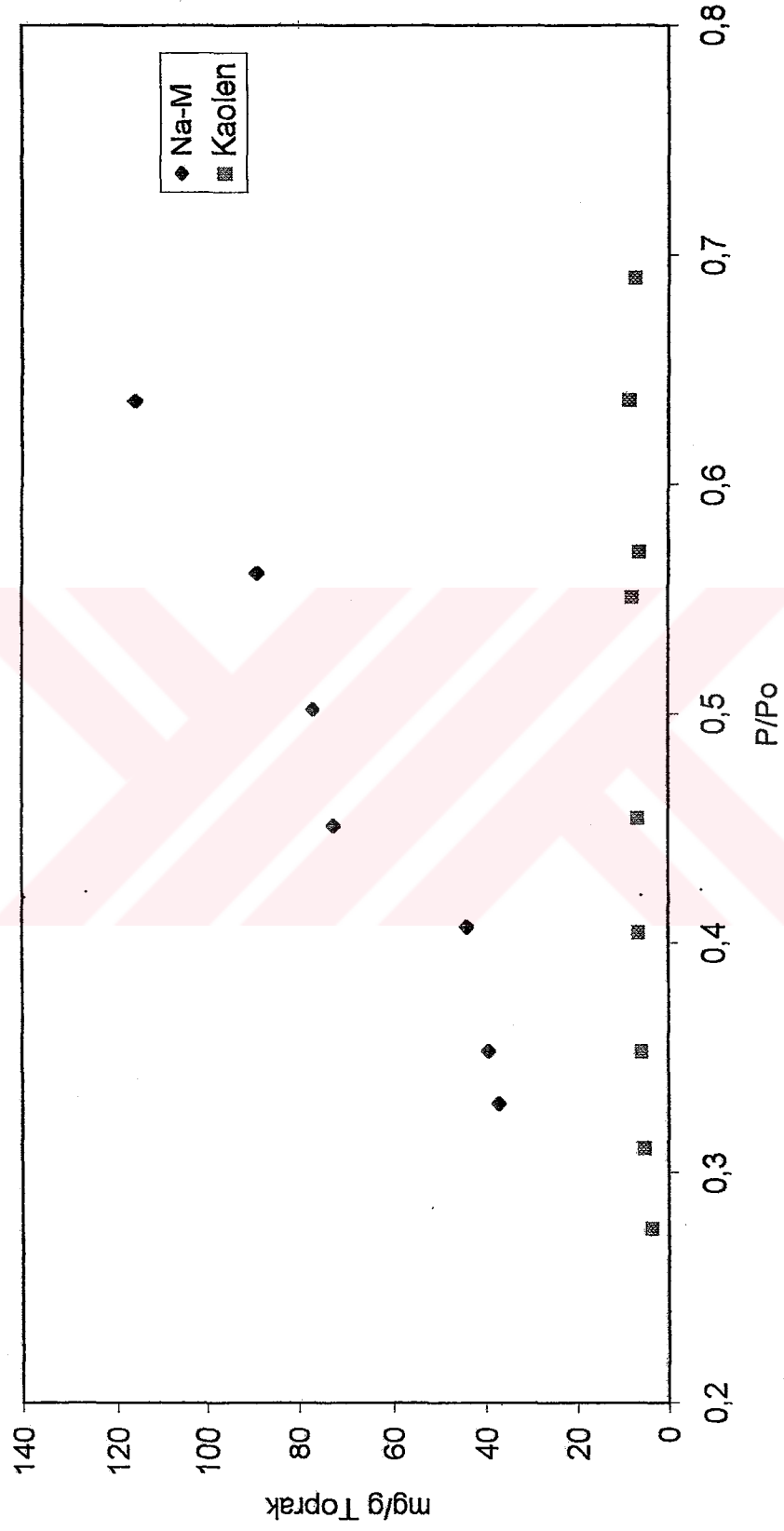
Şekil 5.20. %76 Bağlı nem değerinde Na-montmorillonit tarafından tutulan p-ksilenin adsorpsiyon izotermi



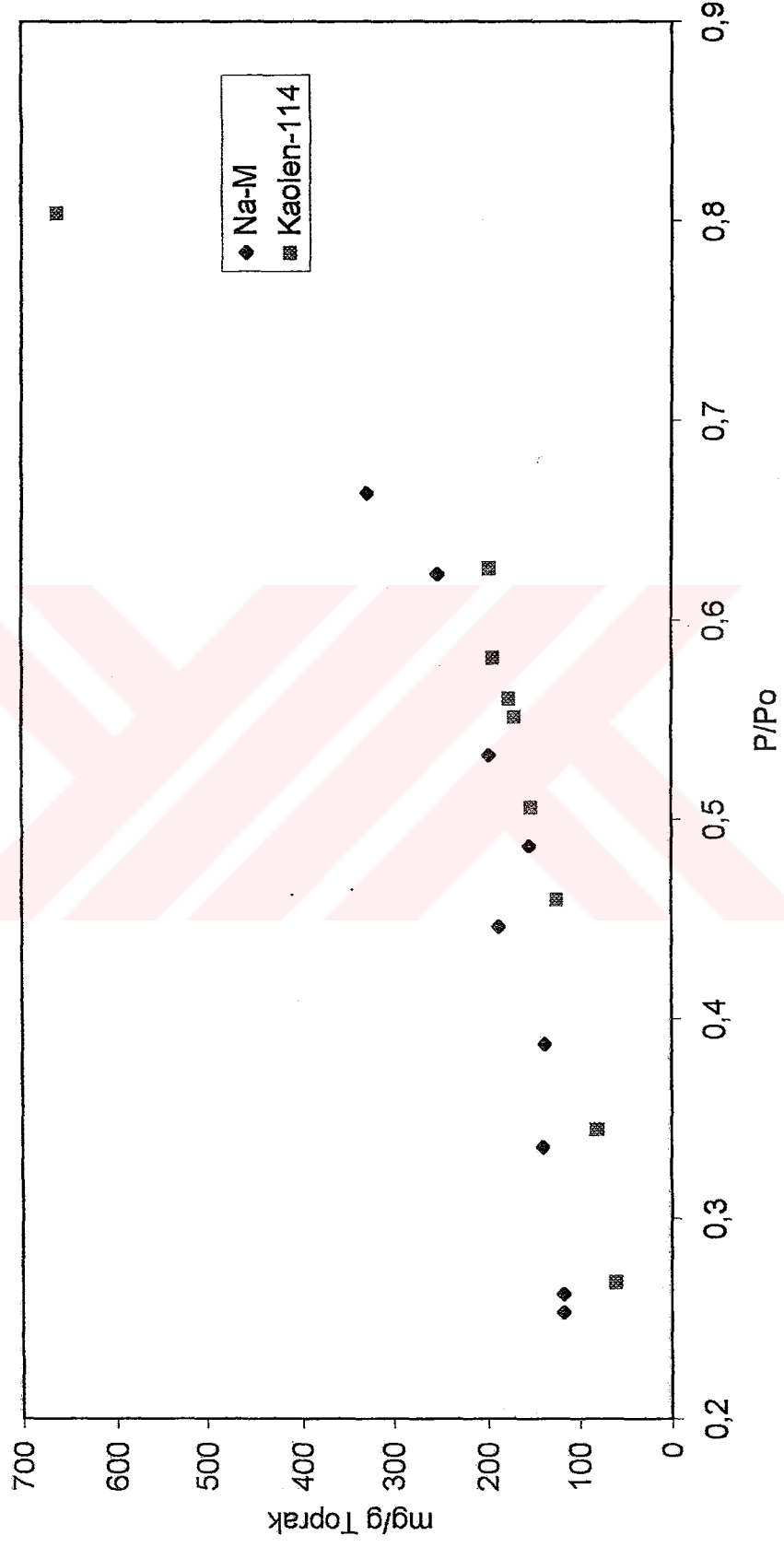
Şekil 5.21. Farklı nem değerlerinde Na-Montmorillonit yüzeyine adsorplanan p-ksilen izotermeleri



Şekil 5.22. %0 Bağıl nem değerinde Na-montmorillonit yüzeyinde oluşan karbondotetraklorür ve p-ksilen izotermeleri



Şekil 5.23. %0 Bağıl nem değerinde Na-montmorillonit ve kaolen-114 üzerinde meydana gelen p-ksilen adsorpsiyonu izotermi



Şekil 5.24. %0 Bağıl nem değeriinde Na-montnorillonit ve Kaoliten-114 üzerinde meydana gelen karbondetetraklorür adsorpsiyonu izotermi

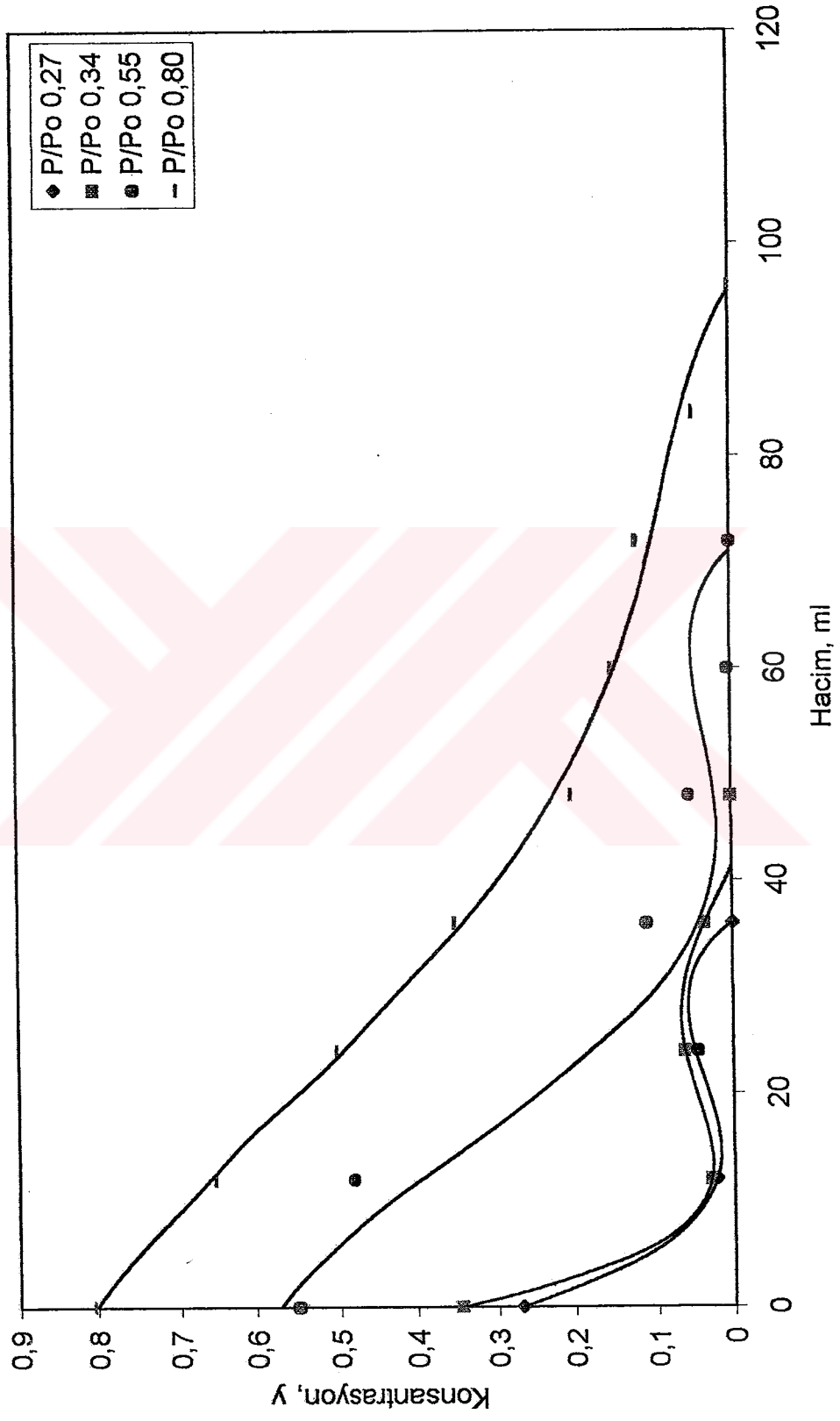
gerçeği ile Na-montmorillonit adsorbentinde de karşılaşmaktayız. Şekil 5.23'de bu fark görülmektedir.

Şekil 5.24'de % 0 relatif nem değerinde (kuru) Na-montmorillonit ve kaolen-114 killeri üzerinde meydana gelen karbontetraklorür adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Na-montmorillonitin sahip olduğu yüksek yüzey alanı bu izotermde de belirginleşmiştir.

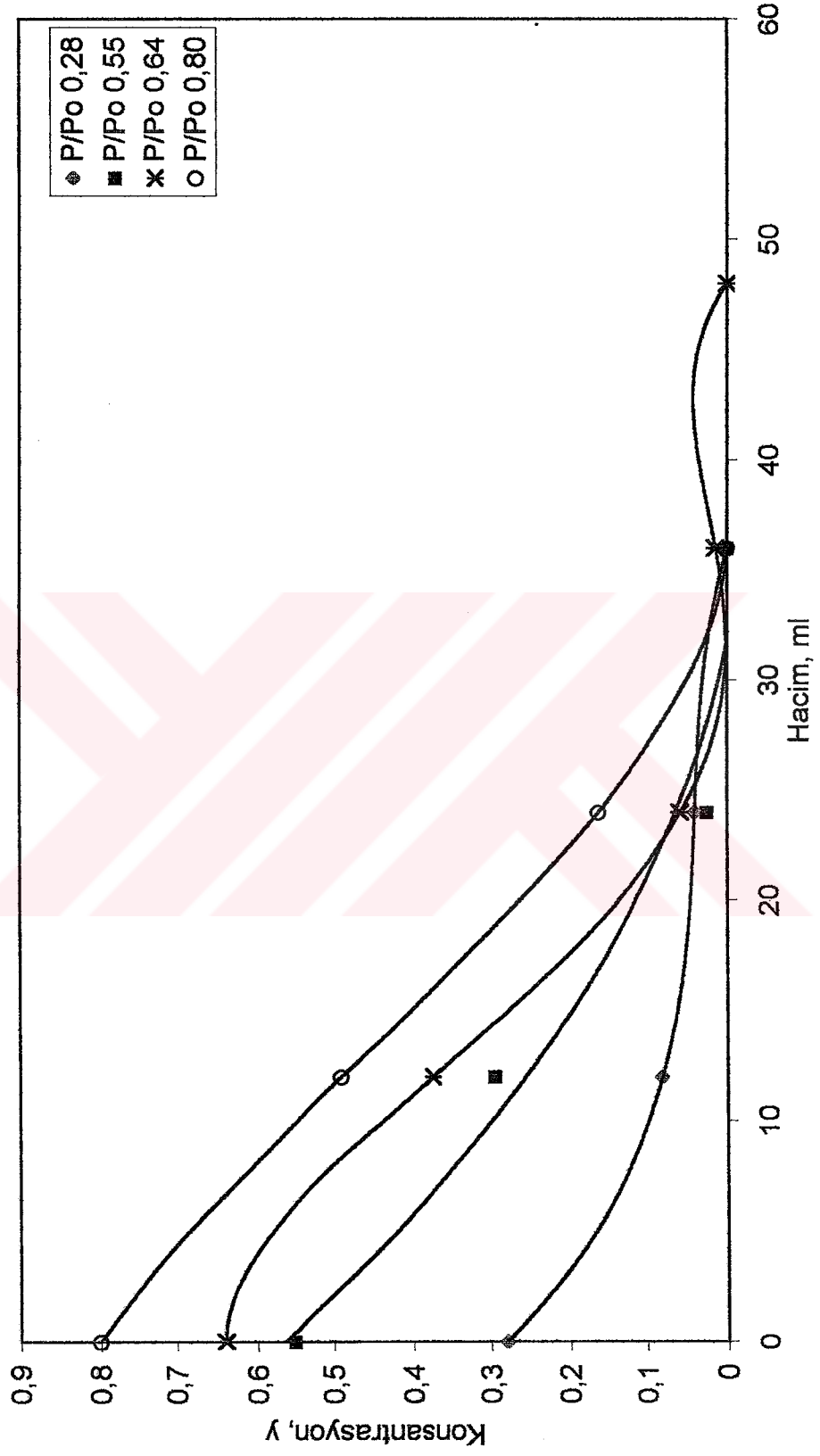
5.2. Desorpsiyon Deneyleri

Kuru veya ıslak mineral yüzeyine adsorplanan kirleticilerin, adsorpsiyon şartlarında tekrar desorplanması ile desorpsiyon profilleri bulunmuştur. Desorpsiyon işlemini başlatmak için kolona verilen uçucu organik bileşik akımı kapatılmış ve kolona sadece saf veya nem içeren azot gazı temizleyici olarak gönderilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin bitmiş olduğuna yazıcıdan çıkan grafiğin eğiminin sıfıra yaklaşması durumunda kanaat getirilmiştir. Desorpsiyon işlemleri sonucunda kullanılan kil minerallerinin yeteri ölçüde temizlendiği gözlenmiştir.

%0 bağıl nem değerinde kaolen-114'den karbontetraklorürün desorpsiyonuna ilişkin profil Şekil 5.25' de görülmektedir. Kısmi basıncın (P/P_0) artışı ile kil minerali yüzeyinde tutunan karbontetraklorür miktarının çoğaldığı adsorpsiyon deneylerinde ortaya çıkmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları ile yüklenen kaolen-114'ün temizlenmesi için gereken desorplayıcı gaz miktarının arttığı Şekil 5.25'de gözlenmektedir. Yüksek konsantrasyondaki kirleticiler ile kirlenen ortamların temizlenmesinde daha fazla temizleyici gaz gerekmektedir. Şekil 5.26 ise farklı konsantrasyonlarda p-ksilen ile yüklenmiş kaolen-114'ün temizlenmesi için gerekli olan desorplayıcı gaz hacmi hakkında bilgi vermektedir. Bu profilde de yüksek konsantrasyonda kirletici içeren ortamın temizlenmesinde daha fazla hacimde desorplayıcı gaz gereksinimi olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca p-ksilenin kaolen-114 yüzeyinden kopartılması için karbontetraklorüre göre



Şekil 5.25. % 0 Bağıl nem değerinde kaolen-114'den karbondotetraklorür desorpsiyonu profili



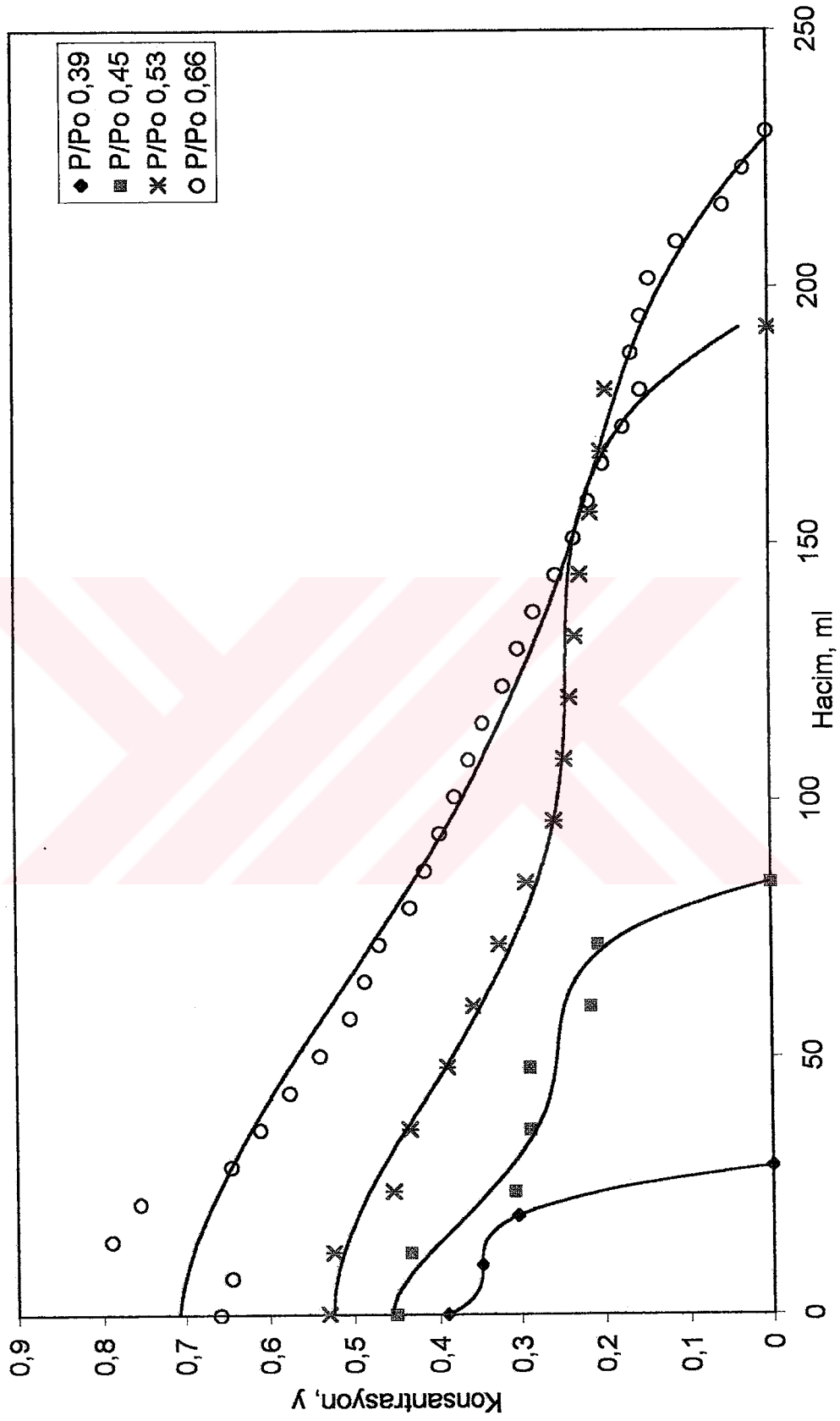
Şekil 5.26. % 0 Bağıl nem değerinde kaolen-114'den p-ksilen desorpsiyonu profili

daha az temizleyici gazın gerektiği görülmektedir. Adsorpsiyon izotermelerinde de karbontetraklorürün, p-ksilene göre yüzeyde tutunma konusunda daha fazla tutulduğu görülmüştür.

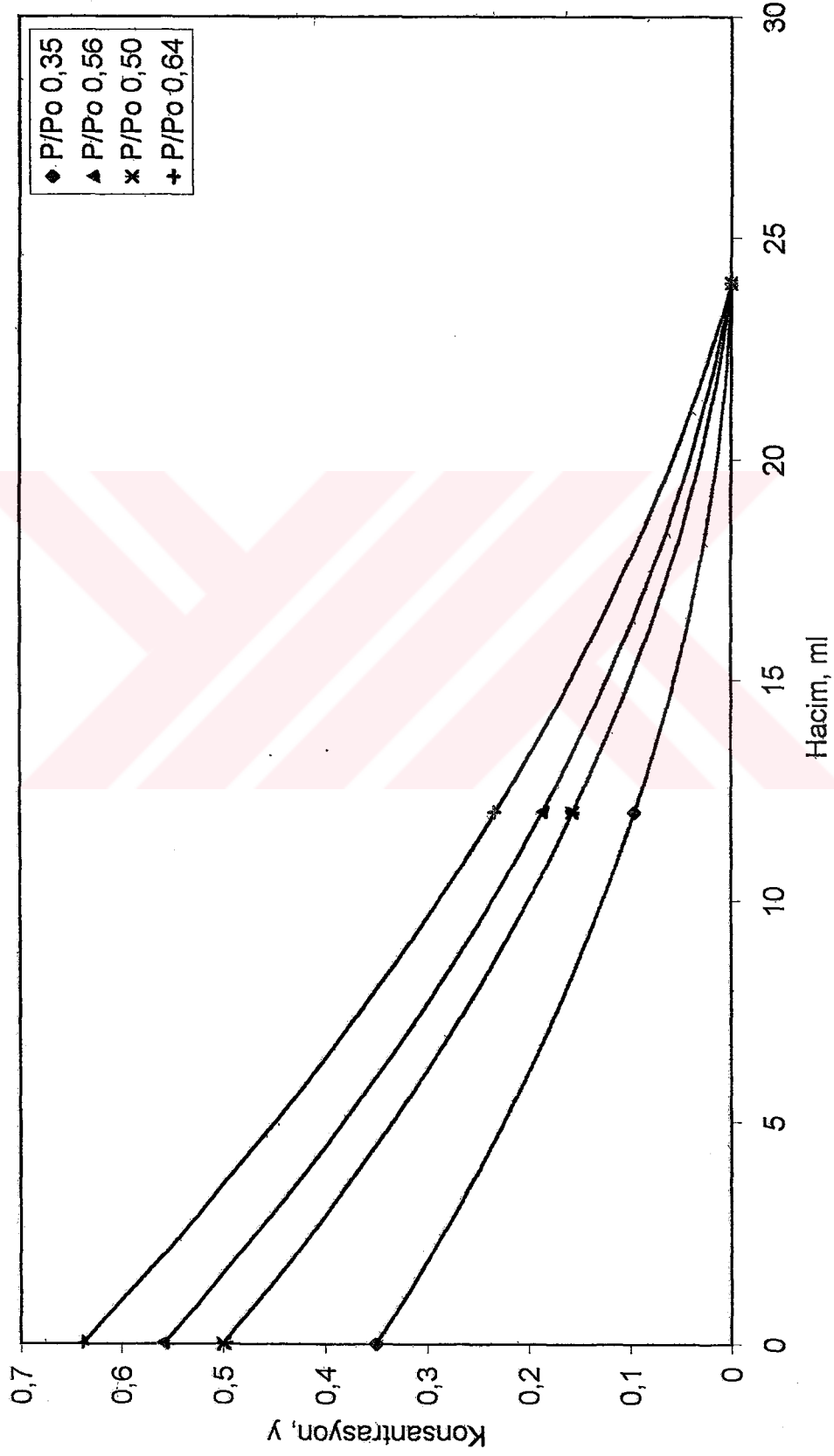
Şekil 5.27’de % 0 bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten desorplanan p-ksilenin yükleniş konsantrasyonuna göre davranışları görülmektedir. Na-montmorillonitden desorplanan p-ksilene ait profil ise Şekil 5.28’de verilmiştir. Na-montmorillonit yüksek yüzey alanı ve mikro gözenekli yapısı bakımından kaolen-114 mineralinden farklıdır. Bu farklılığın sonuçları Na-montmorillonite ait desorpsiyon profillerinde fazla temizleyici gaz ihtiyacı olarak karşımıza çıkmaktadır. İyi bir adsorbent olan Na-montmorillonitin temizlenmesi uzun zaman ve malzeme gerektirmektedir. Ayrıca Şekil 5.27’de karbontetraklorür moleküllerinin birbirleri ile olan bağılıklarının yüzey ile olan ilişkilerine oranla daha zayıf olduğu görülmektedir. Karbontetraklorür filminin üst tabakalarında bulunan moleküllerin kolay kopartıldığı fakat birinci tabakaya ulaşılması ile adsorbent-adsorban etkileşiminin güçlü olması sebebi ile ek bir direncin olduğu görülmektedir. p-Ksilen molekülleri yüzeyde tutunmaya fazla istekli olmadıkları için Şekil 5.28’de bu davranışa rastlanılmamıştır. Şekil 5.27 ve 5.28’de yüksek konsantrasyonlardaki gaz adsorpsiyonu ile kirlenen ortamın temizlenmesi için fazla miktarda desorplayıcı gaz gerektiği bir kez daha karşımıza çıkmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan nem yüzdeleri desorpsiyon deneylerinde de kullanılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon eğrilerinden genel olarak, % 27’lik nem yüzdesinde büyük değişimin olduğu ve nem yüzdesi arttıkça daha büyük değişimin gözlenmediği görülmüştür. Bu yüzden sadece tek bir nem yüzdesinde (% 76 BN) desorpsiyon profillerinin grafiklendirilmesi uygun görülmüştür.

Nem içeriğinin artması ile desorpsiyon işleminin etkisi artar. Nemin sebebi olan su molekülleri mineral yüzeyine ulaştığında uçucu organik bileşiklere oranla adsorpsiyon için daha istekli davranır ve hızla organik maddenin



Şekil 5.27. % 0 Bağıl nem değeriinde Na-montmorillonitten karbondetralorür desorpsiyonu profili

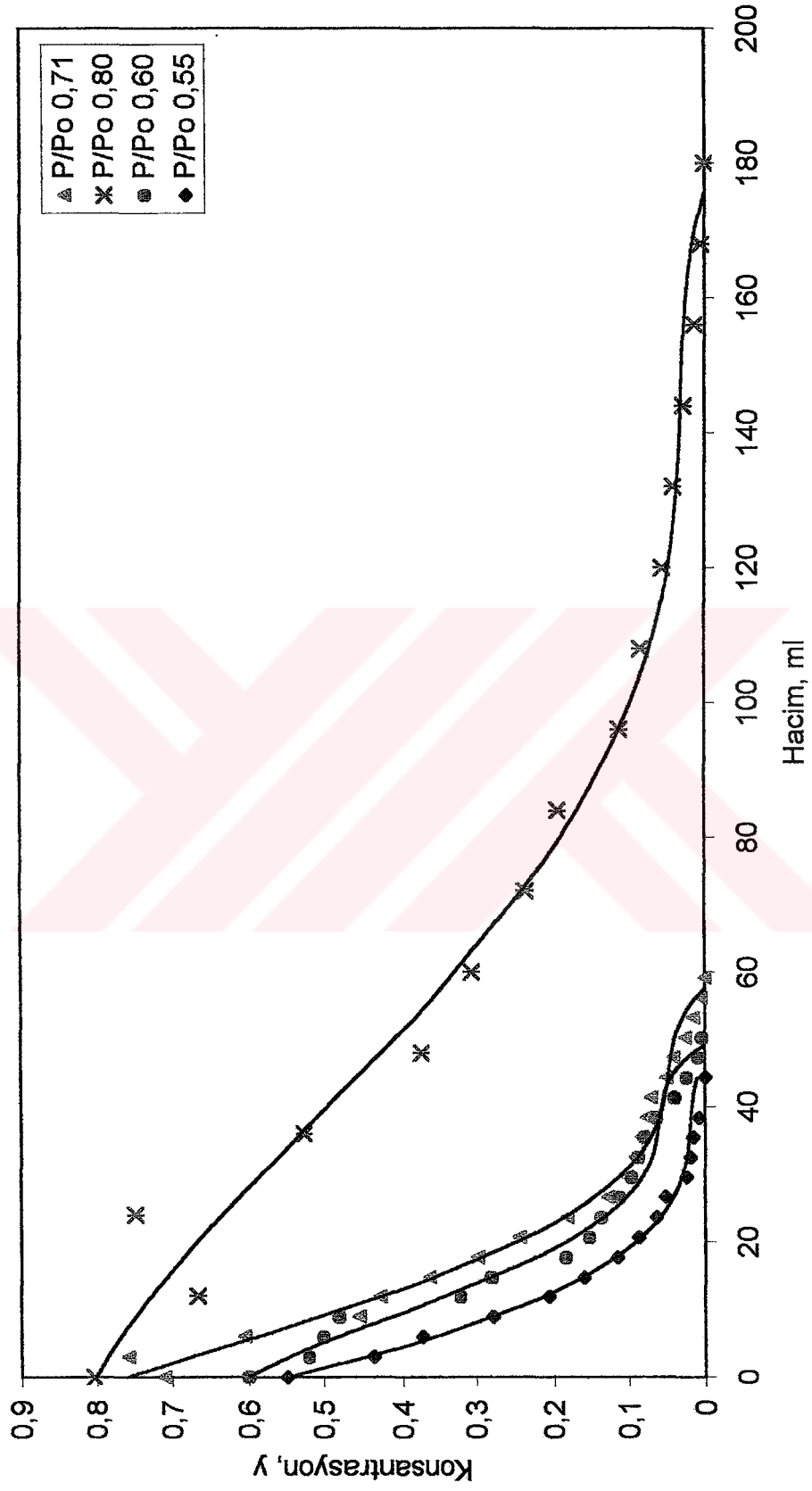


Şekil 5.28. % 0 Bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten p-ksilen desorpsiyonu profili

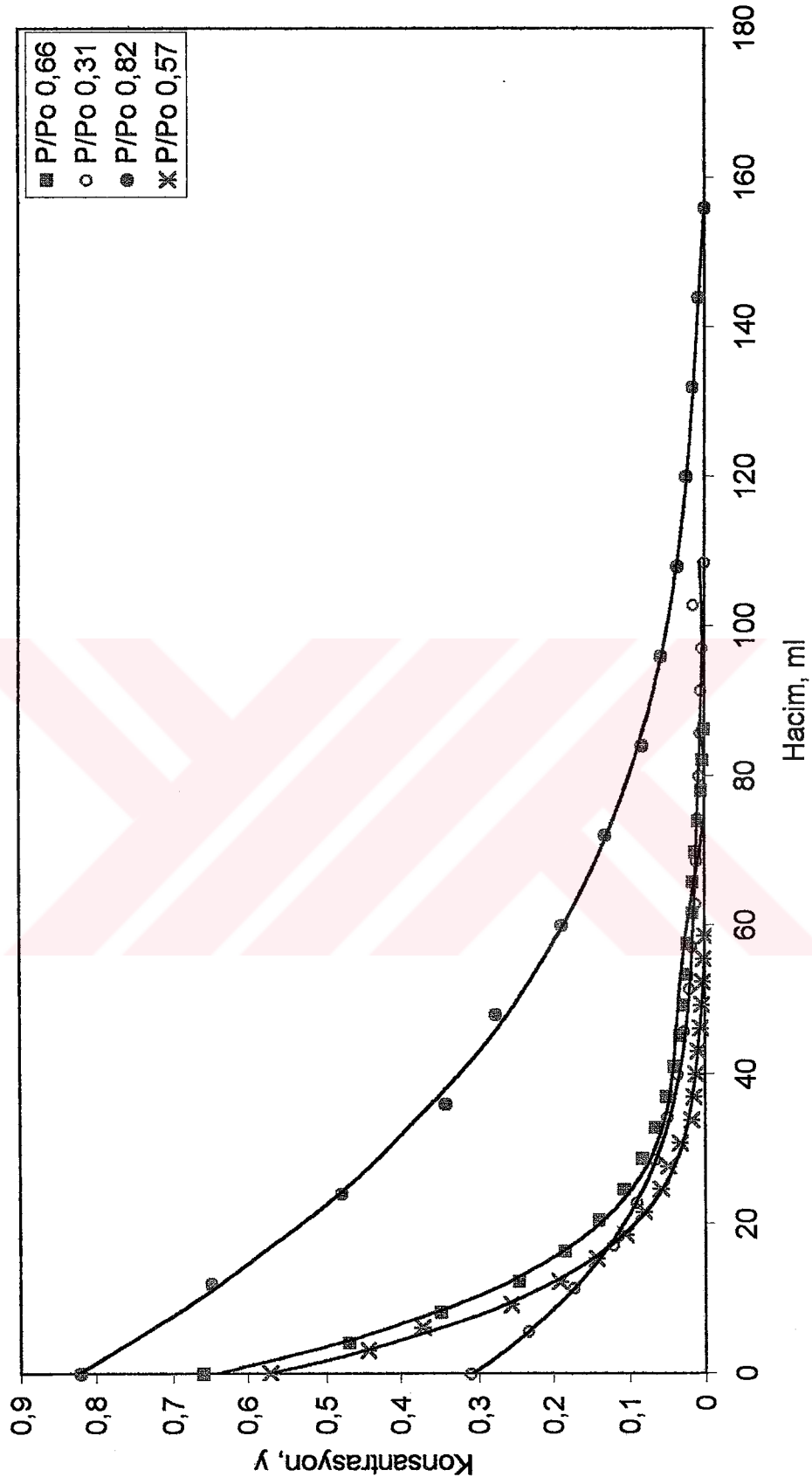
yüzeyden ayrılmasına neden olur. Dolayısı ile nem içerikli desorpsiyon gazlarının kullanımı tercih edilmelidir.

Şekil 5.29'da %76 bağıl nemde kaolen-114'den desorplanan karbontetraklorürün profili verilmiştir. Yüksek kirletici konsantrasyonu ile yüklenen ortamın temizlenmesi için gerekli olan desorplayıcı gaz hacmi gereksiminin fazla olduğu bir kez daha görülmektedir. Ayrıca nem miktarının artması ile desorpsiyon hızının arttığı görülmektedir. Mineral yüzeyindeki kirlilik konsantrasyonunu hızla düşmesine Şekil 5.30'da da rastlanmaktadır. p-Ksilenin desorplanmasının kolay olması nedeni ile yüzeyde tek tabaka kalması sonucunda oluşan ek direnç sadece karbontetraklorür desorpsiyonunda ortaya çıkmıştır.

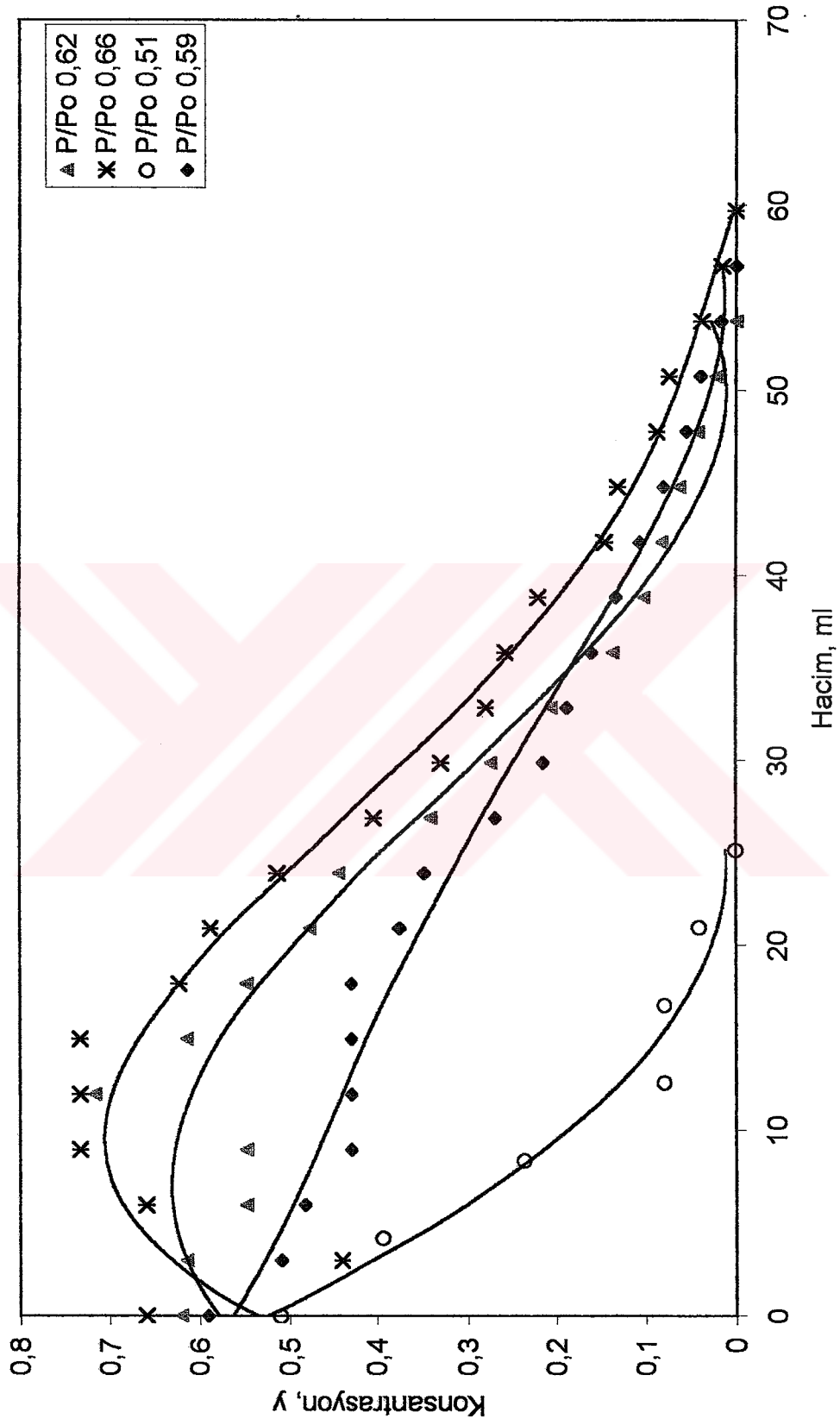
Şekil 5.31 ve 5.32'de % 76 bağıl nem miktarında Na-montmorillonit yüzeyinden desorplanan karbontetraklorür ve p-ksilene ait profiller görülmektedir. Na-montmorillonit genişleyebilen kafes yapısı, geniş yüzey alanı ve mikro gözenekliliği nedeni ile iyi bir adsorbenttir. Adsorpsiyon izotermelerinden Na-montmorillonitin büyük miktarlardaki organik bileşiği yapısında barındırabilme yetisine sahip olduğu anlaşılmıştır. Yüksek miktarda kirletici bulunduran ortamlara nem içerikli desorpsiyon gazı verilmesi neticesinde ilk anlarda yükleniş konsantrasyonunun üzerindeki çıkış konsantrasyonuna ulaşmak mümkündür. Bu olaya sıvama etkisi denir. Büyük miktarda organik madde içeren Na-montmorillonite de bu etki görülmektedir. Özellikle yüzeyde fazla miktarda tutunabilen karbontetraklorür desorpsiyonunu ifade eden Şekil 5.31'de sıvama etkisine bazı düşük konsantrasyonlarda da rastlamak mümkün olmuştur. Sıvama etkisi ile kısa bir sürede çok miktarda kirletici ortamdan uzaklaştırdığı için desorpsiyon süresi ve harcanan desorplayıcı gaz hacmi bakımından da kazançlar sağlanır. Genel olarak Şekil 5.32'de nem miktarının artması ile desorpsiyon işleminin hız kazandığı gözlenmektedir.



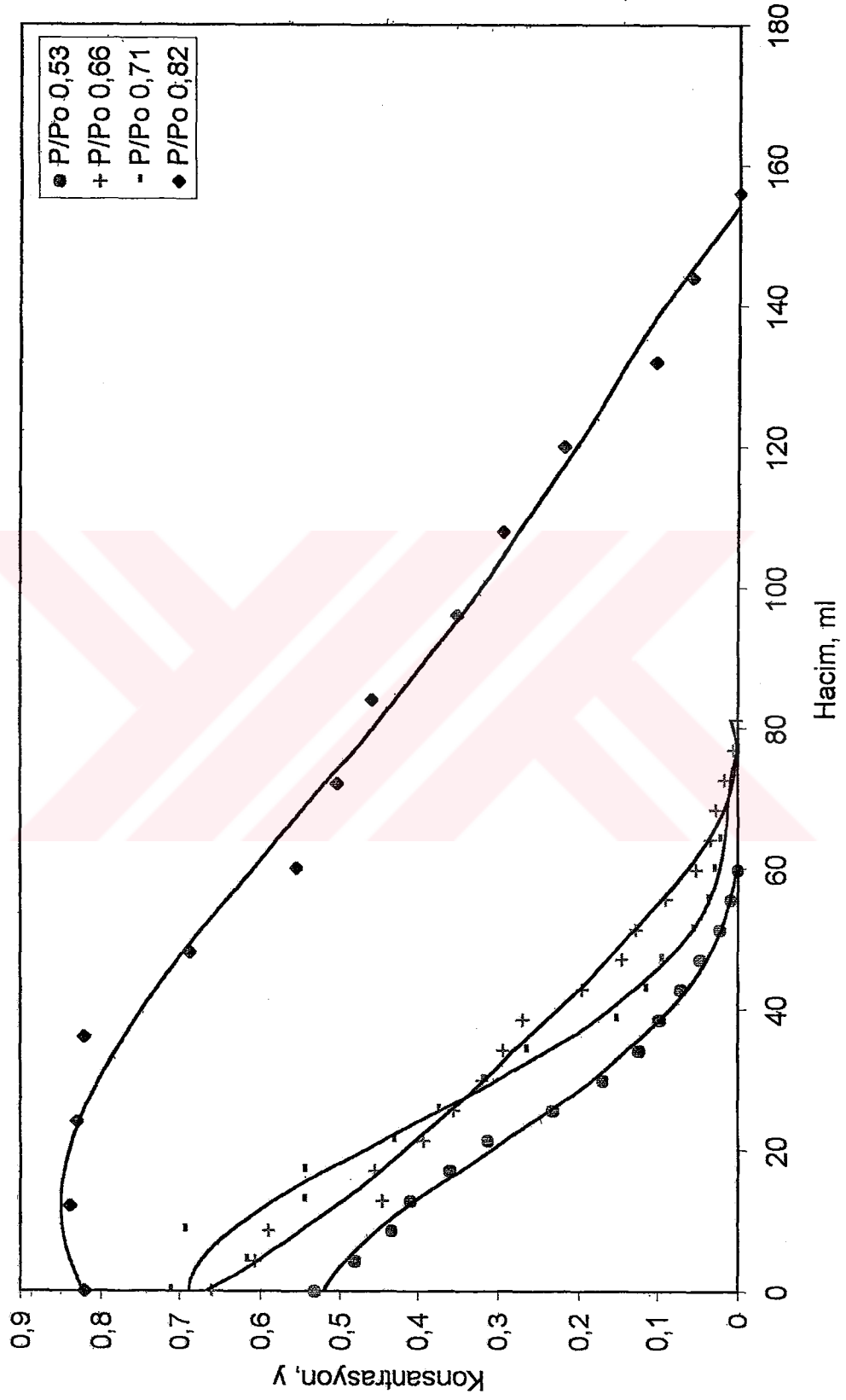
Şekil 5.29. % 76 Bağlı nem değerinde kaolen-14'den karbondioksit desorpsiyonu profili



Şekil 5.30. % 76 Bağıl nem değerinde kaolen-114'den p-ksilen desorpsiyonu profili



Şekil 5.31. % 76 Bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten karbondioksitten desorpsiyonu profili



Şekil 5.32. % 76 bağıl nem değerinde Na-montmorillonitten p-ksilen desorpsiyonu profili

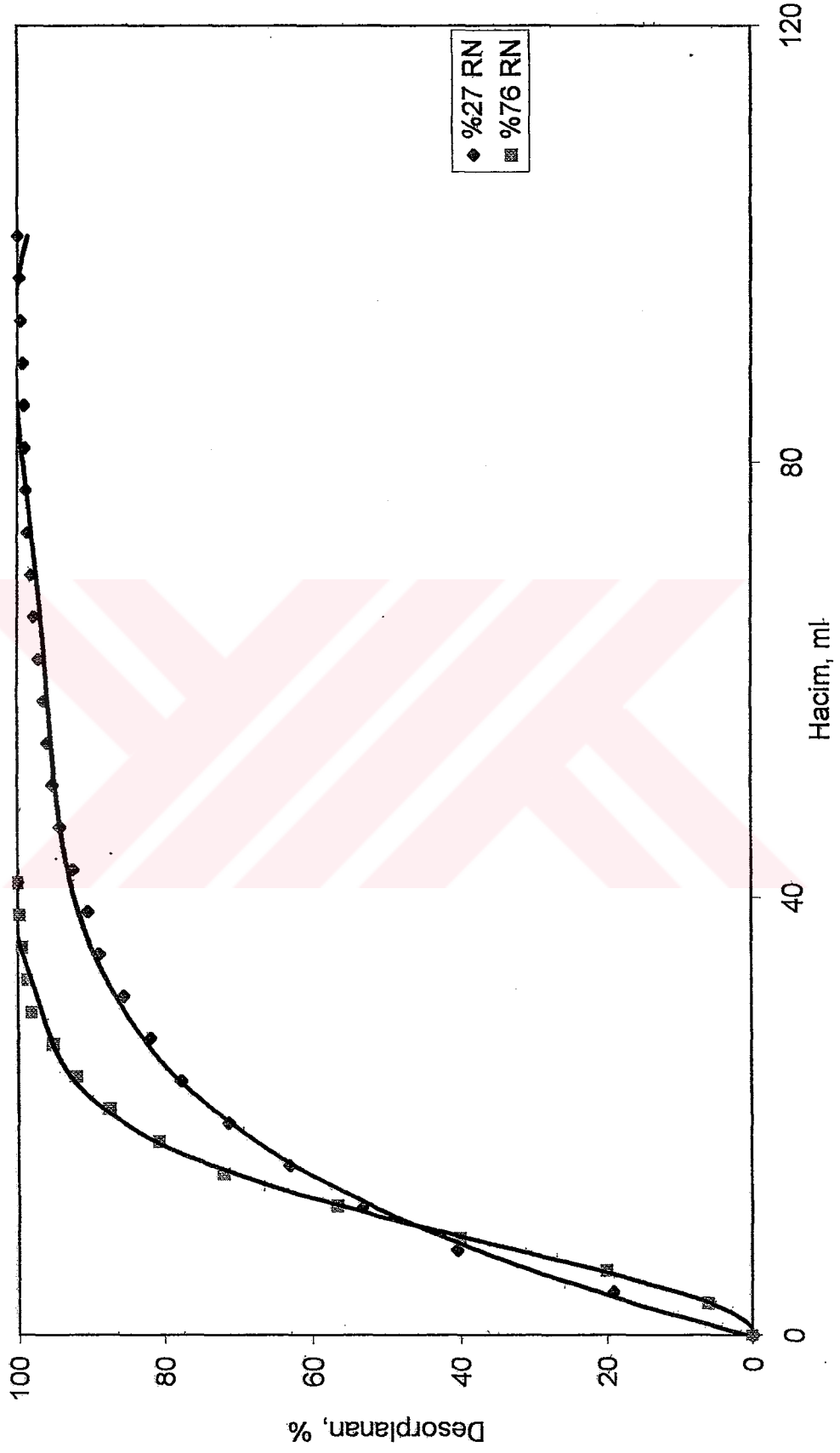
Kil minerallerine belli bir yükleniş konsantrasyonu ile adsorplanan uçucu organik bileşiklerin desorpsiyon profillerinin nem miktarı ile değişimlerinin gözlenmesi amacı ile kolondan geçen desorplayıcı gaz hacmi ile desorplanan yüzdelerin incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla kil mineralleri ve uçucu organik bileşikleri için Şekil 5.33-5.36'da görülen desorpsiyon profilleri incelenmelidir. Profillerde % 27 ve % 76 bağıl nem içeren desorpsiyon akımları gösterilmiştir. Tüm profiller nem miktarının artması ile desorpsiyon için gerekli temiz gaz hacminin azaldığını göstermektedir. Dolayısı ile nemli gaz kullanımı desorpsiyon işlemini hızlandırmaktadır.

Şekil 5.33'de ve 5.35 yüzeye tutunan karbontetraklorürün uzaklaştırılması için gerekli olan desorplayıcı gaz miktarının, Şekil 5.34 ve 5.36'da görülen p-ksilenin uzaklaştırılması için gereken miktardan daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Karbontetraklorür yüzeyde tutunmaya p-ksilene göre daha yatkındır. Zira karmaşık olmayan bir yapıya sahiptir ve yüzeyde az yer kaplar. Ayrıca yüzey ile klor iyonları sayesinde etkileşim halindedir. Diğer taraftan Na-montmorillonit yüzeyindeki kirleticilerin uzaklaştırılması için gerekli olan desorplayıcı gaz miktarının, kaolen-114 için gereken miktara göre daha fazla olduğu bu profillerden de anlaşılmaktadır.

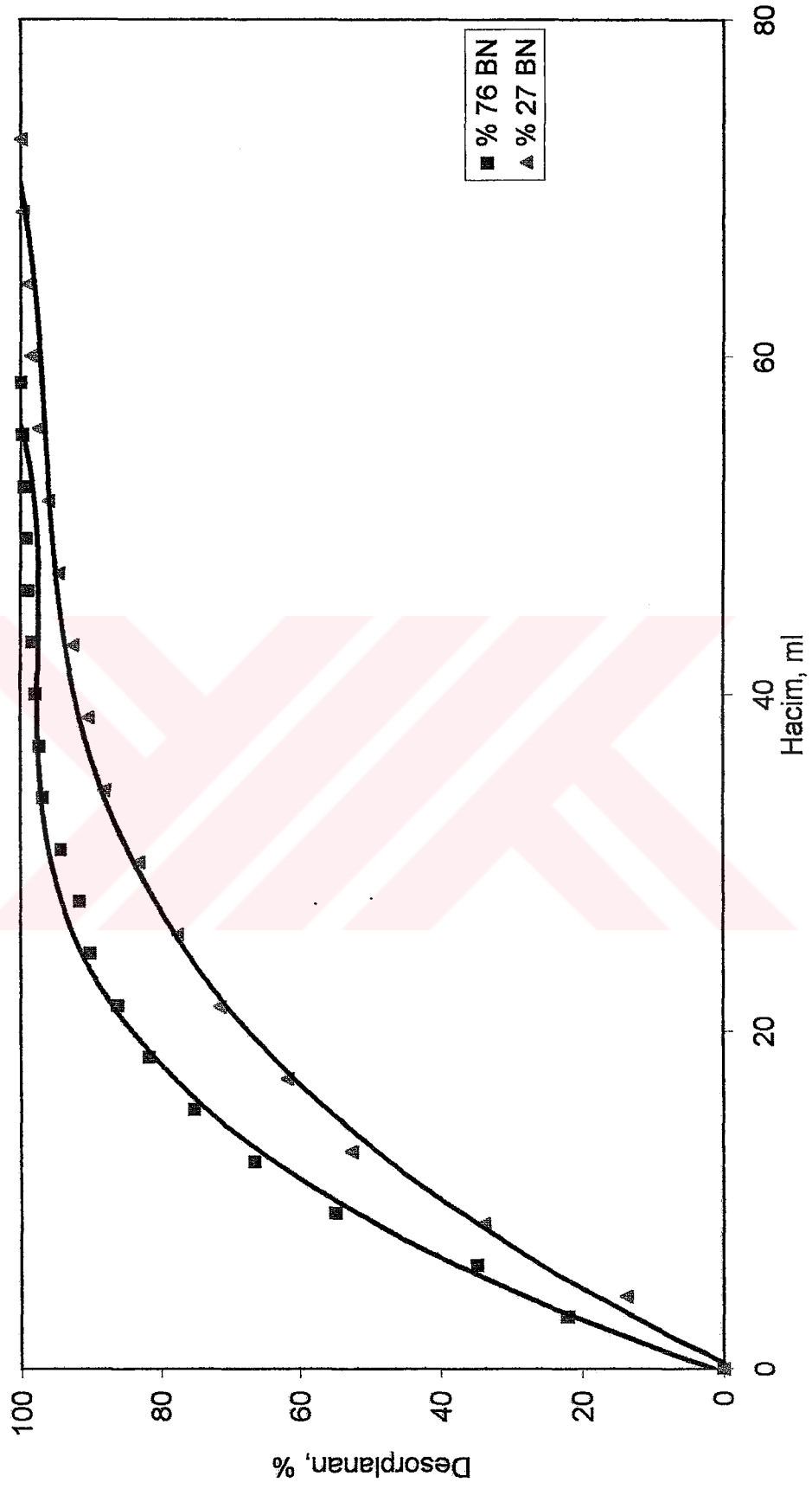
5.3. Su İzotermi

Uygulanması düşünülen modelin kullanılabilmesi için Na-montmorillonit ve kaolen-114 yüzeyinde su moleküllerinin davranışının bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla suyun farklı bağıl yüzdelerde kullanılan kil mineralleri ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

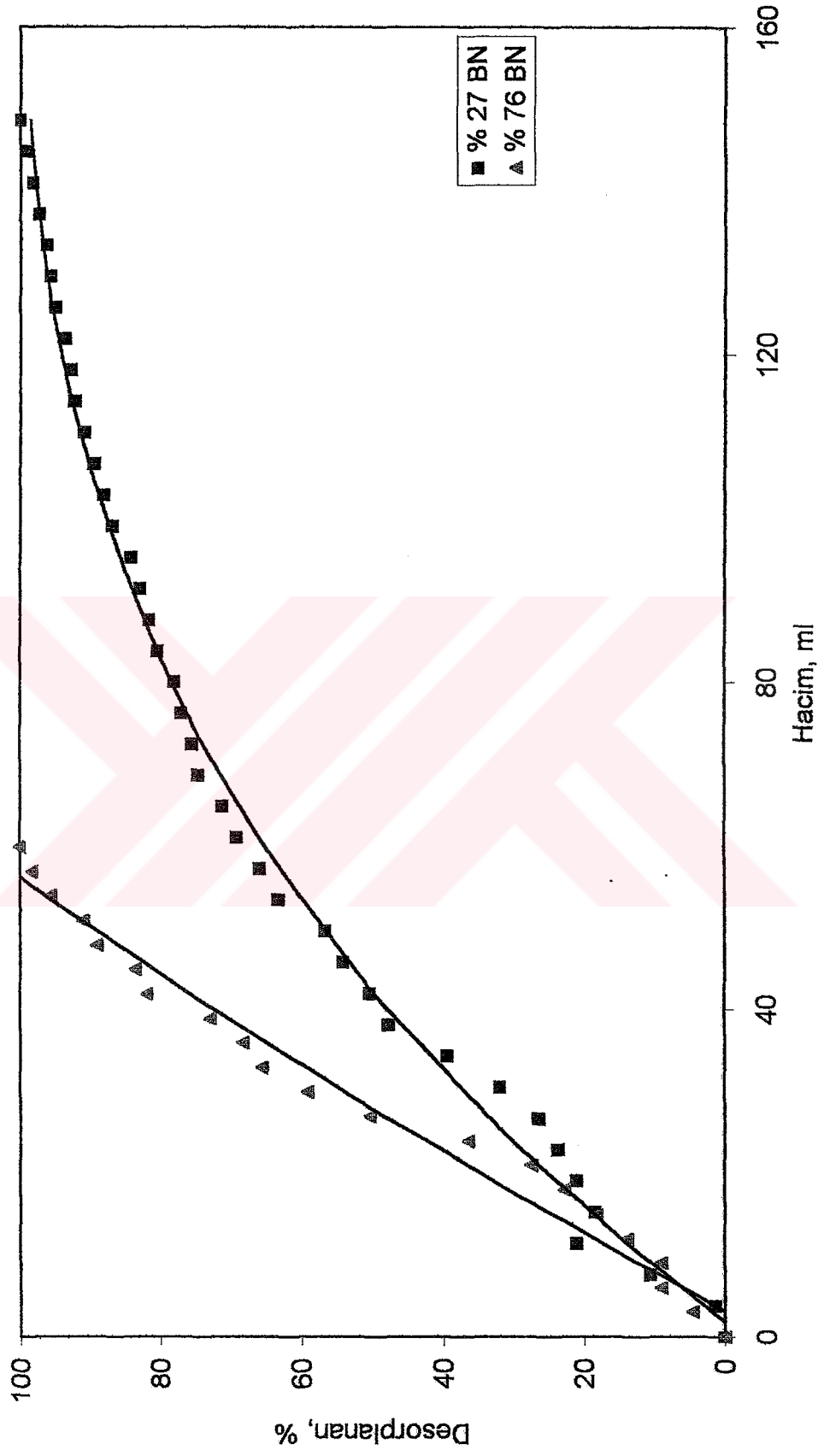
Kaolen-114 ve Na-montmorillonit yüzeyinde tutunan su miktarlarını ifade eden izotermi Şekil 5.37'de verilmiştir. Şişme özelliğine ve büyük miktarda tutma kapasitesine sahip olan Na-montmorillonitin, kaolen-114'e oranla 2 kat daha fazla su tuttuğu görülmektedir. Na-montmorillonit kili fazla miktarda su tutmasına rağmen büyük miktardaki alana dağılan su molekülleri nedeni ile



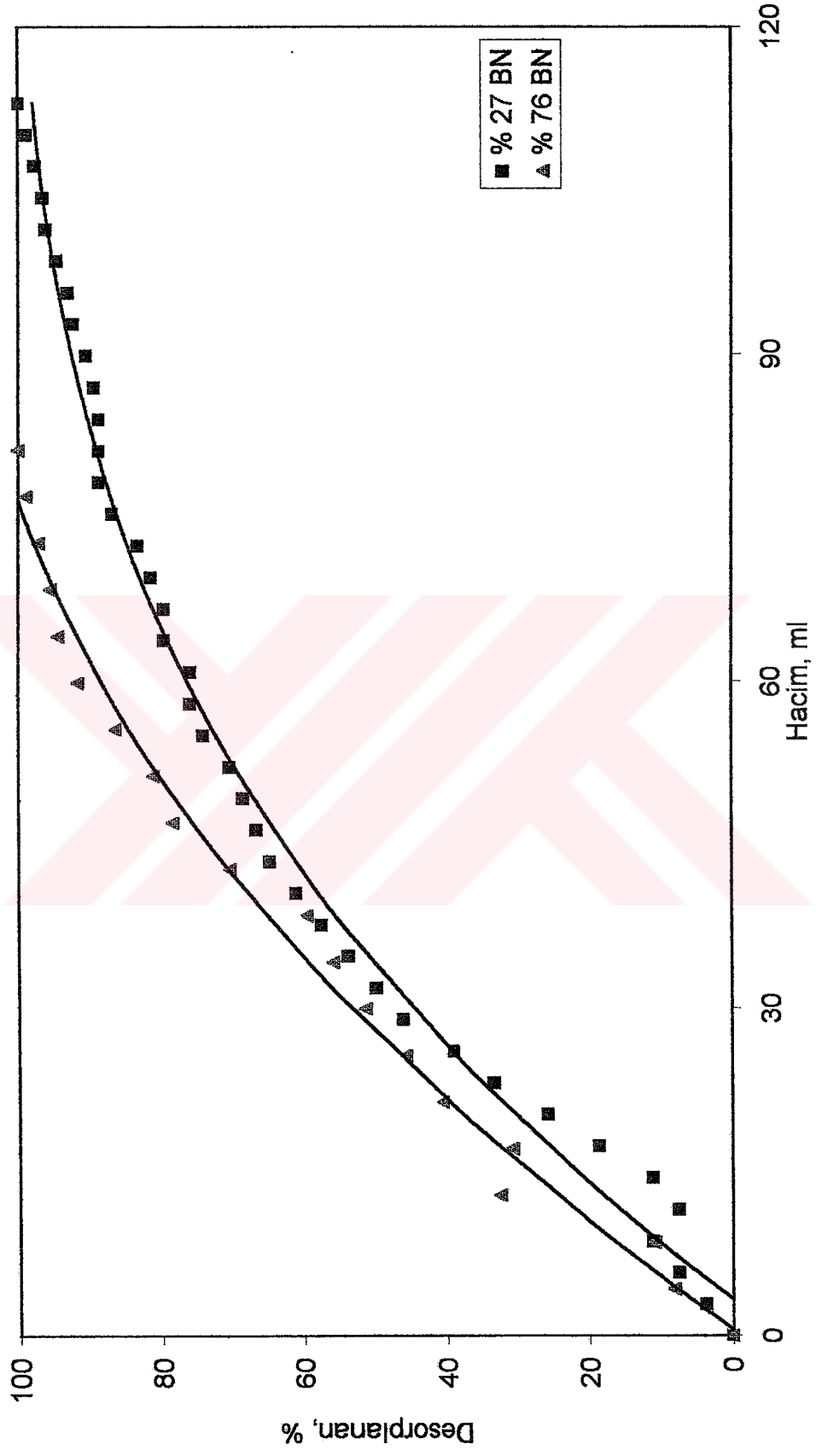
Şekil 5.33. Kaolen-114'den karbondotetraklorür desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,71$)



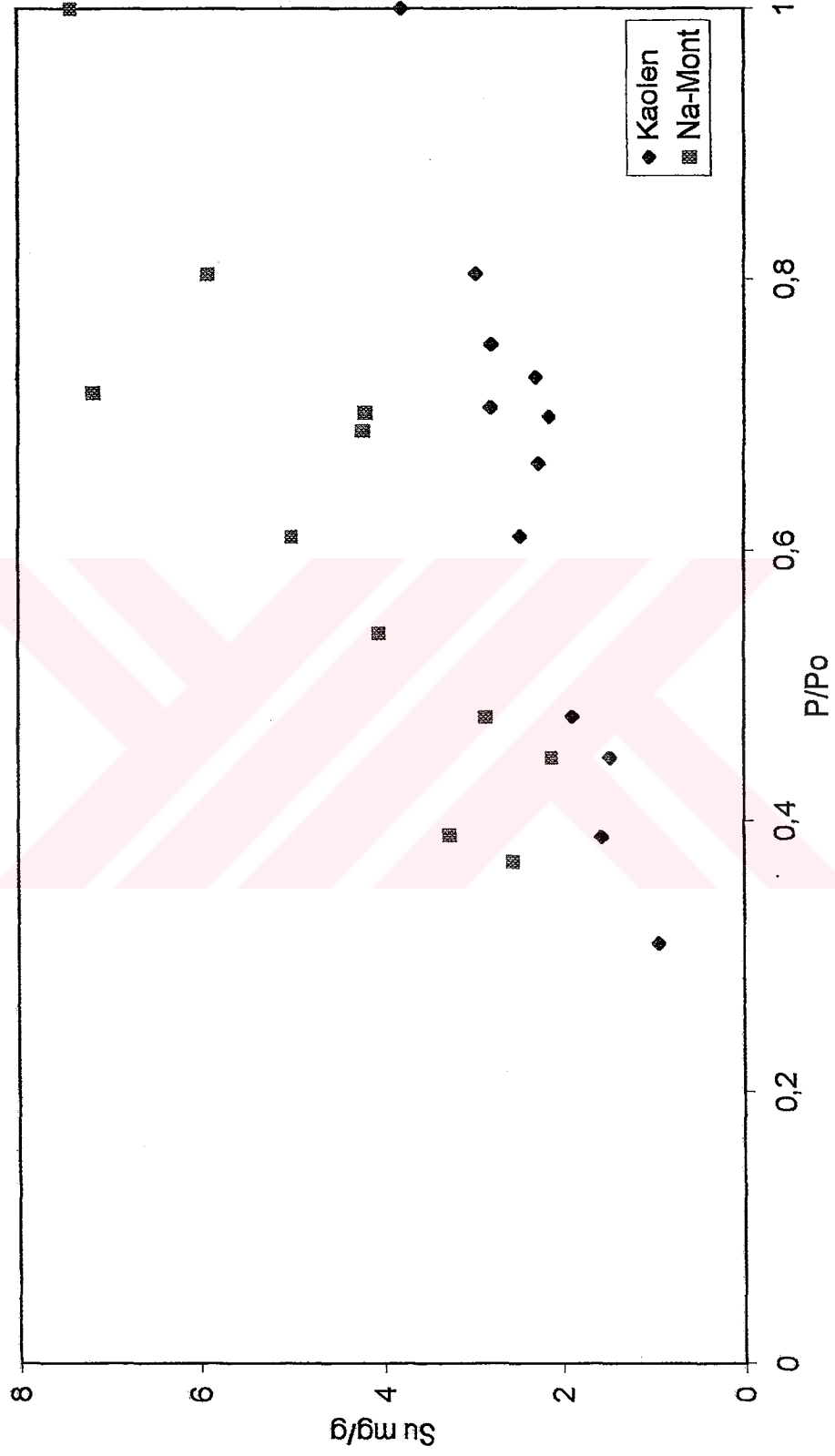
Şekil 5.34. Kaolen-114'den p-ksilen desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,57$)



Şekil 5.35. Na-montmorillonitten karbondioksitten desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,65$)



Şekil 5.36. Na-montmorillonitten p-ksilen desorpsiyonuna nem miktarının etkisi ($y=0,59$)



Şekil 5.37. Suyun kaolen-114 ve Na-montmorillonit yüzeyine adsorpsiyon izotermi

kil mineralinin yüzeyinde oluşan tabaka sayısı beklendiği kadar yüksek olmamaktadır. Çizelge 5.1’de verilen tabaka sayılarında da görüldüğü gibi iki kilin yüzeyindeki tabaka sayısı birbirine oldukça yakındır. Tabaka sayıları arttıkça katı ile kirleticilerin arasındaki etkileşim üstsel olarak azalmaktadır.

5.4. Deneysel Sonuçların Modellenmesi

Uçucu organik bileşiklerin farklı nem yüzdelerinde adsorpsiyon izotermelerinin tahmin edilebilmesine yönelik olan matematiksel bir model McCoy ve Cabbar (27) tarafından önerilmiştir. Kil minerali ve uçucu organik bileşiklerin bir takım parametrelerin bulunmasının ardından modelin kullanımına geçmek mümkündür. Bu model vasıtası ile karmaşık matematiksel işlemlere gereksinim duymadan ve deneysel çalışma yoğunluğundan uzak kalarak farklı nem yüzdesindeki kirletici davranışları hakkında bilgi edinilebilir.

Eş. 3.1 ve Eş. 3.3’de verilen ifadelerdeki parametreler yapılmış olan deneylerden yararlanılarak bulunmuştur. Bu denkliklerdeki r ifadesi Eş. 3.2’de gösterildiği şekilde kullanılabilir. Eldeki deneysel verilerin kullanımı ile bu denkliklerdeki k , n ve tek tabaka oluşumu için gerekli olan su ve uçucu organik madde miktarını hesaplamak amacı ile istatistiksel ve matematiksel paket programların ilgili bölümleri kullanılmıştır. Kullanılan bilgisayar programları sonucunda elde edilen parametre sonuçları yakın çıkmıştır. Çalışılan kil numuneleri ve uçucu organik bileşikler için bulunan bu sabitler Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Bulunan katsayıların doğruluğunun sınanması amacı ile Eş. 3.1 ve 3.3’de verilen ifadeler ile maksimum ve diğer tabaka sayılar hesaplanmıştır. Bulunan değerler ile deneysel sonuçlar arasında uyum gözlenmiştir. Bulunan sabitler ile hesaplanan r ve tabaka sayıları (δ) Ek 4’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deney verileri ile hesaplanan BET enerji sabitleri

Toprak, Kirletici İkilisi	n	k	C_{gs}^m
Kaolen, CCl_4	150	0.566	183.135
Na-Montmorillonit, CCl_4	66.971	7,808	109.907
Kaolen, p-Ksilen	2.210	1.619	5,792
Na-Montmorillonit, p-Ksilen	3.812	0.313	21,314
Kaolen, Su	8.267	27.443	0.888
Na-Montmorillonit, Su	7.383	5.822	2.0265

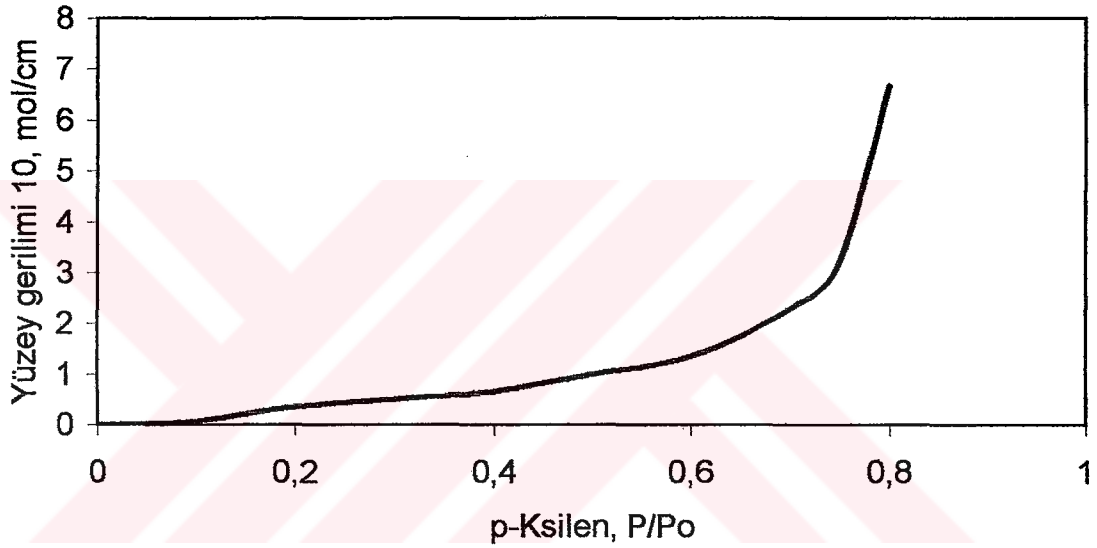
Kullanılan model Eş. 3.6'da verilmiştir. Modelin kullanılabilmesi için uçucu organik bileşiğin su yüzeyinde birikim değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada p-ksilen için suyun yüzey konsantrasyonu değerleri literatürden yüzey gerilimine karşı kısmi basınç (P/P_0) grafiği olarak (23) okunmuştur. Kullanılan bu grafik Şekil 5.38'de gösterilmiştir. Su ile kaplanan mineral yüzeyindeki su-gaz arayüzeyinin mineralin yüzey alanına eşit olduğu varsayımı ile değerler birim ağırlıktaki mineralde tutunan kirletici miktarına dönüştürülmüştür. Sıvı yüzeyindeki kirletici konsantrasyonu Eş. 3.13'deki gibi kübik bir polinom olarak belirtilebilebilir (23,27).

Şekil 5.38 kullanılarak kısmi basınç ile değişen yüzey gerilimleri kullanılarak Çizelge 5.2'de verilen a,b ve c katsayıları hesaplanmıştır. Kaolen-114 ve Na-montmorillonit farklı yüzey alanlarına sahip oldukları için bulunan katsayılar kil mineraline göre farklılık göstermiştir.

Eş. 3.6'daki model denkleğinin kullanılmasına ilişkin örnek hesaplama Ek 5'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Su yüzeyindeki p-ksilen konsantrasyonu katsayıları

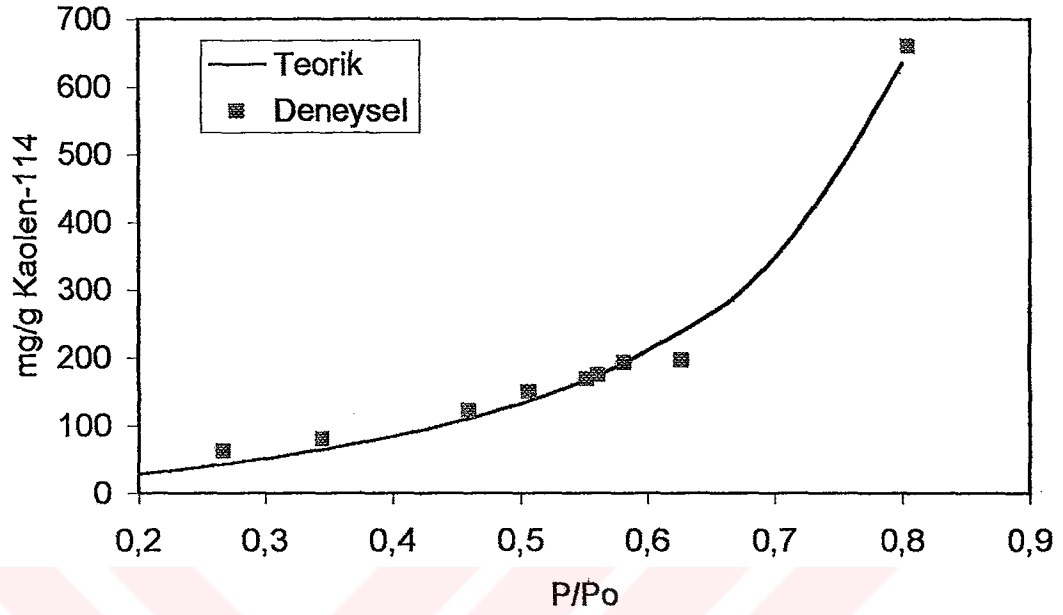
	Kaolen-114'e Göre Düzeltilmiş	Na-Montmorillonit'e Göre Düzeltilmiş
a, mg/g	19,127	57,538
b, mg/g	-81,893	-235,570
c, mg/g	95,823	270,630



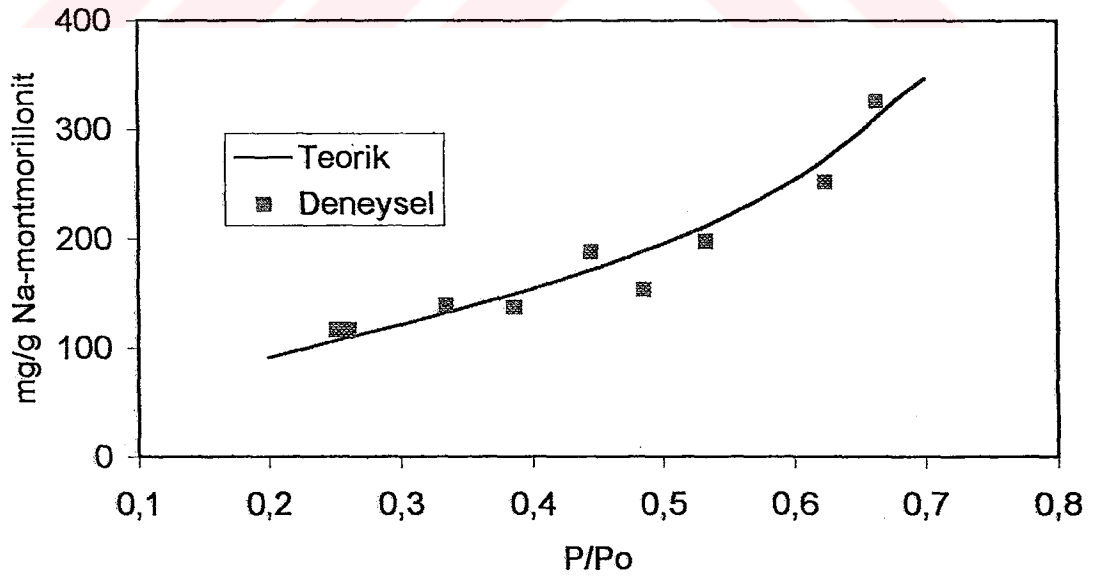
Şekil 5.38. p-Ksilenin su yüzeyindeki konsantrasyonunu (23)

Eş 3.7'deki model denkleğinin kullanılabilmesi için su moleküllerinin mineral yüzeylerinde, seçilen kısmi basınçtaki tabaka sayısının maksimum tabaka sayısına oranının bilinmesi gerekmektedir. İhtiyaç duyulan bu veriler Ek-4'de mevcuttur.

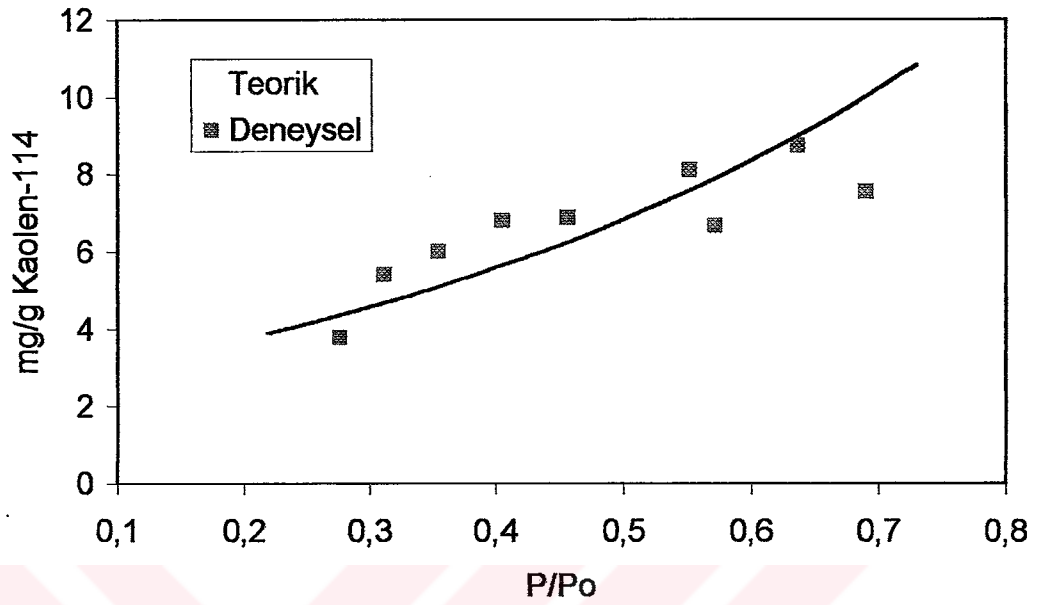
Su yüzeyinde tutunan, mineral yüzeyinde adsorplanan kirletici ve tabaka oranları model denkleğine yerleştirilerek istenilen bir P/P_0 değeri için tamamen veya kısmen su ile kaplanmış kil mineralleri için adsorpsiyon izotermelerinin tespiti mümkündür. Modelin geçerliliğini sınamak açısından deneysel ve teorik izotermeler Şekil 5.39-5.50'de karşılaştırılmıştır.



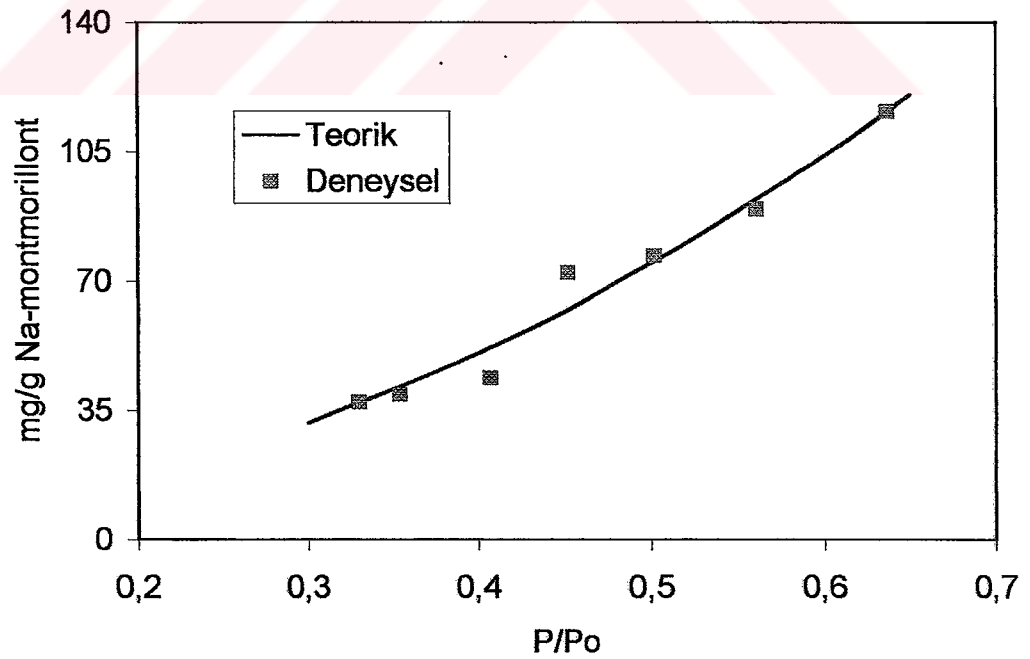
Şekil 5.39. % 0 Bağıl nem değerinde karbontetraklorürün kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



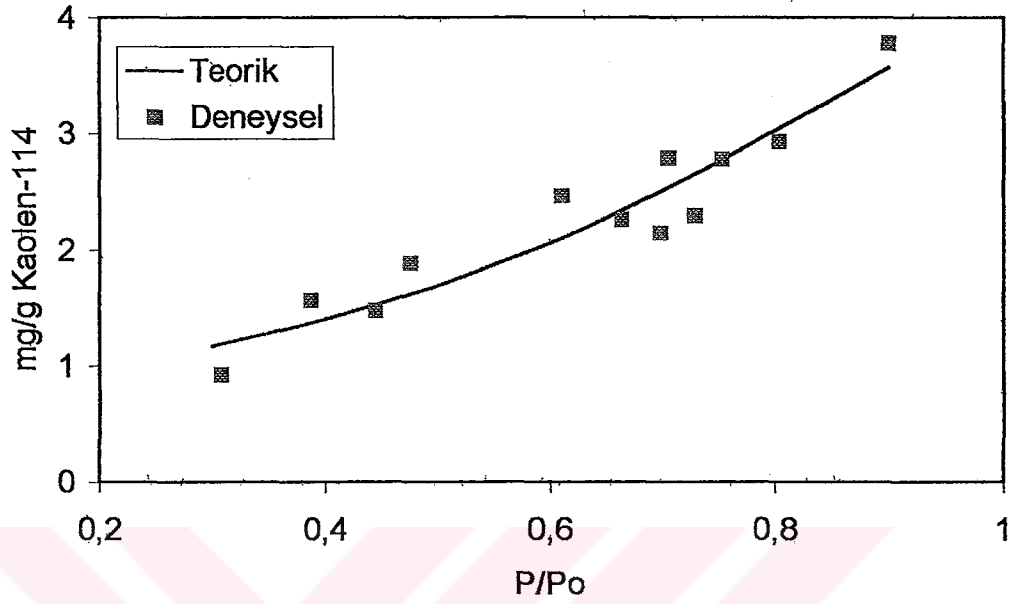
Şekil 5.40. % 0 Bağıl nem değerinde karbontetraklorürün Na-montmorillonit adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



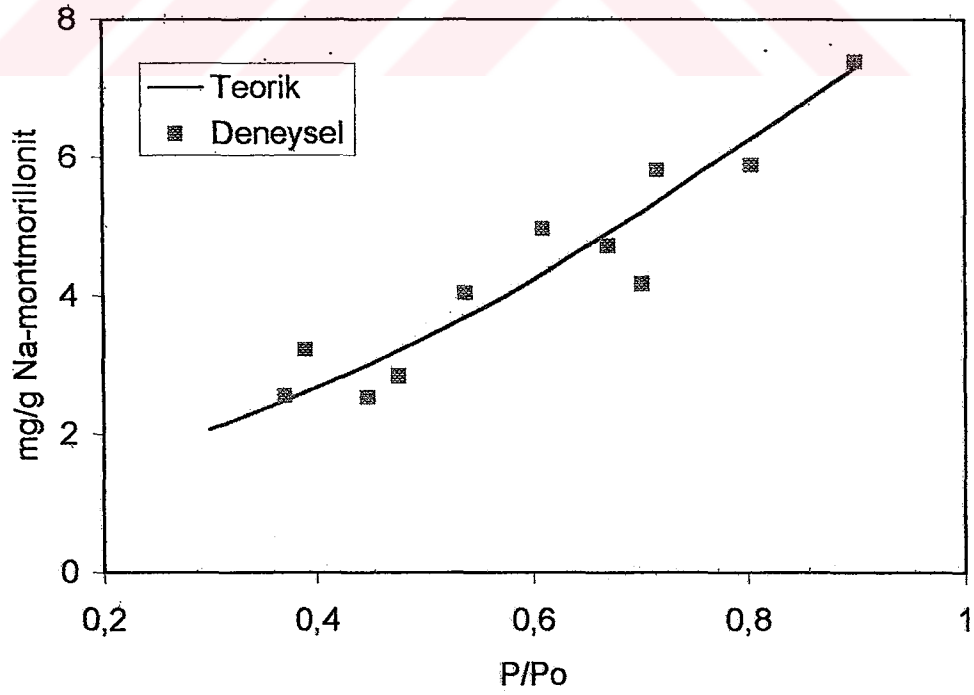
Şekil 5.41. % 0 Bağıl nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



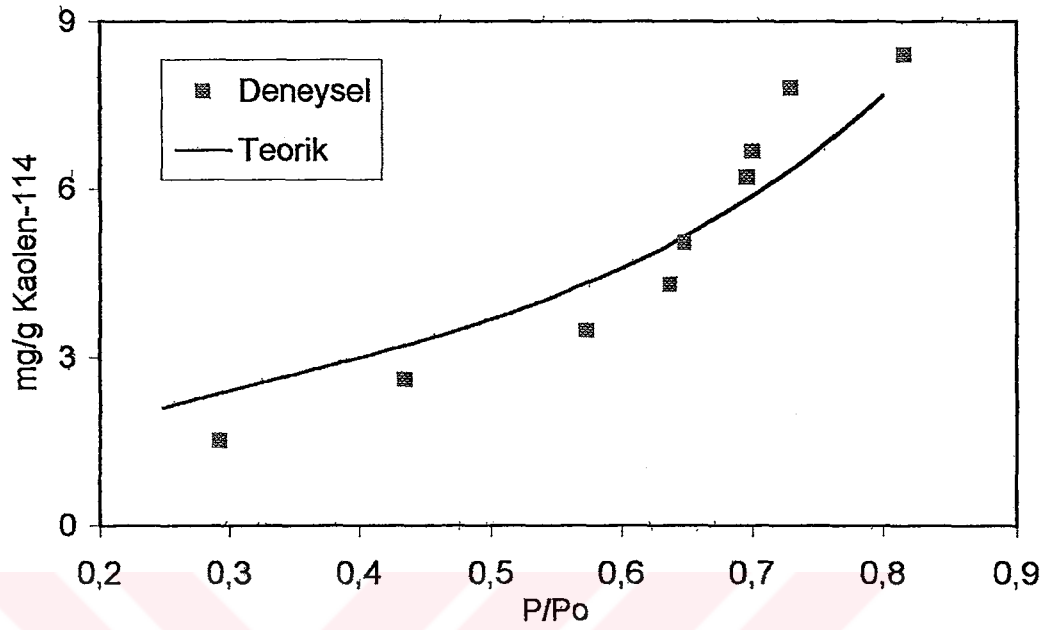
Şekil 5.42. % 0 Bağıl nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



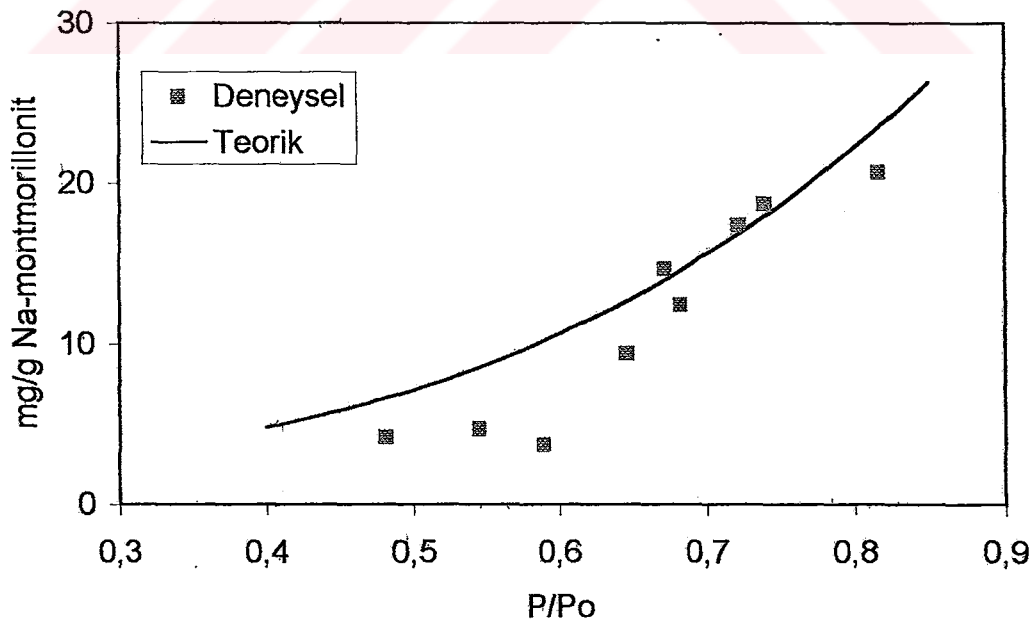
Şekil 5.43. Suyun kaolen-114'e adsorpsiyonunun teorik ve deneysel izotermi



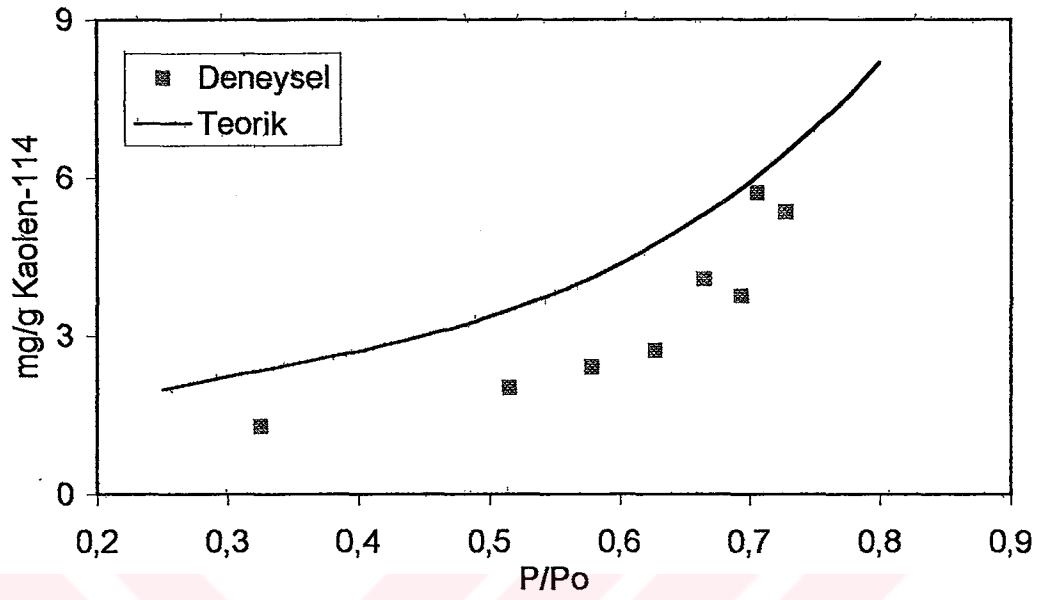
Şekil 5.44 Suyun Na-montmorillonite adsorpsiyonunun teorik ve deneysel izotermi



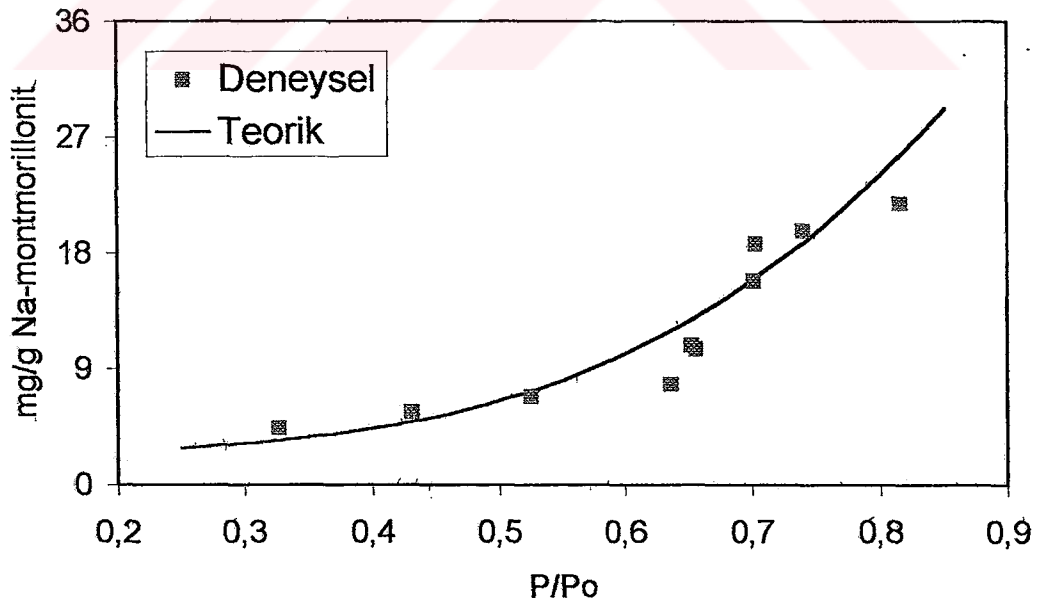
Şekil 5.45. % 27 Bağlı nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



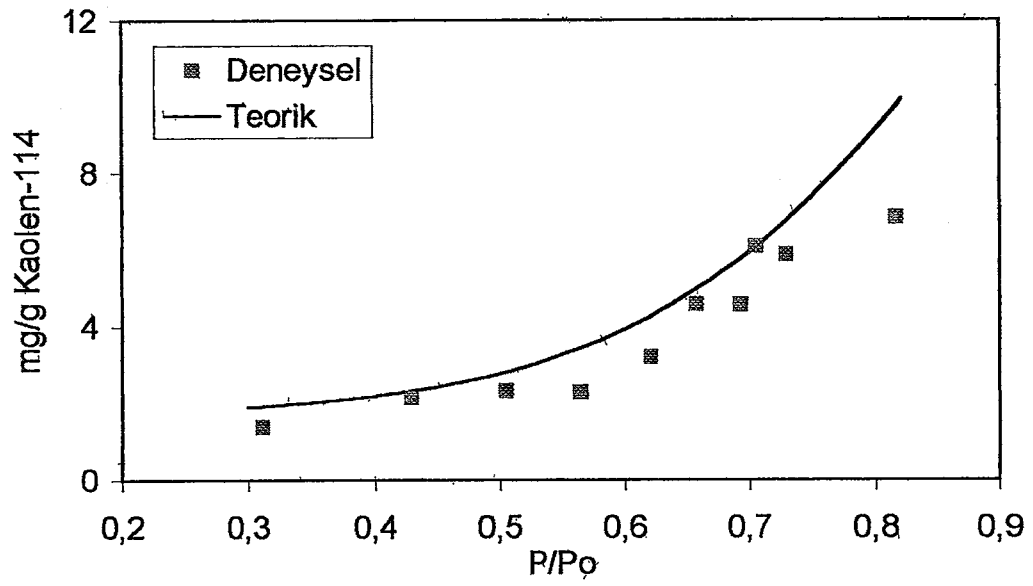
Şekil 5.46. % 27 Bağlı nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



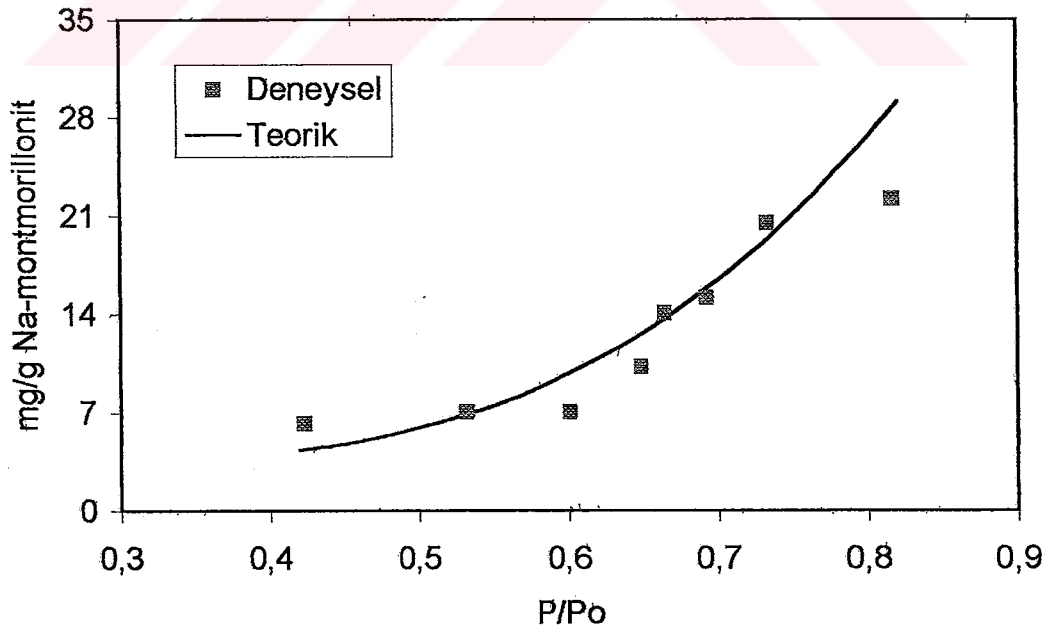
Şekil 5.47. % 48 Bağlı nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



Şekil 5.48. % 48 Bağlı nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



Şekil 5.49. % 76 Bağlı nem değerinde p-ksilenin kaolen-114'e adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi



Şekil 5.50. % 76 Bağlı nem değerinde p-ksilenin Na-montmorillonite adsorpsiyonu teorik ve deneysel izotermi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneylerde dolgulu kolon kullanılarak gaz kromatografisi cihazında Na-montmorillonit ve kaolen-114 killlerinin p-ksilen ve karbontetraklorür için adsorpsiyon izotermi ve desorpsiyon profillerinin bulunmasına çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi ve desorpsiyon profillerinin bulunmasına çalışılmıştır. Adsorpsiyon izotermi ve desorpsiyon profillerinin bulunmasına çalışılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonunda kirletici ile doymuş hale gelmiş kil mineralleri zaman kaybetmeden desorpsiyon işlemine tabi tutularak temizlenmiş ve desorpsiyon ile ilgili veriler derlenmiştir. Sürekli sistem kullanıldığı ve sonuçlar eş zamanlı olarak takip edilebildiği için, sistem olası düzensizliklerin anında fark edilerek müdahale edilmesine olanak sağlamıştır.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesi için kullanılan kil minerallerinin ve uçucu organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak uçucu organik bileşikler hakkında bilgi edinmek üzere literatüre başvurulmuş ve kil minerallerinin civa porozimetresi, He piknometresi ve azot sorptometresi deneyleri yapılmıştır. Na-montmorillonitin katı yoğunluğu ve yüzey alanı değerleri $2,655 \text{ g/cm}^3$ ve $56,8 \text{ m}^2/\text{g}$ kil, kaolen-114'ün katı yoğunluğu ve yüzey alanı ise $2,634 \text{ g/cm}^3$ ve $19,6 \text{ m}^2/\text{g}$ kil olarak bulunmuştur.

Deneyler kuru ve nemli olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır: Kuru deneylerde sadece uçucu organik bileşiğin kil minerallerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Deneyler sırasında uçucu organik bileşiklerin kısmi buhar basınçlarının doymuşluk buhar basınçlarına olan oranı (P/P_0) değiştirilerek kil mineralleri yüzeyinde tutunan kirletici miktarları farklı P/P_0 oranları için tespit edilmiştir. Kuru deneylerde uçucu organik bileşikler ile kil minerali arada bir engel olmadan temas halindedir. Şekil 5.1 ve 5.6 da kaolin-114 yüzeyinde tutunan karbontetraklorür ve p-ksilenin adsorpsiyon izotermi ve desorpsiyon profilleri görülmektedir. Kuru şartlarda karbontetraklorür, p-ksilene oranla daha fazla miktarda yüzeyde tutunmayı başarmıştır. Şekil 5.12 ve 5.17'de de Na-

montmorillonit yüzeyine gerçekleşen karbontetraklorür ve p-ksilen adsorpsiyonu için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Karbontetraklorür hacimsel ve kapladığı yüzey alanı olarak mineral yüzeyinde p-ksilenden daha az yer kaplar. Ayrıca her bir sitede tutunan tek bir karbontetraklorür molekülü, p-ksilen molekülünün 1,5 katı kadar bir kütleye sahiptir. Dolayısı ile karbontetraklorür moleküllerinin yüzeydeki kütle miktarlarının p-ksilene oranla fazla olmaları beklenen bir sonuç olmalıdır. Şekil 5.11 ve 5.22’de uçucu organik bileşiklerden kaynaklanan bu farklılık açıkça görülmektedir.

Diğer taraftan Na-montmorillonit mikrogözenekleri ve bu nedenle sahip olduğu geniş yüzey alanı sebebi ile iyi bir adsorplayıcıdır. Şekil 5.23 ve 5.24’de kaolen-114 ve Na-montmorillonitin aktif sitelerinde toplanan p-ksilen ve karbontetraklorüre ilişkin izoterm verileri verilmiştir. Bu izotermelerden Na-montmorillonitin daha büyük adsorplama kapasitesi olduğunu anlamaktayız. Na-montmorillonit yüzeyinde tutunabilen p-ksilen ve karbontetraklorür miktarı kaolen-114’deki miktara göre çok daha fazladır.

Deneylerde kuru ve üç farklı nem düzeyi kullanılmıştır, bunlar % 27, 48 ve 76 bağıl nem değerleridir. Kil mineralinin yüzeyinin nem miktarının artması ile su yamaları ile kaplandığını ve artan nem ile tüm yüzeyin su ile kaplandığı Şekil 5.37’de görülmektedir. Na-montmorillonit yüzeyinde tutunan su miktarının fazlalığı nedeniyle bu kilde daha fazla sayıda su tabakası oluşması gerektiği düşünülebilir fakat Na-montmorillonitin su ile kaplanması gereken yüzey alanı da fazladır. Eş. 3.3 kullanılarak bulunan tabaka sayılarına göre de iki kil minerali Ek. 4’den de takip edilebileceği gibi aynı koşullarda yakın sayılabilecek sayıda su tabakasına sahiptirler. Fakat Na-montmorillonitin yüzeyinin tek tabaka su filmi ile kaplanması için gereken su miktarı Çizelge 5.1’de de gösterildiği gibi kaolen-114’e oranla daha fazladır. İki kil arasındaki bu oran yüzey alanları oranı ile benzerlik göstermektedir.

Yüzeyin su molekülleri ile kaplanması ile birlikte adsorplanan uçucu organik miktarlarında düşüşler olmuştur. Su molekülleri uçucu organik bileşiklere göre adsorplanmaya daha yatkındırlar. Özellikle su ile şişme özelliği gösteren ve suyun kolaylıkla tutunabildiği Na-montmorillonitde bu çekişmeli adsorpsiyon daha hissedilir olmuştur. Bağlı nem miktarının artması ile azalan kirletici adsorpsiyonu Şekil 5.5, 5.10, 5.16 ve 5.21'de açıkça görülmektedir. Bağlı nem değerinin artışı ile adsorpsiyon izotermelerinin izoterm tipinde değişiklik de gözlenmektedir. Bu sonuç uçucu organik bileşikler ile kil minerallerinin etkileşiminin azalmasının sebebi ile ortaya çıkmaktadır.

p-Ksilenin dipol momenti karbontetraklorüre göre daha büyüktür. Dolayısı ile p-ksilen su içerisinde daha kolay çözünebilir. Uçucu organik bileşiklerin gaz fazındaki konsantrasyonu ile sıvı fazındaki konsantrasyonları Henry yasası ile açıklanabilir. Çizelge 4.2'de de verildiği gibi karbontetraklorürün Henry sabiti p-ksileninkinden daha büyüktür. Bu yüzden karbontetraklorür su içerisinde daha az çözünür. Suda çözünen uçucu organik bileşikler mineral yüzeyine ulaşarak sıvı-katı arayüzeyinde adsorplanabilmektedirler. Su içindeki çözünürlük sıvı yüzeyinde sorplanan uçucu organik bileşik miktarı yanında ihmal edilebilir. Karbontetraklorürün kuru ve ıslak yüzeylerde daha fazla adsorplanabilmesi düzgün geometrisi ve iyonik özellikleri nedeniyledir.

Mineral yüzeyinde tutunan kirleticilerin desorpsiyonu amacı ile saf azot veya nemli azot kullanılarak desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.25-5.28'de nemsiz şartlarda organik bileşiklerin yükleniş desorpsiyon profilleri konsantrasyonlarına göre verilmiştir. Karbontetraklorür desorpsiyonunun, p-ksilene göre daha fazla desorplayıcı gaz gerektirdiği gözlenmiştir. Karbontetraklorür yüzeyden ayrılmaya yapısal özellikleri nedeni ile isteksiz davranmaktadır. Ayrıca Na-montmorillonit kilinden organiklerin uzaklaştırılması için de kaolen-114'e göre daha fazla desorplayıcı gaz kullanılmalıdır. Na-montmorillonit adsorpsiyon izotermelerinden de anlaşıldığı

gibi daha fazla organik maddeyi yapısında tutabilmektedir, dolayısı ile temizlenmesi daha güç olmaktadır. Şekil 5.29-5.32'de organik bileşiklerin farklı yükleniş konsantrasyonlarına göre % 76 bağıl nemli ortamdaki desorpsiyon profilleri görülmektedir. Ortamın nemlenmesi ile desorpsiyon hızı yükselmekte ve organik konsantrasyonunun belirli bir miktarın altına düşmesi için gereken desorplayıcı gaz hacmi azalmaktadır. % 76 bağıl nem ile yapılan desorpsiyonda, kuru şartlarda da görüldüğü gibi karbontetraklorür yüzeyden atılması ve Na-montmorillonitin temizlenmesi p-ksilen ve kaolen-114'e göre daha güçtür.

Kil minerallerinin nem içerikli desorpsiyon gazı ile temizlenme etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 5.29-5.32 oluşturulmuştur. Nem miktarının artması ile gerekli olan desorplayıcı gaz hacminin azaldığı açıkça görülmektedir.

Kuru şartlarda yapılan adsorpsiyon deneyleri kullanılarak BET izoterm sabitleri bulunmuştur. Eş. 3.6'da verilen model, herhangi bir nem yüzdesindeki kil veya topraktaki uçucu organik bileşiğin davranışını ifade etmektedir. Bu modele göre uçucu organik bileşiğin kil yüzeyinde tutunması, kilin nemli olmasından etkilenmekte, eğer kil yüzeyindeki su filmi belli bir kalınlığa ulaşıyorsa uçucu organik bileşik ve mineral yüzey arasındaki etkileşimi üstsel olarak azalmaktadır (27).

Eşitlik 3.6'da geçen uçucu organik bileşiğin su filmi üzerinde tutunmasını (C_{gw}^{∞}) ifade eden fonksiyon p-ksilen için literatürde bulunmuştur. Eş. 3.13'de verilen kübik eşitlik literatürdeki (21) deneysel sonuçlar kullanılarak tespit edilmiştir. p-Ksilen için uygulanan modelden elde edilen değerler Şekil 5.39-5.50'de verilmiştir. Herhangibir nem yüzdesinde uçucu organik bileşiğin davranışını ifade eden model ile bu çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlar birbirine oldukça yakın çıkmıştır.

Bu araştırmanın devamında; su yüzeyinde tutunan madde miktarının belirlenmesi için detaylı araştırmaların ve toprak organik maddesi içeren ve heterojen özelliğe sahip topraklarda modelin geçerliliğini sınavan çalışmaların yapılması önülebilir. Ayrıca UOB'lerin birden fazla olması durumunda, nemli ortamda etkileşim mekanizmalarının nasıl değişeceği de araştırılmalıdır. Dolayısıyla gelecekte yapılacak olan çalışmalarda UOB'lerin karışım halinde bulunduğu heterojen topraklarda, adsorbent-adsorban etkileşiminin nem ile farklılaşmasının incelenmesi faydalı olacaktır.



KAYNAKLAR

1. Aykutlu, A., "Problemli Yapı Malzemesi", **Arı Kitapevi**, İstanbul, (1965)
2. Ünal, H., Başkaya, H.S., "Toprak Kimyası", **A.Ü. Basımevi**, Ankara, 55-63, (1981)
3. Akalan, İ., "Toprak Bilgisi", **A. Ü. Basımevi**, Ankara, 84-86, (1983)
4. Ahlvin, R.G., Smoots, V.A., "Constraction Guide for Soils and Foundations", **McGraw-Hill Book Comp.**, Kanada, (1988)
5. Chen, C.T., "Understanding the Fate of Petroleum Hydrocarbons in the Surface Environment", **Journal of Chemical Education**, 69, 5, 357, (1992)
6. Grim, E.R., "Clay Minerology", **McGraw-Hill Book Comp.**, New York, 50-60, (1962)
7. Nazlıoğlu, S., "Toprak Kirletici Maddelerin Topraktaki Adsorpsiyonu ve Taşınımı", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi. Ü. Fen Bil. Ens.**, Ankara, 15-20, (1992)
8. Zhao, D., Wang, G., Yang, Y., "Preparation and Characterization of Hydroxy Fe-Al Pillered Clays", **Clay and Clay Minerology**, 41, 3, 317-327, (1995)
9. Atalay, İ., "Toprak Coğrafyası", **Karınca Matbaası**, İzmir, 25-28, (1982)
10. Gökçay, E., "Kontrollü Gözenek Yapısına Sahip Tabakalı Kil Üretimi", **Gazi. Ü. Fen Bil. Ens.**, Ankara, (1999)
11. Akbulut, A., "Bentonit", **MTA Genel Müd. Yay. Eğ. Ser.**, 32, 1-32, Ankara, (1996)
12. Görmez, K., "Çevre Sorunları ve Türkiye", 2. Baskı, **Gazi Kitapevi**, Ankara, 51, (1997)
13. Güney, E., "Çevre Sorunları", 2. Baskı, **Hatipoğlu Yayınevi**, Ankara, 22-24, (1992)
14. TOBB, "Çevre Kurulu Raporu", **TOBB Yayınları**, No: Genel: 246, BÖM:10, Ankara, (1993)

15. Ural, A., Ural, M., "İzmir Kenti Nasıl Nefes Alacak", **Çevre Koruma Der.**, Özel Sayı, (1985)
16. Ankara B.şehir Bld. Plan. Md., "Kentsel Atık Raporu", **Ankara B.şehir Bld. Yay.**, 72, (1983)
17. Vera, W.L., Novalovski, K.S., Woodbury, A.D., "Sorption of Trichloroethene on to Stylolites", **Journal of Contaminant Hydrology**, 40, 1-23, (1999)
18. Morrissey, A., Grismer, M.E., "Kinetics of Volatile Organic Compound Sorption/Desorption on Clay Minerals", **Journal of Contaminant Hydrology**, 36, 291-312, (1999)
19. Kan, A.T., Chen, W., Tomson, M.B., "Adsorption Kinetics of Neutral Hydrophobic Organic Compounds From Field-Contaminated Sediment", **Environmental Pollution**, 108, 81-89, (2000)
20. Rutherford, D.W., Chlou, C.T., "Effect of Water Saturation in Soil Organic Matter on the Partition of Organic Compounds", **Environ. Sci. Tech.**, 26, 965-970, (1992)
21. Hauxwell, F., Ottewill, R.H., "The Adsorption of Toluene Vapor on Water Surfaces", **J. Colloidal Interface Sci**, 28, 514, (1968)
22. Hu, J., Xiao, X.D., Ogletree, D.F., Salmeron, "Atomic Scale Friction and Wear of Mica", **Surface Science**, 327, 3, 1995, 358-370, (1995)
23. Pennell, K.D., Rhue, R.D., Rao, P.S.C., Johnston, T.C., "Vapor Phase Sorption of p-Xylene and Water on Soils and Clay Minerals", **Environ. Sci. Tech.**, 26, 756-763, (1992)
24. Thibaud, C., Erkey, C., Akgerman, A., "Investigation of Adsorption Equilibria of Volatile Organics on Soil by Frontal Analysis Chromatography", **Environ. Sci. Tech.**, 26, 1159-1164, (1992)
25. Rao, H.B., Asolekar, S.R., "QSAR Models to Predict effect of Ionic Strength on Sorption of Chlorinated Benzenes and Phenols at Sediment-Water Interface", **Wat. Res.B.**, 35, 14, 3391-3401, (2001)
26. Thibaud, C., Erkey, C., Akgerman, A., "Investigation of the Effect of Moisture on the Sorption and Desorption of Chlorobenzene and Toluene from Soil", **Environ. Sci. Technol.**, 27, 2373, (1993)

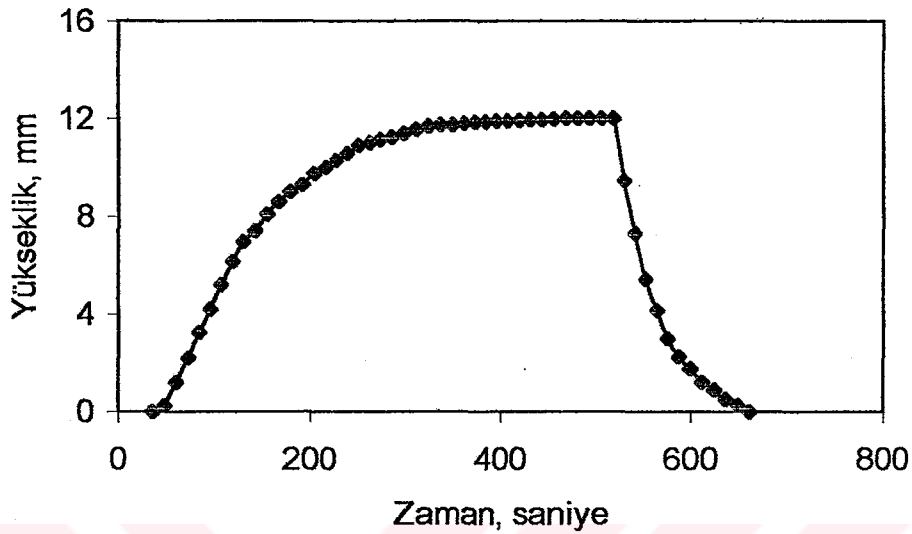
27. McCoy, M.J., Cabbar, H.C., "Effects of the Gas-Water Interface and Mineral Surface", *AIChE Journal*, 44, 6, 1351-1355, (1996)
28. Goss, K.U., "Effects of Temperature and Relative Humidity on the Sorption of Organic Vapors on Clay Minerals", *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2127, (1993)
29. Goss, K.U., Eisenreich, S.J., "Adsorption of VOCs from the Gas Phase to Different Minerals and Mineral Mixture", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2135, (1996)
30. Unger, D.K., Lam, T.T., Schaefer, C.E., Kosson, D.S., "Predicting the Effect of Moisture on Vapor-Phase Sorption of Volatile Organic Compounds to Soil", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1081-1091, (1996)
31. Chiou, C.T., Shoup, T.D., "Soil Sorption of Organic Vapors and Effect of Humidity on Sorptive Mechanism and Capacity", *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1196, (1985)
32. Bradford, S.A., Leij, F.J., "Wettability effects on two- and three-fluid relative permeabilities", *Journal of Contaminant Hydrology*, 28, 1-2, 171-191, (1997)
33. Costanza, M.S., Brusseau, M.L., "Contaminant Vapor Adsorption at the Gas-Water Interface in Soils", *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1, (2000)
34. Wania, F., Hoff, J.T., Jia, C.Q., Mackay, D., "The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals", *Environmental Pollution*, 102, 1, 25-41, (1998)
35. Carsten, K.W., Meininghaus, R.P., "Sorption of Volatile Organic Compounds on Hydrophobic Zeolites", *Micro. And Mesoporous Mat.*, 35-36, 349-365, (2000)
36. Adamson, A.A., "Physical Chemistry of Surfaces", 3. Baskı, *Wiley and Sons*, 581, (1976)
37. Bostancı, A., Cabbar, H.C., "Moisture Effect on the Transport of Organic Vapors in Sand", *J. Hazardous Mat.*, B82, 313-322, (2001)
38. Turgut, F., "Surface Properties of the Ag/Al- and Cu/Al Pillared Layer Clay Catalyst", *2nd Chemical Eng. Conf. in Eastern Mediterranean, Abstract Book*, 138, (2001)

39. Rao, P. S. C., Annable, M. D., Kim H., "NAPL Source Zone Characterization and Remediation Technology Performance Assessment: Recent Developments and Applications of Tracer Techniques", ***Journal of Contaminant Hydrology***, 45, 1-2, 63-78, (2000)
40. Weast, R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", 49th Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, C-162, C407, (1969)





EK 1. GAZ KROMATOGRAFI VERİ ANALİZİ



Şekil E.1.1. % 48 Bağıl nem değerinde kaolen-114 ve p-ksilen ile elde edilen break-through eğrisi

Şekil E.1.1'de % 48 bağıl nemde 0,971 ml/s akış hızındaki p-ksilen ile 0,246 ml/s akış hızındaki azot gazı karışımına ait yazıcı çıktısı görülmektedir. Grafik iki bölümede incelenmelidir; ilk bölüm yükselişin görüldüğü adsorpsiyon bölümü, ikinci bölüm ise inişin meydana geldiği desorpsiyon bölümü. Şekil E.1.1'deki grafiğin kütsel bir anlam ifade etmesi için bir dizi işlemler yapılmalıdır. Grafiğin iki bölgesi altında kalan alanların bilinmesi bu nedenle gereklidir. Yamuklar yöntemi ile adsorpsiyon bölgesi için alan; 1607,76 yükseklik x zaman olarak bulunmuştur.

Bulunan alanların bir kütle ifade etmesi için Eş. 3.15 ve 16'da da gösterildiği gibi bu değerlerin moleküler ağırlık, konsantrasyon ve hacimsel akış hızı ile çarpılması gerekmektedir. Ayrıca maksimum yükseklik değeri ile bölünen bu sayının deneyin yapıldığı sıcaklıkta p-ksilenin kısmı basınç oranı ile çarpılmalı ve kolondaki kaolen-114 kütlesine bölünmelidir.

Bu işlemlerin ardından çalışılan deneysel koşullarda p-ksilenin; 2,754 mg/g kaolen-114 adsorpsiyonu gösterdiği bulunur. % 48 bağıl nem değerinde fakat

farklı azot ve p-ksilen oranlarında grafiklerin çizimine izotermier oluşturmaya yetecek veriler toplanana kadar devam edilmiştir. Örnekte verilen p-ksilen ve azot karışımındaki kirletici kısmi basıncı ($y=P/P_0$) 0.6289 olarak Bölüm 4’de değinildiği şekilde hesaplanmıştır. şekil 5.8’de hesaplanan bu noktayı görmek mümkündür.



EK 2. BOŞLUK KESRİ HESABI

Katı hacim kesri = Katı hacmi / toplam hacim = (1-ε)

Katı hacmi = Toplam hacim (1- ε)

Kullanılan kolon çapı : 4 mm

Kolonda bulunan kil miktarındaki kolon boyu : 50 mm

Toplam hacim = 0,629 cm³

Katı hacmi = Katı kütlesi / Katı yoğunluğu = 0,629 (1-ε)

Kaolen-114 için Ek.3'de bulunan katı yoğunluğu : 2,6335 g/cm³

Kolona doldurulan Kaolen-114 miktarı : 1,016 g

ε = 0,387 olarak bulunur.

EK 3. He PİKNOMETRESİ KULLANIMI VE HESAPLAMALARI

Piknometre Kullanımı

Katı yoğunluğunu bulunabilmesi için He piknometresi deneyleri yapılmıştır. Piknometrenin kalibrasyonu amacıyla piknometrenin hücresi boş olarak ve hücreye hacmi bilinen bilye konularak sonuçlar derlenmiştir. Deneyler süresince dış basınç $19,5 \pm 0,5$ psig'e ayarlanır. Vanalar açılarak He gazı girişi sağlanır.

Dolum ve nefeslik düğmeleri kullanılarak öncelikle hücrenin temizliği yapılır. Temizlik için prep konumunda dolum vanası açılır. Nefeslik kapalı olacak şekilde ayarlanır. Basınç göstergesi 19,50 psig'e gelince dolum kapatılıp nefeslik açılır. Basınç bu sayede düşmeye başlar. Basınç 0 olduğunda prop test durumuna getirilir. Göstergenin 0 olması için ayar yapılır. Sıfır ayarı test konumunda yapılmalıdır.

Dolum vanası açılıp basınç 19,50 psig'e geldiğinde kapatılarak nefeslik açılır. Basınç 0,5-1,0 psig arasıdayken nefeslik kapatılarak dolum vanası açılır. Bu işlem beş kere tekrarlanır. Daha sonra nefeslik açıkken 0'a bakılır, kapatılıp BP₁ ve BP₂ basınçları kaydedilir. Okunan basınç değerleri Çizelge E.3.1'de verilmiştir. BP₁ de prep konumunda, BP₂ de ise test konumunda olunmalıdır.

Kalibrasyon için hacmi bilinen küre yerine koyulur. Bu işlem esnasında tüm gaz giriş ve çıkışları kapalı tutulur. Küre yerleştirildikten sonra temizleme işlemi bir kaç kere yapılır. Basınç okumak için nefeslik vanası kapalıyken dolum vanası açılır. Basınç 19,50 psig'e ulaştıktan sonra dolum vanası kapatılıp 20-30 saniye sonra (yada göstergedeki değer sabitlene kadar) beklenir. KP₁ basıncı okunur (Knob prepte olmalıdır). Knob teste ayarlanır ve KP₂ basıncını kaydedilir. Nefeslik vanası açılarak gaz boşaltılır ve göstergenin sıfır olmasını sağlanır. Prep konumuna ayarlama yapılır. Nefeslik

kapatılarak dolum açılır. Basınç 19,50 bar'a ulaşınca kapatılır. Yeniden KP1 ve KP2 basınçları kaydedilir. Okunan basınç değerleri Çizelge E.3.1'de verilmiştir. Nefeslik açılarak, basıncın sıfır olmasını sağlanır. Bu şekilde işlem beş kere tekrarlanır.

Piknometreye numune yerleştirilir. Temizlik işlemi için numunenin içinden beş kere gaz geçmesi sağlanır. Sonunda sıfır ayarını kontrol edilir. Nefeslik vanası kapalı iken dolum açılır. Basınç 19,50 bar'a ulaşınca kapatılır ve NP1 basıncı kaydedilir. Test konumuna geçilerek NP2 basıncı da okunur. Nefeslik ile gaz boşaltılır ve basıncın sıfır olması sağlanır. Na-montmorillonit ve kaolen-114 için okunan basınç değerleri Çizelge E.3.2'de verilmiştir. Bu işlemler beş kere tekrarlanarak ölçülen basınç değerlerinin ortalaması alınır.

En son alet kapatılırken ana vana kapatılır ve gaz girişi engellenir. Aradaki gazı boşaltmak için orta vana ile oynayarak basınç 20 psi'den daha yüksek değere ayarlanır. Basınç artırılarak gaz boşaltılır. Göstergenin sıfırı göstermesinden sonra kapatılır. Ana düğme de kapatılır.

Çizelge E.3.1. He piknometresi hücresi boş ve çelik küreli iken okunan basınç değerleri

Ölçüm	Boş Hücre		Çelik Küreli Hücre	
	BP ₁ , psg	BP ₂ , psg	KP ₁ , psg	KP ₂ , psg
1	19,760	11,239	19,823	9,542
2	19,759	11,237	19,832	9,533
3	19,739	11,226	19,841	9,538
4	19,767	11,243	19,848	9,538
5	19,759	11,238	19,860	9,546
Ortalama	19,7568	11,2366	19,8408	9,5394

Çizelge E.3.2. He piknometresinden Na-montmorillonit ve kaolen-114 için okunan basınç değerleri

Ölçüm	Na-montmorillonit		Kaolen-114	
	NP ₁ , psg	NP ₂ , psg	NP ₁ , psg	NP ₂ , psg
1	19,805	10,942	19,801	10,724
2	19,792	10,959	19,804	10,725
3	19,784	10,928	19,808	10,728
4	19,776	10,923	19,805	10,726
5	19,808	10,940	19,819	10,734
Ortalama	19,7930	10,9384	19,8074	10,7274

$$m_{\text{Na-mont}}=1,3193 \text{ g,}$$

$$m_{\text{K-114}}=2,154 \text{ g}$$

$$V_{\text{Hücre}} = \frac{V_{\text{Küre}} (BP_1^{\text{ort}} - BP_2^{\text{ort}})}{10,415 - \frac{BP_2^{\text{ort}}}{BP_2^{\text{ort}}} (BP_1^{\text{ort}} - BP_2^{\text{ort}})}$$

$$V_{\text{Hücre}}= 7,8514 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{Deney}} = V_{\text{Hücre}} \frac{BP_1^{\text{ort}} - BP_2^{\text{ort}}}{BP_2^{\text{ort}}}$$

$$V_{\text{Deney}}=5,9534 \text{ cm}^3$$

$$V_{Na-Mont} = V_{Häcre} - \frac{V_{Denev}}{\frac{NP_{1_{Na-mont}}^{ort}}{NP_{2_{Na-mont}}^{ort}} - 1}$$

$$V_{Na-mont} = 0,4970 \text{ cm}^3$$

$$V_{K-114} = V_{Häcre} - \frac{V_{Denev}}{\frac{NP_{1_{K-114}}^{ort}}{NP_{2_{K-114}}^{ort}} - 1}$$

$$V_{K-114} = 0,8179 \text{ cm}^3$$

$$\rho_{Na-mont} = \frac{m_{Na-mont}}{V_{Na-mont}}$$

$$\rho_{Na-mont} = 2,6545 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{K-114} = \frac{m_{K-114}}{V_{K-114}}$$

$$\rho_{K-114} = 2,6335 \text{ g/cm}^3$$

EK 4. KISMI BASINCA GÖRE BULUNMUŞ ADSORPLANAN MİKTARLAR VE TABAKA SAYILARI

Çizelge E.4.1. Na-montmorillonit ve karbontetraklorür için belirlenmiş değerlerden bazıları

k	n	C_{gs}^m	r	$y=P/P_0$	C_{gs}	$\delta = C_{gs}/C_{gs}^m$
7,808	66,761	109,907	0,936259	0,01	8,115704	0,073842
7,808	66,761	109,907	0,880158	0,02	15,4145	0,14025
7,808	66,761	109,907	0,830399	0,03	22,03949	0,200529
7,808	66,761	109,907	0,785966	0,04	28,10332	0,255701
7,808	66,761	109,907	0,746046	0,05	33,69591	0,306586
7,808	66,761	109,907	0,709985	0,06	38,88999	0,353845
7,808	66,761	109,907	0,67725	0,07	43,74507	0,398019
7,808	66,761	109,907	0,6474	0,08	48,31033	0,439556
7,808	66,761	109,907	0,62007	0,09	52,62684	0,478831
7,808	66,761	109,907	0,594955	0,1	56,72919	0,516156
7,808	66,761	109,907	0,571795	0,11	60,64679	0,551801
7,808	66,761	109,907	0,55037	0,12	64,40482	0,585994
7,808	66,761	109,907	0,530493	0,13	68,02502	0,618933
7,808	66,761	109,907	0,512001	0,14	71,52631	0,650789
7,808	66,761	109,907	0,494756	0,15	74,92525	0,681715
7,808	66,761	109,907	0,478634	0,16	78,23646	0,711842
7,808	66,761	109,907	0,463529	0,17	81,47294	0,74129
7,808	66,761	109,907	0,449349	0,18	84,64629	0,770163
7,808	66,761	109,907	0,436011	0,19	87,76699	0,798557
7,808	66,761	109,907	0,423442	0,2	90,84454	0,826558
7,808	66,761	109,907	0,411577	0,21	93,88761	0,854246
7,808	66,761	109,907	0,400359	0,22	96,90418	0,881693
7,808	66,761	109,907	0,389736	0,23	99,90166	0,908965
7,808	66,761	109,907	0,379662	0,24	102,8869	0,936127
7,808	66,761	109,907	0,370096	0,25	105,8665	0,963237
7,808	66,761	109,907	0,361	0,26	108,8465	0,990351
7,808	66,761	109,907	0,352341	0,27	111,8328	1,017522
7,808	66,761	109,907	0,344087	0,28	114,831	1,044802
7,808	66,761	109,907	0,336211	0,29	117,8466	1,072239
7,808	66,761	109,907	0,328688	0,3	120,8849	1,099884
7,808	66,761	109,907	0,321494	0,31	123,9511	1,127782
7,808	66,761	109,907	0,314608	0,32	127,0503	1,15598
7,808	66,761	109,907	0,308011	0,33	130,1878	1,184527
7,808	66,761	109,907	0,301685	0,34	133,3685	1,213467
7,808	66,761	109,907	0,295613	0,35	136,5977	1,242848
7,808	66,761	109,907	0,289781	0,36	139,8807	1,272719
7,808	66,761	109,907	0,284175	0,37	143,2227	1,303127
7,808	66,761	109,907	0,278781	0,38	146,6293	1,334122
7,808	66,761	109,907	0,273589	0,39	150,1061	1,365755

7,808	66,761	109,907	0,268586	0,4	153,6588	1,398081
7,808	66,761	109,907	0,263763	0,41	157,2936	1,431152
7,808	66,761	109,907	0,25911	0,42	161,0168	1,465028
7,808	66,761	109,907	0,254619	0,43	164,8349	1,499767
7,808	66,761	109,907	0,25028	0,44	168,7549	1,535434
7,808	66,761	109,907	0,246087	0,45	172,7842	1,572095
7,808	66,761	109,907	0,242032	0,46	176,9304	1,60982
7,808	66,761	109,907	0,238109	0,47	181,2019	1,648684
7,808	66,761	109,907	0,234311	0,48	185,6072	1,688766
7,808	66,761	109,907	0,230632	0,49	190,1559	1,730153
7,808	66,761	109,907	0,227066	0,5	194,8578	1,772934
7,808	66,761	109,907	0,22361	0,51	199,7237	1,817207
7,808	66,761	109,907	0,220257	0,52	204,7652	1,863077
7,808	66,761	109,907	0,217003	0,53	209,9946	1,910657
7,808	66,761	109,907	0,213843	0,54	215,4254	1,96007
7,808	66,761	109,907	0,210775	0,55	221,0722	2,011447
7,808	66,761	109,907	0,207793	0,56	226,9507	2,064934
7,808	66,761	109,907	0,204895	0,57	233,0783	2,120687
7,808	66,761	109,907	0,202076	0,58	239,4738	2,178877
7,808	66,761	109,907	0,199333	0,59	246,1577	2,239691
7,808	66,761	109,907	0,196665	0,6	253,1527	2,303335
7,808	66,761	109,907	0,194066	0,61	260,4836	2,370036
7,808	66,761	109,907	0,191536	0,62	268,1778	2,440043
7,808	66,761	109,907	0,18907	0,63	276,2658	2,513632
7,808	66,761	109,907	0,186667	0,64	284,7812	2,59111
7,808	66,761	109,907	0,184325	0,65	293,7614	2,672818
7,808	66,761	109,907	0,182041	0,66	303,2483	2,759136
7,808	66,761	109,907	0,179812	0,67	313,2889	2,850491
7,808	66,761	109,907	0,177638	0,68	323,9358	2,947362
7,808	66,761	109,907	0,175515	0,69	335,2484	3,050291
7,808	66,761	109,907	0,173442	0,7	347,2941	3,159891
7,808	66,761	109,907	0,171418	0,71	360,1496	3,276857
7,808	66,761	109,907	0,169441	0,72	373,9022	3,401988
7,808	66,761	109,907	0,167509	0,73	388,6526	3,536195
7,808	66,761	109,907	0,16562	0,74	404,5164	3,680534
7,808	66,761	109,907	0,163773	0,75	421,6281	3,836226
7,808	66,761	109,907	0,161967	0,76	440,1444	4,004699
7,808	66,761	109,907	0,160201	0,77	460,2491	4,187623
7,808	66,761	109,907	0,158472	0,78	482,1596	4,386978
7,808	66,761	109,907	0,156781	0,79	506,1343	4,605114
7,808	66,761	109,907	0,155125	0,8	532,4832	4,844853
7,808	66,761	109,907	0,153503	0,81	561,5812	5,109603
7,808	66,761	109,907	0,151913	0,82	593,8851	5,403524
7,808	66,761	109,907	0,150355	0,83	629,9576	5,731733
7,808	66,761	109,907	0,148824	0,84	670,4972	6,100587

7,808	66,761	109,907	0,147316	0,85	716,3795	6,518052
7,808	66,761	109,907	0,145824	0,86	768,7114	6,994199
7,808	66,761	109,907	0,144332	0,87	828,9012	7,541842
7,808	66,761	109,907	0,142814	0,88	898,7494	8,177362
7,808	66,761	109,907	0,141225	0,89	980,5578	8,921704
7,808	66,761	109,907	0,139479	0,9	1077,254	9,801501
7,808	66,761	109,907	0,137435	0,91	1192,507	10,85014
7,808	66,761	109,907	0,134849	0,92	1330,799	12,10841
7,808	66,761	109,907	0,131334	0,93	1497,358	13,62387
7,808	66,761	109,907	0,126286	0,94	1697,845	15,44802
7,808	66,761	109,907	0,118836	0,95	1937,618	17,62962
7,808	66,761	109,907	0,107813	0,96	2220,489	20,20334
7,808	66,761	109,907	0,091795	0,97	2547,027	23,17438
7,808	66,761	109,907	0,069272	0,98	2912,869	26,50303
7,808	66,761	109,907	0,038935	0,99	3307,817	30,09651

Çizelge E.4.2. Kaolen-114 ve karbontetraklorür için hesaplanmış değerlerden bazıları

k	n	C_{gs}^m	r	$y=P/P_0$	C_{gs}	$\delta = C_{gs}/C_{gs}^m$
0,566	150	183,135	1,004359	0,01	1,051578	0,005742
0,566	150	183,135	1,008756	0,02	2,133919	0,011652
0,566	150	183,135	1,013192	0,03	3,248097	0,017736
0,566	150	183,135	1,017667	0,04	4,395235	0,024
0,566	150	183,135	1,022181	0,05	5,576505	0,03045
0,566	150	183,135	1,026736	0,06	6,793132	0,037094
0,566	150	183,135	1,031332	0,07	8,046394	0,043937
0,566	150	183,135	1,035969	0,08	9,337629	0,050988
0,566	150	183,135	1,040648	0,09	10,66824	0,058253
0,566	150	183,135	1,045369	0,1	12,03968	0,065742
0,566	150	183,135	1,050133	0,11	13,45349	0,073462
0,566	150	183,135	1,054941	0,12	14,91127	0,081422
0,566	150	183,135	1,059794	0,13	16,41471	0,089632
0,566	150	183,135	1,064691	0,14	17,96556	0,0981
0,566	150	183,135	1,069633	0,15	19,56568	0,106837
0,566	150	183,135	1,074622	0,16	21,21701	0,115854
0,566	150	183,135	1,079657	0,17	22,92158	0,125162
0,566	150	183,135	1,08474	0,18	24,68153	0,134772
0,566	150	183,135	1,089871	0,19	26,49911	0,144697
0,566	150	183,135	1,09505	0,2	28,3767	0,15495
0,566	150	183,135	1,100279	0,21	30,31677	0,165543
0,566	150	183,135	1,105559	0,22	32,32196	0,176493
0,566	150	183,135	1,110889	0,23	34,39502	0,187812
0,566	150	183,135	1,116271	0,24	36,53886	0,199519
0,566	150	183,135	1,121705	0,25	38,75656	0,211628

0,566	150	183,135	1,127192	0,26	41,05135	0,224159
0,566	150	183,135	1,132734	0,27	43,42667	0,237129
0,566	150	183,135	1,13833	0,28	45,88613	0,250559
0,566	150	183,135	1,143982	0,29	48,43357	0,264469
0,566	150	183,135	1,14969	0,3	51,07303	0,278882
0,566	150	183,135	1,155455	0,31	53,80881	0,29382
0,566	150	183,135	1,161278	0,32	56,64547	0,30931
0,566	150	183,135	1,167161	0,33	59,58783	0,325377
0,566	150	183,135	1,173103	0,34	62,64104	0,342048
0,566	150	183,135	1,179106	0,35	65,81053	0,359355
0,566	150	183,135	1,185171	0,36	69,10212	0,377329
0,566	150	183,135	1,191299	0,37	72,52198	0,396003
0,566	150	183,135	1,19749	0,38	76,07669	0,415413
0,566	150	183,135	1,203746	0,39	79,77328	0,435598
0,566	150	183,135	1,210068	0,4	83,61924	0,456599
0,566	150	183,135	1,216456	0,41	87,6226	0,478459
0,566	150	183,135	1,222912	0,42	91,79192	0,501225
0,566	150	183,135	1,229438	0,43	96,13641	0,524948
0,566	150	183,135	1,236033	0,44	100,6659	0,549681
0,566	150	183,135	1,242699	0,45	105,391	0,575483
0,566	150	183,135	1,249438	0,46	110,3231	0,602414
0,566	150	183,135	1,25625	0,47	115,4744	0,630543
0,566	150	183,135	1,263137	0,48	120,8582	0,65994
0,566	150	183,135	1,270099	0,49	126,4886	0,690685
0,566	150	183,135	1,277139	0,5	132,3811	0,722861
0,566	150	183,135	1,284258	0,51	138,5524	0,756559
0,566	150	183,135	1,291456	0,52	145,0205	0,791878
0,566	150	183,135	1,298735	0,53	151,8051	0,828925
0,566	150	183,135	1,306097	0,54	158,9275	0,867816
0,566	150	183,135	1,313543	0,55	166,411	0,90868
0,566	150	183,135	1,321074	0,56	174,2811	0,951654
0,566	150	183,135	1,328692	0,57	182,5654	0,99689
0,566	150	183,135	1,336398	0,58	191,2944	1,044554
0,566	150	183,135	1,344194	0,59	200,5017	1,09483
0,566	150	183,135	1,352082	0,6	210,2239	1,147918
0,566	150	183,135	1,360063	0,61	220,5018	1,204039
0,566	150	183,135	1,368139	0,62	231,3801	1,26344
0,566	150	183,135	1,376311	0,63	242,9088	1,326392
0,566	150	183,135	1,384581	0,64	255,143	1,393196
0,566	150	183,135	1,392952	0,65	268,1447	1,464191
0,566	150	183,135	1,401424	0,66	281,9826	1,539753
0,566	150	183,135	1,41	0,67	296,7342	1,620303
0,566	150	183,135	1,418681	0,68	312,4867	1,706319
0,566	150	183,135	1,42747	0,69	329,3383	1,798336
0,566	150	183,135	1,436369	0,7	347,4006	1,896964

0,566	150	183,135	1,445379	0,71	366,8005	2,002897
0,566	150	183,135	1,454503	0,72	387,6831	2,116925
0,566	150	183,135	1,463743	0,73	410,2152	2,239961
0,566	150	183,135	1,473101	0,74	434,589	2,373053
0,566	150	183,135	1,48258	0,75	461,0278	2,51742
0,566	150	183,135	1,492181	0,76	489,7919	2,674486
0,566	150	183,135	1,501907	0,77	521,1873	2,845919
0,566	150	183,135	1,511762	0,78	555,5754	3,033693
0,566	150	183,135	1,521746	0,79	593,3865	3,240159
0,566	150	183,135	1,531863	0,8	635,1373	3,468137
0,566	150	183,135	1,542115	0,81	681,4532	3,721043
0,566	150	183,135	1,552506	0,82	733,0985	4,00305
0,566	150	183,135	1,563037	0,83	791,0179	4,319316
0,566	150	183,135	1,573713	0,84	856,3919	4,676287
0,566	150	183,135	1,584535	0,85	930,7162	5,082132
0,566	150	183,135	1,595507	0,86	1015,914	5,54735
0,566	150	183,135	1,606632	0,87	1114,5	6,085675
0,566	150	183,135	1,617913	0,88	1229,828	6,715419
0,566	150	183,135	1,629354	0,89	1366,471	7,461551
0,566	150	183,135	1,640955	0,9	1530,83	8,359024
0,566	150	183,135	1,652712	0,91	1732,144	9,45829
0,566	150	183,135	1,664594	0,92	1984,239	10,83484
0,566	150	183,135	1,67645	0,93	2308,677	12,60642
0,566	150	183,135	1,687643	0,94	2740,596	14,96489
0,566	150	183,135	1,695666	0,95	3339,503	18,2352
0,566	150	183,135	1,691366	0,96	4207,621	22,97552
0,566	150	183,135	1,644729	0,97	5512,297	30,09964
0,566	150	183,135	1,472584	0,98	7479,353	40,84065
0,566	150	183,135	1,000266	0,99	10264,52	56,04892

Çizelge E.4.3. Na-montmorillonit ve su için hesaplanmış değerlerden bazıları

k	n	C_{ws}^m	r	$y=P/P_0$	C_{ws}	$\delta = C_{ws}/C_{ws}^m$
5,8221	7,3825	2,0265	0,953997	0,01	0,113694	0,056104
5,8221	7,3825	2,0265	0,912041	0,02	0,219606	0,108367
5,8221	7,3825	2,0265	0,87362	0,03	0,318785	0,157308
5,8221	7,3825	2,0265	0,838304	0,04	0,412113	0,203362
5,8221	7,3825	2,0265	0,805734	0,05	0,500339	0,246898
5,8221	7,3825	2,0265	0,775599	0,06	0,5841	0,288231
5,8221	7,3825	2,0265	0,747637	0,07	0,663945	0,327632
5,8221	7,3825	2,0265	0,721621	0,08	0,740351	0,365335
5,8221	7,3825	2,0265	0,697355	0,09	0,813732	0,401546
5,8221	7,3825	2,0265	0,674668	0,1	0,884451	0,436443
5,8221	7,3825	2,0265	0,65341	0,11	0,952829	0,470185
5,8221	7,3825	2,0265	0,633451	0,12	1,01915	0,502911

5,8221	7,3825	2,0265	0,614675	0,13	1,083667	0,534748
5,8221	7,3825	2,0265	0,596979	0,14	1,146609	0,565807
5,8221	7,3825	2,0265	0,580274	0,15	1,20818	0,59619
5,8221	7,3825	2,0265	0,564477	0,16	1,268566	0,625989
5,8221	7,3825	2,0265	0,549516	0,17	1,327938	0,655286
5,8221	7,3825	2,0265	0,535327	0,18	1,38645	0,68416
5,8221	7,3825	2,0265	0,521851	0,19	1,444246	0,71268
5,8221	7,3825	2,0265	0,509034	0,2	1,501457	0,740912
5,8221	7,3825	2,0265	0,496829	0,21	1,558208	0,768916
5,8221	7,3825	2,0265	0,485192	0,22	1,614612	0,796749
5,8221	7,3825	2,0265	0,474084	0,23	1,670778	0,824465
5,8221	7,3825	2,0265	0,463468	0,24	1,726807	0,852113
5,8221	7,3825	2,0265	0,453311	0,25	1,782795	0,879741
5,8221	7,3825	2,0265	0,443582	0,26	1,838833	0,907393
5,8221	7,3825	2,0265	0,434254	0,27	1,895008	0,935114
5,8221	7,3825	2,0265	0,4253	0,28	1,951402	0,962942
5,8221	7,3825	2,0265	0,416695	0,29	2,008095	0,990918
5,8221	7,3825	2,0265	0,408418	0,3	2,065162	1,019078
5,8221	7,3825	2,0265	0,400447	0,31	2,122678	1,04746
5,8221	7,3825	2,0265	0,392763	0,32	2,180711	1,076097
5,8221	7,3825	2,0265	0,385347	0,33	2,239329	1,105023
5,8221	7,3825	2,0265	0,378183	0,34	2,298598	1,13427
5,8221	7,3825	2,0265	0,371253	0,35	2,35858	1,163869
5,8221	7,3825	2,0265	0,364542	0,36	2,419335	1,193849
5,8221	7,3825	2,0265	0,358035	0,37	2,480922	1,22424
5,8221	7,3825	2,0265	0,351719	0,38	2,543395	1,255068
5,8221	7,3825	2,0265	0,34558	0,39	2,606808	1,28636
5,8221	7,3825	2,0265	0,339604	0,4	2,671212	1,318141
5,8221	7,3825	2,0265	0,333781	0,41	2,736654	1,350434
5,8221	7,3825	2,0265	0,328098	0,42	2,803181	1,383262
5,8221	7,3825	2,0265	0,322544	0,43	2,870835	1,416647
5,8221	7,3825	2,0265	0,317107	0,44	2,939656	1,450607
5,8221	7,3825	2,0265	0,311777	0,45	3,009681	1,485162
5,8221	7,3825	2,0265	0,306544	0,46	3,080944	1,520328
5,8221	7,3825	2,0265	0,301399	0,47	3,153475	1,556119
5,8221	7,3825	2,0265	0,29633	0,48	3,227303	1,59255
5,8221	7,3825	2,0265	0,291329	0,49	3,30245	1,629632
5,8221	7,3825	2,0265	0,286387	0,5	3,378937	1,667376
5,8221	7,3825	2,0265	0,281496	0,51	3,456781	1,705789
5,8221	7,3825	2,0265	0,276645	0,52	3,535994	1,744877
5,8221	7,3825	2,0265	0,271828	0,53	3,616584	1,784646
5,8221	7,3825	2,0265	0,267036	0,54	3,698557	1,825096
5,8221	7,3825	2,0265	0,262262	0,55	3,781913	1,866229
5,8221	7,3825	2,0265	0,257498	0,56	3,866649	1,908043
5,8221	7,3825	2,0265	0,252736	0,57	3,952755	1,950533

5,8221	7,3825	2,0265	0,247971	0,58	4,04022	1,993694
5,8221	7,3825	2,0265	0,243194	0,59	4,129027	2,037517
5,8221	7,3825	2,0265	0,238401	0,6	4,219156	2,081992
5,8221	7,3825	2,0265	0,233585	0,61	4,31058	2,127106
5,8221	7,3825	2,0265	0,228739	0,62	4,403272	2,172846
5,8221	7,3825	2,0265	0,22386	0,63	4,497197	2,219194
5,8221	7,3825	2,0265	0,218942	0,64	4,592317	2,266132
5,8221	7,3825	2,0265	0,213979	0,65	4,688591	2,31364
5,8221	7,3825	2,0265	0,208968	0,66	4,785975	2,361695
5,8221	7,3825	2,0265	0,203904	0,67	4,884419	2,410273
5,8221	7,3825	2,0265	0,198784	0,68	4,983871	2,459349
5,8221	7,3825	2,0265	0,193604	0,69	5,084275	2,508895
5,8221	7,3825	2,0265	0,188362	0,7	5,185573	2,558881
5,8221	7,3825	2,0265	0,183055	0,71	5,287704	2,609279
5,8221	7,3825	2,0265	0,177679	0,72	5,390604	2,660056
5,8221	7,3825	2,0265	0,172234	0,73	5,494206	2,71118
5,8221	7,3825	2,0265	0,166718	0,74	5,598444	2,762617
5,8221	7,3825	2,0265	0,161129	0,75	5,703247	2,814334
5,8221	7,3825	2,0265	0,155467	0,76	5,808544	2,866294
5,8221	7,3825	2,0265	0,149731	0,77	5,914263	2,918462
5,8221	7,3825	2,0265	0,14392	0,78	6,02033	2,970802
5,8221	7,3825	2,0265	0,138035	0,79	6,126673	3,023278
5,8221	7,3825	2,0265	0,132077	0,8	6,233216	3,075853
5,8221	7,3825	2,0265	0,126044	0,81	6,339887	3,128491
5,8221	7,3825	2,0265	0,11994	0,82	6,446611	3,181155
5,8221	7,3825	2,0265	0,113764	0,83	6,553315	3,23381
5,8221	7,3825	2,0265	0,107519	0,84	6,659928	3,286419
5,8221	7,3825	2,0265	0,101205	0,85	6,766377	3,338947
5,8221	7,3825	2,0265	0,094825	0,86	6,872593	3,391361
5,8221	7,3825	2,0265	0,088381	0,87	6,978507	3,443626
5,8221	7,3825	2,0265	0,081876	0,88	7,084053	3,495708
5,8221	7,3825	2,0265	0,07531	0,89	7,189165	3,547577
5,8221	7,3825	2,0265	0,068688	0,9	7,29378	3,599201
5,8221	7,3825	2,0265	0,062013	0,91	7,397838	3,650549
5,8221	7,3825	2,0265	0,055286	0,92	7,50128	3,701594
5,8221	7,3825	2,0265	0,04851	0,93	7,60405	3,752307
5,8221	7,3825	2,0265	0,04169	0,94	7,706094	3,802662
5,8221	7,3825	2,0265	0,034828	0,95	7,807361	3,852633
5,8221	7,3825	2,0265	0,027927	0,96	7,907804	3,902198
5,8221	7,3825	2,0265	0,02099	0,97	8,007376	3,951333
5,8221	7,3825	2,0265	0,014021	0,98	8,106034	4,000017
5,8221	7,3825	2,0265	0,007023	0,99	8,203739	4,04823

Çizelge E.4.4. Kaolen-114 ve su için hesaplanmış değerlerden bazıları

k	n	C_{ws}^m	r	$y=P/P_0$	C_{ws}	$\delta = C_{ws} / C_{ws}^m$
27,4432	8,267	0,8876	0,790869	0,01	0,19459	0,219232
27,4432	8,267	0,8876	0,65408	0,02	0,325153	0,366328
27,4432	8,267	0,8876	0,557632	0,03	0,420097	0,473295
27,4432	8,267	0,8876	0,485973	0,04	0,493234	0,555694
27,4432	8,267	0,8876	0,430634	0,05	0,552085	0,621998
27,4432	8,267	0,8876	0,386609	0,06	0,601101	0,677221
27,4432	8,267	0,8876	0,350751	0,07	0,643082	0,724518
27,4432	8,267	0,8876	0,32098	0,08	0,67988	0,765976
27,4432	8,267	0,8876	0,295868	0,09	0,712772	0,803033
27,4432	8,267	0,8876	0,2744	0,1	0,742665	0,836711
27,4432	8,267	0,8876	0,255836	0,11	0,770223	0,867759
27,4432	8,267	0,8876	0,239625	0,12	0,795945	0,896738
27,4432	8,267	0,8876	0,225346	0,13	0,820212	0,924079
27,4432	8,267	0,8876	0,212673	0,14	0,843324	0,950117
27,4432	8,267	0,8876	0,20135	0,15	0,865516	0,97512
27,4432	8,267	0,8876	0,191171	0,16	0,886981	0,999303
27,4432	8,267	0,8876	0,181972	0,17	0,907876	1,022844
27,4432	8,267	0,8876	0,173617	0,18	0,928331	1,045889
27,4432	8,267	0,8876	0,165996	0,19	0,948457	1,068563
27,4432	8,267	0,8876	0,159015	0,2	0,968346	1,090971
27,4432	8,267	0,8876	0,152598	0,21	0,98808	1,113204
27,4432	8,267	0,8876	0,146678	0,22	1,00773	1,135343
27,4432	8,267	0,8876	0,141199	0,23	1,027359	1,157457
27,4432	8,267	0,8876	0,136115	0,24	1,047023	1,179611
27,4432	8,267	0,8876	0,131384	0,25	1,066772	1,201861
27,4432	8,267	0,8876	0,126969	0,26	1,086653	1,22426
27,4432	8,267	0,8876	0,12284	0,27	1,106709	1,246856
27,4432	8,267	0,8876	0,11897	0,28	1,12698	1,269693
27,4432	8,267	0,8876	0,115335	0,29	1,147502	1,292814
27,4432	8,267	0,8876	0,111914	0,3	1,168312	1,316259
27,4432	8,267	0,8876	0,108687	0,31	1,189442	1,340066
27,4432	8,267	0,8876	0,105639	0,32	1,210926	1,36427
27,4432	8,267	0,8876	0,102754	0,33	1,232794	1,388908
27,4432	8,267	0,8876	0,100019	0,34	1,255077	1,414012
27,4432	8,267	0,8876	0,097422	0,35	1,277803	1,439616
27,4432	8,267	0,8876	0,094952	0,36	1,301001	1,465752
27,4432	8,267	0,8876	0,092599	0,37	1,324699	1,492451
27,4432	8,267	0,8876	0,090353	0,38	1,348924	1,519743
27,4432	8,267	0,8876	0,088207	0,39	1,373701	1,547658
27,4432	8,267	0,8876	0,086154	0,4	1,399057	1,576224
27,4432	8,267	0,8876	0,084185	0,41	1,425016	1,605471
27,4432	8,267	0,8876	0,082295	0,42	1,451603	1,635425

27,4432	8,267	0,8876	0,080478	0,43	1,478842	1,666113
27,4432	8,267	0,8876	0,078727	0,44	1,506754	1,69756
27,4432	8,267	0,8876	0,077039	0,45	1,535363	1,729791
27,4432	8,267	0,8876	0,075407	0,46	1,564688	1,76283
27,4432	8,267	0,8876	0,073828	0,47	1,59475	1,796699
27,4432	8,267	0,8876	0,072296	0,48	1,625567	1,831418
27,4432	8,267	0,8876	0,070809	0,49	1,657157	1,867009
27,4432	8,267	0,8876	0,069361	0,5	1,689537	1,903489
27,4432	8,267	0,8876	0,06795	0,51	1,72272	1,940874
27,4432	8,267	0,8876	0,066571	0,52	1,75672	1,979179
27,4432	8,267	0,8876	0,065223	0,53	1,791548	2,018418
27,4432	8,267	0,8876	0,0639	0,54	1,827214	2,058601
27,4432	8,267	0,8876	0,062601	0,55	1,863727	2,099737
27,4432	8,267	0,8876	0,061322	0,56	1,90109	2,141832
27,4432	8,267	0,8876	0,06006	0,57	1,93931	2,184891
27,4432	8,267	0,8876	0,058814	0,58	1,978386	2,228916
27,4432	8,267	0,8876	0,05758	0,59	2,018318	2,273905
27,4432	8,267	0,8876	0,056355	0,6	2,059103	2,319854
27,4432	8,267	0,8876	0,055138	0,61	2,100735	2,366759
27,4432	8,267	0,8876	0,053927	0,62	2,143207	2,41461
27,4432	8,267	0,8876	0,052718	0,63	2,186509	2,463394
27,4432	8,267	0,8876	0,051511	0,64	2,230626	2,513098
27,4432	8,267	0,8876	0,050302	0,65	2,275543	2,563704
27,4432	8,267	0,8876	0,049091	0,66	2,321244	2,615191
27,4432	8,267	0,8876	0,047876	0,67	2,367706	2,667537
27,4432	8,267	0,8876	0,046654	0,68	2,414907	2,720715
27,4432	8,267	0,8876	0,045425	0,69	2,462822	2,774698
27,4432	8,267	0,8876	0,044187	0,7	2,511422	2,829453
27,4432	8,267	0,8876	0,042938	0,71	2,560679	2,884947
27,4432	8,267	0,8876	0,041678	0,72	2,610559	2,941144
27,4432	8,267	0,8876	0,040405	0,73	2,661029	2,998005
27,4432	8,267	0,8876	0,039119	0,74	2,712053	3,05549
27,4432	8,267	0,8876	0,037818	0,75	2,763593	3,113557
27,4432	8,267	0,8876	0,036502	0,76	2,815609	3,17216
27,4432	8,267	0,8876	0,03517	0,77	2,868061	3,231254
27,4432	8,267	0,8876	0,033822	0,78	2,920908	3,290793
27,4432	8,267	0,8876	0,032456	0,79	2,974105	3,350726
27,4432	8,267	0,8876	0,031073	0,8	3,027609	3,411006
27,4432	8,267	0,8876	0,029673	0,81	3,081375	3,471581
27,4432	8,267	0,8876	0,028255	0,82	3,135359	3,532401
27,4432	8,267	0,8876	0,026819	0,83	3,189515	3,593415
27,4432	8,267	0,8876	0,025365	0,84	3,243798	3,654571
27,4432	8,267	0,8876	0,023894	0,85	3,298161	3,715819
27,4432	8,267	0,8876	0,022405	0,86	3,352561	3,777108
27,4432	8,267	0,8876	0,0209	0,87	3,406952	3,838386

27,4432	8,267	0,8876	0,019377	0,88	3,46129	3,899605
27,4432	8,267	0,8876	0,017838	0,89	3,515532	3,960716
27,4432	8,267	0,8876	0,016283	0,9	3,569636	4,021672
27,4432	8,267	0,8876	0,014712	0,91	3,62356	4,082424
27,4432	8,267	0,8876	0,013127	0,92	3,677264	4,142929
27,4432	8,267	0,8876	0,011528	0,93	3,73071	4,203143
27,4432	8,267	0,8876	0,009915	0,94	3,78386	4,263023
27,4432	8,267	0,8876	0,00829	0,95	3,836678	4,32253
27,4432	8,267	0,8876	0,006653	0,96	3,889129	4,381624
27,4432	8,267	0,8876	0,005004	0,97	3,941182	4,440268
27,4432	8,267	0,8876	0,003345	0,98	3,992805	4,498428
27,4432	8,267	0,8876	0,001677	0,99	4,043969	4,556071

Çizelge E.4.5. Na-montmorillonit ve p-ksilen için hesaplanmış bazı değerler

k	n	C_{gs}^m	r	$y=P/P_0$	C_{gs}	$\delta = C_{gs}/C_{gs}^m$
0,313	3,812	21,134	1,006917	0,01	0,067853	0,003183
0,313	3,812	21,314	1,01393	0,02	0,138045	0,006477
0,313	3,812	21,314	1,021036	0,03	0,210669	0,009884
0,313	3,812	21,314	1,028234	0,04	0,285818	0,01341
0,313	3,812	21,134	1,03552	0,05	0,363592	0,017059
0,313	3,812	21,314	1,042887	0,06	0,444089	0,020836
0,313	3,812	21,314	1,050331	0,07	0,527413	0,024745
0,313	3,812	21,314	1,057844	0,08	0,613667	0,028792
0,313	3,812	21,134	1,065417	0,09	0,702959	0,032981
0,313	3,812	21,314	1,07304	0,1	0,795395	0,037318
0,313	3,812	21,314	1,080703	0,11	0,891083	0,041807
0,313	3,812	21,314	1,088395	0,12	0,990135	0,046455
0,313	3,812	21,134	1,096102	0,13	1,092659	0,051265
0,313	3,812	21,314	1,103813	0,14	1,198766	0,056243
0,313	3,812	21,314	1,111513	0,15	1,308567	0,061395
0,313	3,812	21,314	1,119186	0,16	1,422173	0,066725
0,313	3,812	21,134	1,126818	0,17	1,539693	0,072239
0,313	3,812	21,314	1,134393	0,18	1,661236	0,077941
0,313	3,812	21,314	1,141893	0,19	1,786912	0,083837
0,313	3,812	21,314	1,149301	0,2	1,916828	0,089933
0,313	3,812	21,134	1,156599	0,21	2,051088	0,096232
0,313	3,812	21,314	1,163769	0,22	2,189798	0,10274
0,313	3,812	21,314	1,170791	0,23	2,333058	0,109461
0,313	3,812	21,314	1,177645	0,24	2,48097	0,116401
0,313	3,812	21,134	1,184313	0,25	2,633629	0,123563
0,313	3,812	21,314	1,190774	0,26	2,791131	0,130953
0,313	3,812	21,314	1,197007	0,27	2,953566	0,138574
0,313	3,812	21,314	1,202991	0,28	3,121024	0,146431
0,313	3,812	21,134	1,208705	0,29	3,293588	0,154527

0,313	3,812	21,314	1,214128	0,3	3,471339	0,162867
0,313	3,812	21,314	1,219239	0,31	3,654355	0,171453
0,313	3,812	21,314	1,224016	0,32	3,842708	0,18029
0,313	3,812	21,134	1,228437	0,33	4,036466	0,189381
0,313	3,812	21,314	1,232481	0,34	4,235693	0,198728
0,313	3,812	21,314	1,236126	0,35	4,440448	0,208335
0,313	3,812	21,314	1,239351	0,36	4,650785	0,218203
0,313	3,812	21,134	1,242135	0,37	4,866753	0,228336
0,313	3,812	21,314	1,244456	0,38	5,088394	0,238735
0,313	3,812	21,314	1,246293	0,39	5,315747	0,249402
0,313	3,812	21,314	1,247626	0,4	5,548844	0,260338
0,313	3,812	21,134	1,248434	0,41	5,78771	0,271545
0,313	3,812	21,314	1,248697	0,42	6,032367	0,283024
0,313	3,812	21,314	1,248396	0,43	6,282829	0,294775
0,313	3,812	21,314	1,247511	0,44	6,539105	0,306799
0,313	3,812	21,134	1,246023	0,45	6,801195	0,319095
0,313	3,812	21,314	1,243915	0,46	7,069096	0,331664
0,313	3,812	21,314	1,241167	0,47	7,342798	0,344506
0,313	3,812	21,314	1,237764	0,48	7,622284	0,357619
0,313	3,812	21,134	1,233689	0,49	7,907529	0,371002
0,313	3,812	21,314	1,228925	0,5	8,198505	0,384654
0,313	3,812	21,314	1,223458	0,51	8,495176	0,398573
0,313	3,812	21,314	1,217273	0,52	8,797499	0,412757
0,313	3,812	21,134	1,210356	0,53	9,105426	0,427204
0,313	3,812	21,314	1,202694	0,54	9,418902	0,441911
0,313	3,812	21,314	1,194275	0,55	9,737864	0,456876
0,313	3,812	21,314	1,185087	0,56	10,06225	0,472096
0,313	3,812	21,134	1,175121	0,57	10,39198	0,487566
0,313	3,812	21,314	1,164365	0,58	10,72698	0,503283
0,313	3,812	21,314	1,152812	0,59	11,06716	0,519244
0,313	3,812	21,314	1,140454	0,6	11,41243	0,535443
0,313	3,812	21,134	1,127282	0,61	11,7627	0,551877
0,313	3,812	21,314	1,113292	0,62	12,11787	0,56854
0,313	3,812	21,314	1,098477	0,63	12,47783	0,585429
0,313	3,812	21,314	1,082833	0,64	12,84246	0,602537
0,313	3,812	21,134	1,066358	0,65	13,21166	0,619858
0,313	3,812	21,314	1,049047	0,66	13,5853	0,637389
0,313	3,812	21,314	1,030901	0,67	13,96326	0,655122
0,313	3,812	21,314	1,011917	0,68	14,34541	0,673051
0,313	3,812	21,134	0,992096	0,69	14,73162	0,691171
0,313	3,812	21,314	0,97144	0,7	15,12174	0,709475
0,313	3,812	21,314	0,949949	0,71	15,51565	0,727956
0,313	3,812	21,314	0,927628	0,72	15,9132	0,746608
0,313	3,812	21,134	0,904479	0,73	16,31424	0,765424
0,313	3,812	21,314	0,880507	0,74	16,71862	0,784396

0,313	3,812	21,314	0,855718	0,75	17,12621	0,803519
0,313	3,812	21,314	0,830117	0,76	17,53683	0,822785
0,313	3,812	21,134	0,803713	0,77	17,95035	0,842186
0,313	3,812	21,314	0,776511	0,78	18,3666	0,861716
0,313	3,812	21,314	0,748521	0,79	18,78544	0,881366
0,313	3,812	21,314	0,719753	0,8	19,20669	0,90113
0,313	3,812	21,134	0,690215	0,81	19,6302	0,921
0,313	3,812	21,314	0,659918	0,82	20,05582	0,940969
0,313	3,812	21,314	0,628873	0,83	20,48339	0,96103
0,313	3,812	21,314	0,597093	0,84	20,91274	0,981174
0,313	3,812	21,134	0,56459	0,85	21,34371	1,001394
0,313	3,812	21,314	0,531376	0,86	21,77616	1,021683
0,313	3,812	21,314	0,497464	0,87	22,20992	1,042034
0,313	3,812	21,314	0,462869	0,88	22,64483	1,062439
0,313	3,812	21,134	0,427605	0,89	23,08074	1,082891
0,313	3,812	21,314	0,391687	0,9	23,5175	1,103383
0,313	3,812	21,314	0,35513	0,91	23,95495	1,123907
0,313	3,812	21,314	0,317949	0,92	24,39294	1,144456
0,313	3,812	21,134	0,28016	0,93	24,83133	1,165024
0,313	3,812	21,314	0,241779	0,94	25,26996	1,185604
0,313	3,812	21,314	0,202823	0,95	25,70869	1,206188
0,313	3,812	21,314	0,163308	0,96	26,14738	1,22677
0,313	3,812	21,314	0,123251	0,97	26,58589	1,247344
0,313	3,812	21,314	0,08267	0,98	27,02408	1,267903
0,313	3,812	21,314	0,04158	0,99	27,46182	1,288441

Çizelge E.4.6. Kaolen ve p-ksilen için hesaplanmış bazı değerler

k	n	C_{gs}^m	r	$y=P/P_0$	C_{gs}	$\delta = C_{gs}/C_{gs}^m$
1,619	2,21	5,792	0,993728	0,01	0,094126	0,016251
1,619	2,21	5,792	0,987227	0,02	0,188928	0,032619
1,619	2,21	5,792	0,980459	0,03	0,284351	0,049094
1,619	2,21	5,792	0,973409	0,04	0,380329	0,065665
1,619	2,21	5,792	0,966074	0,05	0,476795	0,08232
1,619	2,21	5,792	0,958453	0,06	0,57368	0,099047
1,619	2,21	5,792	0,95055	0,07	0,670912	0,115834
1,619	2,21	5,792	0,942372	0,08	0,768422	0,13267
1,619	2,21	5,792	0,933926	0,09	0,866142	0,149541
1,619	2,21	5,792	0,925222	0,1	0,964004	0,166437
1,619	2,21	5,792	0,91627	0,11	1,061944	0,183347
1,619	2,21	5,792	0,907081	0,12	1,159898	0,200259
1,619	2,21	5,792	0,897664	0,13	1,257805	0,217163
1,619	2,21	5,792	0,888033	0,14	1,355607	0,234048
1,619	2,21	5,792	0,878197	0,15	1,453248	0,250906

1,619	2,21	5,792	0,86817	0,16	1,550675	0,267727
1,619	2,21	5,792	0,857961	0,17	1,647835	0,284502
1,619	2,21	5,792	0,847583	0,18	1,744682	0,301223
1,619	2,21	5,792	0,837047	0,19	1,841169	0,317881
1,619	2,21	5,792	0,826363	0,2	1,937253	0,334471
1,619	2,21	5,792	0,815544	0,21	2,032894	0,350983
1,619	2,21	5,792	0,804598	0,22	2,128053	0,367412
1,619	2,21	5,792	0,793537	0,23	2,222694	0,383752
1,619	2,21	5,792	0,78237	0,24	2,316784	0,399997
1,619	2,21	5,792	0,771108	0,25	2,410291	0,416141
1,619	2,21	5,792	0,75976	0,26	2,503187	0,43218
1,619	2,21	5,792	0,748334	0,27	2,595444	0,448108
1,619	2,21	5,792	0,736839	0,28	2,687037	0,463922
1,619	2,21	5,792	0,725285	0,29	2,777945	0,479618
1,619	2,21	5,792	0,713678	0,3	2,868145	0,495191
1,619	2,21	5,792	0,702027	0,31	2,957618	0,510639
1,619	2,21	5,792	0,69034	0,32	3,046348	0,525958
1,619	2,21	5,792	0,678623	0,33	3,134318	0,541146
1,619	2,21	5,792	0,666883	0,34	3,221514	0,556201
1,619	2,21	5,792	0,655127	0,35	3,307923	0,571119
1,619	2,21	5,792	0,64336	0,36	3,393535	0,5859
1,619	2,21	5,792	0,63159	0,37	3,478339	0,600542
1,619	2,21	5,792	0,619821	0,38	3,562326	0,615043
1,619	2,21	5,792	0,608059	0,39	3,64549	0,629401
1,619	2,21	5,792	0,596309	0,4	3,727824	0,643616
1,619	2,21	5,792	0,584575	0,41	3,809323	0,657687
1,619	2,21	5,792	0,572863	0,42	3,889984	0,671613
1,619	2,21	5,792	0,561177	0,43	3,969802	0,685394
1,619	2,21	5,792	0,54952	0,44	4,048775	0,699029
1,619	2,21	5,792	0,537897	0,45	4,126903	0,712518
1,619	2,21	5,792	0,526311	0,46	4,204185	0,725861
1,619	2,21	5,792	0,514766	0,47	4,280622	0,739058
1,619	2,21	5,792	0,503264	0,48	4,356213	0,752109
1,619	2,21	5,792	0,491809	0,49	4,430961	0,765014
1,619	2,21	5,792	0,480404	0,5	4,504868	0,777774
1,619	2,21	5,792	0,469051	0,51	4,577937	0,79039
1,619	2,21	5,792	0,457753	0,52	4,650171	0,802861
1,619	2,21	5,792	0,446512	0,53	4,721574	0,815189
1,619	2,21	5,792	0,43533	0,54	4,79215	0,827374
1,619	2,21	5,792	0,42421	0,55	4,861904	0,839417
1,619	2,21	5,792	0,413152	0,56	4,930842	0,851319
1,619	2,21	5,792	0,40216	0,57	4,998968	0,863081
1,619	2,21	5,792	0,391233	0,58	5,066289	0,874705
1,619	2,21	5,792	0,380375	0,59	5,13281	0,88619
1,619	2,21	5,792	0,369585	0,6	5,198538	0,897538

1,619	2,21	5,792	0,358866	0,61	5,263479	0,90875
1,619	2,21	5,792	0,348218	0,62	5,327642	0,919828
1,619	2,21	5,792	0,337643	0,63	5,391031	0,930772
1,619	2,21	5,792	0,327141	0,64	5,453656	0,941584
1,619	2,21	5,792	0,316713	0,65	5,515522	0,952266
1,619	2,21	5,792	0,30636	0,66	5,576639	0,962818
1,619	2,21	5,792	0,296083	0,67	5,637013	0,973241
1,619	2,21	5,792	0,285881	0,68	5,696652	0,983538
1,619	2,21	5,792	0,275756	0,69	5,755565	0,993709
1,619	2,21	5,792	0,265708	0,7	5,813759	1,003757
1,619	2,21	5,792	0,255737	0,71	5,871242	1,013681
1,619	2,21	5,792	0,245844	0,72	5,928023	1,023485
1,619	2,21	5,792	0,236029	0,73	5,984109	1,033168
1,619	2,21	5,792	0,226291	0,74	6,039509	1,042733
1,619	2,21	5,792	0,216632	0,75	6,094231	1,052181
1,619	2,21	5,792	0,20705	0,76	6,148283	1,061513
1,619	2,21	5,792	0,197547	0,77	6,201673	1,070731
1,619	2,21	5,792	0,188122	0,78	6,25441	1,079836
1,619	2,21	5,792	0,178774	0,79	6,306502	1,08883
1,619	2,21	5,792	0,169505	0,8	6,357958	1,097714
1,619	2,21	5,792	0,160313	0,81	6,408784	1,106489
1,619	2,21	5,792	0,151199	0,82	6,45899	1,115157
1,619	2,21	5,792	0,142161	0,83	6,508583	1,123719
1,619	2,21	5,792	0,133201	0,84	6,557572	1,132177
1,619	2,21	5,792	0,124318	0,85	6,605964	1,140533
1,619	2,21	5,792	0,115511	0,86	6,653768	1,148786
1,619	2,21	5,792	0,106779	0,87	6,700992	1,156939
1,619	2,21	5,792	0,098124	0,88	6,747643	1,164994
1,619	2,21	5,792	0,089544	0,89	6,793728	1,17295
1,619	2,21	5,792	0,081038	0,9	6,839257	1,180811
1,619	2,21	5,792	0,072607	0,91	6,884236	1,188577
1,619	2,21	5,792	0,064251	0,92	6,928673	1,196249
1,619	2,21	5,792	0,055967	0,93	6,972575	1,203829
1,619	2,21	5,792	0,047757	0,94	7,015951	1,211317
1,619	2,21	5,792	0,039619	0,95	7,058806	1,218717
1,619	2,21	5,792	0,031553	0,96	7,101149	1,226027
1,619	2,21	5,792	0,023559	0,97	7,142987	1,233251
1,619	2,21	5,792	0,015636	0,98	7,184327	1,240388
1,619	2,21	5,792	0,007783	0,99	7,225175	1,24744

EK 5. DENEYSEL VERİLER VE MATEMATİKSEL MODELİN UYGULANMASI

Deneysel sonuçlardan elde edilen BET enerji sabitleri (n , k) ve tek tabaka oluşturmak için gerekli olan kirletici miktarları (C_{gs}^m) kullanılarak teorik hesaplama yapılan model Eş. 3.6'de ve aşağıda verilmiştir.

$$C = C_{gw}^{\infty} + (C_{gs} - C_{gw}^{\infty}) \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_0}\right)$$

Denklikte yerleştirilmesi gereken; su yüzeyinde sorplanan UOB miktarı aşağıda da verilen Eş. 3.13 ile bulunabilir.

$$C_{gw}^{\infty} = ay + by^2 + cy^3$$

Kısmi basıncın, doymuş buhar basıncına oranı y olarak, verilmiştir. r ifadesi ise Eş. 3.2'de verilmiştir. C_{gs} değeri Eş. 3.1'de ve aşağıda verilmiştir.

$$C_{gs} = \frac{C_{gs}^m kry}{1 - y}$$

Doygunluk anında ($y=1$) mineral yüzeyindeki su tabakalarının sayısı ve istenilen bir BN değerinde su sorpsiyonu ile oluşan tabaka sayısı ise aşağıda da verilmiş olan Eş. 3.3 kullanılarak bulunabilir.

$$\delta = \frac{C_{ws}}{C_{ws}^m} = \frac{kry}{1 - y}$$

% 48 BN ve 0,5 P/P_0 basınç oranında Na-montmorillonit yüzeyine adsorplanan teorik p-ksilen miktarını şu şekilde bulabiliriz:

Çizelge 5.1'den k , n , ve C_{gs}^m değerleri; Çizelge 5.2'den a , b ve c değerleri; Na-montmorillonit yüzeyinde % 48 RN miktarındaki ve doygunluk anındaki su tabaka sayıları δ ve δ_0 Ek 4'den alınır ve r değeri aşağıda da verilen Eş. 3.2'den hesaplanır ise;

$$k = 0,313$$

$$n = 3,812$$

$$C_{gs}^m = 21,314$$

$$a = 54,869$$

$$b = -235,181$$

$$c = 274,882$$

$$\delta = 1,593$$

$$\delta_0 = 4,048$$

$$r = \frac{1 - (n+1)y^n + ny^{n+1}}{1 + (k-1)y - ky^{n+1}} = 1,238$$

$$C_{gs}^{\infty} = ay + by^2 + cy^3 = 3 \text{ mg p-ksilen/g Na-montmorillonit}$$

$$C_{gs} = \frac{C_{gs}^m kry}{1 - y} = 8,199 \text{ mg p-ksilen/g Na-montmorillonit}$$

$$C = 3 + (8,199 - 3) \exp\left(-\frac{1,593}{4,048}\right) = 6,508 \text{ mg p-ksilen/g Na-montmorillonit}$$

Bulunan bu değer % 48 RN oranında ve kirleticinin kısmi basıncın doygunluk basıncına oranının (P/P_0) 0,5 olduğu, Na-montmorillonit yüzeyine p-ksilen adsorpsiyonu teorik izotermini içeren Şekil 5.48'de görülebilir.

ÖZGEÇMİŞ

Malatya'da 28.08.1976 tarihinde doğan Çetin ÇAKANYILDIRIM, 1994 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği lisans eğitimini 2000 yılında tamamlamış ve aynı yılın bahar döneminde Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programına başlamıştır. 2000 yılından bu yana Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

