

**TOPRAKTA DEĞİŞİK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**Tuğba Ceren İSTEK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2008**

**ANKARA**

Tuğba Ceren İSTEK tarafından hazırlanan TOPRAKTA DEĞİŞİK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ .....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN .....

Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ .....

Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi

Doç Dr. Ö. Murat DOĞAN .....

Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi .....

Yrd. Doç. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi .....

Tarih:

23/01/2007

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tuğba Ceren İSTEK

**TOPRAKTA DEĞİŞİK UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Tuğba Ceren İSTEK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ocak 2008**

**ÖZET**

20. yüzyılın son yıllarında hızla artan dünya nüfusu ve gelişen endüstri ile birlikte doğal kaynaklar, habitatlar büyük ölçüde tahrip edilmiş; kirletilmiş ve bunların sonucunda çevre sorunları konusu da önem kazanmıştır. Günümüzde böylesi önemli bir konu üzerinde, bir yandan toplumun bilinçlendirilmesi çalışmaları ve hukuki düzenlemeler bir yandan da bilimsel çalışmalar yapılarak hassasiyetle durulmaktadır. Bilimsel çalışmalar göstermiştir ki kirleticilerin toprağı kirletmesi yanında diğer alıcı ortamları da tehdit etmektedir. Bunlar arasında yeraltı suları en önemlileridir. Uçucu organik bileşiklerin taşınım davranışlarını incelemek, anlamak bu anlamda çok önemlidir. Çünkü onların toprakta yetişen bitkilerin köklerine, temiz yeraltı sularına ve temiz bölgelere potansiyel göçü söz konusudur. Taşınım mekanizması çok özellikli bir yapıya sahip olan toprağın karakterizasyonuna, kirletici olan uçucu organik maddelerin fiziksel, kimyasal yapısına ve toprakta bulunan mevcut su miktarına göre değişmektedir. Bu çalışmada uçucu organik bileşik (izleyici) olarak seçilen etil bromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloreten kullanılarak Çanakkale Çan Bölgesi kaynaklı Maden Tetkik Arama Enstitüsü'nden (MTA) temin edilmiş killi toprak yüzeyinde sabit basınç ve sabit sıcaklık altında farklı taşıyıcı hızlarında taşınım incelenmiştir. Ayrıca deneylerin gerçek koşullar ışığında reel sonuçlar verebilmesi için toprağın özellikli yapısının sağlanabilmesi açısından %10 humik asit ilavesi yapılarak laboratuvar ortamında organik madde katkılı killi toprak elde edilmiş, yapısında organik

madde bulunan toprakta oluşması düşünülen adsorpsiyon ve kirletici taşınım süreci de incelenmiştir. Seçilen kirleticilerin 2 ve 3 klorlu bileşik olması klor etkisinin ayrıntılı gözlenebilmesine de olanak sağlamıştır. Gazların topraktaki taşınım ve adsorpsiyon parametrelerinin incelenebilmesi için bir taraflı tek tablet moment tekniği kullanılmıştır. Her üç kirleticinin doğal kaolin kilinde adsorpsiyon denge sabitleri ( $\rho_p K_i$ ) sırası ile etil bromür için 1,526; diklormetan için 1,485 ve 1,1,1-trikloretan için 0,137 olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinde ise adsorpsiyon denge sabitleri ( $\rho_p K_i$ ) sırası ile etil bromür için 2,027; diklormetan için 1,669 ve 1,1,1-trikloretan için 0,491 olarak bulunmuştur. Kirleticilerin yapılarındaki klor sayısı arttıkça adsorpsiyon denge sabitlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sebebinin kirleticilerin dipol momentlerinin farklı olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Organik madde ilave edilmiş kilde aynı kirleticiler için kuru ortamda elde edilmiş adsorpsiyon denge sabitleri doğal kaolin kiline oranla yüksek bulunmuştur. Bu husus; topraktaki organik maddelerin içeriği ile bu maddelerin pek çok organik kimyasal tutabilme kapasiteleri arasında çok iyi bir ilişki olduğunu düşündürmüştür.

**Bilim Kodu** : 903.1.133  
**Anahtar Kelimeler** : Toprak kirliliği, adsorpsiyon, uçucu organik bileşikler, moment tekniği  
**Sayfa Adedi** : 166  
**Tez Yöneticisi** : Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ

**ANALYSIS FOR ADSORPTION OF DIFFERENT VOLATILE ORGANIC  
COMPOUNDS IN SOIL**

**(M.Sc. Thesis)**

**Tuğba Ceren İSTEK**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**January 2008**

**ABSTRACT**

Natural resources and habitats were extensively damaged and polluted by the rapid increasing population of Earth and developing industry in the last years of 20th Century and because of this the matter of environmental problems gained importance. Nowadays it is being focused on such a sensitive subject by making awareness studies of the public, conducting scientific studies and making the legal arrangements. The scientific studies show that pollutants not only pollute the soil but also threat the other receiving media. Among these underground water is the most important media. In this sense it is very important to examine and understand the transportation behaviors of the VOCs because VOCs have the potential to migrate to the roots of the plants, clean underground waters and clean areas . The mechanism of transportation changes related with the characterization of the soil with multi-properties, physical, chemical structure of pollutant VOC and the amount of water in the soil. In this study, by using Ethyl bromide, dichloromethane and 1,1,1-trichloroethane which are selected as the VOC's, transportation in the different transporter speeds under the constant pressure and temperature on Çanakkale Çan originated clay soil which is supplied by MTA, was examined. Besides, in order to get real results under the real conditions for the experiments, %10 humic acid was added in order to provide the proper structure of the soil and as the result clay soil containing organic materials in the laboratory environment is obtained and adsorption which is expected to be formed

in the soil which has organic material in its structure and polluted transportation process were also examined. As the selected pollutants were 2 and 3 chlorine compounds it made easier the observation of the chlorine effect in detail. In order to be able to examine the transportation and adsorption parameters of the gas in the soil, an unilateral single-pellet moment technique was used. Adsorption equilibrium constants of the three pollutants ( $\rho_p K_i$ ) in natural caolin clay found as respectively; 1,526 for ethyl bromide, 1,485 for dichloromethane and 0,137 for 1,1,1-trichloroethane. Also, in caolin clay in which 10% humic acid was added by weight the adsorption equilibrium constants ( $\rho_p K_i$ ) were found as 2,027 for ethyl bromide, 1,669 for dichloromethane and 0,491 for 1,1,1-trichloroethane respectively. It was observed that the adsorption equilibrium constants increase as the number of chlorine in these pollutants decrease. It is thought that the reason of these is the difference between the dipole moments of the pollutants. The adsorption equilibrium constants obtained in dry conditions for the same pollutants in clay with organic additives were found higher than those in the natural caolin clay. Consequently, it is thought that there is a strong relationship between the content of the organic materials in soil and the capacities of these materials to adsorp many organic chemicals.

Science Code : 903.1.133  
Key Words : Soil pollution, adsorption, volatile organic components,  
moment technique  
Page Numbers : 166  
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

## TEŞEKKÜR

*“Eğerki sizden en sıradan kabul edilen işlerden biri olarak sokak süpürmeniz istense bile Michelangelo'nun resim yaptığı, Beethoven'ın beste yaptığı veya Shakespeare'in şiir yazdığı gibi süpürün.*

*O kadar güzel süpürün ki gökteki ve yerdeki herkes durup “Burada dünyanın en iyi çöpçüsü yaşıyormuş” desinler.”*

***Martin Luther King***

Yaptığı ve emek sarfettiği işi en mükemmel ve disiplinli şekilde yapmanın önemini ifade eden bu cümlelerin anlatmak istediği düsturu benimseyerek yapmış olduğum araştırmamı hazırlama aşamasında; bilindik hoca formatından çok, dostça yaklaşarak yüksek lisans tez çalışmam müddetince hem bilimsel hem de akademik anlamdaki kıymetli bilgilerini ve tecrübelerini esirgemeyerek, geçici bilginin hüküm sürdüğü sonu belirsiz, insanoğlunun bilinmeyenler içinde karanlıkta kaldığı bilim dünyasında, karanlığı delen ve bilinmezlikleri aydınlatan ışık gibi yol gösterici olmasından ötürü “Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü” Öğretim Üyelerinden Değerli Hocam Sayın Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca “Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı Bölüm Başkanı” Sayın Prof.Dr. Beytiye ÖZGÜN başta olmak yüksek lisans öğrenimim müddetince derslerimize giren değerli hocalarıma, yardımlarını ve ilgilerini esirgemeyen bölüm çalışanlarına teşekkür ederim. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilen kimyasal analizlerin yapılması esnasındaki desteklerinden ve yardımlarından ötürü “Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü”nde görev yapmakta olan Araştırma Görevlisi Uğur HARBİLİ'ye, öğrenim hayatım boyunca bana destek olan ve bu çalışmam sırasında da maddi, manevi yardımlarını eksik etmeyen, moral vererek ilgilerini üzerimden esirgemeyen yakınlarıma, dostlarıma, aileme ve özellikle kişiliğiyle, çalışma disipliniyle kendisini

örnek aldığım, mükemmel ve fedakar baba olmakla beraber hem çok iyi bir arkadaş hem de yüce gönüllü ve bilgilerini paylaşmaktan her daim mutluluk duyan kıymetli hoca ve münevver bir şahsiyet olan sevgili babam Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Öğretim Üyelerinden Prof.Dr.Yaşar İSTEK'e de sonsuz teşekkürler ederim. Bu araştırmamı kendisine ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	x
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ .....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ .....	1
2. DOĞA KAVRAMI İÇİNDE ÇEVRE VE İNSANIN YERİ .....	4
3. ÇEVRE KİRLİLİĞİ.....	6
3.1. Çevre Kirliliği Üzerine Çeşitli Tanımlamalar.....	7
3.2. Çevre Etkilerinin Günümüze Taşınma Sürecine Genel Bir Bakış.....	9
3.2.1. 19. yüzyılın sonundan 1950’li yıllara : "çevre korumacılık" .....	10
3.2.2. 1960’lardan 1980’lere : “ekolojik devrim” .....	12
3.2.3. 1980’den günümüze genel bakış.....	15
3.2.4. Günümüzdeki uygulamalara yönelik kanun ve yönetmelikler (çevre mevzuatının incelenmesi).....	17
3.3. Çevre Kirliliği Nedenleri ve Çeşitleri .....	19
3.3.1. Hava kirliliği .....	19
3.3.2. Su kirliliği .....	22

**Sayfa**

3.3.3. Toprak kirliliği .....	30
4. TOPRAĞIN TANIMI VE GENEL YAPISI .....	40
4.1. Partikül Boyutuna Göre Toprağın Sınıflandırılması .....	42
4.2. Toprak Kolloidleri .....	43
4.2.1. Mineral kolloidler .....	44
4.2.2. Topraklarda anyon ve katyon değişimleri .....	47
4.2.3. Organik toprak kolloidleri (humus) .....	50
5. TOPRAKTA KİRLLETİCİLERİN TAŞINIM VE DÖNÜŞÜMÜ .....	52
5.1. Toprak Suyu Hareketi .....	53
5.2. Zeminlerin Hidrojeolojik Özellikleri .....	53
5.2.1. Gözeneklilik (porozite) .....	53
5.2.2. Geçirimsizlik (permeabilite-hidrolik iletkenlik) .....	53
5.2.3. İletimsizlik (transmisivite) .....	54
5.3. Toprak Adsorpsiyonu .....	54
5.3.1. Kirleticilerin adsorpsiyonla taşınımı .....	54
5.4. Gözenekli Katılarda Difüzyon .....	54
6. KAYNAK ARAŞTIRILMASI VE LİTERATÜR TARAMASI.....	57
6.1. Kuru Ortamdaki Literatür Çalışmaları (1980-2000 Yılları Arasında) .....	57
6.2. Nemli Ortamdaki Literatür Çalışmaları (1980-2000 Yılları Arasında) .....	61
6.3. Son Yıllarda Yapılan Literatür Çalışmaları (2000 Yılı ve Sonrası).....	66
6.4. Çalışmanın Amacı .....	70

**Sayfa**

7. ADSORPSİYON VE TAŞINIMIN MODELLENMESİ .....	72
7.1. Moment Teorisinin Genel İfadesi .....	72
7.2. Sonlu Bir Tablet İçin Moment İfadeleri.....	73
7.2.1. Denge adsorpsiyonu için momentler .....	75
7.2.2. Tersinir adsorpsiyonu için momentler .....	76
7.2.3. Tersinmez adsorpsiyonu için momentler .....	77
7.2.4. Toprak tabletini üzerinin kapalı olması durumundaki momentler.....	78
7.2.5. Organik maddesi olan kil için momentler.....	82
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	85
8.1. Deneyde Kullanılan Kirleticiler ve Özellikleri .....	85
8.2. Deneyde Kullanılan Kil Tabletinin Özellikleri.....	88
8.2.1. Kil tabletlerin fiziksel özellikleri .....	89
8.2.2. Kilin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi.....	91
8.3. Killerin Hazırlanması.....	92
8.3.1. Doğal kaolin kiliyle yapılan deneylerde kullanılan kil tabletlerin hazırlanması.....	92
8.3.2. Organik madde ilaveli kilin hazırlanması .....	93
8.3.3. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kiliyle yapılan deneylerde kullanılan kil tabletlerin hazırlanması.....	93
8.4. Deney Sistemi/Deney Düzeneği .....	94
8.5. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı.....	97
8.5.1. Doğal kaolin kili ve ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili ile yapılan adsorpsiyon deneyleri .....	98

**Sayfa**

9. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	105
9.1. Doğal Kaolin Kili İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri.....	105
9.1.1. Etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloreten izleyicilerinin sıfıncı momentlerinin değeriendirilmesi .....	105
9.1.2. Etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloreten izleyicilerinin birinci mutlak ve ikinci merkezi momentlerinin değeriendirilmesi....	107
9.1.3. Doğal kaolin kili ile yapılan deneylerin sonuçları ve değeriendirilmesi.....	112
9.2. Ağırılıkça %10 Humik Asit Katkılı Kaolin Kili İle Yapılan Adsorpsiyon Deneylerinin Etilbromür, Diklormetan ve 1,1,1-trikloreten İzleyicileri için Sonuçları ve Değeriendirilmesi .....	112
10. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	119
KAYNAKLAR .....	123
EKLER.....	128
EK-1 Dedektörün çalışma prensibi .....	129
EK-2 Civa porozimetre cihazının çalışma prensibi .....	130
EK-3 Doğal kaolin kili için gözeneklilik ile katı yoğunluğu hesabı ve orijinal porozimetre verileri .....	134
EK-4 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için gözeneklilik ile katı yoğunluğu hesabı ve orijinal porozimetre verileri .....	136
EK-5 Doğal kaolin kili için porozimetre veri raporlarından elde edilen grafikler ve porozimetre deney özeti .....	138
EK-6 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için porozimetre veri raporlarından elde edilen grafikler ve porozimetre deney özeti.....	142
EK-7 Doğal kaolin kilinde hesaplanmış moment değerieleri .....	146
EK-8 % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde hesaplanmış moment değerieleri .....	149
EK-9 Doğal kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitlerinin hesabı.....	152
EK-10 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitlerinin hesabı .....	154
EK-11 Doğal kaolin kili için birinci mutlak moment diyagramları.....	156
EK-12 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için birinci mutlak moment diyagramları .....	158
EK-13 Doğal kaolin kili ile ağırılıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için bulunan değerielerin karşılaştırılması .....	160
EK-14 Moment dağılım eğriisi.....	165
ÖZGEÇMİŞ .....	166

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. 1865-1914 döneminde kurulan çevre örgütleri .....	11
Çizelge 3.2. Bazı sanayi atık tipleri ve bileşimleri.....	34
Çizelge 3.3. Toprak analizlerinde izlenen parametreler ve uygulanan yöntemler.....	36
Çizelge 4.1. Partikül boyutuna göre toprağın sınıflandırılması.....	43
Çizelge 4.2. Kaolinin ve montmorillonitin genel yapısal özellikleri.....	47
Çizelge 4.3. Toprak yapısındaki organik karbon miktarına göre humus cinsinden sınıflandırma.....	50
Çizelge 4.4. Toprak yapısındaki organik madde miktarına göre humus cinsinden sınıflandırma.....	51
Çizelge 7.1. Farklı mekanizmalar için adsorpsiyon hızı bağıntıları.....	75
Çizelge 8.1. Toprak kirliliğine neden olduğu bilinen bazı kimyasal maddeler ve organizmalar.....	87
Çizelge 8.2. Bazı klorlu ve bromlu hidrokarbonların özellikleri.....	88
Çizelge 8.3. Doğal ve %10 humik asit katkılı kaolin kilin fiziksel özellikleri.....	91
Çizelge 8.4. Doğal kilin kimyasal özellikleri.....	91
Çizelge 8.5. Deney hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreler.....	98
Çizelge 8.6. Doğal kaolin kili için deneysel şartlar.....	99
Çizelge 8.7. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için deneysel şartlar.....	103
Çizelge 8.8. Deneysel çalışmalara ilişkin özet bilgiler.....	104
Çizelge 9.1. Doğal kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitleri.....	112
Çizelge 9.2. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili (sentetik kil) için adsorpsiyon denge sabitleri.....	116
Çizelge 9.3. Doğal kaolin, %10 humik asit içerikli kaolin killerinin adsorpsiyon denge sabitleri ve etkin difüzyon sabitleri.....	116

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Hidrolojik çevrimin şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.2. Gözenekli katılarda sabit bir eleman hacmine giren ve çıkan kirletici debilerinin genel formülünün şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.3. Kütlelenin korunum ilkesine göre kontrol hacme giren ve çıkan toplam kirlilik miktarı.....	29
Şekil 3.4. Kirletici akışkanın yer altı suyundaki hareketi.....	30
Şekil 3.5. Benzinin toprak tabakası üzerindeki kirletici etkisi.....	33
Şekil 3.6. Uçucu organiklerin topraktaki kirletici etkisi.....	33
Şekil 3.7. Toprak havalandırma sisteminin şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.8. Toprak havalandırma ile ilgili şema.....	39
Şekil 4.1. Toprağın yapısının grafiksel gösterimi.....	41
Şekil 4.2. Sekonder kil oluşumu.....	44
Şekil 4.3. Hegzogonal bir ağ oluşturan silisyum tetrahidrat levhası ve alüminyum oktahedronu.....	45
Şekil 4.4. Kil parçacıklarının toprak yapısını meydana getirmek üzere birbirine bağlanması.....	45
Şekil 4.5. Kaolin grubu killerin şematik yapıları.....	46
Şekil 4.6. Montmorillonitin yapısal şeması.....	47
Şekil 4.7. Kolloidal bir kil kristalinin şematik gösterilişi.....	48
Şekil 5.1. Pestisitlerin çevreye olan etkisi.....	52
Şekil 7.1. Hücredeki toprak tabletin üzerinin teflon plaka ile örtülmüş hali ve sınır şartları.....	74
Şekil 8.1. Deney sisteminin şematik gösterimi.....	96
Şekil 9.1. Doğal kaolin kilinde etilbromür için sıfırıncı momentlerin değerlendirilmesi.....	106

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 9.2. Doğal kaolin kilinde diklormetan için sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi.....	106
Şekil 9.3. Doğal kaolin kilinde 1,1,1-trikloreten için sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi.....	107
Şekil 9.4. Doğal kaolin kilinde etilbromür için birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi.....	108
Şekil 9.5. Doğal kaolin kilinde diklormetan için birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi.....	110
Şekil 9.6. Doğal kaolin kilinde 1,1,1-trikloreten için birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi.....	111
Şekil 9.7. Etil bromür izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi.....	113
Şekil 9.8. Diklormetan izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi.....	113
Şekil 9.9. 1,1,1-trikloreten izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi.....	114
Şekil 9.10. Etil bromür izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi.....	114
Şekil 9.11. Diklormetan izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi.....	115
Şekil 9.12. 1,1,1-trikloreten izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi.....	115

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2.1. Genel kirletici çeşitleri.....	4
Resim 8.1. Adsorpsiyon hücresi ile kil tabletin fotoğrafı.....	92
Resim 8.2. Gaz akış hızlarının ayarlanmasında kullanılan dijital göstergeler.....	94
Resim 8.3. Thermal conductivity dedektörden sinyallerin gönderildiği peak simple kromotografi data sistemi.....	95
Resim 8.4. Deney sisteminin fotoğrafı.....	96
Resim 8.5. GC cihazının fotoğrafı.....	97
Resim 8.6. Dedektör içindeki adsorpsiyon hücresinin yerleşim fotoğrafı.....	101
Resim 8.7. Sistemdeki kirletici ve enjeksiyon şırıngasının fotoğrafı.....	103

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A</b>	Tabletin kesit alanı, $\text{cm}^2$
<b>C<sub>A</sub></b>	İzleyicinin üst odadaki konsantrasyonu, mol/l
<b>C<sub>gm</sub></b>	İzleyicinin gaz-mineral ara yüzeyindeki konsantrasyonu, mol/l
<b>C<sub>go</sub></b>	İzleyicinin gaz-organik madde ara yüzeyindeki konsantrasyonu, mol/l
<b>C<sub>i</sub></b>	İzleyicinin tabletin gözeneklerindeki konsantrasyonu, mol/l
<b>C<sub>0</sub></b>	İzleyicinin üst odadaki başlangıç konsantrasyonu, mol/l
<b>D<sub>e</sub></b>	Etkin difüzyon sabiti, $\text{cm}^2/\text{s}$
<b>d<sub>m</sub></b>	Kuru mineral madde kesri
<b>d<sub>0</sub></b>	Kuru toprağın organik madde kesri
<b>f</b>	Organik madde kesri
<b>F</b>	Taşıyıcı gaz akış hızı, ml/dak
<b>k<sub>a</sub></b>	Tersinir adsorpsiyon hız sabiti, $\text{cm}^3/\text{g s}$
<b>K<sub>i</sub></b>	Adsorpsiyon denge sabiti, $\text{cm}^3/\text{g}$
<b>K<sub>gm</sub></b>	Gaz-mineral ara yüzeyinde adsorpsiyon denge sabiti, $\text{cm}^3/\text{g}$
<b>K<sub>go</sub></b>	Gaz-organik madde ara yüzeyinde adsorpsiyon denge sabiti, $\text{cm}^3/\text{g}$
<b>L</b>	Tablet uzunluğu, cm
<b>m<sub>n</sub></b>	Moment ifadesinin genel tanımı
<b>m<sub>0</sub></b>	Sıfıncı moment (deneysel)
<b>m<sub>0t</sub></b>	Üst oda için sıfıncı moment
<b>m<sub>0c</sub></b>	Düzeltilmiş sıfıncı moment
<b>m<sub>1</sub></b>	Birinci moment
<b>m<sub>2</sub></b>	İkinci moment
<b>n<sub>i</sub></b>	İzleyicinin adsorplanmış konsantrasyonu, mol/g

$N_i$	İzleyicinin katı yüzeyine adsorpsiyon hızı, mol/g dak
$r$	Gözenek yarıçapı, nm
$s$	Laplas değişkeni, $s^{-1}$
$t$	Zaman, dak
$V_t$	Üst oda hacmi, $cm^3$
$y(t)$	Zamana göre değişen birinci dereceden fonksiyon
$z$	Tabletteki aksenal yön
$\epsilon_p, \epsilon$	Toplam gözeneklilik
$\mu_1$	Birinci mutlak moment (deneysel), dk
$\mu_{1t}$	Üst oda için birinci mutlak moment, dk
$\mu_{1c}$	Düzeltilmiş birinci mutlak moment, dk
$\mu'_2$	İkinci merkezi moment (deneysel), $dk^2$
$\mu'_{2t}$	Üst oda için ikinci merkezi moment, $dk^2$
$\mu'_{2c}$	Düzeltilmiş ikinci merkezi moment, $dk^2$
$\rho_p$	Tabletin görünür yoğunluğu, $g/cm^3$

**Kısaltmalar****Açıklama****MTA**

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü

## 1. GİRİŞ

Yakın zamana kadar insanlar doğal kaynakları ve çevreyi kendi çıkarları doğrultusunda bilinçsizce kullanmışlar, sürekli kendileri için kullandıkları çevresel kaynak ve ortamların kirlendiğini ancak yine kendileri bundan zarar görmeye başladıklarında görebilmişlerdir.

Gerek insan sağlığının ve gerekse dünya üzerindeki ekosistem dengelerinin korunabilmesi için nelerin yapılması gerektiği günümüzde ciddi bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır.

Günümüzde böylesi önemli bir konu üzerinde, bir yandan toplumun bilinçlendirilmesi çalışmaları ve hukuki düzenlemeler bir yandan da bilimsel çalışmalar yapılarak hassasiyetle durulmaktadır.

Çevrenin en temel unsurları olan ve tüm canlıları etkileyen hava ve su kirliliği kuşkusuz çok önemlidir. Ancak toprak tüm doğal çevrimleri bünyesinde gerçekleştirirken olduğu gibi kirleticileri de bünyesine alır ve kendi bünyesinde istenmeyen çevrimsel mekanizmaları gerçekleştirirken de diğer kirleticiler gibi göz önünde olmadığından çok dikkat çekmez. Bunun yanı sıra hem toprak hem de çevrimsel ilişkilerle su ve hava da toprak kirleticileriyle sürekli kirlenmektedir.

Toprak kirleticileri; birtakım alıkonma mekanizmaları ile toprakta kalabildikleri gibi hem difüzyon gibi taşınım mekanizmaları ile toprakta hareket edebilmekte, hem de havaya ve yeraltı-yer üstü sularına karışabilmektedirler.

Bilimsel çalışmalar göstermiştir ki kirleticilerin toprağı kirletmesi yanında diğer alıcı ortamları da tehdit ettikleri görülmüştür. Bunlar arasında yeraltı suları en önemlileridir. Özellikle uçucu organik bileşikler adından da anlaşıldığı gibi düşük sıcaklıklar da bile buharlaşabilmektedirler.

Herhangi bir şekilde toprakta bulunan bu bileşikler uçuculuk özelliklerinden ötürü durgun difüzyon yani konvektif olmayan şartlardaki difüzyon ile toprakta hareket etmekte, bulunduğu konumdan başka bir konuma göç etmektedirler.

Söz konusu uçucu organik bileşikler toprakta çok ciddi tehdit oluşturan kirleticilerdir. Bu kirleticilerin toprakta ne tür bir davranış göstereceğini bilmek, onun hangi ortama ne derece zarar verdiğini ya da vereceğini saptamak ve düzeltici ya da önleyici çalışmaları yapabilmek açısından önemlidir. Bu da ancak toprakta uçucu organik bileşiklerin çok karmaşık bir yapıda olan taşınım mekanizmasını çözmekle, taşınım davranışlarını incelemek, anlamakla olacaktır. Çünkü onların toprakta yetişen bitkilerin köklerine, temiz yeraltı sularına ve temiz bölgelere potansiyel göçleri söz konusudur. Bu süreci ve oluşumu anlamaya çalışırken birçok önemli etmenin yanında özellikle katılardaki gözenek yapısının karmaşıklığı göz önüne alınması gereken önemli bir faktördür.

Taşınım mekanizması çok özellikli bir yapıya sahip olan toprağın karakterizasyonuna, kirletici olan uçucu organik maddelerin fiziksel, kimyasal yapısına ve toprakta bulunan mevcut su miktarına göre değişmektedir [Bostancı, 1998].

Yapılan bu çalışma çevre kirliliğine etki eden faktörlerden birisi olan gaz atıkların katılardaki taşınımı ve adsorpsiyonunun detaylı olarak analiz edilmesi ve bu tip kirleticilerin oluşturduğu olumsuzlukların giderilmesi için faydalı olabilecek parametrelerin belirlenmesinde odaklanmış olup uçucu organik bileşik olarak seçilen etil bromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloretan kullanılarak bu kirleticilerin toprak yüzeylerindeki taşınımları incelenmiştir.

Ayrıca deneylerin gerçek koşullar ışığında reel sonuçlar verebilmesi için toprağın özellikli yapısının sağlanabilmesi açısından ağırlıkça %10 humik asit ilavesi yapılarak laboratuvar ortamında organik madde katkılı toprak elde edilmiştir. Sistem vasıtasıyla üç değişik kirletici organik katkılı toprağa izleyici olarak gönderilmiş ve

killi toprağın kirleticiler altındaki davranışı ile söz konusu kirleticilerin etkileri gözlenmiştir.

Seçilen kirleticilerin 2 ve 3 klorlu bileşik olması klor etkisinin incelenbilmesine de olanak sağlamıştır. Uçucu organik bileşiklerin topraktaki taşınım ve adsorpsiyon parametrelerinin belirlenebilmesi için tek taraflı tek tablet moment tekniği kullanılmıştır.

## 2. DOĞA KAVRAMI İÇİNDE ÇEVRE VE İNSANIN YERİ

Canlı varlıklara tesir eden dış tesirlerin tümüne *çevre* adı verilir. Hava, su, toprak, bitki örtüsü, hayvanlar ve yaşadığımız gezegen üzerinde veya dışında olan, insanları etkileyen her türlü nesne çevre kavramının içine dahildir. Canlı varlıklar birey olarak sınırlıdır. Buna rağmen çevre için kesin bir sınır çizmek mümkün değildir. Pratik amaçlar için çevre denildiğinde “biyosfer” anlaşılır. Bu yer küresinin yüzeyi ve yeryüzünü çevreleyen atmosferden oluşur. Uzun yıllar çevre ile uyumlu bir yaşam sürdüren ve yaklaşık 150 yıl öncesine kadar bozucu ve tüketici etkinliklerde bulunmayan insanoğlu hızlı sanayileşme ve kentleşme ile beraber binlerce yılda oluşmuş doğal dengenin bozulması ve kaynakların yok olması tehlikesiyle karşı karşıya kalmıştır [Önder, 2003].

İnsanların yaşam seviyesini yükseltmesi sebebi ile teknolojiye yönelmeleri pek çok açıdan doğal karşılanabilir. Ancak bu teknolojilerin, üzerinde yaşadığımız yerküreyi ve doğal çevremizi kirletmeyecek şekilde geliştirilmesi ve söz konusu kirletmeme kavramının bilimin kütle kanunu gibi somut kavramlar açısından ütöpik bir arayış olarak nitelendiği noktada da teknolojik ilerlemenin doğal seyri içinde oluşacak kirletici ortamların en aza indirilmesi yönünde veyahut zararlarının en aza indirgenebilmesi şeklinde bertarafının yapılması gerekmektedir.



Resim 2.1. Genel kirletici çeşitleri [İnternet: Çevre ve Orman Bakanlığı, 2007]

Genel olarak çevre kirliliği kavramını oluşturan etkin faktörler (Resim 2.1) içerisinde yer alarak yirminci asrın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte, toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak

insanoğlunun karşısına çıkmıştır. Daha önceki asırlarda kullanılan güç ve enerji kaynaklarının yetersiz olması, nüfusun azlığı, endüstrileşmenin henüz gelişmemesi sebebiyle diğer çevre faktörlerinde olduğu gibi toprakta da herhangi bir kirlenme söz konusu değildi. Özellikle yirminci yüzyılın ortalarına doğru hızlı nüfus artışı ile birlikte, tarım ve diğer alanlardaki sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesine paralel olarak toprak kirliliği de artmaya başlamıştır. Toprak kirliliği her geçen gün daha da ciddi boyutlara ulaşan önemli çevre problemlerinden birisini teşkil etmektedir.

Kalkınma ve rahat bir hayat standardı sürdürebilmek için uğraş verirken, olumsuz etkilere sahip olmamak; meydana gelebilecek çevre sorunlarını en aza indirebilmek için de çevre bilincine sahip bir anlayış içerisinde temel insan haklarını, eşitlik ve adalet ilkelerini kapsayan davranış biçimlerini geliştirebilmek ve insanoğlu kaynaklı meydana gelen bu büyük problemi çözümlenebilmek için daha çok bilimsel faaliyetler temelli araştırmalar yapılması gerekmektedir.

### 3. ÇEVRE KİRLİLİĞİ

Yaşam seviyesi yüksek olan toplumlar oluşturmanın temel şartlarının bol enerji temini ve sanayileşme olduğu bilinmektedir. Fakat içinde bulunduğumuz teknoloji çağında, özellikle sanayileşmenin yararları yanında çevre açısından çeşitli olumsuz koşullar da beraberinde gelmiştir.

Genel bir tanım ile çevre sorunlarının, belirli bir gelişmişlik düzeyine ulaşmış toplumlarda örgütsel aksaklıkların ve doğru planlama eksikliklerinin bir sonucu olarak kentleşme ve sanayileşme süreçleri ile ortaya çıktığı söylenebilir. Bu durumda doğanın kendi kendini arıtma kapasitesi yeterli olmamakta, ekolojik dengenin bozulması sonucunda doğal yaşam şartları ve insan yaşamı tehlikeye girmektedir.

Üzerinde yaşadığımız dünyanın imkânlarının sınırsız, kaynaklarının bitmez tükenmez olmadığı, ancak yaşadığımız bu yüzyılda kapsamlı olarak fark edilmiştir. Ama bu süreç içerisinde hava, su, toprak kirlenmesi, insan ve diğer canlıları tehdit edecek boyutlara ulaşmış, bazı bitki ve hayvan türlerinin nesli tükenmiştir.

Esasen çevre sorunları; daha önce de mevcut olmasına rağmen çevre sorunu olarak ele alınan unsurlar hiçbir zaman bugünkü kadar doğal dengeyi bozacak büyüklükte olmamıştır. Çevre sorunları ve etkilerinin kent, bölge, hatta ülke bazında sınırlı kalmaması çevreye uluslar arası bir boyut kazandırmıştır.

Yer küreyi ve yaşamı tehdit eden çevre sorunlarını ele alırken; meselenin bilimsel ve teknolojik olmaktan çıkıp, ahlaki bir boyut kazandığını da göz önünde bulundurmamak gerekir. Gerçek çevrecilik, diğer dünya görüşleri gibi davranışlarımızla yaşadığı müddetçe gerçek mana ve değerini bulur.

Çevre problemleri konusunda yapılan bilimsel çalışmalara halkın da bilinçli bir şekilde katılımını sağlayarak “aksiyoner çevrecilik” anlayışını yaygınlaştırma gayretinde olmalıyız. Bu da son yıllarda vurucu etkisi fark edilen ve daha sık söylenir olan ifadeyle açıklanırsa, yani; ancak eğitimle sağlanacaktır.

Birbirlerine ayrılmaz bir şekilde bağı ve biri diğerine sürekli tesir eden toprak, hava ve su, yaşadığımız çevreyi meydana getirir. Evrenin bir parçasının herhangi bir sebeple bozulması diğer parçalarını da aynı şekilde etkiler. Çevre kirlenmesinin günümüze kadar seyrini ifade etmeden önce çevre kirlenmesinin ne olduğunun bilinmesi gereklidir.

### 3.1. Çevre Kirliliği Üzerine Çeşitli Tanımlamalar

Bütün insanların kirlenmemiş, (temiz) bir ortamda (hava ve toprak) yaşama arzuları doğuştan getirdikleri bir özelliktir. Topulukların bu arzuları doğrultusunda temiz bir çevrede faaliyet göstermeleri en tabii haklarıdır ve hiç kimsenin dikkatsizlik, ihmal ve kasıtlı olarak bu ortama bozmasına izin verilmemelidir.

Kirlenmenin yüzyıl öncesinden farkına varıldığı ve çözümü için tariflenmesine çalışıldığı literatürde kaydedilmiştir. Ancak o zamanlarda kirlenmenin çok kötü ve uğursuz bir olay olarak ele alınması verilen tariflerin realiteden uzak kalmasına sebep olmuştur. Zira kirlenmenin tamamen ortadan kaldırılması isteniyordu; bu ise günümüzün modern medeniyetinin bir anlamda elimine edilmesi demektir. Bu mümkün değildir. Hiç kimse modern teknolojinin sağladığı konfordan vazgeçmek istemez. Bundan ötürü de yapılacak tanımlamaların pratik değeri olabilmesi için daha gerçekçi olması gerekir.

Çevre kirlenmesinin farklı yönlerden tarif edilmesi mümkündür. Her bir özel durum için ayrı bir tarif yapılması gerekli ve önemli olabilir. Çeşitli ilim ve meslek dalları çevre kirlenmesi ile doğrudan ilgilidir. Bunun için farklı meslek dalları kendi ihtiyaçlarına cevap verecek tarzda çevre kirlenmesinin tarifini yapmışlardır. Bu tanımlamalardan bazıları şu şekildedir [Önder, 2003]:

*Ekologlar;* (organizmaların, çevre ve diğer organizmalarla olan ilgisini araştıranlar) geniş bir görüş açısıyla, sistemin dengesini bozan her şeye kirlenmeye gözüyle bakmışlardır. Tipik bir örnek vermek gerekirse; bu görüşe sahip bilim adamları su kirlenmesini “su ortamında yaşayan canlı türlerinde azalma meydana getiren ve bazı

türlerin kaybolması ile sistemin dengesini bozan her şey” veya “bir su yatağındaki organizmalara kötü yönde tesir eden herhangi bir maddenin bu su yatağına girmesi” şeklinde tarif etmektedirler.

*Mühendisler* ise; ekologların aksine, herhangi bir ortama verilen maddenin, ortama girer girmez kötü tesir meydana getirmesi halinde kirlenmenin olduğunu kabul etmektedirler. Bu anlamda da mühendislerin gerçekçi olmaya daha yakın oldukları görülür.

Ekologların pek çoğunun katıldığı “ortamda hiç değişiklik meydana getirmemek” yaklaşımlarına nazaran daha gerçekçi tarifler yapılmalıdır. Mühendisler tarafından verilen bütün tarifler, insanları sosyal, sağlık ve ekonomik olarak en uygun seviyede tutmak özüne sahip olmalıdır. Bu bakımdan mühendisler, kirlenmeyi “insanların sebep olduğu kalite değişimleriyle, su-toprak-hava üçlemesinin bugünkü ve gelecekteki faydalı maksatlar için kullanılabilirliğine zarar verilmesi” olarak tarif etmektedirler.

Mühendisler tarafından “herhangi bir kaynağın faydalı kullanılabilirliğine yapılan makul ölçüler dışındaki müdahale” şeklinde verilmiş kirlenme tarifi büyük ölçüde benimsenmiştir. Bu tarife göre bir su yatağının, atık suların arıtıldıktan sonra verildiği bir alıcı ortam olarak kullanılması en büyük faydayı temin ediyorsa; böyle bir kaynağın balıkçılık veya su sporları gibi maksatlar için kullanılmak istenmesi makul sayılmayabilecektir. Bu durumdan ötürü herhangi bir şekilde karara varabilmek için su, toprak ve atmosferin ne gibi maksatlar dâhilinde kullanılacağına bilinmesi ve ona göre kaynakların sınıflandırılması gereklidir. Bugün içinse yapılması gerekenler ve temel anlayışlar daha da çevrenin lehine olacak şekilde olumlu yönde değişmiştir. Artık sürdürülebilir kalkınma yani gelecek nesilleri ve onların temel çevresel ihtiyaçlarının düşünülmesi ve bunun yanı sıra gittikçe daha büyük oranda önem ve ağırlık kazanması söz konusudur.

Mühendisler sosyal sorumluluklarını daha çok idrak etmeye başlamışlardır. Daha ekonomik kullanma tarzı bile olsa, bir nehrin pis su kanalı olarak kullanılmasına

müsaade edecek veyahut kabul edecek mühendislere herhalde rastlanması istisna kabul edilecek oranda çok azdır.

Buraya kadarki tariflerden açıkça görülüyor ki; kirlenme hakkında çeşitli görüşler vardır ve kirlenmenin uzun ve kısa vadedeki tesirleri üzerinde; her gün ilerleyen teknolojinin ve getirdiği etkilerinin anlaşılması ve bunun için belirli sürecin yaşanması gerekliliğinin de etkisiyle; bir görüş birliğine varılamamıştır.

Bazı kimseler tarafından çevre kirlenmesi ve kontrolüne yeteri kadar önem verilmediği söylenirken; bazı sanayi kuruluşlarınca ifade edildiği gibi atık su deşarjları için idareci ve yetkililerin çok katı davrandıkları iddialarının sebepleri konunun iyice özümsememesinden kaynaklanmaktadır. Bütün bunlardan da anlaşılacağı üzere herkesi tatmin edecek bir “çevre kirlenmesi” tarifi vermek mümkün değildir zaten buna da gerek yoktur. Önemli olan söyleniş şekli değil içerdiği manadır.

### **3.2. Çevre Etkilerinin Günümüze Taşınma Sürecine Genel Bir Bakış**

Günümüzde gelişmiş ülkeler ve toplumlar olarak niteleyebildiğimiz medeniyetler gelişmişlik düzeylerini oluşturma süreci içerisinde tamamiyle katı bir kentleşme ve sanayileşme politikaları güderken çevre sorunlarının baş göstermesi sonucu ekolojik dengenin bozulması sebebiyle ileride karşılaşmaları kuvvetle muhtemel çevresel tabloyu görmüşler, ulusal ve uluslararası boyutta ortaya çıkan sorunların aşılması ve çevrenin korunması konusunda çalışmalara başlamışlardır. 19.yy sonundan günümüze kadar yaşanan bu süreç devam etmiştir.

#### **3.2.1. 19. yüzyılın sonundan 1950’li yıllara : “Çevre Korumacılık”**

Sanayi devrimi, ekolojik denge üzerinde yol açtığı olumsuzluklara paralel biçimde, doğaya ilişkin bir bilincin gelişip yaygınlaşmasında önemli bir rol oynamıştır. Bu bağlamda doğanın korunmasına yönelik ilk çabalar, sanayi devriminin belli bir olgunluğa kavuştuğu 1800’li yılların sonuna rastlamaktadır. Bu yıllarda, doğayı

koruma amaçlı derneklerin, grupların kurulduğu, “romantik” nitelikli doğal güzellikleri tanımaya yönelik kulüplerin ve derneklerin de doğanın korunmasına yönelik faaliyetlere başladıkları gözlenmektedir (Çizelge 3.1). İngiltere’de kurulan Alpçilik Kulübü (1865), Kraliyet Kuşları Koruma Derneği (1865) ve ABD’de kurulan Apalachian Dağcılık Kulübü (1876), Portland Dağcılık Kulübü (1876), Ulusal Audubon Topluluğu (1885), Sierra Kulüp (1892) bu yöndeki örgütlenmelerin ilk örneklerini oluşturmaktadır [Öz, 1989]. Ulusal Audubon Topluluğu (National Audubon Society) ve Sierra Kulüp (Sierra Clup) varlıklarını günümüzde de sürdüren çevre koruma gruplarıdır [Bramwell, 1994].

19. yüzyıl sonlarından başlayarak canlılık kazanan çevre/doğa korumacılık ile 1970’li yıllarda yükselen ekoloji hareketinin ilişkisi konusunda farklı yaklaşımlar mevcuttur [Dalton, 1994].

Bazı yazarlar, bu iki yaklaşım arasındaki sürekliliğe dikkat çekmektedirler. Örneğin Bramwell, çağdaş ekoloji hareketinin köklerini 19. yüzyılda görmekte ve 1870-1920 dönemini “proto ekolojik dönmem” diye nitелеmektedir [Bramwell, 1989]. Dalton da benzer biçimde, hareketin tarihinin 1800’lere kadar geri götürülebileceğini ifade etmektedir. Ona göre Batı Avrupa’da ve Kuzey Amerika’da çevresel hareketliliğin iki büyük dalgasından sözedilebilir. Birinci dalga, 1880-1910 dönemini kapsayan “doğa korumacılık”tır. Bu dönemde doğanın, ulusal önemi olan doğal bölgelerin ve yaban hayatının korunmasını amaçlayan gönüllü gruplar ortaya çıkmıştır. İkinci dalga ise 1970’lerde başlayan “yeni çevresel dalga” ya da “ekolojik yönelim”dir [Dalton, 1994].

Doğa korumacılık hareketi de kendi içerisinde üç ayrı aşamada ele alınabilir. İlk evre “kuşların korunması” üzerine odaklanmaktadır [Dalton, 1994]. Örneğin, İngiltere’de deniz kuşlarının korunmasına yönelik olarak 1867’de kurulan “The East Riding Association for The Protection of Sea Birds”, muhtemelen dünya üzerinde yaban hayatının korunmasına dönük ilk örgütlenmedir [McCormick, 1989]. Doğa korumacılığın ikinci evresi doğal ve tarihi-kültürel alanların korunmasına yöneliktir. Ulusal doğal ve kültürel mirası korumayı amaçlayan gruplara İngiltere’de “National

Trust” (1895) ve Fransa’da “Doğanın Korunması İçin Fransız Ulusal Derneği” (1854) örnek verilebilir. Üçüncü aşama ise yaban hayatının korunmasını hedeflemektedir. Yaban hayatının korunmasında ABD’de 1870’lerden itibaren yaygınlaşan ulusal parklar önemli bir yere sahiptir. 1872’de Wyoming’te 800 bin hektar alan üzerine kurulan “Yellowstone National Park”, dünyanın ilk ulusal parkıdır [McCormick, 1989].

Çizelge 3.1. 1865-1914 döneminde kurulan çevre örgütleri [McCormick, 1989]

YIL	ÖRGÜT	ÜLKE
1865	Commons, Open Spaces and Footpaths Preservation Society	İngiltere
1867	East Riding Association for The Protection of Sea Birds	İngiltere
1879	Association for The Protection of British Birds	İngiltere
1883	American Ornithologists Union	ABD
1885	Selborne Society	İngiltere
1886	Audubon Society	ABD
1891	Society of the Protection of Birds	İngiltere
1892	Sierra Club	ABD
1895	National Trust	İngiltere
1896	Massachusetts Audubon Society	ABD
1898	Coal Smoke Abatement Society ( Şimdiki adı, National Society for Clean Air )	İngiltere
1903	Society for The Preservation of The Wild Fauna of The Empire	İngiltere
1905	National Association of Audubon Societies	ABD
1909	Swiss League for The Protection of Nature Wildlife Preservation Society	İsviçre Avustralya
1912	Society for The Promotion of Nature Reserves	İngiltere
1913	British Ecological Society	İngiltere

İkinci Dünya Savaşı sonrasındaki dönem, korumacı hareketler için zor bir yeniden kurulma dönemidir. Savaş sırasında yaşanan yıkımlar, hareketin dikkatinin kentlere yönelmesine ve kentlerin yeniden inşa sürecinde etkin bir rol oynama çabalarına yol açmıştır. Ayrıca bu dönem, çevreye ilişkin ilginin dünya ölçeğinde yükseldiği yıllara tekabül etmektedir. Ancak mali kaynaklar ve üyelik bakımından yaşanan yetersizlikler, korumacı hareketin istenen etkinlik düzeyini yakalamasını engellemiştir [Dalton, 1994].

Savaş sonrası dönemden 1960'lı yılların başına kadar çevreye karşı ilgiyi canlı tutan oluşumlardan biri, organik çiftlik hareketleridir. Lady Eve Balfour ve Haughley ilk kez İngiltere'de kurulan bu model, zamanla bir ağ niteliği kazanarak Toprak Birliği (Soil Association) hareketini meydana getirmiştir. Toprak Birliği Hareketi, korumacı yönelimden ekolojik yönelime geçişin bir halkası olarak değerlendirilebilir. Çünkü hareketin üyeleri kendilerine ekolojist sıfatını yakıştırmaktadırlar [Bramwell, 1989].

### **3.2.2. 1960'lardan 1980'lere : “ekolojik devrim”**

Özellikle 1960'lı yıllardan sonra çevre kirliliğinin ciddiyeti ve sınır tanımaz özelliği anlaşılmalı, ulusal ve uluslararası boyutta ortaya çıkan sorunların aşılması ve çevrenin korunması konusunda çalışmalar başlatılmıştır. Birçok araştırmacı, 1962 yılında yayınlanan Rachel Carson'ın “Silent Spring” (Sessiz Bahar) adlı kitabını “Ekolojik Devrim”in ya da “Ekoloji Çağı”nın başlangıcı olarak görmektedir [McCormick, 1989; Bramwell, 1994; Tamkoç, 1994]. Bu tarihlendirme sembolik bir değer taşısa da 1960'lı yılların son döneminde başlayan ekolojik bilinçlenmenin 1970'li yıllarda kitlesel harekete dönüştüğü söylenebilir. İkinci Dünya Savaşı sonrasındaki dönemde, savaşın yıkıntılarının onarılması için toplumsal ve ekonomik alanda yeniden yapılanmaya gidilmiş, sanayi üretiminde ciddi bir artış meydana gelmiştir. Savaş sonrası dönemin en önemli özelliği, refah düzeyindeki belirgin yükselme ve liberal refah devletin modelinin hayata geçirilmesidir.

1970'lerin başında yaygınlaşan silahsızlaşma ve savaş karşıtı hareketler, yükselen kadın hareketinin çevre hareketinin gündeminde çevre sorunlarının da yer bulmaya başlaması ve bütün bunların üzerinde yoğunlaşan çevre sorunları, ekoloji hareketinin gelişimi için uygun bir toplumsal zemin oluşturmuştur. 1968 öğrenci hareketlerinin sonrasında, öğrenci kitlelerinin büyük bir oranda ekolojik mücadeleye katılması da önemli bir faktördür. 1970'li yılların başında yaşanan dünya ölçeğindeki enerji krizi ve çevre sorunlarının gündelik hayatın bir parçası haline gelmesi de ekolojik hareketin ilerlemesine yol açmıştır.

Bu noktada ekoloji hareketinin gelişimini fikri planda destekleyen yayınlar ve uluslararası çalışmalardan başlıcaları şunlardır:

“Science and Survival” (Barry Commoner, 1960); “Silent Spring” (Rachel Carson, 1962); “The Population Bomb” (Paul Ehrlich, 1968); “The Tragedy of Commons” (Garet Hardin, 1968) ve “Environment, Power and Society” (Howard Odum, 1971)’dir [Dalton, 1994].

Carson’ın “Sessiz Bahar”ı DDT ve diğer kimyasalların bir kasabadaki insan ve havanların ani ölümlerine yol açması gibi kötümser bir senaryoyu dile getirerek yankı bulmuştur [Turgut, 1998].

“Büyümenin Sınırları” 1972 yılında Roma Kulübü tarafından “İnsanlığı Tehdit Eden Sorunlar Projesi” çerçevesinde Massachussets Teknoloji Enstitüsü’nden bir araştırma ekibince hazırlanmış rapordur [Görmez, 1997]. Rapor, 1900’lerden 2100’lere uzanan bir zaman diliminde ve global ölçekte ekonomik büyümeyi belirleyen ve sınırlandıran nüfus, tarımsal üretim, doğal kaynaklar, sanayi üretimi ve çevre kirlenmesi gibi olguları ele alıp değerlendirmektedir [Önder,2003]. Raporun getirdiği “Sıfır Büyüme” önerisi abartılı bulunarak pek çok eleştiriye neden olmuştur [Keleş ve Hamamcı, 1993]. Bu raporun neden olduğu tepkiler, Roma Kulübü’nü 1978 yılında “Dönüm Noktasında İnsanlık” adlı ikinci bir rapor hazırlamaya sevk etmiştir. İkinci raporda büyümenin durdurulması yerine “organik büyüme” ya da “farklılaşmaya dayanan büyüme” kavramı benimsenmiştir [Mesarovic ve Petsel, 1989]. Bu raporlar; ekolojik felaketlerin çok uzakta olmadığını göstererek ve yapısal değişimlerin gerekliliğini vurgulayarak ekolojik bilincin gelişiminde önemli kilometre taşları olmuşlardır.

Çevre sorunlarının uluslararası toplumun gündemine yerleşmesi bakımından önemli bir aşama da 1972 yılında Birleşmiş Milletler tarafından düzenlenen Stockholm Çevre Konferansı’dır. 100’ü aşkın ülkenin katıldığı konferans; çevre sorunlarının uluslararası niteliğini vurgulaması, çevrenin korunması için insanın doğa karşısındaki davranışının değiştirilmesi gereği üzerinde durması ve kendisinden sonra gelecek

çevreye dönük uluslar arası girişimlere kaynaklık etmesi bakımından önem taşımaktadır [Görmez, 1997].

Toplumsal düzeyde çevre bilincinin yükselmesi, mevcut çevre örgütlerinin üye sayılarında belirgin artışlara neden olurken, hem doğa sorununa bakışları hem de eylem tarzları bakımından farklı ve yeni çevre örgütlenmeleri ortaya çıkmıştır. Bunların en önemlilerinden “Friends of The Earth” ( Yeryüzü Dostları ) 1969’da, “Greenpeace” ( Yeşil Barış ) ise 1971’de kurulmuştur [Dalton, 1994].

1975-85 dönemi, ekoloji hareketinin etkinliğinin en üst düzeye vardığı dönemdir. Bu dönemde hareketin serpilip gelişmesinin nedenleri, dönemin siyasal-ekonomik bir bunalım dönemi olmasına ve hem sağ hem de sol geleneksel siyasal güçlerin bunalımı aşmada yetersiz kalmalarına bağlanabilir. Yine aynı dönem, yeni bir devrim olarak nitelenen bilimsel-teknolojik sıçramaların gerçekleştirildiği bir zaman aralığına denk düşmektedir [Steward ve Jacques, 1996].

Ekoloji hareketine ivme kazandıran önemli bir unsur da hareketin nükleer karşıtı protestolarla ve barış yanlısı hareketlerle etkilenmede gösterdiği başarıdır. 1970’lerin ortalarında nükleer enerji sorunu global bir sorun haline gelmiş ve petrol krizini aşmak için Avrupa’daki hükümetlerin çoğu nükleer enerji programlarını geliştirmeye karar vermişlerdir. Bunun sonucunda da nükleer karşıtı gruplar oluşmuştur [Müller-Rommel, 1990].

Ekoloji hareketinin izlediği gelişim çizgisi, Almanya’da kurumsallaşmış ve siyasal parti oluşumu gerçekleştirmiştir. Nükleer karşıtı gruplardan kadın hareketlerine kadar pek çok unsurun birleştirildiği Alman Yeşiller Partisi, ekoloji hareketinin ivme kazanmasında pay sahibidir [Önder, 2003].

Bramwell, 1970’lerde ve 80’lerde kitlesel bir karakter kazanan ve partilileşme süreciyle birlikte yerel ve ulusal siyasette önemli rol oynayan Yeşil Hareketin bir düşünüş sürecine girdiğini belirtmektedir. Yeşil partilerin ulusal politikada yeterli bir katılım ortaya çıkaramadıklarını, çevresel sorunlar karşısındaki kamuoyu ilgisine ve

desteğine rağmen yeterince büyüyemediklerini ifade etmektedir. Yani ekolojik sorunlara ilginin büyüklüğü ile bu ilginin seçimlere yansması arasında bir çelişki yaşanmaktadır. Bramwell bu durumu, “yeşil ulusal siyasetin çöküşü” olarak görmektedir. Bu çöküş, ekolojizmin çöküşü anlamına gelmemekte, yeşil partilerin ulusal siyasetteki düşüşünü anlatmaktadır. Çöküşün temel nedeni ise, yeşil siyaset ile kurumsallaşmış bir parti politikasının amaçları, süreçleri ve araçları bakımından birbirleriyle uyumsuz nitelikte olmalarıdır [Bramwell, 1994].

### 3.2.3. 1980’den günümüze genel bakış

İklim değişikliği, hayvan türlerinin yok olması, buzulların kopması insanoğlunun çevre üzerine yapmış olduğu tahribatlardan dolayı çevrenin etki-tepki prensibi gereğince göstermiş olduğu bir tepkidir.

Avrupa Birliği ülkelerinde kirlilik yeterli dereceye ulaşınca kirliliğin büyümesini kontrol altına alabilmek, sebep-sonuç ilişkisini kullanarak, mantık çerçevesinde nedenlerini belirleyebilmek ve oluşan sorunlara çözüm arayışları bulabilmek ve bir takım önlemler alabilmek üzere bütün bu ifade edilenleri kapsayan 1. Eylem Planı altında bir dizi maddeler yürürlüğe konmuş ve 5 yılda bir gözden geçirilerek zamana uyarlanmıştır. 1. Eylem Planı’nda “kirleten öder ve kaynaklar sonsuz değildir.” mantığı hakimdir. Eylem Planları arasında geçen 5 yıllık sürelerde planlar gözden geçirilip, süreçlerin sonunda eksiklikler tamamlanarak o günün şartlarına göre güncellenir. Günümüzdeyse artık “kirleten öder” değil “kirleten artırır” prensibi yerleşmiş durumdadır.

Bunu I. İklim Konferansı (1979), II. İklim Konferansı (1990), Rio Zirvesi ve II. Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı (1992-Gündem 21), 5.Eylem Planı (1993, Enviromental Managment and Audit Scheme = EMAS ) gibi toplantılar izlemiştir.

Çevre yönetim sistemi çevreyi etkileyecek kirlenmenin minimum düzeyde oluşmasını ve çevreyi minimum düzeyde etkilemesini amaçlamaktadır. EMAS

uygulamasında; mal ve ürünlerin tasarlanmasında “ Beşikten Mezara Kadar” kirletici potansiyellerinin belirlenmesi söz konusudur. Bunun açıklaması da şu şekildedir; bir endüstrinin işleyişinde üretimin gerçekleşmesi süresince hammaddeden başlanarak işlemedeki her bir aşamadan son ürünün çıkışına kadar oluşacak atıkların ( katı-sıvı-gaz ) çevreye olabilecek etkilerinin minimize edilerek kontrolünün sağlanması ve bunun için atık yönetimi çerçevesinde alınabilecek önlemlerin alınması, buna paralel olarak da teknoloji ve çevredeki iyileştirmelerin yapılması gerekir. Günümüzde hatta nihai son ürünün çıkışına kadar olan aşamaların dışında da müşterinin üretimden sonraki memnuniyeti, ürünün güvenilirliği ve garantisi de göz önüne alınmaktadır.

Tüm bu toplantılardan çıkan sonuçlar; doğal çevrenin hızla tahrip edildiği ve doğal kaynakların bilinçsizce tüketildiği, toprak, su ve havanın hızla kirlendiği, ormanların hızla tükendiği, dengesiz nüfus artışının sürdüğü, iklimde değişimler başladığı ve bugünkü ekolojik sorunların devam etmesi halinde 21. yüzyılın çevresel felaketlerin yaşandığı bir yüzyıl olacağıdır. Bu sonuçların ışığında artık günümüzde yaşamı tehdit eden çevre kirliliği dünyanın en önemli gündem maddeleri arasında yer almaktadır.

### **3.2.4. Günümüzdeki uygulamalara yönelik kanun ve yönetmelikler (çevre mevzuatının incelenmesi)**

Uçucu organik kirleticilerinin doğal olaylar veya insanoğlu vasıtası ile toprağa verilmesi ile başta toprak kirliliği ve sekonder taşınımlarla çevresel diğer kirliliklerin oluşması muhtemeldir. Bu sebeple oluşan söz konusu kirliliklerin kaynağında önlenmesi ve oluşmuş kirliliklerin yönetimi açısından 9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanunu kapsamında oluşturulan ve ulusal uygulamalarda kullanılan yönetmelikler aşağıda ifade edilmiştir

1) Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği-31/12/2004-25687

2) Zararlı Kimyasal Madde ve Ürünlerinin Kontrolü Yönetmeliği-11/7/1993-21634

- 3) Zararlı Kimyasal Madde ve Ürünlerinin Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik-17/02/2005-25730
- 4) Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği-31/05/2005-25831
- 5) Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği-22/07/2005-25883
- 6) Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/ AB) -26/11/2005-26005
- 7) Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik (76/464/AB) -31/12/2005-26040
- 8) Endüstri Tesislerinden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği-22/07/2006-26236
- 9) Sulak Alanların Korunması Yönetmeliği-17/05/2005-25818

*Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği aşağıdaki hususları içermektedir*

[İnternet: Çevre ve Orman Bakanlığı “Mevzuat”, 2007]:

### **Amaç**

**Madde 1** — Bu Yönetmeliğin amacı; alıcı ortam olarak toprak kirlenmesinin önlenmesi, kirliliğin giderilmesi, arıtma çamurlarının ve kompostun toprakta kullanımında gerekli tedbirlerin alınması esaslarını sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde ortaya koymaktır.

### **Kapsam**

**Madde 2** — Bu Yönetmelik, toprak kirliliğine neden olan faaliyetler ile tehlikeli maddeler ve atıkların toprağa deşarjına, atılmasına, sızmasına ve evsel ve kentsel atıksuların arıtılması sonucu ortaya çıkan arıtma çamurlarının ve kompostun; toprağa, bitkiye, hayvana ve insana zarar vermeyecek şekilde, toprakta kontrollü kullanımına ilişkin teknik, idari esasları ve cezai yaptırımları kapsar.

## Genel Yüklülükler

**Madde 5** — Toprak kirliliğinin önlenmesi açısından bu Yönetmelikle belirlenen sınır değerlere ve getirilen yüklülüklerle uyulması zorunludur.

-Bakanlık, kirlenme riski olan alanları saptar alınacak tedbirleri belirler ve uygulatır.

-Valilikler; kirlenmiş alanları saptar, alınacak tedbirleri belirler/belirletir ve uygulatır.

-Kirlenme riskinin bulunduğu alanlarda kirletenler kirlenmeyi önlemekle, kirlenmiş alanlarda kirleten kirlenmeyi durdurmak, kirlenme boyutunu tespit etmek, kirlenmenin etkilerini gidermek için gerekli çalışmaları yapmak ve tedbirleri almakla yükümlüdür.

-Tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan toprak kirliliğinin önlenmesi ve giderilmesi konularında Çevre ve Orman Bakanlığı ile Tarım ve Köyişleri Bakanlığı birlikte çalışır. Belirlenen tedbirler valilikler tarafından uygulanır.

### 3.3. Çevre Kirliliği Nedenleri ve Çeşitleri

Çevre kirliliğine neden olan maddelere atık maddeler, atıkların bırakıldığı ortama zorunlu alıcı ortam ve atık maddeleri değişik faaliyetler sonucunda direkt veya dolaylı yoldan çevreye bırakarak kirliliğe sebep olan unsurlara da kirleticiler adı verilmektedir. Çevre kirliliğini genel olarak 3 grup altında toplamak mümkündür [Bostancı, 1998]:

- 1) Hava Kirliliği
- 2) Su Kirliliği
- 3) Toprak Kirliliği

Çalışmanın konusu itibariyle bu bölümde birbirine ayrılmaz biçimde bağlı ve birbirini sürekli etkileyen herhangi birindeki bozulmanın diğerine mutlaka yansıdığı 3 temel ortamı oluşturan hava ve su kirliliği hakkında bilgi verilip *Toprak Kirliliğinin* üzerinde detaylı şekilde durulacaktır.

### 3.3.1. Hava kirliliği

Temiz havanın çok açık bir tarifi olmadığı için hava kirlenmesinin tarifini yapmak oldukça zordur. Normalde atmosferde bulunmayan herhangi bir maddenin atmosferde bulunmasını kirlenme olarak sayabiliriz. Ancak bu tip maddelerin havada bulunmaması değil, "çevrede istenilmeyen bir etki yapacak konsantrasyonda bulunmaması" hava kirlenmesi olarak kabul etmek daha mantıklı olacaktır.

Genel çerçeve kapsamında atmosferde gaz, duman, toz, koku ve su buharı şeklinde bulunabilecek kirlenme etmenlerinin insan ve diğer canlı varlıklara beraber çevremizdeki nesnelere zarar verebilecek konsantrasyon seviyesine yükselmesi olayına Hava Kirliliği denir [Karpuzcu, 2004].

Hava kirliliğine neden olan kirlenme etmenleri atmosfere volkan patlamaları, çiçek tozları, atmosferik olaylar gibi tabii kaynaklı olabileceği gibi, orman yangınları, sanayi tesisleri, ısınma amaçlı kullanılan yakıtlar ve motorlu taşıtlar da olabilir.

Uzun yıllar içerisinde oluşan özellikle ısınma enerjisi elde edebilmek için sosyo-ekonomik yaşam şartlarından ötürü tehlikeli atık oluşumuna sebebiyet veren ucuz yakıtların kullanılması, motorlu taşıt sayısının her geçen gün artması, binalarda ısı yalıtım kurallarına uyulmayarak lüzumsuz enerji israfının yapılması, yeni alanlara doğru kayan kentleşme sebebiyle sanayi tesislerinin neredeyse şehir merkezlerinde kalması ve zaman zaman meteorolojik şartların da hava kirliliği oluşum çevrimi içinde ölçüt olarak belirmesi ile sera gazı birikimi ve küresel ısınma sonucu hava kirliliği problemi yoğun ve etkin bir biçimde kendini insanoğluna hissettirmektedir.

Bunlara ilaveten birçok kimyasal maddenin üretimi, ayrışması, buharlaşması ve benzeri işlemler sonucunda başta kükürt dioksit gibi toksik maddeler olmak üzere is, toz, duman gibi askıda katı partiküller ve bunlar içerisindeki eser halindeki kanserojen elementler atmosfere geçerek hava kirliliğine sebebiyet vermektedir.

Hava kirleticiler genel olarak iki grupta toplanabilir:

- a. Gaz kirleticiler
  - Azot Bileşikleri (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>)
  - Oksijen Bileşikleri (O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)
  - Kükürt Bileşikleri (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S)
  - Halojen Bileşikleri (HF, HCl)
  - Organik Bileşikler (aldehitler, hidrokarbonlar, katranlar)
- b. Partikül halindeki kirleticiler
  - İnce tozlar (dust)
  - Kimyasal dumanlar (fume)
  - Kimyasal buharlar (mist)
  - Yanma dumanları (smog)
  - Spreyler

Bu kirleticiler atmosfere verildikten sonra direkt olarak etki edebildiği gibi, atmosfere girdikten sonra bazı kimyasal reaksiyonlarla yeni bir maddeye dönüşerek de kirlilik yaratabilirler.

Hava kirliliğinin yaşandığı yerlerde, atmosferin sıcaklık ortalaması normalin üzerinde olmakta ve dikey yönde hava hareketlerinin durmasıyla kirli hava belli bir bölgede bir inversiyon tabakası oluşturmaktadır. Bu tabaka kirli havanın seyrelerek dağılmasına ve havanın temizlenmesine engel olur. Atmosferde CO<sub>2</sub> oranının yükselmesi ve bunun sonucu olarak iklimde değişimler meydana gelmesi sera etkisi adını almaktadır ve dünyayı meşgul eden en önemli çevresel sorunlardan biridir. Ayrıca ozon tabakasının incilmesi de hava kirliliğinin bir sonucudur [Bostancı, 1998].

Başta bazı partikül maddeler ve aerosol halindeki hava kirleticileri olmak üzere bir takım hava kirleticileri -ki bu kirleticiler kategorisi içinde organik bileşikler özellikle uçucu organik bileşikler de yer almaktadır- toprağı da kirleten kaynaklar arasında sayılmaktadır. Doğadaki döngü ile bu kirleticiler topraktan da yeraltı suları ve

yüzeysel sulara geçebilmektedirler. Bu hususla ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur. Örneğin; Sigsbh ve ark. (1987) yaptıkları bir çalışmada; eski model taşıtlardan çıkan emisyonun detaylı hidrokarbon ve aldehit kompozisyonunu araştırmışlardır. Kompozisyonun içerisinde polimetibenzen, n-bütan, izopentan, n-pentan, klorohekzan gibi bileşiklerin yer aldığı sonraları yapılan farklı araştırmalar neticesinde de doğrulanmıştır.

Ayrıca yukarıda sayılan hava kirliliğini oluşmasına sebebiyet veren etmenlerin yanında tıbbi ve tehlikeli atıkların bertarafı sonucu özellikle yakılması vasıtasıyla meydana gelerek havaya verilen çok tehlikeli ve zehirli etkiye sahip organik ve inorganik gazlar da sayılabilir. Tıbbi ve tehlikeli atıkların çeşitli bertaraf yöntemleri mevcuttur. Bunların hem yakılma sonucu havaya direkt verilmesi hem de araziye gömme sonucunda oluşan tehlikeli çöp sızıntı sularının zamanla toprağa nüfuz etmesi ile ciddi kirlilik biçimleri gözükülebilmektedir. Genel anlamda tıbbi atıkların bertaraf yöntemi olarak en çok yakma fırınları (insineratörler), otoklav (buharlı sterilizasyon) ve doğrudan gömme (deponi) yöntemleri kullanılmaktadır. Her bir yöntem kendine has sınırlamalara sahiptir [İstek, 2004].

İnsineratörler tıbbi atık hacminde önemli ölçüde indirgeme yapmakta ancak havaya tehlikeli emisyonlar yayılmasına sebebiyet vermektedirler. 1995 yılında hava emisyonları hakkında yeni düzenlemeler EPA tarafından Temiz Hava Akti (Clean Air Act, CAA) uyarınca yapılmış ve çalışan insineratörlerin yaklaşık %80'inin bu nedenlerle kapatılması öngörülmüştür [Douglas ve Uhler, 1993].

Buharlı sterilizasyon yöntemleri işgal ettikleri yer açısından insineratörlere oranla daha kullanışlı olmakla birlikte, patolojik atıklara uygun olmaması ve ek işlemler yapılmaz ise atık özelliğinin yok edilmesi konularında yetersiz olması gibi dezavantajlara sahiptir [İstek, 2004].

Deponi yöntemi çoğunlukla medikal atıkların son noktası olmaktadır. Bu yöntem; yeraltı sularının kirlenme olasılığının bulunması, yerleşim merkezine uzak olması ve atık transferindeki zorlukların bulunması açısından sınırlamalara sahiptir [İstek, 2004].

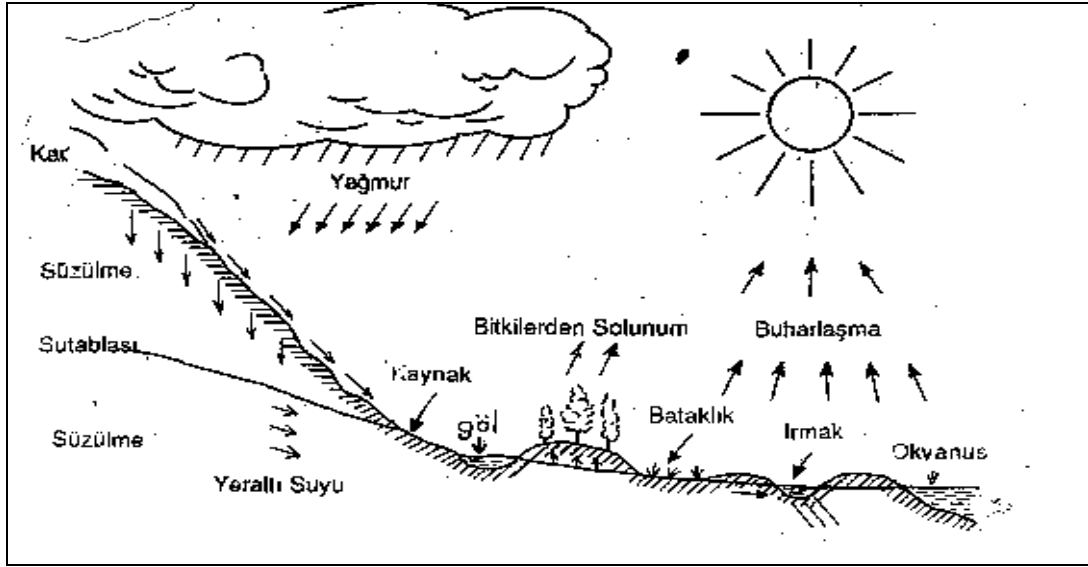
Havaya bırakılan baca gazı içerisindeki zararlı kimyasallar çeşitli hava olayları ile toprağa ve daha sonra da yeraltı sularına göç edebilmektedirler. Dolayısıyla uçucu organik kirletici özelliğine de sahip tıbbi ve tehlikeli atıklar, toprak kirliliğinin dolaylı da olsa oluşmasına sebep olmaktadır.

### **3.3.2. Su kirliliği**

Bütün su kaynaklarını içine alan su ortamı, birçok canlı için yaşamın temelidir. Bu ortamda meydana gelebilecek her değişme, birçok organizma türünün hayatında ve bunlar arasındaki dengede değişmelere yol açmaktadır.

Su kirliliği su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi olarak tanımlanabilir. Su kirliliği çeşitlerini genel anlamda fiziksel kirlenme, kimyasal kirlenme, bakteriyolojik kirlenme, radyoaktif kirlenme, termal kirlenme olarak sıralayabiliriz.

Yaşamın temelini oluşturan su katı, sıvı ve gaz formlarda yer alarak güneşin sağlamış olduğu enerji ile sürekli bir döngü içerisinde yer almakta, bir formdan diğer forma dönüşebilmektedir. Hidrolojik çevrim olarak ifadelendirilen bu döngü yeryüzündeki suyun korunmasını da sağlamaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Hidrolojik çevrimin şematik gösterimi [Karpuzcu, 2004]

Yeryüzündeki su kaynakları, yüzeysel sular ve yeraltı suları olmak üzere 2 (iki) grupta toplanabilir.

Yüzeysel sular göller, barajlar, nehirler, akarsular, denizler, göletler vb. olarak tasnif edilirken yeraltı suları da membaa(kaynak) suları, şifalı sular, kuyu suları vb. olarak belirtilebilir.

Genel olarak suların kirlenme nedenleri, doğal ve yapay nedenler olmak üzere iki ana grupta toplanabilir.

Doğal nedenler;

- Kötü kaliteli akarsu, göl, bataklık etkileri
- Jeolojik formasyonlardan kirlenme
- Jeotermal alan etkileri
- Deniz suyu girişimi olarak sıralanabilir.

Yapay nedenler olarak sayılabilecek (bölgelere göre farklılık göstermekle birlikte) genellikle sanayi atıkları, kentsel atıklar, tarımsal ilaç ve gübre kullanımı ile nükleer enerji santralleri, termik santraller, hastaneler ve sağlık kuruluşları, eczane ve ilaç depoları benzeri diğer kuruluşlar atık kaynakları olarak sayılabilir.

Suların kirlenmesine sebep olan kirleticiler aşağıdaki biçimde sıralandırabilir:

1. Organik kirleticiler
2. İnorganik kirleticiler
3. Bitkilerin anormal büyümesine ve çoğalmasına neden olan kirleticiler (N, P)
4. Sentetik organik kirleticiler (deterjanlar, pestisitler vb.)
5. Yağ ve petrol kökenli kirleticiler
6. Sediment kökenli kirleticiler
7. Mikroorganizmalar
8. Radyoaktif kökenli kirleticiler
9. Genellikle sanayide ve başka alanlarda kullanılan soğutma suları
10. Çeşitli yollarla sulara karışan ağır metaller, iz elementler vb.

Ayrıca toprak ve havada bulunan kirleticiler de çeşitli yollarla yüzeysel sular ve yeraltı sularına taşımakta, aynı şekilde suda bulunan kirleticiler toprak ve atmosfere taşınabilmektedir. Bu sebeple yeraltı suyu kirliliğini yüzeysel sular ve toprak kirlenmesinden ayrı tutmak mümkün değildir.

### Yeraltı suyu kirliliği

Bir ülkenin su kaynakları yönünden su zengini sayılabilmesi için yılda ortalama kişi başına brüt 10.000 m<sup>3</sup> su potansiyeline sahip olması gerektiği kabul edilmektedir. Bu açıdan ülkemizde kişi başına düşen ortalama brüt su miktarı 3.126 m<sup>3</sup>, bu değer oldukça gerisinde bulunmakta ve gün geçtikçe ne yazık ki bu miktarda düşüşler yaşanmaktadır [Uslu ve Türkman, 1987].

Üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemizde komşularımız dikkate alındığında yüzölçümü genelinde bugün için ciddi bir su kıtlığı bulunmamakla birlikte kişi başına düşen yıllık yenilenebilir su miktarında; hızlı nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme, yeraltı su kaynaklarının azalması, kişi başına daha fazla su talebi, iklim değişikliği ve su kaynaklarının debi ve rejimindeki değişmeler, yağışların azalma eğilimine girmesi, verim artışı için sulama suyundaki artışlar gibi sebepler ile hızlı bir düşüş gözlenmektedir.

Yeraltı suyu dünyanın her yerinde, özellikle de kırsal alanlarda birçok insan için içme suyu kaynağıdır. Kendi suyunu kendisi temin eden evlerin hepsinde kuyular vardır ve bu evlerde yaşayanlar yeraltı suyunu kullanmaktadırlar.

Yeraltı su kaynakları insanlar tarafından içme suyu olarak kullanıldığından dolayı yeraltı suyunun kalitesi çok büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden su, tüketicilere belirli içme suyu standartlarına getirilmiş olarak iletilmek zorundadır. Yeraltı suyu içeriğinde doğal kaynaklardan gelen eriyikler bulunmaktadır. Doğal ortamlardan gelen bu unsurlara en yaygın örnekler inorganik maddeler veya antropojenik kaynaklardan gelen patojenlerdir. Yeraltı sularında birçok malzeme kirlilik yaratan unsurlar olarak belirlenmiştir [Uslu ve Türkman, 1987]. Bunlar:

1. Sentetikler
2. Organik kimyasallar
3. Hidrokarbonlar
4. İnorganik katyonlar
5. İnorganik anyonlar
6. Patojenler
7. Radyonükleidler

Bu maddelerin çoğu suda çeşitli derecelerde çözülmektedirler. Tabiatta inorganik katyonlar ve anyonlar bulunmaktadır. Bazı radyonükleidler doğal olarak oluşum gösterirken bazı radyonükleidler de insan eliyle yapılmaktadır ve nükleer silahların üretildiği ve teste tabi tutulduğu ortamlardan gelmektedir.

Yeraltı suyu kirliliğinin kaynakları aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir:

Kirlilik Yaratan Maddeleri Boşaltmak İçin Dizayn Edilen Kaynakların Yeraltı Suyuna Etkileri:

- Septik Tanklar ve Lağım Tertibatı
- Enjeksiyon Kuyusu
- Arazi Uygulaması

Kirlilik Yaratan Maddeleri İşlemek ve Depolamak İçin Dizayn Edilen Kaynakların Yeraltı Suyuna Etkileri:

- Dolgular
- Açık Çöpler
- Yüzey Depolama Alanları:
  - Sıvı atıkların tasfiyesi için belediyeler
  - Kâğıt fabrikaları
  - Petrol rafineleri
  - Metal endüstrisi
  - Madencilik
  - Kimyasal fabrikalar gibi endüstriler
  - Çiftlik hayvanlarının beslenme atıkları gibi tarımsal atıkların tasfiyesinde
- Güç santralleri de yüzey depolama alanlarını soğutma göletleri olarak kullanılmaktadır.

Depolama alanlarının geniş bir kullanım alanı olması nedeniyle yeraltı suyu kaynaklarında önemli ölçüde kirliliğe sebep olmaktadır.

1. Fosseptik ve Lağım Çukurları
2. Tarımın Yeraltı Suyuna Etkisi
3. Kimyasal madde dökülmeleri ve yeraltı tanklarından sızma
4. Madencilik
5. Diğer Kirleticiler

Yeraltı suyu için tasnif edilen söz konusu kirletici kaynaklar aynı zamanda da toprak kirliliğinin sebepleri olarak da düşünülmelidir. Unutulmamalıdır ki yeraltı suyu kirliliğinin yayılımı kirleticinin özelliğine ve bölgenin hidrojeolojisine bağlıdır. Ayrıca kirlenme yeraltı suyu hızının çok büyük olduğu bölgelerdeki geçirimli birimlerle uzaklara taşınabilir.

Yeraltı suyu kaynaklarının bulunması konusunda bilim adamları ve mühendislerin karşı karşıya kaldığı problemler yeraltı suyu akış sistemine kirleticilerin nereden ve hangi mekanizmalarla girdiğinin tespit edilmesi ve kirleticilerin akış sistemi içinde taşınmasına dair güvenilebilir hesapların yapılmasıdır. Çözümüş kirleticilerin yeraltında taşınımını etkileyen fiziksel ve kimyasal faktörlerin tanımlanabilmesi için bazı süreçlerin ve fizik, matematiksel eşitliklerin bilinmesi gerekmektedir [Uslu ve Türkman, 1987].

Gözenekli her yapıda çözünenlerin taşınmasını tanımlamada kullanılan diferansiyel denklemlerin kurulabilmesi için ortak başlangıç noktası akım bölgesinde sabit bir eleman hacmine giren ve çıkan kirletici debilerinin yazılmasıdır [Freze ve Cherry, 2003].

Bu eleman kütle korunumu ise;

$$\left( \begin{array}{c} \text{Eleman içinde} \\ \text{çözünen kütledeki} \\ \text{net değişim miktarı} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Elemandan dışarı} \\ \text{çözünen akışı} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Eleman içine} \\ \text{çözünen akışı} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Reaksiyonlardan} \\ \text{kaynaklanan} \\ \text{çözünen kaybı} \\ \text{veya kazanımı} \end{array} \right)$$

Şekil 3.2. Gözenekli katılarda sabit bir eleman hacmine giren ve çıkan kirlitici debilerinin genel formülünün şematik gösterimi [Freze ve Cherry, 2003]

Eleman hacmi içine giren veya çıkan debileri kontrol eden fiziksel süreçler adveksiyon ve hidrodinamik dispersiyondur (Şekil 3.2). Adveksiyon, yeraltı suyu akışı sırasında çözünenin (kirlitcinin) hareketidir. Adveksiyon sürecine ise konveksiyon denir.

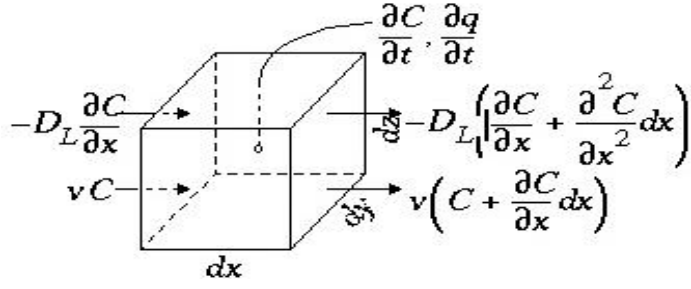
Akiferlerde oluşan kirlilik iletişimini tanımlayan diferansiyel denklem literatürde adveksiyon denklemi olarak bilinir [Freze ve Cherry, 2003]. Bu denklem;

- Akifer homojen ve izotrop,
- Akifer tamamen suyla doymuş,
- Akiferdeki akım kararlı(steady-state) durumda yani yeraltı suyu her zaman ve her yerde sabit olarak kabul edilir.

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad (3.1)$$

Darcy kanunu her zaman geçerlidir.

Kütlenin korunumuna ait matematiksel ifadeyi kurmak için küp şeklini gözenekli ortam olarak nitelendirip hacme giren ve çıkan kirlilik debilerini ele alırsak (Şekil 3.3);



Şekil 3.3. Kütle korunum ilkesine göre kontrol hacmine giren ve çıkan toplam kirlilik miktarı [Freze ve Cherry, 2003]

Kontrol hacmine giren toplam kirlilik(kirletici )miktarı;

$$F_x \cdot dx \cdot dy + F_y \cdot dx \cdot dz + F_z \cdot dx \cdot dy \quad (3.2)$$

Küp elementten çıkan toplam kirlilik (kirletici) miktarı;

$$\left( F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) dz \cdot dy + \left( F_y + \frac{\partial F_y}{\partial y} dy \right) dx \cdot dz + \left( F_z + \frac{\partial F_z}{\partial z} dz \right) dx \cdot dy \quad (3.3)$$

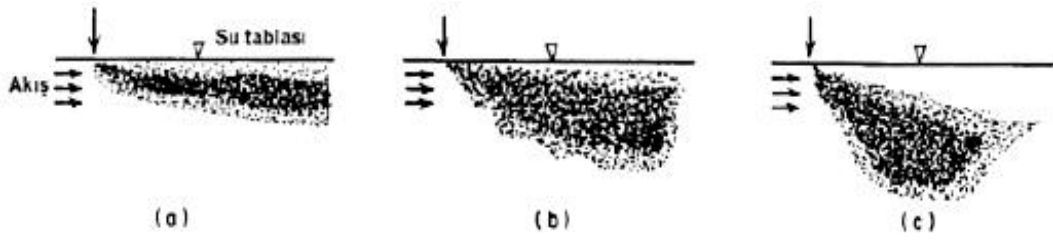
Yukarıdaki iki denklem arasındaki fark kirlilik kütlesi miktarındaki değişim olarak ifade edilir;

$$\left( \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) dx \cdot dy \cdot dz \quad (3.4)$$

Birçok türevsel ifadenin kullanılması sonucu değişik matematiksel kanunları kullanarak kirletici çözeltinin yeraltı suyundaki davranışı hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Değişik yoğunluklardaki kirleticilerin yeraltı suyundaki davranışları farklılık gösterir. Kirletici çözeltinin yeraltı suyundan daha yoğun olması durumunda kirletici bulutu yeraltı akış sisteminde aşağıya doğru batacaktır (Şekil 3.4). Bu sebeple kirletici hareketlerinin doğru şekilde belirlenebilmesi yeraltı suyunun bulunduğu

bölgedeki jeomorfolojik yapının, söz konusu yeraltı suyu yapısının, yeraltı suyu akış hızının ve kirletici çözeltiyle ilgili kesin ve detaylı bilgilere sahip olmaya bağlıdır [Freze ve Cherry, 2003].



Şekil 3.4. Kirletici akışkanın yeraltı suyundaki hareketi [Uslu ve Türkman, 1987]

Yeraltı suyu akış hızının düşük olduğu durumlarda Fick'in ikinci yasası tek boyutlu çözüme indirgenir. Böylece uzun sürede permeabilitesi düşük olan ortamlarda bile kirleticilerin difüzyonla uzak mesafelere taşınabileceği düşünülmektedir. Radyoaktif atıklar veya zehirli maddelerin yeraltına verilmesinde (nükleer cihat) difüzyon önemli bir süreç olabilir [Freze ve Cherry, 2003].

### 3.3.3. Toprak kirliliği

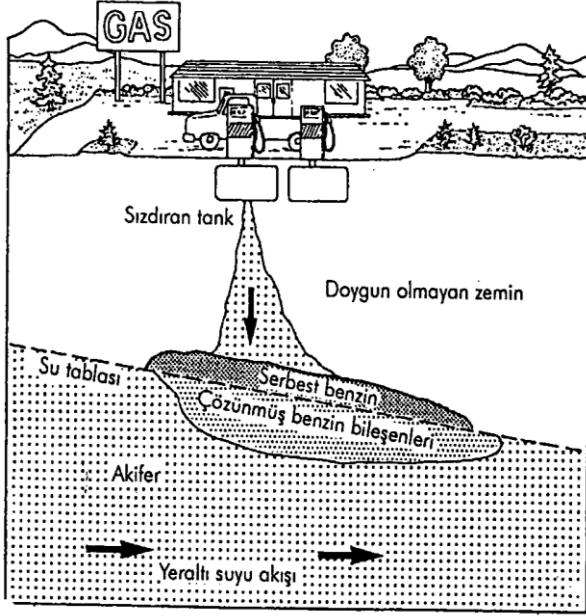
Doğanın temel unsurlarından olan toprağın kirlenmesi, birçok çevre sorunlarının da temelini teşkil eder. Çünkü insanlar dünya yüzeyinde var oldukları andan itibaren doğrudan veya dolaylı olarak toprağa bağlı kalmışlar, toprak insanın asla vazgeçemediği bir unsur olmuştur.

Genel biçimde toprak kirliliği; toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik yapısının planlanan kullanılma amacına aykırı düşecek biçimde bozulması olarak tanımlanabilir. Toprak kirliliği temizlenmesi en zor bazen de hiç mümkün olmayan zararlı bir ortam yaratır [Karpuzcu, 2004]. İnsanların yaşaması ve refahı toprağa bağlı olduğundan gelecek nesillere temiz bir şekilde aktarımı önem arz etmektedir.

Toprak kirlenici kaynakları

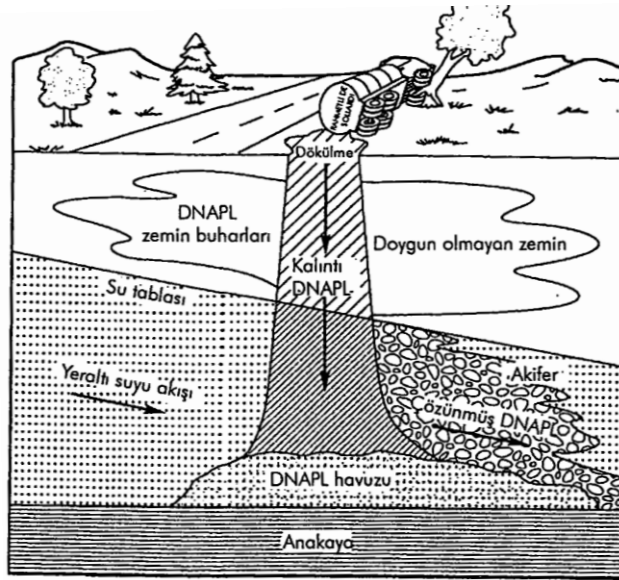
1. Suların klorlanması neticesinde humik asitlerle reaksiyon ürünleri olan klorlu hidrokarbonların yeraltı sularında ve toprakta taşınması sonucu
2. Belediyelerin çöp döküm sahalarında katı atıkların depo edilmesi ve sızıntı sularının toprağa nüfuz etmesi sonucu
3. Çeşitli sanayi kuruluşlarının katı veya sıvı atıkların işlem görmeden veya gördükten sonra toprağa verilerek uzaklaştırılması sonucu (Çeşitli sanayi kuruluşlarından çıkan atık tipleri ve yapısal bileşimleri Çizelge 3.2’de ifade edilmiştir.)
4. Çeşitli sanayi kuruluşlarındaki soğutma suyu amaçlı kullanılan suların toprağa direk verilmesi sonucu (toprak termal kirlenme)
5. Enerji temini için kurulan enerji santrallerinde oluşan yakıtların toprakta depolanması sonucu (özellikle termik santraller)
6. Arıtma tesislerinde oluşan çamurların araziye serilmesi ve zamanla sızıntı sularının toprağa nüfuz etmesi sonucu
7. Fosseptik muhtevalarının boşaltılması ve lağım çukurları sonucu
8. Tarım koruma ilaçlarının toprakta birikmesi sonucu (pestisitler)
9. Gübreli ziraat yapılması sonucu ( Özellikle suni gübreler )
10. Partikül ve aerosol halindeki hava kirlenicilerinin toprakta birikerek toprağı kirlenmesi ve bu kirlenicilerin yüzey suları, yağmur akışı vs. gibi çeşitli sebeplerle toprağa nüfuz etmesi sonucu

11. Toprakta radyoaktif atık depolanması
12. Sulama suyunun belirli bir müddet sonra toprağın ve yeraltı suyunun kimyasal içeriklerindeki konsantrasyon değişikliği oluşturması sebebiyle
13. Kimyasal madde dökülmeleri ve yeraltı depo tanklarından sızma ile
14. Madencilik faaliyetleri sonucu
15. Endüstriyel sıvı atıkların lagünlere ve enjeksiyon kuyularına deşarjı
16. Petrol ve rafine petrol ürünleri, petrol sahası tuzlu sularının lagünlere ve kuyulara deşarjı ile
17. Belediye atıksu kanalizasyonlarındaki borulardan sızma
18. Mezarlıklar
19. Hayvan gömülmeleri
20. Konteynerler
21. Otoyolu buzdan arındıran tuzlar
22. Tuzlu su girişimi vs. ile toprak ve yeraltı suları kirlenebilir.



Şekil 3.5. Benzinin toprak tabakası üzerindeki kirletici etkisi [Ünsal, 2001]

Suda az çözünen ve sudan hafif olan benzin gibi organik sıvılar bir kaza sonucu döküldüğü zaman su tablası üzerinde yüzme eğilimindedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.6. Uçucu organiklerin topraktaki kirletici etkisi [Ünsal, 2001]

Suda az çözünen ve sudan ağır olan trikloroetilen gibi organik sıvılar bir kaza sonucu döküldüğü zaman akiferin tabanına kadar çökebilir (Şekil 3.6).

Çizelge 3.2. Bazı sanayi atık tipleri ve bileşimleri [Cabbar, 1992]

<b>Sanayi Cinsi</b>	<b>Atık Bileşimi</b>
Gıda Sanayii	Organikler
Konserve Et	Organikler
Değirmenler	Asitler
Tekstil	Asitler, Alkaliler, Metal Tuzlar, Fenoller, Boyalar, Yanıcı Çözücüler,
Kâğıt ve Selüloz Sanayii	Sülfatlar, Organikler, Sabunlar, Sülfidler,
Kimya Sanayii	(Çinko, Fenoller, Asitler, Polifosfatlar, Alüminyum, Bakır ve
Plastikler	Kromoksitler, Metal Tuzlan ve
Sentetikler	Diger Toksik Maddeler
Sabun-Deterjan	Sülfirik, Fosforik Asitler, Organik
Boya-Vernik	Fosfor, Bakır Sülfat, Civa, Arsenat,
Kimya-Gübre	Kullanılmış Asitler, Organik Maddeler
Petrol Rafinerisi	Kullanılmış Asitler ve Bazlar, Hidrokarbonlar, Metal Tuzlan

Toprak kirliliğinin çevre sağlığı açısından en önemli etkisi; topraktaki kirleticilerin bitki bünyesine geçerek bu bitkilerin ya doğrudan ya da bu bitkilerle beslenen hayvanların besin olarak tüketilmesi sonucu insan bünyesine geçmesidir. Bundan başka özellikle çiftçi (üretici) sağlığı açısından kirlenmiş toprakla derinin (el, ayak) temas etmesi, kirlenmiş toprak tozlarının yutulması, topraktan özellikle kuruma esnasında buharlaşan civa vb. kirleticilerin teneffüs edilmesi gibi tam olarak boyutları ve sonuçları yeterince araştırılmamış birçok muhtemel sağlık sorunu vardır.

Toprak kirliliğinin diğer önemli bir yönü toprakta oluşan kirliliğin sekonder kirleticilere de sahip olup özellikle su kirliliği açısından büyük önem taşımasıdır. Topraktaki kirleticiler sızarak yeraltı sularını, yüzey akışları ve erozyonla da yüzey su kaynaklarına taşınarak önemli ve ciddi sorunlara neden olmaktadır.

Başka bir şekilde toprak kirleticiler kaynakları tasnif edilirse [Yaşyerli, 1997];

### 1. KENTSEL

- Atıksular
- Çöplükler
- Kanalizasyon
- Fosseptikler
- Suların klorlanması ile klorlu hidrokarbonlar

### 2. ENDÜSTRİYEL

- Sanayi kuruluşlarının atıkları
- Arıtma tesislerinde oluşan çamurlar
- Rafineriler ve kimyasal madde(petrol vs.) depolama tanklarından kaynaklanan sızıntılar

### 3. TARIMSAL

- Tarım koruma ilaçları
- Kimyasal gübreleme

### 4. DOĞAL

- Meteorolojik
- Yanardağ patlaması
- Bataklık

### 5. RADYOAKTİF KİRLİLİK

( tıbbi atık depolaması ve nükleer amaçlı çalışmalar, santraller)

Toprağı kirleten kaynaklar çok çeşitli kirleticileri çevreye vermektedir. Bunlar; ağır metaller, radyoaktif elementler ve hidrokarbon bileşikler şeklinde sayılabilirler. Diğer kirleticilerin önemini küçümsemeden *toprağa bırakılma miktarının çokluğundan, kimyasal yapısından, yarılanma ömrünün uzun olmasından,*

*kansorejen etkisinden ve toprak içinde çok fazla göç potansiyeline sahip olmasından dolayı hidrokarbonların özellikle uçucu hidrokarbonların daha önemli kirletici oldukları yadsınmamalıdır.*

*Toprak kirliliğinde kullanılan mevcut iyileştirme teknolojileri*

Ülkemizde toprak kirliliği ve kontrolü ile ilgili olarak Uluslararası Standard Teşkilatı, ABD Çevre Koruma Ajansı gibi uluslararası kuruluşlarca belirlenen yöntemlere uygun olarak numunesi alınan kirlenmesi muhtemel toprakların Çizelge 3.3'de belirtilen parametreler ve yöntemlere uygun şekilde analizleri gerçekleştirilmekte ve elde edilen sonuçlar, literatür taramalarından elde edilen bilgilerden yararlanarak yorumlanmaktadır.

Çizelge 3.3. Toprak analizlerinde izlenen parametreler ve uygulanan yöntemler

<b>İzlenen Parametreler</b>	<b>Birim</b>	<b>Yöntem</b>
pH		Potansiyometrik
Bünye		Saturasyon
Kireç (CaCO <sub>3</sub> )	%	Gravimetrik
Kurşun (Pb)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Kadmiyum (Cd)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Krom (Cr)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Çinko (Zn)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Bakır (Cu)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Nikel (Ni)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Arsenik (As)	mg/kg	Spektrometrik (AAS+Hidrür)
Civa (Hg)	mg/kg	Spektrometrik (AAS+Hidrür)
Siyanür (CN <sup>-</sup> )	mg/kg	Spektrometrik (UV)
Sodyum (Na)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Potasyum (K)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Demir (Fe)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Mangan (Mn)	mg/kg	Spektrometrik (AAS)
Silisyum (Si)	mg/kg	Spektrometrik (UV)
Organo klorlu pestisitler		Kromatografik (GC)

Toprak temizlemede kullanılan mevcut iyileştirme teknolojileri; yerinde (in situ) ve dışında (ex situ) teknolojiler olarak ikiye ayrılabilir:

**Yerinde Arıtma (In-Situ):** Toprağın arıtılmak için yerinden taşınmasına gerek duyulmayan teknolojilerdir. Yerinde teknolojilere biyolojik bozunma, stabilizasyon, katılaştırma, toprak yıkama ve toprak havalandırması örnek verilebilir [Bostancı, 1998].

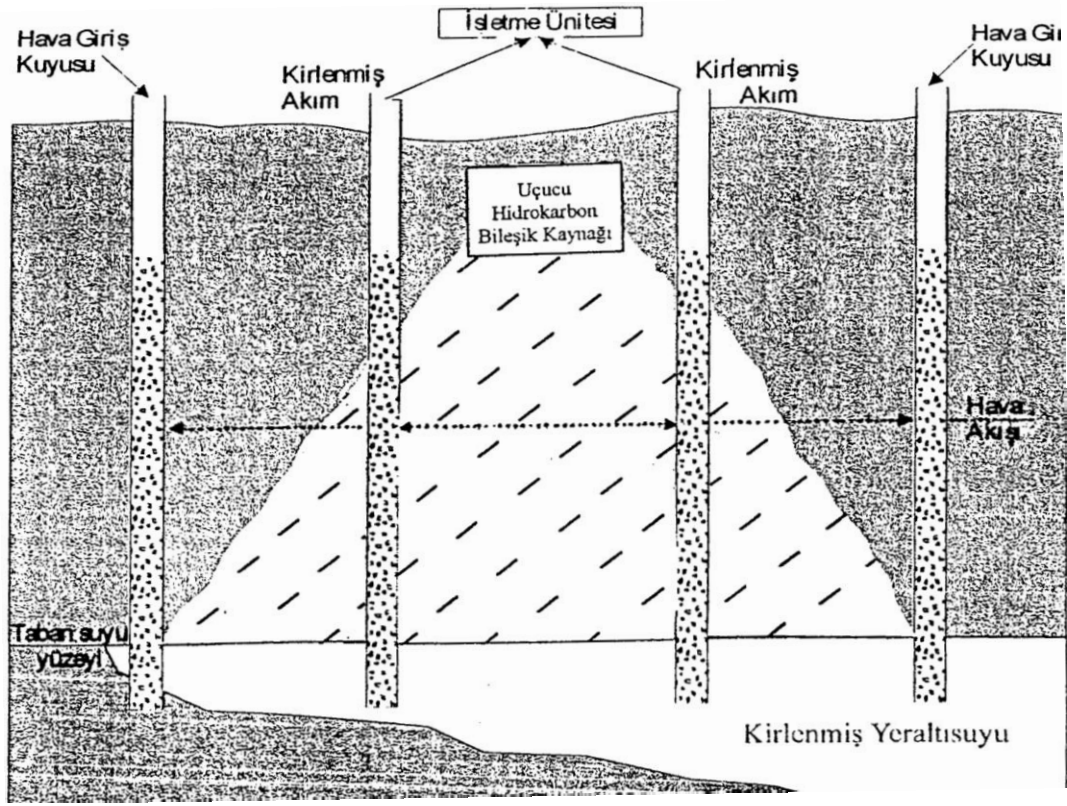
**Alan Dışında Arıtma (Ex-Situ):** Toprağın kazılması veya taşınarak başka bir alana aktarıldığı teknolojilerdir. Dışında teknolojilere ise, yakarak kül haline getirme, düşük sıcaklıkta termal çıkarım örnek verilebilir.

Birçok avantajı olan toprak havalandırma (Şekil 3.7), uçucu hidrokarbon bileşikler tarafından kirletilen toprakların iyileştirilmesine uygun bir yerinde (in situ) teknoloji olarak gösterilebilir [Peterson ve Curtis, 1991; Brown ve Jasulewicz, 1992].

Bu tekniğin avantajları sırasıyla şöyledir [Bostancı, 1998];

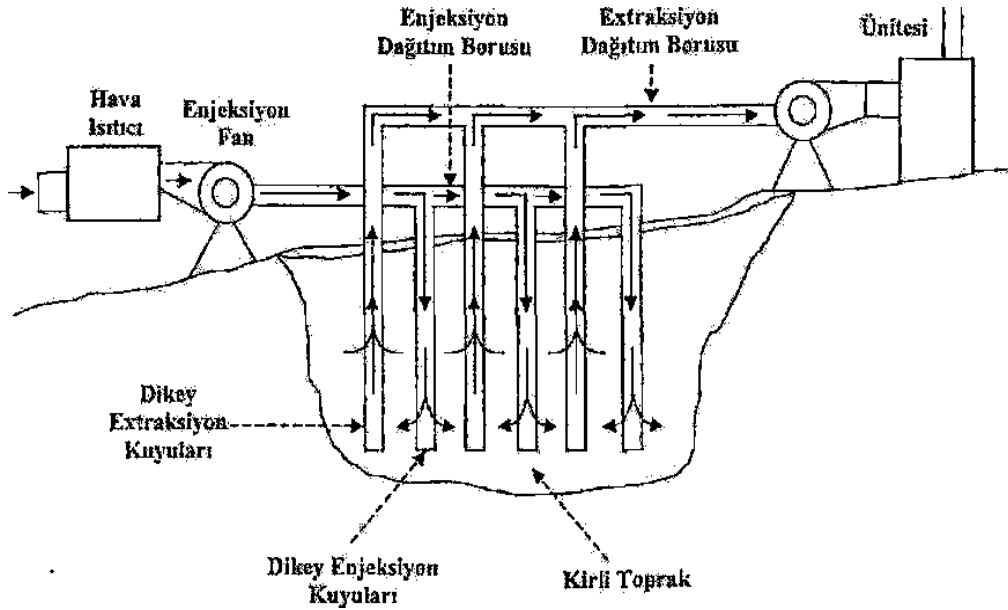
- Uygulandığı çevreye verdiği rahatsızlık en alt seviyededir.
- Dışarıda (ex situ) teknolojilere nazaran makul bir maliyeti vardır.,
- Kirletici konsantrasyonunu etkin bir ölçüde azaltır ve kirletici göçünü en aza indirir.
- Hava serpme tekniği ile doymuş ve doymamış bölgeleri iyileştirir.
- Biyolojik bozunmayı teşvik eder.

Bu teknolojide, toprak yapısının uçucu hidrokarbon bileşiklerden temizlenmesi ve iyileştirilmesi, kirletilmiş toprağa mekanik yollarla hava gönderilmesi suretiyle yapılmaktadır. Bu işlemde amaç; toprak gaz fazı ile toprak katı fazı arasındaki kirleticinin termodinamik dengesinin değiştirilmesi suretiyle kirleticiyi desorpsiyona zorlamaktır.



Şekil 3.7. Toprak havalandırma sisteminin şematik gösterimi [Bostancı, 1998]

Sistemde hava akımı, alana basınç yardımıyla, toprağa açılan yatay ve dikey kuyulardan verilmektedir. Uçucu organik bileşikler, toprak gözeneklerinden verilen hava yardımıyla alınarak ekstraksiyon kuyularında toplanmakta ve yüzeyde gaz arıtım teknikleri ile giderilmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Toprak havalandırma ile ilgili şema [Murat, 1998]

#### Toprak kirliliği ve temizleme yöntemlerinde rol oynayan faktörler

Uçucu organik bileşiklerden kaynaklanan toprak kirlenmesinin daha iyi anlaşılabilmesi ve uygun bir temizleme teknolojisi seçilebilmesi için, bu bileşiklerin topraktaki davranışlarını bilmek, difüzyon mekanizmasını ve adsorpsiyon-desorpsiyon hız parametrelerini tayin etmek gereklidir. Böylece kirleticinin nereye kadar, ne miktarda, ne şekilde yayılacağı ya da nasıl bir davranış göstereceği anlaşılabilir ve bu doğrultuda bir önlem veya iyileştirme yöntemi seçilebilir. İşte kirleticilerin bu difüzyon ve sorpsiyon mekanizmalarını anlamak amacıyla literatürde birçok çalışmanın yapıldığı görülmüştür. Bu çalışmalardan çıkan genel sonuçlara göre; kirleticilerin topraktaki davranışını:

- Toprağın mineral yapısı,
- Organik madde yapısı ve içeriği,
- Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri (örneğin nem miktarı),
- Kirleticinin miktarı,
- Kirleticinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin etkilediği görülmüştür.

#### 4. TOPRAĞIN TANIMI VE GENEL YAPISI

*Toprak*; yerküreyi kaplayan çeşitli mineral ve organik maddelerin muhtelif oranlarda karışımından oluşan, köklü bitkiler için bir mekân ve besin kaynağı olan, bünyesindeki mikroorganizmalarla birlikte canlı bir ortam olarak ele alınabilen bir varlıktır [Akalan, 1982].

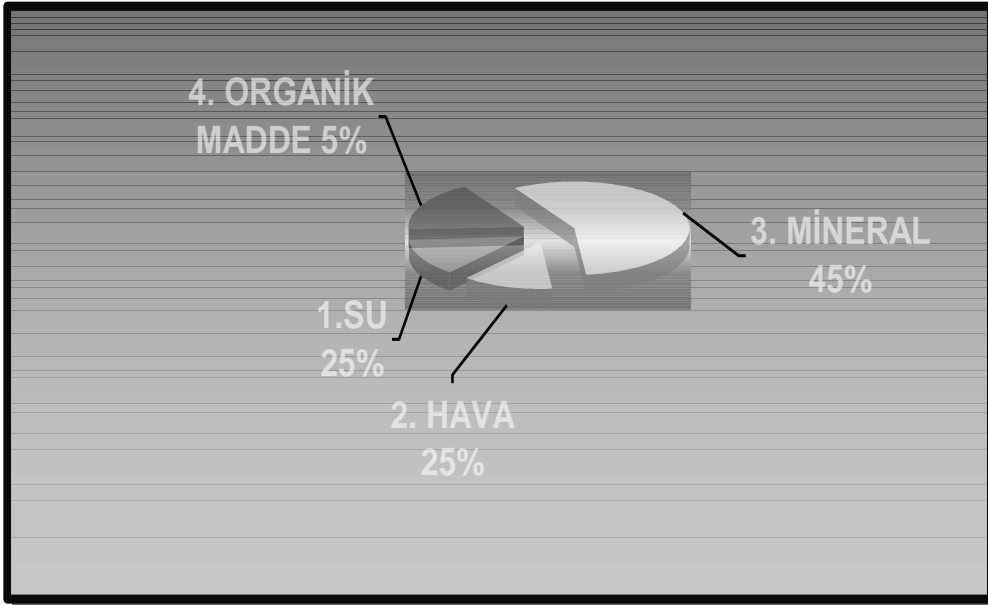
Toprak oluşum serüveni şöyle gelişmektedir:

Kayaların çatlakları arasına giren suyun donması, parçalanmaya ve çözünmeye neden olur. Donan suyun hacminin artmasıyla, basınç yaparak kayayı parçalar. Bu parçalar su ve hava etkileri ile sürüklenerek yer değiştirirler. Gittikleri yerlerde ufalanırlar ve yığılırlar. Literatürde terim olarak toprak sertleşmemiş halde duran böyle yığılımlara denmektedir [Aykutlu, 1965]. Başka bir ifadeyle toprak; dünya yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan, kayaların ve organik maddelerin ayrışma ürünlerinin karışımından meydana gelen, içerisinde ve üzerinde geniş bir canlılar alemi barındıran, bitkilere durak yeri ve besin kaynağı olan, belli oranlarda su ve hava içeren üç boyutlu bir sistemdir [Bostancı, 1998].

Toprağın oluşumunda sıcaklık, kayalar üzerinde yaşayabilecek durumda olan canlılar (kara yosunları vs.), bunlara benzer bitkilerin kökleri, bitkilerden dökülen yapraklar, büyüyen ağaç kökleri vb. durumlar da etkili olabilirler [Aykutlu, 1965].

Toprak oluşumu şu faktörlerden direkt olarak etkilenmektedir [Bostancı, 1998]:

- Toprağı oluşturacak olan ana madde
- İklim
- Canlılar
- Topoğrafya
- Zaman



Şekil 4.1. Toprağın yapısının grafiksel gösterimi

Bir miktar toprak alınıp incelendiğinde, bunun katı maddeler ve boşluklarla, bu boşlukları dolduran su ve havadan ibaret olduğu görülür. Toprağın hacimce yaklaşık olarak %50'si katı madde ve %50'si de boşluklardan oluşmaktadır. Mineral orijinli inorganik maddeler bütün hacmin yaklaşık %45'ini, organik maddeler %5'ini oluştururlar (Şekil 4.1). Geriye kalan %50'lik kısımdaki boşluklar değişen oranlarda su ve hava ile doludur [Akalan, 1982].

Toprağın yapısı literatürde 4 ana bölümde incelenmektedir. Buna ek olarak toprak içinde canlıları da barındırmaktadır [Atalay, 1982; Akalan, 1982].

1. Mineral parçacıklar: Kayaların ve ana materyallerin parçalanarak aşınmaları sonucu meydana gelirler ve büyük taş, çakıl, kum, silt ve çözünebilen tuzları içerirler.

2. Toprağın organik maddesi: Toprağın su tutma ve geçirgenlik özellikleri üzerinde düzenleyici etki yapan organik madde ise çeşitli organik asitleri, yağları ve organik maddeleri içerir.

3. Su: Toprakta serbest veya toprak zerrelere yüzey kuvvetiyle bağlı bulunan, yapısında az veya çok çözülmüş tuzları ve organik maddeleri içeren kısımdır. Birçok organik asitte suda çözülmüş halde bulunur.

4. Hava: Toprak zerreleri arasındaki boşlukları ve bu zerreler içindeki gözenekleri doldururlar. Atmosferdeki havaya göre yapısında karbondioksiti oldukça fazla, azotu ise belirli bakterilerin reaksiyonu sonucu oluştuğu oranda içerir. Topraktaki fazla organik madde porozitenin yüksek olmasına ve bunun sonucu toprak havasının artmasına neden olmaktadır.

5. Toprağın canlı kısmı: Toprağa düşen bütün organik maddeleri parçalama ve mineralize etme fonksiyonunu yerine getiren bakteriler, mantarlar, algler, protozoalar, insektler, toprak solucanları, larflar ve yüksek bitki kökleri canlı kısmını oluşturur.

Toprak sınıfı, partikül boyutu, gözeneklilik, geçirgenlik, yüzey alanı, organik madde miktarı ve iyon değiştirme kapasitesi toprağın karakterini tanımlar.

#### **4.1. Partikül Boyutuna Göre Toprağın Sınıflandırılması**

Topraklar, yerkabuğunu oluşturan kayalar, mineral ve organik maddelerin doğal faktörlerin etkileri ile parçalanması, ayrışması ve ayrışan ürünlerin birleşerek yeni bileşimler meydana getirmesi sonucu oluşan ana materyalden oluşur. Püskürük, tortul ve metamorfik kayalar çeşitli minerallerden oluşmakta ve bunlar da inorganik ana materyali oluşturmaktadırlar. Bu mineral yapı maddeleri kayalardan başlayarak çakıl, kum, silt ve kil tanelerine doğru gittikçe küçülen birimler halinde bulunmaktadır. Topraklar partikül çapına göre (Çizelge 4.1); 2-1 mm ise çok kalın kum, 1-0.5 mm ise kalın kum, 0.5-0.25 mm ise orta kum, 0.25-0.125 mm ise ince kum, 0.125-0.062 mm ise çok ince kum, 0.062-0.002 mm ise kumlu kil, 0.002'den küçükse kil denir [Chen, 1992].

Toprağın en ince kısmını killeri oluşturur. Mineral parçacıkların çapları küçüldükçe, yüzey alanları büyük oranda artış göstermektedir. Yüzey alanlarındaki artış, toprakların adsorpsiyon ve su tutma kapasitelerini yükseltmektedir. Çoğunluğu kum gibi iri parçacıklardan oluşan topraklara hafif topraklar, kil gibi küçük parçacıklardan oluşanlara da ağır topraklar denmektedir. Hafif toprakların su sızdırma güçleri fazla, su tutma güçleri azdır; buna karşın ağır toprakların su sızdırma güçleri az, su tutma güçleri fazladır. Toprak yapısına ve suda yıkanan kil kolloidlerinin miktarlarına göre topraklar; kumlu, tınlı kum, kumlu tın, tın, ağır tın, kil, ağır kil, saf kil topraklar olarak sınıflandırılabilir [Boşgelmez ve ark, 2001].

Çizelge 4.1. Partikül boyutuna göre toprağın sınıflandırılması [Chen, 1992]

Partikül çapı, mm	Sınıf
2-1	Çok kalın kum,
1-0.5	Kalın kum,
0.5- 0.25	Orta kum,
0.25-0.125	Ince kum,
0.125-0.062	Çok ince kum,
0.062-0.002	Çamur (kumlu kil)
0.002	Kil

#### 4.2. Toprak Kolloidleri

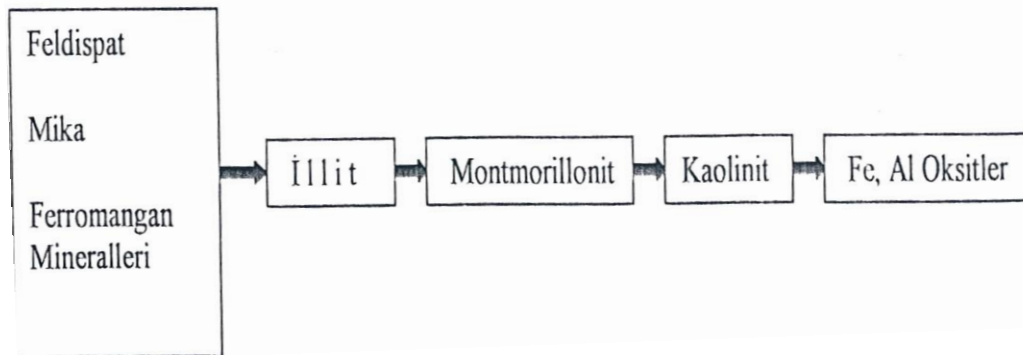
Toprağın en önemli yapı maddeleri mineral ve organik kolloidlerdir. Literatürde mineral kolloidler *killer*, organik kolloidler ise *humuslar* olarak adlandırılmaktadır [Akalan, 1982]. Kil mineralleri demir, alüminyum ve silisten oluşmuş kristal yapıda, humus ise amorf yapıdadır [Akalan, 1982; Atalay, 1982].

Killer yapılarına ve oluşum şekillerine göre çeşitli isimler alırlar ve bunların her biri farklı özellikler gösterir. Kil mineralleri üç şekilde oluşur [Gillolt, 1987]:

1. Ana kayanın ayrışmasından,
2. Bazı primer minerallerin (mikalar gibi) kısmen değişikliğe uğramasından,
3. Silikatların ayrışma ürünlerinden.

#### 4.2.1. Mineral kolloidler

Kil mineralleri, feldispat, mika ve diğer silikatların ayrışmaları ile oluşan hidroalüminyum ve demir silikatlarıdır. Büyük bir bölümü sekonder mineraller şeklindedir [Akan, 1982; Ünal ve Başkaya, 1981]. Toprakların kil fraksiyonunun önemli kısmını silikat mineralleri oluşturmaktadır. Silikat kil mineralleri, silikat minerallerin ayrışmaları sonucu yeniden meydana geldiklerinden sekonder mineraller (Şekil 4.2) adını alırlar [Nazlıoğlu, 1991]. Büyük kaya ve taşlar çeşitli minerallerden oluşmuş olmalarına rağmen, özellikle ince kum, silt ve kil taneleri esas itibariyle kendine özgü minerallerden (bireysel mineraller)'den oluşurlar [Akan, 1982].



Şekil 4.2. Sekonder kil oluşumu [Atalay, 1982]

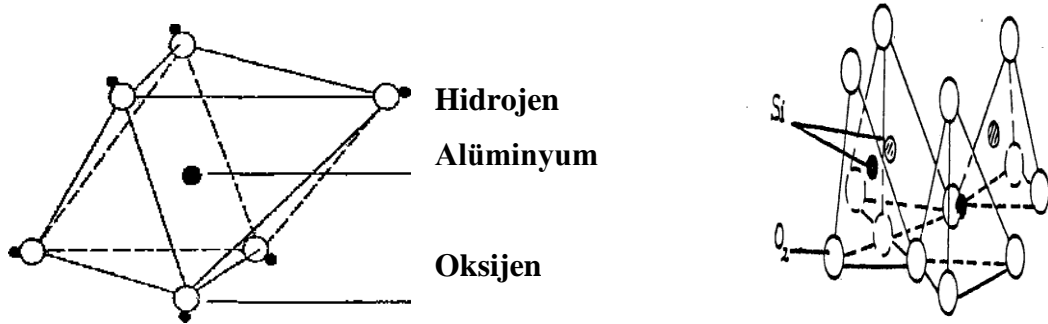
Kil fraksiyonunda inorganik maddeler olarak seskioksitler, titan oksitler, katlı silikatlar, sülfidler, talk, sülfatlar, fosfatlar ve kireç yer almaktadır. Kil mineralleri çok yüksek bir kimyasal aktiviteye ve kuvvetli bir adhezyon (katı toprak yüzeylerinin su moleküllerini çekme kuvveti) ve su tutma kapasitesine sahiptirler. Ayrıca kil minerallerinin iyon değiştirme, özellikle katyon değiştirme kapasiteleri yüksektir. Ancak bu özellikleri kil mineralinin çeşidine göre değişir. Kil minerallerinin kristal kafeslerinde Si ve Al atomları merkezde, O atomları ile OH<sup>-</sup> grupları ise tetrahedron

ve oktahedronun köşelerinde bulunur (Şekil 4.3). Killer yapılarına göre iki sınıfta incelenebilir [Akalan, 1982]:

a. Amorf Yapılı Killer: Allofan grubu killer amorf özelliktedir. Düşük Si/Al oranına sahip, sekonder alüminyum silikat grubudur. Geniş yüzeyleri vardır.

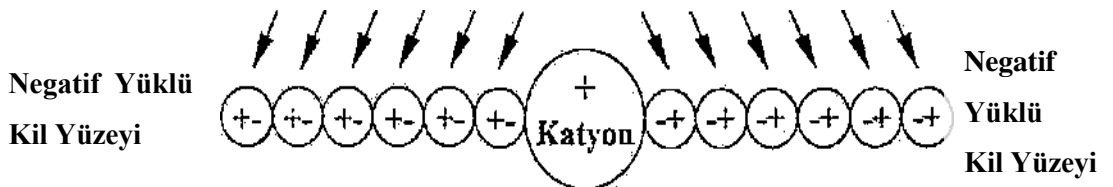
b. Kristal Yapılı Killer: Bunlar da kendi arasında iki tabakalı ve üç tabakalı killer olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kaolinit, halloysit, illit, vermikulit, montmorillonit, muskovit, nontronit kristal yapıları killer arasındadır.

Şekil 4.4, kil parçacıklarının toprak yapısını meydana getirmek üzere birbirine nasıl bağlandığını göstermektedir. En önemli kil mineralleri kaolin, montmorillonit ve illit grubu kil mineralleridir.



Şekil 4.3. Hegzagonal bir ağ oluşturan silisyum tetrahidrat levhası ve alüminyum oktahedronu [Boşgelmez ve ark., 2001]

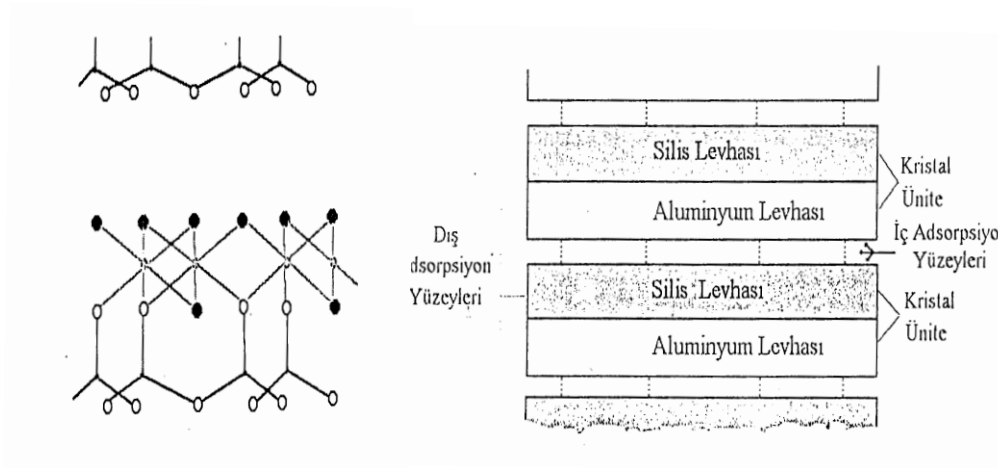
#### Su Molekülleri Zinciri



Şekil 4.4. Kil parçacıklarının toprak yapısını meydana getirmek üzere birbirine bağlanması [Boşgelmez ve ark., 2001]

Kaolin grubu kil mineralleri-  $Al_2(OH)_4Si_2O_5$

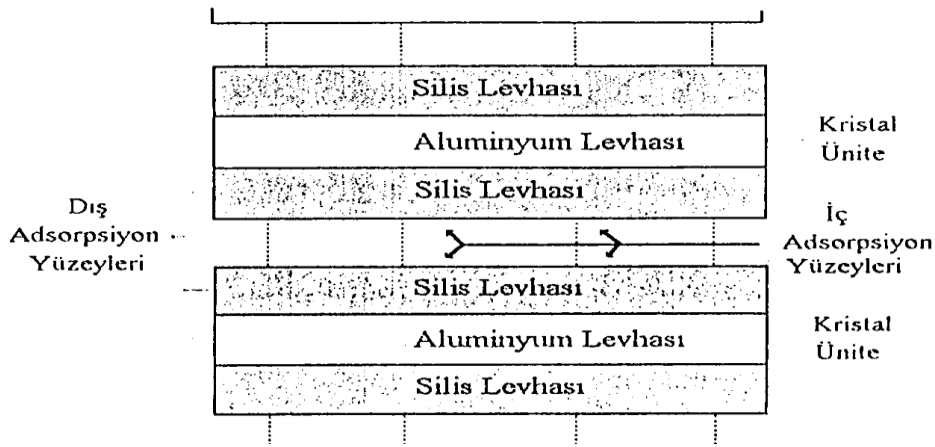
Kaolin grubu, kaolinit başta olmak üzere haloysit, anoksit ve dilsit kil tiplerinden oluşmaktadır. Bunların hepsi 1:1 kristal yapıli killer olup, killer ünitelerin diziliş simetrilerinden doğan farklar nedeniyle değişik özellikler göstermektedirler. Kaolinitlerde dar ve nispeten sıkı olan üniteler arası boşluk esnek değildir ve aralığa su ve iyonlar girememektedir (Şekil 4.5). Bu suretle kaolinin etkili yüzeyleri yalnız dış yüzeylerden ibaret kalmaktadır [Yaşyerli, 1997].



Şekil 4.5. Kaolin grubu killerin şematik yapıları [Sağlam, 1993]

Montmorillonit grubu kil mineralleri -  $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$

İki silisyum levha arasına giren alüminyum levhalarının gevşek O-O köprüleriyle bağlanarak üstüste dizilmeleri sonucu oluşurlar. Bu bağlar zayıf olduğundan su molekülleri ve iyonlar üniteler arasındaki boşluklara kolayca girebilmekte ve aralığın genişlemesine neden olmaktadır. Suyun girmesi ile montmorillonit şişer ve su kili terk edince yüksek plastiklik özelliği kazanır. İç yüzeyleri oldukça geniş ve katyon değişim kapasiteleri oldukça yüksektir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi bu grup kil mineralleri iki silisyum levhası arasına bir alüminyum levhasının girmesi ile yapısal özelliklerini oluştururlar. Ayrıca Kaolinin ve montmorillonitin genel yapısal özellikleri Çizelge 4.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.6. Montmorillonitin yapısal şeması [Yaşyerli, 1997]

Çizelge 4.2. Kaolinin ve montmorillonitin genel yapısal özellikleri [Ünal ve Başkaya, 1981]

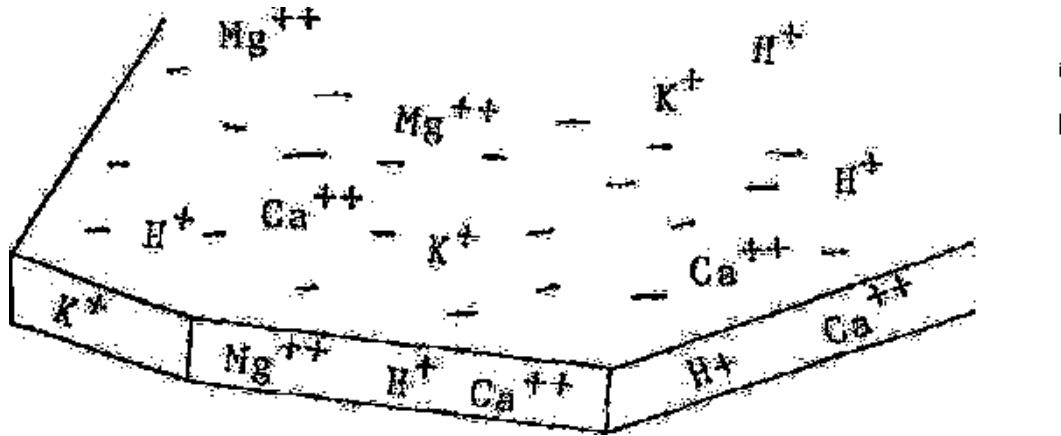
Kil mineralleri	Fonksiyonun tane büyüklüğü ( $\mu$ )	Yüzey alanı ( $m^2/g$ )	Katyon değişirme kapasitesi (me/100 g)
Kaolin	> 0,5	16	4,0
	< 0,5	19	4,6
Montmorillonit	0,08 - 0,2	661 – 915	68 – 103
	< 0,08	882 - 1150	84 – 120

#### 4.2.2. Topraklarda anyon ve katyon değişimleri

Toprakta kolloidal halde bulunan kil ve organik madde geniş bir yüzeye sahip olduğundan su ve iyonları bünyelerinde tutarlar. Kolloidal yüzeylerde adsorbe edilmiş olan bir katyonun yerine toprak çözeltisindeki katyonlardan birinin alınarak daha önce adsorbe edilmiş olan katyonun toprak çözeltisine geçmesi sonucu katyon değişimi meydana gelir [Akalan, 1982; Atalay, 1982].

Topraktaki kil tipinin aynı olması koşulu ile kil yüzdesindeki artışla katyon değişimi kapasitesi artmaktadır. Buna bağlı olarak kumlu olan hafif topraklarda kil kolloidleri ve humus oranı azaldığından katyon değişim kapasitesi daha da düşmektedir. Aynı miktarda kil içeren iki topraktan montmorillonit içeren toprağın katyon değişimi kaolinit içeren topraktaki katyon değişiminden 10-12 kat daha fazla olmaktadır. Sonuç olarak toprakta katyon değişim kapasitesini organik madde ve kil miktarı tayin etmektedir [Akalan, 1982].

Anyon değişimi ise katyon değişimine göre daha düşük düzeyde olmaktadır. Anyonlar kil minerallerinde  $\text{OH}^-$  (Hidroksil) grupları ile yer değiştirirler. Bu gruplar montmorillonit kiline göre kaolinitte daha fazla bulunmaktadır. Kaolinit killerinin baskın olduğu nemli ve kurak bölgelerde anyon değişiminin ileri derecede olduğu belirtilmektedir. Şekil 4.7' de kolloidal bir kil kristali şematik olarak gösterilmektedir [Akalan, 1982; Atalay, 1982].

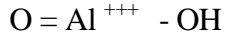


Sekil 4.7. Kolloidal bir kil kristalinin şematik gösterilişi [Akalan, 1982; Atalay, 1982]

#### Silikat kilerde hidroksil grubunun açığa çıkması ve iyonik yer değiştirme

Kil minerallerinin kırılan kenar ve köşelerinden doymamış negatif bir elektriksel yük alanı ortaya çıkar. Böylece kaolin gibi minerallerin dış yüzeyinde değişimde rol oynayan hidroksil grupları oluşur. Alüminyum levhasına bağlı bulunan bu grupların hidrojenleri yüksek pH'da disosiyasyon olurlar ve kolloidal yüzeye bağlı bir negatif yük kazandırır. Bu ise kil tanelerine elektronegatiflik kazandırır ve katyonlarca

çevrilmelerine olanak sağlar [Akalan, 1982]. Kil kristalleri tarafından taşınan negatif yüklerin ikinci kaynağı kristal şebeke içinde. bir iyonun yerini düşük değerlikli diğer bir iyonun almış olması ile artan negatif yükler oluşturmaktadır. Örneğin 2:1 kristal yapılı killerden montmorillonitlerde ideal alüminyum levhalarındaki alüminyumun yerini magnezyum iyonları almıştır. Üç değerlikli alüminyumun yerine iki değerlikli magnezyumun geçmesiyle doyurulamayan bir negatif valans açıkta kalır. Bu durum aşağıdaki biçimde açıklanabilir [Akalan, 1982].

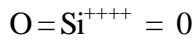


(Fazla yük yok)



(Fazla bir negatif yük)

Diğer kil minerallerinde de benzer şekilde iyonik yer değiştirmeler görünmektedir. Silisyum levhasındaki bir silisyumun yerini bir alüminyum iyonu alabilir. Dört değerlikli silisyumun yerine üç değerlikli alüminyumun geçmesiyle bir negatif yük açıkta kalır. Bu durum aşağıdaki biçimde açıklanabilir [Akalan, 1982].



(Fazla bir negatif yük)



(Fazla yük yok)

Killerin 2:1 kristal yapılı olanlarında adsorpsiyon yetenekleri çoğunlukla yukarıda açıklanmış bulunan iyonik yer değiştirme olayı ile kazanılmaktadır. Montmorillonitlerde iyonik yer değiştirmenin büyük bir kısmı alüminyum levhasında meydana gelmekte, silisyum levhasında da iyonik yer değiştirme olmaktadır. Fakat bunun oranı oldukça azdır. Alüminyum ve magnezyum iyonlarına ek olarak demir, manganez ve diğer iyonlarda bazı minerallerin kristal yapılarına aynı şekilde girebilmektedirler [Akalan, 1982; Atalay, 1982].

### 4.2.3. Organik toprak kolloidleri (Humus)

Toprak organik maddesi çeşitli şekillerde toprağa karışmış bitkisel ve hayvansal atıklarla bunların parçalanma ve ayrışma ürünlerinin çeşitli kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşturduğu karmaşık bileşiklerden meydana gelir. Toprakların organik madde kapsamı oldukça farklıdır. Toprakların organik madde içeriği organik karbon belirlenerek tayin edilir (Çizelge 4.3, Çizelge 4.4).

Humus genel olarak; karbon, hidrojen, oksijen, azot, fosfor, kükürt ve az miktarda da diğer minerallerden oluşur. Toprak organik yapısının ayrışması sırasında  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SO_4^{-2}$  ve çeşitli organik asitler de açığa çıkar. Humus kristal yapıda değildir, dinamik bir yapıya sahiptir, killere göre daha hızlı parçalanır. Humusun çok az bir kısmı suda çözülebilmesine rağmen büyük bir kısmı kuvvetli bazlar içinde çözülür. Adsorpsiyon kapasitesi ve etkili yüzey alanı katlı silikat minerallerinden daha yüksektir. Humusun homojen bir bileşik olmamasından dolayı belli bir kimyasal formülü de yoktur. Toprakta dinamik bir karaktere sahiptir; yani, devamlı surette değişime maruz kalır. Devamlı değişime maruz kaldığından humustan tek bir madde grubu olarak değil, oluşumun değişen koşulları altında farklılık gösteren bir maddeler topluluğu olarak söz etmek daha doğrudur [Boşgelmez ve ark., 2001; Bostancı, 1998].

Çizelge 4.3. Toprak yapısındaki organik karbon miktarına göre humus cinsinden sınıflandırma [Yaşyerli, 1997]

Sınıflandırma	% Organik C
Az humuslu	< 1
Orta humuslu	1,1-2
Fazla humuslu	2,1-5
Çok fazla humuslu	> 5

Çizelge 4.4. Toprak yapısındaki organik madde miktarına göre humus cinsinden sınıflandırma [Yaşyerli, 1997]

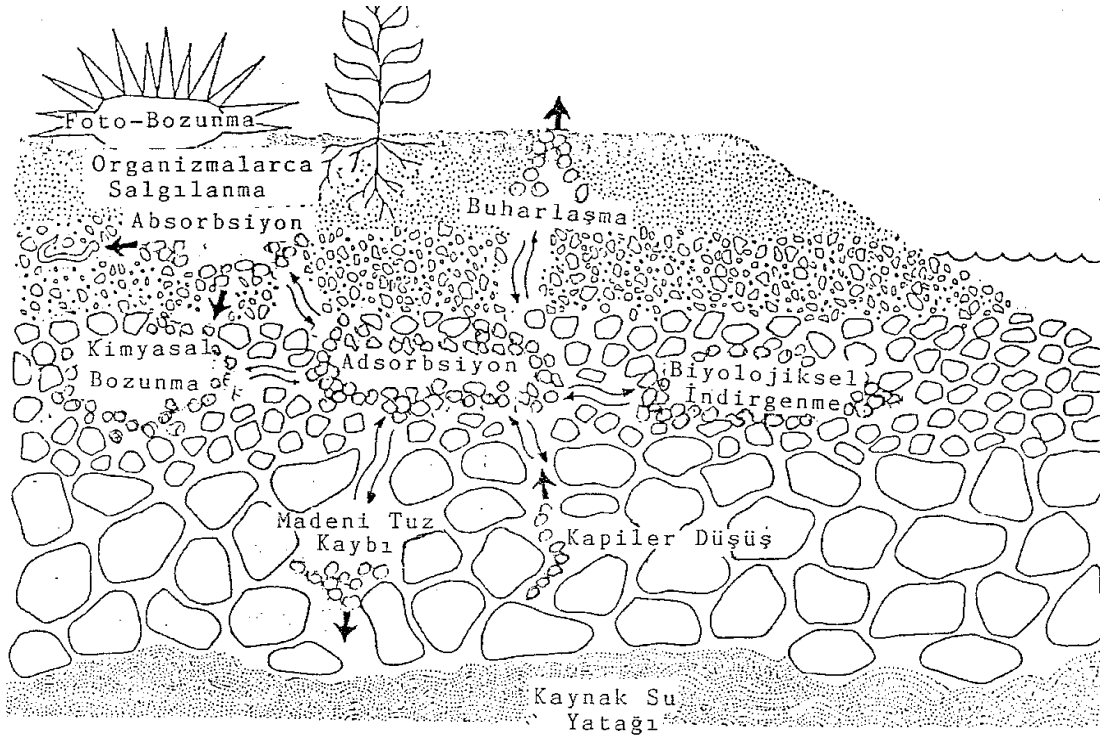
<b>Sınıflandırma</b>	<b>%Organik Madde</b>
Az humuslu	< 2
Orta humuslu	2,1-4
Fazla humuslu	4,1-10
Çok fazla humuslu	> 10

## 5. TOPRAKTA KİRLETİCİLERİN TAŞINIM VE DÖNÜŞÜMÜ

*Kirleticilerin topraktaki taşınımı ve dönüşümü:*

1. Toprak suyunun hareketi ile sürüklenme,
2. Toprak taneciklerinin adsorpsiyonu,
3. Toprak suyundaki konsantrasyon farkından dolayı difüzyon,
4. Bitki kökleri ile alınma,
5. Diğer bir şekilde dönüşüm,
6. Toprak mikroorganizmaları tarafından kullanılma,
7. Ayırışma süreçleri neticesinde meydana gelir.

Toprağın üst kısımlarındaki tanecikler tarafından adsorbe edilen kirleticiler erozyonla taşınırken, çözülmüş haldeki kirleticiler sızma ile yeraltı sularına karışır [Karpuzcu, 2004]. Toprak kirletici kaynaklarından olan pestisitlerin çevreye olan etkisi Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Pestisitlerin çevreye olan etkisi [Weber, 1977]

### 5.1. Toprak Suyu Hareketi

Kirleticilerin toprakta ve toprak altı jeolojik tabakalardaki taşınmasında en önemli vasıta sudur. Zemin içerisine sızan sular daha önce yüzeye birikmiş ve çözülmüş olan kirleticileri taşır. Bu sızma süreci toprağın hidrojeolojik özelliklerine ve permeabilitesine bağlıdır [Karpuzcu, 2004].

### 5.2. Zeminlerin Hidrojeolojik Özellikleri

Zeminlerin su verim ve su tutma miktarları, zemindeki kayacın gözeneklilik (porozite), geçirimsizlik (permeabilite) ve iletimsizlik (transmisivite) gibi hidrojeoloji özellikleri ile ilgilidir.

#### 5.2.1. Gözeneklilik (porozite)

Kayaçların içindeki boşlukların toplam hacmidir. Ölçüsü % olarak kayacın boşluk hacminin tüm hacime oranıdır.

#### 5.2.2. Geçirimsizlik (permeabilite-hidrolik iletkenlik)

Gözenekli ve suya doygun kayaçların, belirli bir hidrolik eğim altında suyu geçirme özelliğidir. Toprağın permeabilitesi temsili zemin numuneleri üzerinde tariflenir ve permeabilite veya hidrolik iletkenlik katsayısı olarak ifade edilir. *Toprağın hidrolik iletkenliğini etkileyen önemli özellikleri şunlardır* [Karpuzcu, 2004]:

- Taneciklerin büyüklüğü ve dağılımı
- Toprak parçacıklarının sıralanması ve tertibi,
- Organik madde muhtevası,
- Kil-mineral muhtevası ve bileşimi,
- Değişebilir sodyum yüzdesi ve SAR,
- Toplam tuz konsantrasyonu.

### 5.2.3. İletimlilik (transmisivite)

Zemin tabakanın bütün kalınlığı boyunca düşey ve birim genişlikteki kesitten, birim miktardaki yük kaybı altında birim zamanda geçen su miktarıdır.

## 5.3. Toprak Adsorpsiyonu

Kirleticilerin toprak tanecikleri üzerinde tutulması, parçacıkların kirleticiyi adsorbe etmesi veya kirleticilerin parçacıklar üzerinde birikmesi şeklinde olabilir. Tanecikler üzerindeki kimyasal birikim kirleticilerin çok zor çözünebilen kimyasal bileşimler yapması sonucu ortaya çıkar. Bu olaya örnek olarak yüksek pH değerinde fosfatların yaptığı bileşikler gösterilebilir. Aynı zamanda adsorbe edilmiş kirleticiler de toprak parçacıklarıyla kimyasal reaksiyona girebilir. Bu durum, “kimyasal adsorpsiyon” veya “kemisorpsiyon” terimleri ile ifade edilir [Karpuzcu, 2004].

### 5.3.1. Kirleticilerin adsorpsiyonla taşınımı

Kirleticilerin adsorpsiyonla hareketi adsorpsiyon kinetiği ve denge durumunda kütle korunumu yani adsorpsiyon denge sabitlerinin tayini, toprak tabletinde modelleme çalışmaları ile birlikte dinamik koşullara göre moment ifadeleri (denge-tersinir-tersinmez-toprak tabletinin üstünün kapalı olması durumundaki momentler vs.) ve süreklilik denklemleri ile incelenmektedir.

## 5.4. Gözenekli Katılarda Difüzyon

Gözenekli katılarda gözenek içindeki difüzyonla taşınım genel olarak iki mekanizma ile gerçekleşir. Gözenek çapının moleküllerin ortalama serbest yolundan çok küçük olduğu durumlarda *Knudsen Difüzyonu*, tersi durumda ise *Moleküler Difüzyon* ön plana çıkar [Smith, 1981].

Moleküler Difüzyon, moleküllerin birbirleriyle teması sonucu oluşan hareket ile maddelerin taşınımı olarak ifade edilebilir. Bu hareketin gerçek sebebi, farklı veya

aynı madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ve bu kuvvetlerin hareketi nedeniyle maddenin dağılması, taşınmasıdır. Örnek olarak içi su dolu bir bardağın içerisine 1 damla damlatılan farklı sıvı moleküllerinin çok yavaş biçimde dağılımı verilebilir.

Gözenekli katılarda gözenek yapısının karmaşık olması ve belirgin bir geometrik yapı ile ifadesi mümkün olmadığından sistem çok yönlü bir inceleme gerektirmektedir. Bu nedenle gözeneklerin bükümlü bir yapıya sahip olmalarından dolayı yapının belirlenebilmesi için bir düzeltme yapmak gerekir. Bu düzeltme katı partikülü karakterize eden bükümlülük faktörünün ( $\tau$ ) tanımlanması ile olur [Uysal, 1996]. Bu ifade difüzyon sırasında moleküllerin kat ettiği reel mesafenin difüzyon akışı yönündeki lineer mesafeye oranı olarak verilmiştir. Küçük gözenekli katılarda Knudsen difüzyon sabiti gözenek yarıçapından hesaplanabilmektedir ve söz konusu sabit gözenek ortalama yarıçapına bağlı olarak değişir [Pekediz, 1988]. Gözenekli katılarda etkin difüzyon sabitinin belirlenebilmesi için Tek Kataliz Tablet Moment Metodu geliştirilmiştir. Metod, teknik olarak tek kataliz tablet üzerindeki puls-response (etki-tepki) çalışmalarına dayanmıştır. Klasik tek tablet sistemi denilen yöntemde, çift taraflı olarak taşıyıcı gaz akımı geçirilirken üst taşıyıcı gaz akımına izleyici gaz puls olarak verilmiş ve difüzyon hücresi olarak Wicke-Kallenbach hücresinin kullanılmıştır [Doğu ve Smith, 1975]. Literatürde aynı metodun gözenekli katılarda etkin termal difüzyon hızının tayininde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Metot ileriki aşamalarda Doğu ve diğerleri tarafından adsorpsiyon-reaksiyon sistemlerine de uygulanmış, daha sonra bu yöntem Bir Taraflı Tek Tablet Tekniği olarak geliştirilmiş ve nemli-kuru ortamda difüzyon ve adsorpsiyon parametreleri basit ve güvenilir şekilde bulunabilmiştir. Ayrıca bu yöntemin klasik yöntemle göre üstün yönleri bulunmaktadır:

➤ Klasik tek tablet sisteminde iki taşıyıcı gazın olması deneysel bazı zorlukları getirmiştir. İzleyicinin difüzyonunu değerlendirmek için her iki yüzeyin basıncını sabit tutmak gerekir. Ayrıca iki taşıyıcı gazın olduğu ortamda nemin etkisini incelemek daha da zorlaşacaktır.

➤ Klasik tek tablet sisteminde denge adsorpsiyonu için elde edilmiş birinci mutlak moment ifadelerine bakılacak olursa etkin difüzyon sabiti ve adsorpsiyon denge sabiti bilinmeyen parametreler olarak görülmektedir. Hâlbuki tek taraflı tek tablet sisteminde birinci mutlak moment ifadesinde bilinmeyen tek parametre adsorpsiyon denge sabitidir. Bu parametrede adsorpsiyon deneylerinin bir setiyle kolayca bulunabilmektedir.

Genel olarak şu sonuca varılabilir; bir taraflı tek tablet tekniği ile gözenekli katıda uçucu hidrokarbonların nemli ve kuru ortamda difüzyon ve adsorpsiyon parametreleri basit ve güvenilir şekilde araştırılabilir. Bundan dolayıdır ki deneysel çalışmalarımızda bir taraflı tek tablet tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemle yapılan deneysel çalışmalar sonucunda adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

## 6. KAYNAK ARAŞTIRILMASI VE LİTERATÜR TARAMASI

Toprak kirliliğinin öneminin yeni anlaşılmaya başlanmış olmasından dolayı, bu konu üzerine yapılan çalışmalar su ve hava kirliliği konusunda yapılan çalışmalara nazaran çok yenidir. Ancak son yıllarda toprak kirliliği konusunda, özellikle petrol kaynaklı kirlenme ile bu kirliliğin yayılmasını-taşınımını etkileyen faktörler hakkında literatürde pek çok çalışma görülebilmektedir.

Kirleticinin topraktaki davranışını tahmin etmek ve bunu matematiksel olarak ifade etmek, aynı anda birden çok değişkenin ve parametrenin olaya yön vermesi nedeniyle oldukça zordur.

Yapılan çalışmalara bakıldığında kirletici özelliklerinin toprakta taşınımını etkilediği görülmektedir. Aromatikler ve klorlu hidrokarbonlar gibi daha polar bileşikler apolar bileşiklere göre, polar su yüzeyi ile uygun etkileşimleri nedeniyle daha büyük ara yüzey adsorpsiyon katsayısına sahip olmaya meyillidir.

Uçucu organik bileşiklerin topraktaki davranışlarını bilmek için difüzyon mekanizmasını ve adsorpsiyon desorpsiyon hız parametrelerini tespit etmek gerekmektedir. Böylece söz konusu kirleticilerin sebep olduğu toprak kirlenmesi daha iyi anlaşılabilir. Bu sebeple literatürde konu ile ilgili birçok araştırmalar bulunmaktadır. Geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda sadece kuru ortamda çalışıldığı gözlenmiş iken son yıllarda toprağın yapısının da dikkate alınması ile bu durum değişerek nemli ortamdaki çalışmalar da gündeme gelmeye başlamıştır [Yaşyerli, 1997]. Bu sebeple literatürdeki çalışmalar kuru ve nemli ortamda yapılan çalışmalar olarak 2 grup altında bahsedilecektir.

### 6.1. Kuru Ortamdaki Literatür Çalışmaları (1980-2000 Yılları Arasında)

Toprağın yapısı karmaşık olduğundan, kirletici taşınım ve adsorpsiyonu bu yapıya göre çok fazla değişim göstermektedir. Örneğin; Rogers ve ark. (1980) yaptıkları çalışmada  $Al^{+3}$  ve  $Ca^{+2}$  iyonları ile doyurulmuş toprak ve kuru montmorillonit

kilinde, benzenin adsorpsiyon ve desorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu inceleme sonucunda benzenin Al ile doyurulmuş kilde, Ca ile doyurulmuş kilden 3 kat daha fazla ve topraktan 7 kat daha fazla tutunduğu gözlenmiştir.

Karger ve ark. (1971), sentetik gözenekli materyal içerisinde halojenli alkanların ve aromatiklerin adsorpsiyonunu incelemişler ve tahminlerinden daha büyük bir tutunma gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlar, aromatiklerin kil ve topraktaki adsorpsiyonunu inceleyen Pennell ve ark. (1992) ve Hoff ve ark.'larının (1993) çalışmalarından çıkan sonuçlarla tutarlıdır.

Mineralojik oluşuma ve topraktaki organik maddelerin karmaşık yapısına bağlı olarak, farklı toprakların sorpsiyon karakteristikleri değişim gösterir. Topraktaki organik maddelerin içeriği ile bu maddelerin pek çok organik kimyasalı tutabilme kapasiteleri arasında çok iyi bir ilişki olduğu Chiou ve ark. (1983) tarafından belirtilmiştir.

Garbarini ve Lion (1986), toluen ve trikloroetilen'in tutunmasında toprak organiklerinin etkisi incelenmiştir. Kuru toprakta tutunmanın, sadece organik karbon içeriği ile açıklanamayacağını, bunun yanında adsorbentin kullandığı oksijen içeriğinin de tutunma katsayısına etki ettiği sonucuna varılmıştır.

Schellenberg ve ark. (1984) ile Chiou ve ark. (1988) yaptıkları çalışmalarda toprak organik maddesinin uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun üzerindeki etkisini incelemişler ve sonuçta genel kanıları organik maddenin uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunu azalttığı yönünde olmuştur.

Ong ve Lion (1991), hidrofobik organik bileşiklerin sorpsiyonu ile ilgili olarak, adsorpsiyon kapasitesinin doyma koşulları altında, topraktaki organik madde miktarıyla kontrol edildiğini tespit etmişlerdir. Suyun olmadığı durumlarda yani kuru toprakta ise, Smith ve ark. (1990) ve Koo ve ark. (1990) tarafından sorpsiyon prosesine toprağın içindeki mineral yüzeylerin hâkim olduğu ileri sürülmüştür.

Doğu ve ark. (1991) yaptıkları bir çalışmada ise dinamik tek tablet deneylerinden termal ve kütle difüzyon katsayılarını bulmuşlar, konsantrasyon etki piklerinin sıfırncı momentlerinin etkin difüzyon sabitini bulmak için yeterli olduğunu görmüşlerdir. Ancak termal iletkenliği bulmak içinse sıfırncı ve birinci momentlerin her ikisini de kullanmak gerektiği kanısına varılmıştır.

Rebhun ve ark. (1992), Floranten, di-klorobenzen ve triklorobenzenin adsorpsiyon katsayılarını sentetik toprak kullanarak belirlemişlerdir. Montmorillonit kiline kum ve değişik miktarda humik asit ilavesi yaparak elde ettikleri sentetik toprakta yapmış oldukları deneyler sonucunda, humik asit miktarı arttıkça adsorpsiyon katsayısının (her bir kirlotici için) artış gösterdiği görülmüştür.

Doğu ve ark. (1993) yaptıkları çalışmada benzenin kuru topraktaki davranışını incelemek için 4 ayrı sıcaklıkta çalışmışlar ve benzenin toprakta hem tersinmez hem de denge adsorpsiyon mekanizmaları ile inatçı bir adsorpsiyona uğradığını göstermişlerdir.

Cabbar ve ark. (1994) yaptıkları çalışmada kuru toprakta klorlu hidrokarbonların adsorpsiyonunu ve difüzyonunu tek tablet moment tekniği ile incelemişlerdir. Kullandıkları bu teknikle; 1,2-dikloroetan, 1,1,1-trikloroetan, 1,1,2-trikloroetan ve monokloroetan için etkin difüzyon sabitlerini, adsorpsiyon denge ve hız sabitlerini elde etmişlerdir. Çalışma sonunda, toprak tabletindeki adsorpsiyon denge sabitlerinin farklı düzeylerde olduğu ve adsorpsiyonun hidrokarbondaki klor sayısından çok, aynı veya farklı karbon atomuna bağlı klorun karbona bağlanma yerine göre değiştiğini belirlemişlerdir.

Sircar (1994) yaptığı çalışmada azot ve oksijen karışımları için izotermal olmayan diferansiyel adsorpsiyon kinetiğini incelemiştir. İkili gaz (azot ve oksijen) karışımları kullanılarak yapılan çalışmada diferansiyel adsorpsiyon testi uygulanarak adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğinde izotermal olmayan adsorbentin etkisi teorik olarak araştırılmış ve bu konuda analitik çözümler geliştirilmiştir.

Sun ve ark. (1995) tek tablet kullanılarak yaptıkları çalışmada elde ettikleri pikleri karşılaştırarak gözenekli tek tablette film difüzyon direncinin olmadığını ve adsorpsiyon hücresindeki odalarda mükemmel karışımın olduğu varsayımlarını elde etmişlerdir. Farklı basınçlar uygulanarak yapılan deney sonucunda bulunan etkin konvektif katsayılar, gözenekli tablettten geçen saf bileşenli gazların akımı için adsorpsiyon hücresinin alt ve üst odalarından geçen giriş ve çıkış hızları kullanılarak elde edilmiştir. Geniş gözenekli çaplı tabletlerde deneysel etkin konvektif katsayıların basınçtan bağımsız olduğu bulunmuştur.

Cabbar ve ark. (1996) yaptıkları bir diğer çalışmada ise, farklı organik madde içeriğinde kuru toprak tabletlerinde diklormetanın difüzyonu ve adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Toprak tabletlerinde karbon içeriğinin artırılması ile adsorpsiyon denge ve hız sabitlerinde önemli bir azalma görülmüştür. Kuru tabletler için adsorpsiyonun kil yüzeylerinde olduğu ve diklormetanın taşınımında yüzey difüzyonunun önemli bir rolü olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatürde, kirleticilerin topraktaki davranışını modellemek üzere, adsorpsiyon denge sabiti ve difüzyon sabitinin belirlenmesine ek olarak adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesinin de önemli olduğunu belirten çalışmalar mevcuttur. Kirleticilerin yüksek konsantrasyonda lineer izoterm göstermediği ve özellikle kuru sistemlerde BET II. tip adsorpsiyon izotermine uyduğu fakat nem miktarı arttıkça izoterm III. tipe değiştiği gözlenmiştir.

Thibaud ve ark. (1992) yaptıkları çalışmada metilen klorür, karbontetra klorür, tetrakloro etilen, kloro benzen, n-hekzan ve toluen kirleticileriyle çalışmışlar; bu kirleticilerden elde edilen izotermelerin II. Tip BET izotermine gösterdiğini bulmuşlardır. Deney sonucunda azotlu ortamdaki toprakta yaygın endüstriyel çözücülerle (klorlu ve kloruz) adsorpsiyon dengesindeki sonuçları ve deneysel teknik raporu elde edilmiştir.

Dural ve Chen (1997) yaptıkları çalışmada 1,1,1 -trikloroetanın kuru toprak üzerinde, buhar faz adsorpsiyon-desorpsiyonunun dengesini incelemek üzere Kaliforniya ve

Missouri'den alınan farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki toprak örneği üzerinde 288, 293 ve 298 °K sıcaklıklarda adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini oluşturmak için gravimetrik bir adsorpsiyon aygıtı geliştirmişlerdir. Çalışmalarında sıcaklığın ve toprak özelliklerinin adsorpsiyona etkileri araştırılmış, adsorpsiyonun izosterik ısıları hesaplanmış ve ısı eğrileri çıkarılmıştır. İzoterm verileri, iyi bilinen çok katmanlı adsorpsiyon modellerinin kullanımı ile yorumlanmış olup, sonuçlar potansiyel teori ile tatmin edici bir uyum göstermiştir ve sıcaklıktan bağımsız tek bir karakteristik eğri elde edilmiştir. GAB izotermine daha yüksek bağıl basınçlar için, BET modeline göre daha iyi tahminler verirken, %40'dan daha düşük bağıl basınçlar için ise BET izotermine daha iyi bir korelasyon sağladığı rapor edilmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışının sorpsiyonda bir azalma ile sonuçlandığını, bunun da topraktaki trikloroetan adsorpsiyonunun aslında fiziksel kuvvetlerin bir sonucu olduğunu doğruladığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada trikloroetan adsorpsiyonunun izosterik ısı ile toprağın kil ve organik madde içerikleri arasında da bir doğru orantı gözlenmiştir. Bu da desorpsiyon teknikleri ile kirlilik giderimi için gerekli termal enerji ihtiyacı ile toprağın kil ve organik madde içeriği arasında pozitif bir ilişki olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, toprak neminin etkisi incelenmiş ve kuru ortamdaki sonuçlardan çok farklı değerlerle karşılaşılmıştır.

## **6.2. Nemli Ortamdaki Literatür Çalışmaları (1980-2000 Yılları Arasında)**

Nem içeriğinin, toprağın adsorpsiyon kapasitesini etkilediği birçok araştırma sonucu ortaya çıkmış ve doğrulanmış somut bir bilimsel gerçektir. Bu konuda yapılan araştırmalarda genel olarak, nem miktarının artışının uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunda düşüşe neden olduğu gösterilmektedir. Bunun nedeninin suyun polar yapısı nedeniyle, toprak yüzeyinde tutunmasının diğer kirleticilere nazaran daha baskın olması, toprak yüzeyi tarafından tercih edilmesi olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ancak açıklamalar tüm durumlar için geçerli olmamaktadır.

Kirleticilerin ve toprağın özelliklerine göre değişim gösterebilmekle birlikte, yapılan çalışmalardan çıkan genel sonuçlara göre; su içeriği fazla olan sistemlerde, toprak organik maddesi asıl sorpsiyon bölgesi görevi yapmaktadır. Ancak su içeriğinin düşük olduğu sistemlerde mineral yüzeylerde sorpsiyon hâkimdir. Bunun nedeni, çok düşük nemlerde uçucu organik bileşiklerin mineral yüzeylerde buhar-kati adsorpsiyonunun daha fazla olması ve böylece toprağın yüzey alanı ile iyi bir temasının olabilmesidir. Suya doymuş sistemlerde ise, uçucu organik bileşikler kati mineral aktif merkezlere ulaşamazlar. Sadece suda çözünen uçucu organik maddenin sıvı-kati ara yüzeyine ulaşmasıyla, bu yüzeyde adsorpsiyonun gerçekleşebileceği düşünülmektedir. Ara nemlerde ise; buhar, sıvı ve kati arasında çok fazlı bir denge vardır.

Organik kirleticilerin toprağa taşınımı ve sonraki halleri, bu kirleticilerin sorptif davranışlarına son derece bağlı olaylardır [Dural ve Chen, 1997]. Gaz fazdan toprağa olan sorpsiyonları içeren çalışmalar genellikle sulu veya susuz sıvı fazdan toprağa olan sorpsiyon ile ilgili çalışmalara nazaran eksik kalmıştır. 1,1,1-trikloreten içeren pekçok klorlanmış çözücü, toprağın içinden bir buhar gibi geçebilen uçucu bileşiklerdir. Toprak içinde sudan kaynaklanan bir nemlenme aracılığıyla meydana gelen kati faz değişiminin görüldüğü bazı durumlarda, buhar faz sorpsiyonunun ihmalî doğru kabul edilebilir. Bununla birlikte; özellikle kuru topraklarda, doymamış bölgede, gaz faz sorpsiyonu dikkate alınabilir. Nem içeriğinin uçucu organiklerin taşınımına olan etkisi üzerine daha pek çok çalışma saymak mümkündür.

Chiou ve Shoup (1985) toprak doldurulmuş kolonda farklı uçucu organik buharlarının adsorpsiyonunu, değişik nem içeriklerinde incelemişler ve nemin yüksek olduğu deneylerde kirleticilerin daha az adsorplandıklarını saptamışlardır.

Pennell ve ark. (1992), kil minerallerinde ve topraklarda p-ksilen ve suyun adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu adsorpsiyonu 4 denge mekanizması ile açıklamışlardır. Bu mekanizmalardan kuru mineral yüzeyde tutunmanın p-ksilen adsorpsiyonu için en önemli mekanizma olduğunu tespit etmişlerdir.

Genel olarak yapısı itibari ile özellikle nemli topraklarda uçucu organik bileşiklerin tutulmasında 5 mekanizmanın etkinliğinden söz edilebilir. Bunlar aşağıda ifade edilmiştir.

1. Buhar fazından kuru mineral yüzeyine adsorpsiyon
2. Mineral yüzeyinde adsorplanan su filmi üzerine buhar fazından adsorpsiyon
3. Adsorbe edilen su filmi içinde uçucu organiklerin çözünmesi
4. Buhar fazından toprak organik madde yüzeyine adsorpsiyon veya dağılım
5. Su-organik ve su-mineral madde ara yüzeyinde adsorpsiyon

Ayrıca kuru toprakta p-ksilenin toplam adsorpsiyonunun %60'ından fazlası Conklin ve ark. (1995) tarafından ara yüzey adsorpsiyonuna bağlanmaktadır. Brusseau ve ark. (1997) ise, değişik gözenekli ortamlarda yaptıkları çalışmalarda trikloretilen için gözlenen tutunmanın %29 ila %73'ünü gaz-su ara yüzeyinde birikime bağlamışlardır.

Uçucu organik bileşiklerin buhar halindeki ara yüzey ile gerçekleşen adsorpsiyonlarının önemi çoğunlukla sentetik ve doğal gözenekli madde ile yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır [Costanza ve Brusseau, 2000]. Örneğin; Hoff ve ark. (1993) çalışmalarında jelojik bir yeraltı tabakası olan kumlu akiferde kimyasal özellikleri ile düz zincirli alkanlar grubuna giren maddelerin %48-56'sının su-hava ara yüzeyinde adsorplandığını belirtmişlerdir.

Aynı şekilde Rutherford ve Chiou (1992) ıslanma-kuruma döngülerinin uçucu organik bileşiklerin alıkonması üzerine etkisini açıklamak için yüksek organik içerikli topraklar kullanmışlardır. Su doygunluklarının organik maddenin sorpsiyon (dağılma) etkinliğini azalttığını, fakat bu azalmanın, suyun mineral yüzeylere adsorpsiyonu ile meydana gelen azalma ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğunu gözlemlemişlerdir.

Goss (1993) yaptığı çalışmada kuartz kumu ve kil minerallerinin relatif nem miktarının artırılması ile gaz-su ara yüzey adsorpsiyonunu incelemiştir. Düşük relatif nemlerde uçucu organik bileşiklerin sorpsiyonunun arttığını gözlemişlerdir.

Goss ve Eisenreich (1996) yaptıkları çalışmada adsorpsiyon dengesi üzerinde relatif nem ve sıcaklık etkisini incelemişler, çalıştıkları kil minerallerinde %30 ve %90 relatif nem miktarları ile kirleticilerinin adsorpsiyonunda üstsel olarak düşme gösterdikleri sonucuna varmışlardır.

Li ve Voudrias (1994) yaptıkları çalışmada jet yakıt sikloalkanlar ve aromatik bileşenlerin kuru ve nemli topraktaki buhar taşınım deneylerini gerçekleştirmişlerdir.

Batterman ve ark. (1995), laboratuvar ölçekli kolon sistemi kullanarak suya doymamış topraklarda çeşitli hidrokarbonların buharları için modeller geliştirmişlerdir.

Genellikle yapılan araştırmalarda, araştırmacılar relatif nem miktarının artışı ile uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunda düşme olduğunu görmüşlerdir. Bu düşüşün nedenini ise suyun polar yapısına bağlı olarak açıklamışlardır. Bunun yanında bu teori her şeyi tam olarak açıklamamaktadır. Suyun neden buhar adsorpsiyonunu düşürdüğü ve gecikme faktörünün nemli toprakta neden bazı kirleticiler için kuruya nazaran daha düşük, bazıları içinse daha yüksek olduğu tam olarak tespit edilememiştir [Nazlıoğlu, 1991].

Reeves ve Celia (1996) ara yüzey alanı üzerine su doymunluğunun etkilerini açıklamakta bir gözenek ağı yaklaşımı kullanmışlardır. Ağ, gözenek-boşluk geometrisi tanımlanarak oluşturulur. Gözenek boşluğunu tanımlayarak, katı gözenekli ortamın kendinden çok, tamamıyla katı faz göz önünde bulundurulur. Maksimum spesifik yüzey alanı aralığı %35 ve %20-40 su doymunluklarında gözlenmiştir (yaklaşık %7-14 su içeriği).

Bradford ve Leij (1997) nemli kum sistemi için elde edilen deneysel kapiller basınç-doymunluk eğrilerinin termodinamik bir yorumunu yapmışlardır. Sonuçlar, ara yüzey alanının, gözenekli materyalin yüzey alanının suya doymun olduğundaki değere yaklaşırken bir maksimuma ulaştığını göstermektedir. Doymunluğa ulaşıldıkça ara

yüzey alanının azaldığını belirtmişler ve doyunluğa karşılık gelen ara yüzey alanlarındaki eğilimin teori ile uyduğunu rapor etmişlerdir.

Yaşyerli (1997) tarafından gerçekleştirilen çalışmada tek tablet moment yöntemini geliştirerek bir taraflı tek tablet sisteminde klorlu ve bromlu hidrokarbonların (etilbromür ve 1,2 dikloroetan diğer adıyla etilenklorür) adsorpsiyonunu ve difüzyonunu iki farklı kilde incelemiştir. Ayrıca humik asit ilavesi ile organik madde etkisi de gözlenmiştir. Çalışılan kil tabletlerinde relatif nem oranı da incelenmiştir. Relatif nem oranı arttıkça etil bromür izleyicisi için adsorpsiyon denge sabitlerinde bir azalma görülmüştür. Bu azalmanın temel nedeni mikro gözeneklerin su ile dolduğundan adsorplamanın azaldığı yönünde olmuştur. Çalışma sonunda yeni ve daha iyi bir yöntem olan bir taraflı tek tablet tekniği ile gözenekli katıda uçucu hidrokarbonların nemli ve kuru ortamda difüzyon ve adsorpsiyon parametreleri basit ve güvenilir şekilde araştırılabilineceği sonucuna varılmıştır.

Cabbar ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada, nemli toprakta klorlu metanların adsorpsiyon ve difüzyon sabitlerinin belirlenmesinde tek tablet moment yönteminin kullanılabileneğini belirtmişler ve bu yöntemle yaptıkları deneylerde nem içeriğinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca orta nem değerleri için toprağın kuruluk yüzdelerini tespit etmişlerdir.

Doğu ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada kaolin ve montmorillonit cinsi killi topraklardaki etil bromürün difüzyonunu bir taraflı tek tablet moment tekniği ile incelemişler ve killi topraklardaki taşınım sürecindeki nemin etkisini de dikkate almışlardır. Montmorillonit cinsi kilin kaolin kiline oranla nem ilgisi daha yüksek çıkmış ve nem oranı arttıkça etil bromür adsorpsiyon sabitinde keskin bir azalma gözlenmiştir. Montmorillonit kil tabletinde kilin aktif yüzleri %8 relatif nem oranı ile kaplandığında gaz-sıvı arayüzeyindeki etil bromür adsorpsiyonu taşınım mekanizmasını kontrol ederken; bununla beraber kaolin cinsi killi toprakta %8 relatif nem oranında gaz-mineral, gaz-sıvı ve sıvı-mineral ara yüzeylerindeki etil bromür adsorpsiyonunun taşınım mekanizmasına katkıda bulunduğu gözlenmiştir.

Cabbar (1999) yaptığı çalışmasında, montmorillonit kili üzerinde değişik ağırlıkça belli oranlarda humik asit karıştırılarak elde edilmiş kil karışımli tabletlerde çeşitli relatif nemlerde (%0-80) triklorometan ve karbontetraklorürün taşınımını ve difüzyonunu tek tablet moment tekniği kullanılmıştır. Triklorometan ve karbontetraklorür için ağırlıkça belli oranlarda humik asit karıştırılarak elde edilmiş kil karışımli tabletlerde taşınım mekanizmasının humik asit ve nem miktarından büyük ölçüde etkilendiği sonucuna varılmıştır.

### **6.3. Son Yıllarda Yapılan Literatür Çalışmaları (2000 Yılı ve Sonrası)**

Adsorpsiyon bir yüzey olgusu olduğu için, özellikli bir adsorbanın tutma kapasitesi, adsorplanan molekülün büyüklüğüne bağlı olduğu gibi, adsorbanın özellikli yüzey alanı ile adsorbandaki gözenek büyüklüğünün dağılımına da bağlıdır. Bu nedenle, bir kirletici madde-toprak sistemine ait adsorpsiyon sürecinin analizi, yukarıda bahsedilen toprak karakteristiklerinin etkisini de içermelidir. Ara yüzey alanının sıvı içeriğine bağlı olarak değişimini ölçmek için birçok model önerilmiştir.

Costanza ve Brusseau (2000) yapmış oldukları çalışmalarında, ara yüzeyde adsorplanma konu olduğu zaman polar yapıya sahip bileşiklerin apolar yapıya sahip bileşiklere kıyasla daha yüksek tutunma özelliklikleri gösterdikleri ancak yine polar yapıdaki bileşiklerin suda çözünme kabiliyetlerinin de yüksek olması sebebi ile sularda toplam kirlilik tutunması esnasında bu özelliklerinin ara yüzeyde adsorplanma sürecine olumsuz etki yaptığı sonucuna varılmıştır. Bir başka deyişle çoğunlukla yüksek sıvı çözünürlükleri adsorplanma sürecinde polar bileşiklerin çözünürlüklerinin baskın olmasına sebep oldukları ve bu sebeple sistem içerisindeki nem miktarının aromatik bileşikler için ne kadar önemli bir etken olduğu düşünülmüştür.

Choy ve Reible (2000)'de başlangıçta kontamine olan yarı-sonsuz ve sonlu toprak profillerinin yüzeylerinden meydana gelen buharlaşmayı tarif eden bir dizi analitik çözüm sağlamışlardır. Ayrıca zaman bağımlı toprak-hava oran katsayıları ile tabakalı

ilk konsantrasyon ve çok katmanlı toprak sistemlerini de dikkate almışlardır [Hantush ve Govindaraju, 2003].

Cabbar ve Bostancı (2001), bir dolgulu kolon kullanarak kuru ve nemli kum ortamında diklormetan (DCM), karbontertaklorur (CTC) ve 1,1,1-trikloretanın (TCE) difüzyonunu incelemişlerdir. DCM, TCE ve CTC'nin difüzyon ve taşınımını açıklayan görünür difüzyon katsayısı, deneysel verilerin bir difüzyon modeline uydurulmasıyla belirlenmiştir. Kirleticiler için görünür difüzyon katsayıları nemli toprakta, kuru toprağa göre daha büyük değerlerde bulunmuştur. Sonuçlar kuru mineral yüzeylerin baskın sorpsiyon yerleri olduğunu doğrulamıştır ve kuru şartlarda daha fazla miktarda organik buharın adsorplandığını göstermektedir. Ayrıca organik buharların buhar-su ara yüzeyine adsorplanma kapasitesinin buhar-mineral ara yüzeyine göre daha küçük olmasının ve düşük çözünürlüklerinin, nemli toprakta gecik(tir)me faktörlerinin daha küçük olmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Toprak organik maddesinin özellikle nemli ortamda mineral yüzeylere göre esas tutma bölgesi olarak görev yaptığı literatürde birçok çalışmada ortaya çıkmıştır. Relatif olarak yüksek organik madde içerikli nemli sistemlerde, organik madde içerisine daha fazla kütle dağılır ve ara yüzey sorpsiyonunu ihmal edilebilir duruma getirerek diğer tüm tutma mekanizmalarına hâkim olur. Bu nedenle ara yüzey taşınımını genellikle esas olarak az nemli ve düşük organik madde içerikli gözenekli ortamlarda dikkate alınır. Tüm bu sonuçlara rağmen, organik madde içeriğinin taşınım mekanizmalarına olan etkisi tüm durumlar için genellenememektedir. Çünkü bu etki aynı zamanda kirleticinin toprak organik maddesi ile ilişkisine de bağlıdır [Costanza ve Brusseau, 2000].

Airey ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmalarında Avustralya New South Wales'ta, Sidney'in 50 km. batısında yer alan ulusal bir ambarda yaklaşık 20 yıldır çeşitli endüstriyel sıvıları ve çamurlu atıkları barındırması için kullanılan Lodonderry kili olarak bilinen doğal bir tersiyer kil çökelinin bölgede yapılan güncel araştırmalar sonucu sahanın içinde ve hemen dışında bulunan bazı yeraltı suyu izleme deliklerinde büyük miktarda organik bileşen varlığının tespit edilmesine sebebiyet

verdiği ve bu hususta araştırma yapıldığı belirtilmiştir. Bu ve buna benzer sahalardaki organik kirleticilerin taşınma mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasını sağlamak için tasarlanmış araştırma sonuçları ortaya konulmuştur. Göz önüne alınarak çalışılan organik bileşenler metil etil keton (MEK), toluen ve trikloroetilen (TCE)'dir. Bu kimyasalların seçilmesinin sebebi sahadaki yeraltı suyunda rapor edilmiş olmaları ile birlikte bu tür kirlenme söz konusu olduğunda en çok karşılaşılan kirletici çeşitlerinden olmaları ve de geniş özelliklerinin bulunmasıdır. Efektif moleküler difüzyon katsayısı(DE)'nin laboratuvar temelli hesaplamaları ve çeşitli toprak örneklerindeki üç uçucu bileşenin adsorpsiyon katsayıları (KD) makalede anlatılmıştır. Ancak yine de organik kirleticilerin diffüzyon taşınımı için bilgi miktarı, özellikle birçok cinsi bulunan killi topraklarda, inorganik ve iyonik kirleticiler için olanla karşılaştırıldığında oldukça limitli kalmakta olduğu sonucuna varılmıştır.

Hantush ve Govindaraju (2003)'de topraklardaki uçucu organik bileşenlerin davranışlarını tahmin etmek, kullanılışlarını yönetebilmek ve çevreye (özellikle havaya), yeraltı suyu kaynaklarına olan potansiyel tehlikelerini yok etmek amacı ile uygun iyileştirici sistemlerin tasarlanmasının gerekli olduğu, bunun için de kirliliğe sebebiyet veren bu tür kirleticilerin topraktaki davranışlarını inceleyip anlamının oldukça önemli olduğunu belirtmişlerdir. Doymamış iki-bölgeli (kümeleşmiş) topraklardaki VOC'lerin üç fazdaki taşınımı ve bozunması için bir matematiksel metot sunulmuştur. Bu matematiksel metot; madde akışının sürekliliğinde temellenen, kümeleşmiş toprakta ve üç fazdaki uçucu organiklerin kütle dengesini tarif eden kısmi diferansiyel denklemler üzerinde yoğunlaşmıştır.

T. Kobayashi ve ark. (2004)'de tehlikeli klorlu organik bileşiklerin oluşturduğu toprak kirliliğinde asıl rol oynayan mekanizmanın adsorpsiyon süreci olduğunu ifade etmişler, yaptıkları çalışmada 3 kuru toprağa gönderilen 6 uçucu organik klorlu bileşiklerin adsorpsiyon dengesini Dubinin-Astakhov eşitliğini kullanarak bulmuşlardır. Uçucu organik bileşiklerin ve toprakların karakteristik değerleri ile birlikte adsorpsiyon denge parametreleri incelenmiştir. İlgili katsayısı ( $\beta$ ) ile moleküler hacim ( $M_v$ ) arasında herhangi bir benzerlik olmadığı bulunmuştur.

Yaşyerli (2004)'de yaptığı çalışmada etil bromürün sıvı içerisindeki sorpsiyonunu moment tekniği ile araştırmıştır. Puls-tepki deneylerinin analizi sonucunda elde edilen deneysel verilerle uçucu organik maddenin sıvı içerisindeki dağılımından önceki gerçekleşen gaz-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyon sürecinin önemini belirtmiştir. Moment tekniği vasıtası ile sıvı yüzey üzerindeki etil bromürün adsorpsiyon denge sabiti 30<sup>0</sup>C'de 0,3 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> olarak 8,2 Henry sabiti ile birlikte bulunmuştur. Bu çalışmada sonuç olarak etil bromürün sıvı içerisindeki dağılımından önce gaz-sıvı ara yüzeyinde adsorplandığı geliştirilen dinamik moment tekniği ile incelenmiş olup adsorpsiyon denge sabiti ile birlikte Henry sabiti de analiz edilmiştir.

Akosman ve Kalender (2004)'de yaptıkları çalışmada metanol ve aseton gibi su ile her oranda karışabilen uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun ve difüzyonunun dinamik analizi ile benzen ve toluen gibi su ile karışmayan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunun ve difüzyonunun toprak tablet içerisinde dinamik analizini tek taraflı moment tekniğini kullanarak deneysel olarak ölçmüşlerdir. Deneyler 30<sup>0</sup>C'de ve değişen relatif nemlerde (0, 20, ve 40 %) bir taraflı tek tablet adsorpsiyon hücresinde yürütülmüştür. Kuru ve nemli sistemlerde yapılan deneyler kullanılarak sağlanan sonuçlar, uçucu organik izleyicilerin toprak yüzeyindeki tutunmanın tersinir adsorpsiyon ile olduğunu göstermiştir. Hem su ile karışan hem de su ile karışmayan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon denge sabitlerinin genelde relatif nemle beraber düşüş gösterdiklerini söylemişlerdir. Benzenin toprak yüzeyinde tutunmasının metanolün toprak yüzeyinde tutunmasına kıyasla çok daha az olduğunu söylemişlerdir. Bu çalışmada suda çözünmeyen uçucu organik bileşiklerin (benzen gibi) topraktaki etkin difüzyonları relatif nemlerle beraber önemli değişiklik göstermezken suda çözünebilen uçucu organik bileşiklerin (metanol gibi) etkin difüzyon sabitleri nemle beraber dikkate değer bir değişiklik göstermiştir.

Fernandez-Perez ve ark. (2005) çalışmalarında toprağa içten ve dıştan gelen organik maddenin nüfuz etmesi organik karbon içeriğini arttırdığını, bunun da artan organik kirletici adsorpsiyonuna ve azalan süzölmeye sebep olduğunu belirtmişlerdir. Çözünmüş organik madde (DOM) son yıllarda önemli bir ilgi alanıdır; çünkü organik kirleticiler ile etkileşime girerek topraktaki veya aquatik sistemlerdeki bu tür

kirleticilerin kaderini etkiler, bunu doğrulayacak şekilde raporlar da mevcuttur. Çalışmalarında kalkerli bir topraktaki farklı hidrofobisiteye sahip {imidakloprit; 3,4-dikloroanilin(3,4-DCA); 4-bromoanilin(4-BA)} organik kirleticilerin adsorpsiyon prosesleri üzerinde DOM'un farklı kaynaklarının varlığının etkileri incelenmiştir. Bunu başarmak için ilk olarak (sadece imidakloprit hariç) 3,4-DCA ve 4-BA için ve de DNOM ve TA(tanik asit) için toprağın adsorpsiyon kapasitesi adsorpsiyon izotermi sayesinde hesaplanmıştır. Daha sonra da ko-adsorpsiyon çalışmaları ile imidakloprit, 3,4-DCA ve 4-BA'nın adsorpsiyon prosesleri üzerinde DOM varlığının etkileri ortaya konulmuştur.

#### **6.4. Çalışmanın Amacı**

Yeraltında çeşitli nedenlerle bulunan uçucu organik bileşiklerin sürekli hareket etmesi ve bir yerden başka bir yere göçü; yeraltındaki diğer temiz bölgelerin kirlenmesine, kirleticilerin temiz yeraltı sularına ve bitki köklerine kadar ulaşmasına sebep olmaktadır. Bu potansiyel göç, uçucu organik bileşiklerin durgun akımdaki difüzyonla taşınımı ve adsorpsiyon kapasitesinin bir fonksiyonu olan alıkonma süresine bağlıdır. Bu nedenle toprak kirliliğine direkt sebebiyet veren bu oluşumun yapısının incelenmesi ve ileride problemin çözümüne ışık tutacak bilgilere varılabilmesi için araştırma konusu tarafımızdan seçilmiş olup çalışmada kirletici madde olarak uçucu organik bileşiklerden kimyasal formülündeki bağ tipi ve klor sayısı göz önüne alınarak etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloreten tercih edilmiştir. Söz konusu kirleticilerin doğal ve %10 humik asit içeren killi toprakta adsorpsiyon ve taşınım süreçleri incelenmiştir. Böylece adsorpsiyon parametrelerine klor sayısının ve de organik maddenin etkisinin gözlenebilmesi imkânı da doğmuştur. Kromatografik puls-tepki deneyleri sonucunda elde edilen konsantrasyon etki piklerinin analizleri sonucu sıfıncı, birinci mutlak momentler yardımı ile adsorpsiyon denge sabitleri bulunarak adsorpsiyon hız parametrelerindeki değişim gözlenmiştir. Klorlu ve bromlu hidrokarbonların taşınımı, önemli bir çevre sorunu olan toprak kirlenmesinin önlenmesi açısından oldukça etkin bir faktördür. Ayrıca literatürde, kirleticilerin topraktaki davranışını modellemek üzere gaz fazdan toprağa olan taşınımını içeren çalışmaların sayısının yetersiz kalması ve adsorpsiyon

süreçlerinin incelenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle diğer fazlardaki ara yüzey taşınımına ağırlık verilmesi sebebiyle gaz fazından toprağa adsorpsiyonu olan kirleticilerle ilgili araştırmalardaki eksikliğin giderilmeye çalışılması da hedeflenmiştir.

## 7. ADSORPSİYON VE TAŞINIMIN MODELLENMESİ

### 7.1. Moment Teorisinin Genel İfadesi

Toprak tabletinde çalışılan sistem; izleyicinin adsorpsiyon ve taşınım sürecindeki tutunma konsantrasyonunun zaman göre değiştiği dinamik bir sistem olduğundan kurulan madde denklikleri yatışkın olmayan ve taşınımdaki konsantrasyon farklarından oluşan difüzyon ile tanımlanmaktadır. Yatışkın olmayan kütle denklikleri (süreklilik denklemleri) matematiksel olarak Fick'in 2. yasası ile ifade edilebilir. Bu durumda konsantrasyon hem zamana hem de tablet boyunca değişmektedir. Elde edile kısmi diferansiyel denklemlerin çözümleri oldukça zordur. Ancak moment tekniği ile bu denklemlerin Laplace alanındaki çözümleri bulunarak, parametrelerin elde edilmesi daha kolay olmaktadır. Moment teorisi Doğu ve Uyanık (1977) tarafından daha önce detaylı bir şekilde çalışılmıştır.

Herhangi bir n'inci dereceden genel moment ifadesi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C_A dt = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \bar{C}_A}{ds^n} \quad (7.1)$$

Verilen  $y(t)$  fonksiyonu için eğri altında kalan alan  $m_0$  (sıfırıncı moment-izleyici miktarı yani tepki pikinin alanı) değerini vermektedir.

$$m_0 = \int_0^{\infty} C_A dt \quad (7.2)$$

Laplace tanımından yola çıkılarak fiziksel olarak ortalama kalış süresine karşı gelen birinci mutlak moment ( $\mu_1$ ) aşağıdaki denklemde ifade edilmiştir:

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} C_A \mathcal{L} dt}{\int_0^{\infty} C_A dt} \quad (7.3)$$

Buna göre, ikinci merkezi moment (varyans) ise şu şekildedir [Yaşyerli, 1997]:

$$\mu_2' = \frac{m_2}{m_0} - \left( \frac{m_1}{m_0} \right)^2 = \frac{\int_0^{\infty} C_A \mathcal{L} (-\mu_1)^2 dt}{\int_0^{\infty} C_A \mathcal{L} dt} \quad (7.4)$$

Konsantrasyonun Laplace alanındaki çözümü ise Eş. 7.5'deki gibidir:

$$\bar{C}_A \mathcal{L} = \int_0^{\infty} C_A e^{-st} dt \quad (7.5)$$

Laplace alanındaki bu fonksiyonun moment ifadelerini bulmak için n.dereceden türev alındıktan sonra s'in sıfıra yaklaştığı durum için de limit alınması gerekmektedir [Yaşyerli,1997].

## 7.2. Sonlu Bir Tablet İçin Moment İfadeleri

Bu çalışmada bir taraflı tek tablet adsorpsiyon kullanılmıştır. Bu hücrenin tasarımı tablet üstündeki odacıkta iyi bir karışma olduğu düşünülerek yapılmıştır [Yaşyerli,1997]. Bu odacığa uçucu organik bileşik enjekte edildikten sonra çıkış akımına yerleştirilen uygun dedektör (TCD) vasıtasıyla konsantrasyonun zamanla değişimini veren pikler elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda türetilen “tablette izleyici için maddenin korunum eşitliği” şu şekilde verilebilir [Cabbar ve ark., 1994; Doğu ve ark., 1993; Yaşyerli, 1997]:

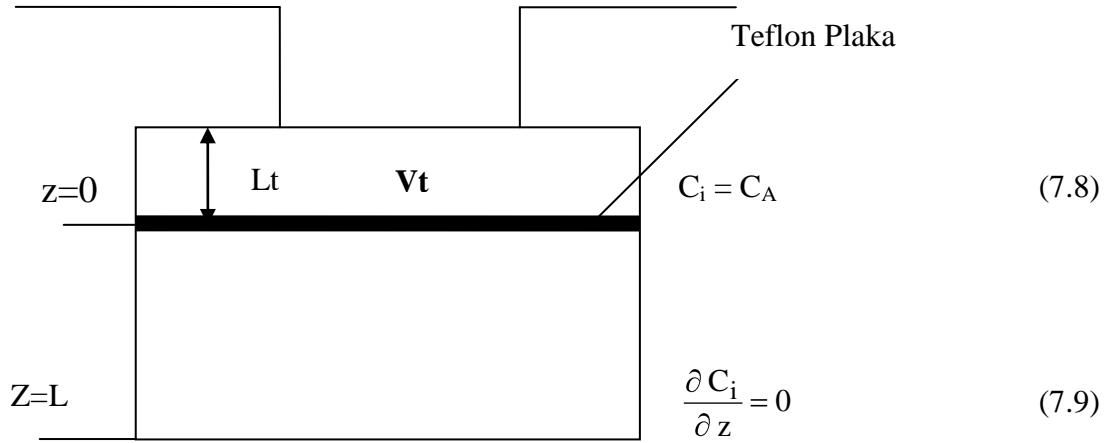
$$\varepsilon_p = \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - \rho_p N_i \quad (7.6)$$

$N_i$  : adsorpsiyon hızı (mol/g.s)

Adsorpsiyon hızının denge, tersinir ve tersinmez adsorpsiyon için farklı mekanizmalara göre değerleri değişkendir. Bu değerler Çizelge 7.1'de (Cabbar ve ark., 1994; Doğu ve ark., 1993; Yaşyerli, 1997) gösterilmiştir. Tek tablet hücresinin üzerindeki odada izleyici için kütle korunumu eşitliği şu şekilde yazılabilir:

$$-FC_A + D_e \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=0} A = V_t \left( \frac{dC_A}{dt} \right) \quad (7.7)$$

Sonlu uzunluktaki tablet için sınır ve başlangıç şartları ile üstü kapalı toprak tableti Şekil 7.1'de verilmektedir:



Şekil 7.1. Hücredeki toprak tabletin üzerinin teflon plaka ile örtülmüş hali ve sınır şartları

$$t = 0 \quad C_A = C_0 \quad (7.10)$$

$$t = 0 \quad C_i = 0 \quad (7.11)$$

Eş. 7.6'nın Eş. 7.8 – Eş. 7.11 kullanılarak Laplace alanındaki çözümlüyle  $\bar{C}_i$  ifadesi bulunur.

$$\bar{C}_i = -\bar{C}_A \left( \frac{\sinh mL}{\cos mL} \right) \sinh mz + \bar{C}_A \cosh mz \quad (7.12)$$

$$\bar{C}_A = \left\{ \frac{C_0 \tau}{\frac{D_e A}{FL} \left[ \cosh mL \right] \sinh mL + s \tau + 1} \right\} \quad (7.13)$$

Burada  $\tau$  odacıktaki geçiş süresidir ve şu şekilde verilebilir.

$$\tau = \frac{V_t}{F} \quad (7.14)$$

Bulunan  $\bar{C}_A$  ifadesinden Eş. 7.1- Eş. 7.4'deki moment tarifleri kullanılarak moment ifadeleri bulunmuştur.

Çizelge 7.1. Farklı mekanizmalar için adsorpsiyon hızı bağıntıları [Cabbar ve ark., 1994; Doğu ve ark., 1993; Yaşyerli, 1997]

Adsorpsiyon Mekanizması	$N_i$
Denge adsorpsiyonu	$K_i (\partial C_i / \partial t)$
Tersinir adsorpsiyon	$(\partial n_i / \partial t) = k_a [C_i - (n_i / K_i)]$
Tesinmez adsorpsiyon	$k_a C_i$
İnert	--

### 7.2.1. Denge adsorpsiyonu için momentler

Çizelge 7.1 ve Eş. 7.13'deki bağıntılar kullanılarak sıfırcı, birinci mutlak ve ikinci merkezi moment ifadeleri elde edilmiştir.

$$m_0 = C_0 \tau \quad (7.15)$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \tau + \frac{AL}{F} \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right) \quad (7.16)$$

Eş. 7.16'daki birinci mutlak moment ifadesinde bilinmeyen parametre sadece adsorpsiyon denge sabitidir.

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0} - \mu_1^2 = \left[ \tau + \left( \frac{AL}{F} \right) \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right) \right]^2 + \frac{2}{3} \left( \frac{AL^3}{FD_e} \right) \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right) \quad (7.17)$$

Eş. 7.16'da hesaplanan  $\rho_p K_i$  değeri Eş. 7.17'de yerine konulduğunda ikinci merkezi moment ifadesinde bilinmeyen parametre olarak sadece etkin difüzyon sabiti kalmaktadır.

### 7.2.2. Tersinir adsorpsiyon için momentler

Çizelge 7.1 ve Eş. 7.13'deki bağıntılar kullanılarak sıfıncı, birinci mutlak ve ikinci merkezi moment ifadeleri elde edilmiştir.

$$m_0 = C_0 \tau \quad (7.18)$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \tau + \frac{AL}{F} \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right) \quad (7.19)$$

Görüldüğü gibi Eş. 7.19'daki birinci mutlak moment ifadesinde bilinmeyen parametre sadece adsorpsiyon denge sabitidir ( $\rho_p K_i$ ).

$$\mu'_2 = \left( \frac{m_2}{m_0} \right) - \mu_1^2 = \left\{ 2L\rho_p K_i \left( \frac{K_i}{k_a} \right) A + \frac{2}{3} \left( \frac{AL^3}{D_e} \right) (\rho_p + \rho_p K_i) \right\} \left( \frac{1}{F} \right) + \left[ \frac{AL}{D_e} (\rho_p + \rho_p K_i) \right]^2 + 2V_t \left[ \frac{AL}{D_e} (\rho_p + \rho_p K_i) \right] \left( \frac{1}{F} \right)^2 \quad (7.20)$$

Eş. 7.20'de etkin difüzyon sabiti ve adsorpsiyon hız sabiti bilinmeyen iki parametredir.

### 7.2.3. Tersinmez adsorpsiyon için momentler

Tersinmez adsorpsiyon için moment ifadeleri elde edilirken yine Çizelge 7.1 ve Eş. 7.13'den yararlanılmıştır. Türetilen moment ifadeleri aşağıda verilmiştir.

$$m_0 = \frac{C_0 \tau}{\left[ \left( \frac{D_e A}{FL} \right) (\epsilon L) \tanh(\epsilon L) + 1 \right]} \quad (7.21)$$

$$\mu_1 = \frac{\tau + \left( \frac{\epsilon A}{2FZ} \right) \left[ ZL + \tanh(\epsilon L) - (\epsilon L) \tanh^2(\epsilon L) \right]}{1 + \frac{D_e A}{FL} (\epsilon L) \tanh(\epsilon L)} \quad (7.22)$$

Eş. 7.21 ve Eş. 7.22'den görüldüğü gibi adsorpsiyon hız sabiti ve etkin difüzyon sabiti bilinmeyen parametrelerdir. Bu parametrelerde yer alan Z ise şu şekilde verilmiştir.

$$Z = \left( \frac{\rho_p k_a}{D_e} \right)^{\left( \frac{1}{2} \right)} \quad (7.23)$$

#### 7.2.4. Toprak tabletinin üzerinin kapalı olması durumundaki momentler

Önceki bölümlerde elde edilen tüm moment ifadeleri toprak hücresinde bulunana ölü hacim etkisi de kapsamaktadır. Bu nedenle ölü hacim etkisini ortadan kaldırmak için bir set deney de tabletin üzerinin teflon plakayla kapatılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Toprak tabletinin üzerinin kapalı olması durumundaki moment ifadeleri üst odanın sürekli karıştırılabilir bir reaktör olduğu ve bu odada iyi bir karışımın gerçekleştiği düşünülerek çıkarılmıştır. Üst odada madde denkliği;

$$-FC_A = V_t \left( \frac{dC_A}{dt} \right) \quad (7.24)$$

şeklinde elde edilir. Buradan Laplace alanındaki  $C_A$  ifade edilecek olursa aşağıdaki denklem karşımıza çıkar.

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 V_t}{V_s + F} \quad (7.25)$$

Moment tanımlarından da faydalanarak Eş. 7.25'e göre elde edilmiş moment ifadeleri şu şekildedir:

$$m_{ot} = C_0 \tau \quad (7.26)$$

$$\mu_{1t} = \tau \quad (7.27)$$

$$\mu'_{2t} = \tau^2 \quad (7.28)$$

Deneysel çalışmalarda izleyicinin sisteme enjekte edildiği nokta ile adsorpsiyon hücresi ve adsorpsiyon hücresi ile dedektör arasındaki bağlantıların da sistemdeki alıkonma süresi (deneysel birinci mutlak moment) ve varyans (ikinci merkezi moment) değerlerine ölü hacim katkıları vardır. Deneylerin tabletin üzerinin kapalı

ve açık olarak yapılması ve momentlerinin farklarının alınmasıyla ölü hacim katkıları ortadan kalkmıştır. Bu nedenle tabletin üzerinin kapalı ve açık olması durumları için elde edilen moment ifadelerinin farkları alınarak düzeltilmiş elde edilmiştir.

Denge adsorpsiyon için düzeltilmiş momentler

Denge adsorpsiyonu için düzeltilmiş momentler aşağıdaki şekildedir:

$$m_{0c} = \frac{m_0}{m_{0t}} = 1 \quad (7.29)$$

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right) \quad (7.30)$$

$$\frac{\mu'_{2c}}{\mu'^2_{1c}} = 1 + \frac{2\tau}{\mu_{1c}} + \left( \frac{2L}{3D_e A} \right) F \quad (7.31)$$

Eş. 7.14, Eş. 7.30 ve Eş. 7.31'den yararlanılarak aşağıdaki yeni denklem elde edilir.

$$\mu'_{2c} = \mu'^2_{1c} - \mu'_{2t} \quad (7.32)$$

$$\frac{\mu'_{2c}}{\mu'^2_{1c}} = 1 + \frac{2V_t}{AL \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right)} + \left( \frac{2L}{3D_e A} \right) F \quad (7.33)$$

Denge adsorpsiyonu için yazılmış düzeltilmiş moment eşitlikleri düzenlenirse aşağıdaki bağıntı çıkarılabilir:

$$Y = \mu'_{2c} - \mu'^2_{1c} - 2\tau\mu'_{1c} = \left[ \frac{2AL^3 \left( \epsilon_p + \rho_p K_i \right)^2}{3D_e} \right] \left( \frac{1}{F} \right) \quad (7.34)$$

Görüldüğü gibi Eş. 7.33'de  $(\mu'_{2c} / \mu'_{1c})$ 'nin akış hızına göre değişimi lineerdir. Ayrıca Eş. 7.34'de ise Y ile  $(1/F)$  arasındaki bağıntı lineerdir [Yaşyerli, 1997].

### Tersinir adsorpsiyon için düzeltilmiş momentler

Tersinir adsorpsiyon için düzeltilmiş momentler aşağıdaki şekildedir:

$$m_{0c} = \frac{m_0}{m_{0t}} = 1 \quad (7.35)$$

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} (\epsilon_p + \rho_p K_i) \quad (7.36)$$

Daha önceki çalışmalarda türetilmiş tersinir adsorpsiyon için elde edilen ikinci merkezi mutlak moment ifadeleri tekrar düzenlenirse aşağıdaki bağıntı çıkarılabilir [Yaşyerli, 1997].

$$\frac{\mu'_{2c}}{\mu'_{1c}} = 1 + 2 \frac{\left(\frac{V_t}{AL}\right)}{(\epsilon_p + \rho_p K_i)} + \left[ \frac{2L}{3D_e A} + 2 \frac{(\epsilon_p K_i) \left(\frac{K_i}{k_a}\right)}{(\epsilon_p + \rho_p K_i)^2 AL} \right] F \quad (7.37)$$

Tersinir adsorpsiyon için yazılmış düzeltilmiş moment eşitlikleri düzenlenirse;

$$Y = \mu'_{2c} - \mu'_{1c} - 2\tau\mu_{1c} = \left[ \frac{2AL^3 (\epsilon_p + \rho_p K_i)^2}{3D_e} + 2AL \rho_p K_i \frac{K_i}{k_a} \right] \left( \frac{1}{F} \right) \quad (7.38)$$

ifadeleri bulunur. Eş. 7.38'de Y ile  $1/F$  arasındaki bağıntı lineerdir.

Tersinmez adsorpsiyon için düzeltilmiş momentler

Tersinmez adsorpsiyon için düzeltilmiş momentler aşağıdaki şekildedir:

$$\frac{m_{0t}}{m_0} = \left( \frac{D_e A}{FL} \right) \left[ \tanh \left( \frac{L}{\tau} \right) \right]^{-1} \quad (7.39)$$

$$\frac{1}{\mu_{1c}} = \left( \frac{1}{T} \right) \left[ F + \frac{D_e A}{L} \left[ \tanh \left( \frac{L}{\tau} \right) \right] \right] \quad (7.40)$$

Burada T şu şekilde verilmiştir:

$$T = \left( \frac{LA\varepsilon_p}{2} \right) \left[ \tanh^2 \left( \frac{L}{\tau} \right) + \left( \frac{L}{\tau} \right)^{-1} \tanh \left( \frac{L}{\tau} \right) \right] \left( \frac{D_e A}{L} \right) \tau \left[ \tanh \left( \frac{L}{\tau} \right) \right] \quad (7.41)$$

Düzeltilmiş moment ifadelerinin hepsi gaz akış hızına göre değişmektedir. Bu nedenle oluşturulan grafiklerden eğimler ve kaymalar sayesinde parametrelerin bulunması kolaylaşmıştır. Örneğin; denge adsorpsiyonu için Eş. 7.30'da görüldüğü gibi (burada sadece adsorpsiyon denge sabiti bilinmemektedir.)  $1/F - \mu_{1c}$  grafiği çizilerek, bu grafiğin eğiminden adsorpsiyon denge sabiti ( $\rho_p K_i$ ) değerlerini hesaplamak mümkündür. Eş. 7.33 veya Eş. 7.34'den de tek bilinmeyen olan etkin difüzyon sabiti bulunabilir. Tersinir adsorpsiyonda sıfırıncı ve birinci mutlak moment ifadeleri eşitliklerde de görüldüğü üzere denge adsorpsiyonunda verilmiş sıfırıncı ve birinci mutlak moment ifadeleri ile aynıdır. Etkin difüzyon sabiti,  $D_e$  ve adsorpsiyon hız sabiti,  $k_a$  ikinci moment ifadesinde bilinmeyen parametrelerdir. Bu parametrelerin bağımsız olarak bulunabilmesi için iki farklı tablet boyunda deneyler yapmak gereklidir. Tersinmez adsorpsiyon için türetilen Eş. 7.39 ve Eş. 7.40 ile etkin difüzyon sabiti ve adsorpsiyon hız sabitini aynı anda çözmek mümkündür.

### 7.2.5. Organik maddesi olan kil için momentler

Doğal topraklardaki organik madde miktarı toprağın türüne, yapısına ve genel özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Organik madde içeren toprakların taşınım ve adsorpsiyon mekanizmaları ile içeriğinde organik madde barındırmayan toprakların gösterdiği adsorpsiyon ve taşınım davranışları birbirlerinden çok farklıdır. Bu farklılık adsorpsiyon ve taşınım mekanizmasını ifade eden model denklemlerine de yansımıştır. Genel hatları ile yapısında su filmi içermeyen kuru bir topraktaki uçucu organik madde adsorpsiyon taşınım yapısının mekanizması şu şekilde özetlenebilir:

1. Organik bileşik buharının kuru mineral yüzeyde adsorpsiyonu
2. Organik bileşik buharının kuru toprak organik maddesine adsorpsiyonu

Denge adsorpsiyonu bu bilgiler ışığında kütle transfer hızı  $N_i$  şu şekilde yazılabilir:

$$N_i = K_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \left[ d_m K_{gm} + d_o K_{go} \right] \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (7.42)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

$$d_m = \frac{\text{Kuru Mineral Madde Yüzey Alanı}}{\text{Toplam Yüzey Alanı}}$$

$$d_o = \frac{\text{Kuru Organik Madde Yüzey Alanı}}{\text{Toplam Yüzey Alanı}}$$

$K_{go}$  : Organik bileşik buharının kuru organik madde arayüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti,  $\text{cm}^3/\text{g}$  olarak gösterilmektedir.

$K_{gm}$  : Gaz-mineral ara yüzeyinde adsorpsiyon denge sabiti,  $\text{cm}^3/\text{g}$

Denge adsorpsiyonu için, Eş. 7.42, Eş. 7.6'da yerine konulup yine Laplace alanında çözümü yapıp s sıfıra giderken limiti alınırsa organik madde içeren toprak için aşağıdaki moment ifadeleri elde edilir.

$$m_0 = C_0 \tau \quad (7.43)$$

$$\mu_1 = \tau + \frac{AL}{F} \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] \quad (7.44)$$

$$\mu'_2 = \left\{ \tau + \left( \frac{AL}{F} \right) \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] \right\}^2 + \frac{2}{3} \left( \frac{AL^3}{FD_e} \right) \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] \quad (7.45)$$

Organik maddesi olan kil için düzeltilmiş momentler

Önceki bölümlerde ifade edilen nedenlerden ötürü düzeltilmiş momentlerin bulunması için Eş. 7.43, Eş. 7.44 ve Eş. 7.45 tekrar düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler bulunur:

$$m_{0c} = \frac{m_0}{m_{0t}} = 1 \quad (7.46)$$

$$\mu_1 = \frac{AL}{F} \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] \quad (7.47)$$

$$\mu'_2 = \left\{ \left( \frac{AL}{F} \right) \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] \right\}^2 + 2\tau \left( \frac{AL}{F} \right) \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] + \frac{2}{3} \left( \frac{AL^3}{FD_e} \right) \left[ \rho_p + \rho_p \left( K_m K_{gm} + d_o K_{go} \right) \right] \quad (7.48)$$

Organik madde içeren kil için düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadesi  $A \approx 7,07 \text{ cm}^2$ ,  $L = 0,41 \text{ cm}$  ve  $V_t = 7,43 \text{ cm}^3$  sayısal değerleri formülde yerine yazılarak tekrar düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$\frac{\mu'_{2c}}{\mu_{1c}^2} = 1 + \left[ \frac{5,126}{\rho_p + \rho_p K_i} \right] + \left[ \left( \frac{0,039}{D_e} \right) F \right] \quad (7.49)$$

Bu denklemdeki  $\rho_p K_i$  ise Eş. 7.42'de ifade edildiği gibi tüm adsorpsiyon terimlerinin toplam etkisini göstermektedir [Yaşyerli, 1997].

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu araştırmada daha önceki bölümlerde anlatıldığı üzere birçok farklı kaynaktan gelebilen bir toprak kirleticisi faktörlerinden uzun ömürlülüğü, tehlikeli ve zararlı yapısı ile karsinojen etkileri, toprağa bırakılma ve de bırakılabilme miktarının çokluğu, uçuculuk özelliği sayesinde deşarj noktasından hareketle başka temiz alıcı ortamlara göç kabiliyeti ve potansiyel göç etkisi sebebiyle kirletici maddeler olarak uçucu organik bileşikler grubundan klorlu bromlu hidrokarbonlar seçilmiştir.

Yapılan bu çalışmada alıcı ortam olarak toprak çeşitlerinden kil grubundaki kaolin özellikli Çanakkale İli Çan İlçesi'nden alınmış olan kil seçilmiştir. Ayrıca laboratuvar ortamında deneysel olarak kaolin özellikli kile ağırlıkça %10 humik asit ilavesi yapılarak kirleticilerin organik maddelere olan etkileri de incelenmiştir.

Deneysel Klasik Wicke-Kallenbach difüzyon hücresi yerine bir taraflı tek tablet adsorpsiyon hücresi kullanılmıştır. Bu hücrede tablet üzerindeki odacıkta çok iyi bir karışımın olduğu varsayılmıştır. Puls tepki deneyleri bir taraflı tek tablet adsorpsiyon hücresinde değişik kirleticilerle yapılmıştır. Tablet üzerindeki ölü hacim etkisini ortadan kaldırmak için bir set deney de aynı deneysel şartlarda kil tabletin üzerinin teflon plakayla kapatılması sonucu gerçekleştirilmiştir.

Taşıyıcı gaz olarak helyum, izleyici olarak da etilbromür, diklormetan, 1,1,1-trikloreten kullanılmıştır. Hem saf kilin hem de organik madde katkılı kilin bazı fiziksel özelliklerini belirlenebilmesi amacıyla sorptometre ve porozimetrede deneyler yapılmıştır. Kilin kimyasal özellikleri Maden Tetkik Arama Enstitüsü'nde (MTA) yaptırılmıştır. Bütün deneylerde izleyici hacmi 1µl alınmıştır.

### 8.1. Deneyde Kullanılan Kirleticiler ve Özellikleri

Klorlu hidrokarbonlar pek çok kimyasal bileşik gibi tabii şekilde biyolojik olarak ayrışabilen bir yapıya sahip olmak yerine kendi özellikli yapıları sonucu verildikleri sıvı, katı veya gaz fazlarda özellikleri itibariyle çok yavaş ayrışmakta, yarılanma

ömürleri de uzun olmaktadır. Bu tür bileşikler şehir sularının klorlanması sırasında suda bulunan humik asitlerle klorun reaksiyonu sonucu metan ve etanın klorlu bileşikleri şeklinde oluşmaktadır. Ayrıca herbisit ve pestisitlerin topraktaki bozunması sonucunda da oluşabilmektedir. En çok bilinen klorlu hidrokarbonlardan bazıları DDT, aldrin, dieldrin, endrin, klordane ve heptaklordur (Çizelge 8.1).

#### Klorlu hidrokarbonların bazı özellikleri

- *Klorlu hidrokarbonlar dünya çapında zehirdir:* Bu maddelerin canlılar üzerindeki tesirleri ayrıntılı olarak bilinmemekle beraber böcekleri, balıkları, kuşları ve insan dahil diğer canlıları da etkilemekte ve bünyeye alındığı takdirde zehir etkisi yapmaktadır.
- *Klorlu hidrokarbonlar çok yavaş ayrışır:* Pek çoğunun yarı ömrü 10–15 sene civarındadır. Bu süre de zehirli etkilerinin devamı için yeteri kadar uzundur.
- *Klorlu hidrokarbonlar yağda çözünebilir:* Suda ve kanda çözünemedikleri halde yağda çözünebilmektedirler. Şayet çok az bir miktar canlı vücuduna girerse bunlar yağlı kısımlarda birikir ve kanla kolayca temizlenemez. Böylece canlı vücudundaki pestisit konsantrasyonu zamanla artar. Ayrıca bazı tip pestisitlerin kanser yaptığıyla ilgili literatürde veriler de mevcuttur. Kazara insanların yüksek konsantrasyonda bu maddelere maruz kalması sonucu ciddi hayati tehlike söz konusudur [Karpuzcu, 2004].

Çizelge 8.1. Toprak kirliliğine neden olduğu bilinen bazı kimyasal maddeler ve organizmalar [Weast, 1979; Verschueren, 1983]

Organikler	Çıkarılabilir Organik Bileşikler	Uçucu Organik Bileşikler	Organizmalar
Aldrin	Tri-n-propilamin	Benzen	Giardia lamblia
BDD	3 ve/veya 4 metilfenol	1,2 dikloroetan	Salmonella sp.
Kloridan	4 metil benzoik asit	1,1,1trikloroetan	Shigella sp.
DDT	1,4 dioksan	1,1 dikloroetan	Typhoid
Deterjanlar	4metil-2pentanol	1,1,2 trikloroetan	Yersinin enterocolitica
Etil akrilat	1metil-2 pirrolidinon	Trikloroetilen	Viral hepatitis
Benzin	2 hekzanol	1,1 dikloroeten	E.coli
Hidrokinon	3,5 dimetil fenol ve/veya 4 etilfenol	Cis-1,2 dikloroeten	
Lindan	Benzoik asit	Trans-1,2 dikloroeten	
Parametil aminofenol	Hekzanoik asit	Etil benzen	
PBB	Sikloheksanol	Metilen klorür	
PCB	2 etil hekzanoik asit	Tetrakloroetan	
DCPD (disiklopentodin)	Oktanoik asit	Toluen	
DIMP (diizopropilmetil fosfonat)	Pentanoik asit	Trikloroetan	
DBCP (dibromokloro propan)	Bis(2etilhekzil) fitalat	Vinil klorür	
	Di-n-butil fitalat	Tetrahidrofur	
	2,4 dimetil fenol	Aseton	
	İzoforon	2metil-2propanol	
	Fenol	2 butanon	
	1,2 diklorobenzen	2 butanol	
	n,n dimetil formamid	2 propanol	
		Kloroetan	

Bu tarz yapıya sahip kirleticilerin topraktaki taşınımı ve tutulması olaylarının incelenmesi, kirletici davranışlarının anlaşılması yeni ve daha etkili toprak temizlenme yöntemlerinin tasarımı için çok büyük önem arz etmektedir. Toprak kirliliği ile ilgili daha önceki bazı çalışmalarda literatürde ifade edilenlerin yanında klorobenzen, 1,2,4-triklorobenzen ve hegzaklorobenzen gibi maddeler kullanılmıştır. Çizelge 8.2’de bazı organik maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

verilmiştir. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 8.2’de italik harfle belirtilmiş olup alifatik özellikli hidrokarbonlardır.

Çizelge 8.2. Bazı klorlu ve bromlu hidrokarbonların özellikleri [Reid ve ark., 1987]

MADDELER	Molekül Kütlesi $M_a$ (g/gmol)	Normal Donma Noktası $T_m$ (K)	Normal Kaynama Noktası $T_b$ (K)	Yoğunluk D (gr/cm <sup>3</sup> )	Dipol Moment (Debye) $\mu_p$
<i>Etil bromür-</i>	<i>108,97</i>	<i>154,6</i>	<i>311,5</i>	<i>1,431</i>	<i>2,0</i>
<i>Diklormetan</i>	<i>84,933</i>	<i>177,9</i>	<i>312,8</i>	<i>1,317</i>	<i>1,8</i>
<i>1,1,1-trikloretan</i>	<i>133,405</i>	<i>240,40</i>	<i>347,10</i>	<i>1,3376</i>	-
1,2 Dikloroetan	98,96	237,5	356,47	1,256	1,8
Triklorometan	119,378	209,40	334,10	1,486	1,1
Trikloroetilen	131,39	186,80	360,4	1,4642	0,9
Tetrakloroetilen	165,83	251	394,3	1,6227	0,0
Karbontetraklorür	153,823	249,8	349,5	1,5840	0,0
Helyum	4,003	-	4,00	0,123	0,0
Azot	28,013	63,10	77,2	0,804	0,0

## 8.2. Deneyde Kullanılan Kil Tabletinin Özellikleri

DeneySEL çalışmalarında alıcı ortam ve adsorban olarak kil kullanılmıştır. Çanakkale-Çan İlçesi’nden alınan Kaolin cinsi kil MTA vasıtasıyla temin edilmiştir. Fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için sorptometre ve porozimetre deneyleri yapılmıştır. Ayrıca kimyasal kompozisyonunun belirlenebilmesi için Maden Tetkik Arama Enstitüsü’nün laboratuvarlarından yararlanılmıştır.

### 8.2.1. Kil tabletlerin fiziksel özellikleri

#### Gözeneklilik

Kilin gözenekliliğini ve gözenek dağılımını en az 0.002 µm yarıçapındaki gözenekleri dahi belirleyebilen Quantachrome Autoscan 60 model cıva porozimetresinde 59 000 psi basıncına kadar incelenmiştir. Kullanılan porozimetre tekniğinde; numune cıva bulunan bir hücre içine yerleştirilir ve basıncın sürekli artırılmasıyla cıvanın gözeneklere girmesi sağlanır. Yüksek yüzey gerilimine sahip cıva, gözenek yüzeyini ıslatmaz. Cıva porozimetresinin çalışma prensibi ayrıntılı olarak literatürde açıklanmıştır [Smith, 1981]. Bu cihaz katının gözeneklerindeki havanın boşaltılıp, içerisine cıva girmesini sağlayan “filling apparatus” ile küçük gözeneklere dahi cıvanın girebilmesini sağlayan “high pressure” kısımlarından oluşmaktadır. Kil numunesi cihazın hücresine (penetrometreye) yerleştirildikten sonra, bu hücrenin “filling apparatus”ta cıva ile dolması sağlanmıştır. Cıva ile dolu bu hücre daha sonra yüksek basınç uygulanmak üzere (59000 psi) cihazın yüksek basınç bölümüne alınmıştır. Her kademedeki uygulanan basınca karşılık gözeneklere giren cıvanın hacmi, sistem bilgisayarı sayesinde ölçülmüştür. Buradan alınan veriler kullanılarak görünür yoğunluk, gözeneklilik ve ortalama gözenek yarıçaplarını hesaplama imkânı vardır. Yapılan deneyde doğal kilin gözenekliliği 0,48 ve %10 humik asitli kaolinin 0,37 olarak bulunmuştur. Cıva porozimetresi orijinal verileri ve gözenek hesabı ile killerin gözenek yapıları için porozimetreden elde edilen gözenek hacmi (%) - gözenek yarıçapı,  $dV/d\log r$  - gözenek yarıçapı (gözenek dağılım eğrisi), yüzey alanı - gözenek yarıçapı (yüzey alanı değişim eğrisi) EK-3 ve EK-6 arasında verilmiştir.

#### Katı yoğunluğu

Gözeneklilik deneyi esnasında Quantachrome Autoscan 60 model cıva porozimetresinden elde edilen veriler ile katı yoğunluğu da hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada hem doğal kaolin kilinin hem de ağırlıkça % 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinin katı yoğunluğu bu şekilde hesaplandı. Doğal kilin gözenekliliği 3,5

g/cc ve %10 humik asitli kaolinin 3,07 g/cc olarak bulunmuştur. Cıva porozimetresi orijinal verileri ve katı yoğunluğu hesabı EK-3 ve EK-4'de verilmiştir.

### Yüzey alanı

Kil tabletlerinin yüzey alanlarının bulunmasında Quantochrome Monosorb model sorptometre kullanılmıştır. Bu cihazın çalışma prensibi BET izotermine dayanmaktadır. Öncelikle sisteme boş numune hücresi takılarak 1 ml havayla cihazın kalibrasyonu sağlanmıştır. Daha sonra bu kalibrasyon ve deneyler sırasında sistemden %30N<sub>2</sub> ve %70 He gaz karışımı geçirilmiştir. Tartımı alınan numune outgas işlemine tabi tutulmuş ve ölçüm yapılacak bölüme konmuştur. N<sub>2</sub> gazının gözenekler içinde adsorplanması için % 30 N<sub>2</sub> ve % 70 He gaz karışımı geçtiği sırada numune hücresi sıvı azot kabına daldırılarak bir süre bekletilmiştir. Bu süre zarfında N<sub>2</sub> gazı gözenekler içinde adsorplanır. Adsorplanma işlemi bittikten sonra cihaz otomatik olarak sıvı N<sub>2</sub> kabını aşağıya indirir ve hücreye azotun desorpsiyonunu sağlamak için cihazın sıcak hava üfleyicisinden hava üflenir. Desorplanan azotun miktarından belirlenen alan sorptometrenin dijital göstergesinden okunmuştur. Bulunan bu değer (m<sup>2</sup>), tüm numunenin yüzey alanıdır. Numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı bulunmuştur (m<sup>2</sup>/gr). BET izotermine dayanarak adsorpsiyon desorpsiyon deneyi sonunda 0,48 gözenekliliğe sahip 0,2752 g alınan doğal kaolin kilinin yüzey alanı dijital göstergeden 1,46 okunarak 5,30 m<sup>2</sup>/g ve 0,2880 g alınan % 10 humik asit katkılı kaolin kilinin yüzey alanı dijital göstergeden 0,42 okunarak 1,46 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 8.3. Doğal ve %10 humik asit katkılı kaolin kilin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	Doğal Kaolin	%10 Humik Asit Katkılı Kil
Katı Yoğunluğu (g/cc)	3,50	3,07
Gözeneklilik*	0,480	0,370
Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	5,300	1,460
Tablet Alanı (cm <sup>2</sup> )	7,068	7,068
Üst Odanın Hacmi (cm <sup>3</sup> )	7,430	7,430
Tablet Boyları (cm)	0,410	0,410

\* 1,75 nm'den büyük gözenekler için porozimetreden elde edilmiştir.

### 8.2.2. Kilin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi

Kaolin tipi kilin kimyasal özelliklerinin tayini MTA (Maden Tetkik Arama Enstitüsü)'nde yaptırılmıştır. Kimyasal kompozisyonu Çizelge 8.4'de verilen kil numunesi tartımı alınıp 105<sup>0</sup>C'de etüvde kurularak nemi giderildikten sonra içindeki her bir bileşen için ayrı yöntemler (gravimetrik, çöktürme, spektrofotometrik yöntemler) kullanılarak ağırlık yüzdeleri belirlenmiştir.

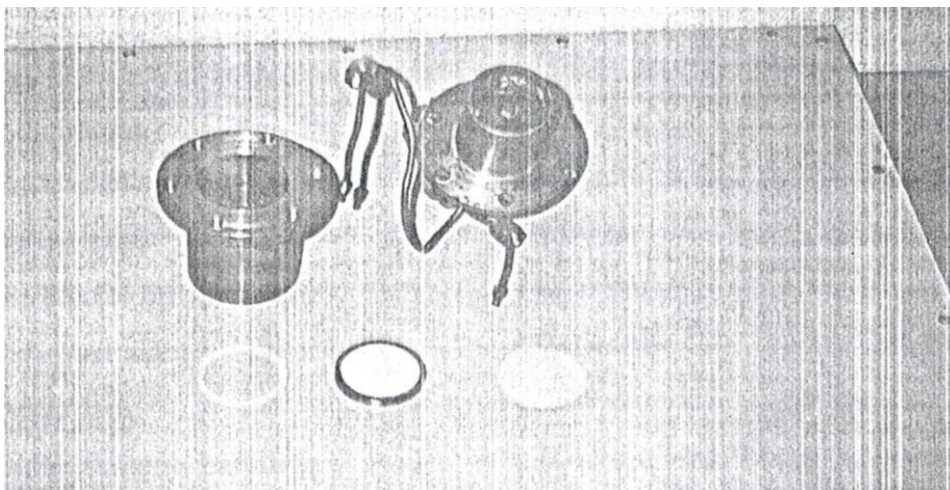
Çizelge 8.4. Doğal kilin kimyasal özellikleri

BİLEŞİK	KÜTLE (%)
SiO <sub>2</sub>	69,9
TiO <sub>2</sub>	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
MgO	0,1
CaO	0,1
Na <sub>2</sub> O	0,1
K <sub>2</sub> O	0,1
DİĞER OKSİTLER	<0,2
KIZDIRMA KAYBI	7,5

### 8.3. Killerin Hazırlanması

#### 8.3.1. Doğal kaolin kiliyle yapılan deneylerde kullanılan kil tabletlerin hazırlanması

Fiziksel ve kimyasal özellikleri yukarıda Kaolin tipi kil ifade edilen numunesi stabil hale gelmesi için etüvde  $105^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık 1 gün bekletilerek tablet hazırlamaya uygun hale getirilmiştir. Kullanılan tablet yüzüklerinin hacmine ve poroziteye (gözenekliliğine) göre tartımı alınan kil, hidrolik preste basılmıştır. Deneylerde 3 cm iç çapında, 0,41 cm boyunda silindir şeklinde çelik yüzük kullanılmıştır. Tablet hazırlamak için doğal kaolin kilinden tartım sonucu 3,97 gr alındı. Daha sonra toprak numunesi dikkatlice silindir kalıp içerisine boşaltılarak, önce el ile daha sonra presle piston kapanıncaya kadar sıkıştırılmıştır. Kısa bir süre beklemeden sonra presin gevşetilmesi ile tablet hazır hale gelmiştir. Elde edilen bu tablet adsorpsiyon hücresine (Resim 8.1) yerleştirilmiştir. Ancak hücrede meydana gelebilecek herhangi bir gaz kaçağının önlenmesi amacıyla tabletle aynı iç ve dış çapta ince silindirik teflon yüzük koyulmuştur. Adsorpsiyon hücresinin parçalarını birleştiren vidalar iyice sıkılarak adsorpsiyon hücresi gaz kromatografi cihazına konulmuştur. Böylelikle kil tablet deneye hazır hale getirilmiştir.



Resim 8.1. Adsorpsiyon hücresi ile kil tabletin fotoğrafı [Yaşyerli, 1997]

### 8.3.2. Organik madde ilaveli kilin hazırlanması

Humik asitli kili hazırlamak bazı özel işlemler gerektirmektedir [Rebhun ve ark., 1992]. Yapılan deneylerde kullanılan ağırlıkça %10 humik asit içerikli kil şu şekilde hazırlanmıştır:

8,0030 gram doğal kaolin kili 65 ml saf su içinde süspansiyon haline getirilmiştir. Başka bir kaptaki 0,8927 gram humik asit alınarak 200 ml saf su eklenmiş ve magnetik ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sıcaklık  $55^{\circ}\text{C}$  ve  $\text{pH} = 5,92$  olunca işlem tamamlanmıştır. Humik asitin tamamiyle çözünmesi için 0,1 N KOH'den yaklaşık 28 ml yavaş yavaş ilave edilmiştir. İlk 10 ml NaOH ilavesi sonrasında başlangıçta  $55^{\circ}\text{C}$ 'de 5,92 olan  $\text{pH}$  8,90'a yükselmiş; ikinci 10 ml NaOH ilavesi sonrasında 10,15'e yükselmiş, son 8 ml'lik NaOH ilavesi sonrasında ise sıcaklığı  $49,2^{\circ}\text{C}$  ve  $\text{pH} = 10,26$  olan humik asit karışımı elde edilerek kil süspansiyonun içine konulmuştur. Bu elde edilen son karışım başlangıçtaki humik asit çözeltisinin  $\text{pH}$ 'na gelinceye kadar 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile titre edilmiştir. 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  azar azar eklenirken  $39,2^{\circ}\text{C}$ 'de  $\text{pH} = 5,92$ ,  $38^{\circ}\text{C}$ 'de ise  $\text{pH} = 6,07$  olarak ölçülerek magnetik ısıtıcılı karıştırıcıda karışıma devam edilmiştir. Sonuçta harcanan toplam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  miktarı 4 ml,  $37^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta  $\text{pH} = 5,85$  olarak ölçülmüştür. Bu elde edilmiş olan karışımı yaklaşık 24 saat  $100^{\circ}\text{C}$ 'lik etüvde ara sıra karıştırılarak bekletilmiştir. Oluşan katı dövülüp en küçük elek aralığında ( $d < 0,16$ ) elenmiştir. Böylelikle ağırlıkça %10 humik asit katkılı kil elde edilmiştir.

### 8.3.3. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kiliyle yapılan deneylerde kullanılan kil tabletlerin hazırlanması

Organik madde ilaveli kil tabletiyle yapılan adsorpsiyon deneyleri için kil tabletinin hazırlanma şekli doğal kaolin kiliyle yapılan deneylerde kullanılan kil tabletlerin hazırlanma şekliyle aynıdır. Bu tabletin hazırlanabilmesi için organik madde ilaveli kilden tartım sonucu 3,927 gr alınmıştır.

#### 8.4. Deney Sistemi / Deney Düzeneği

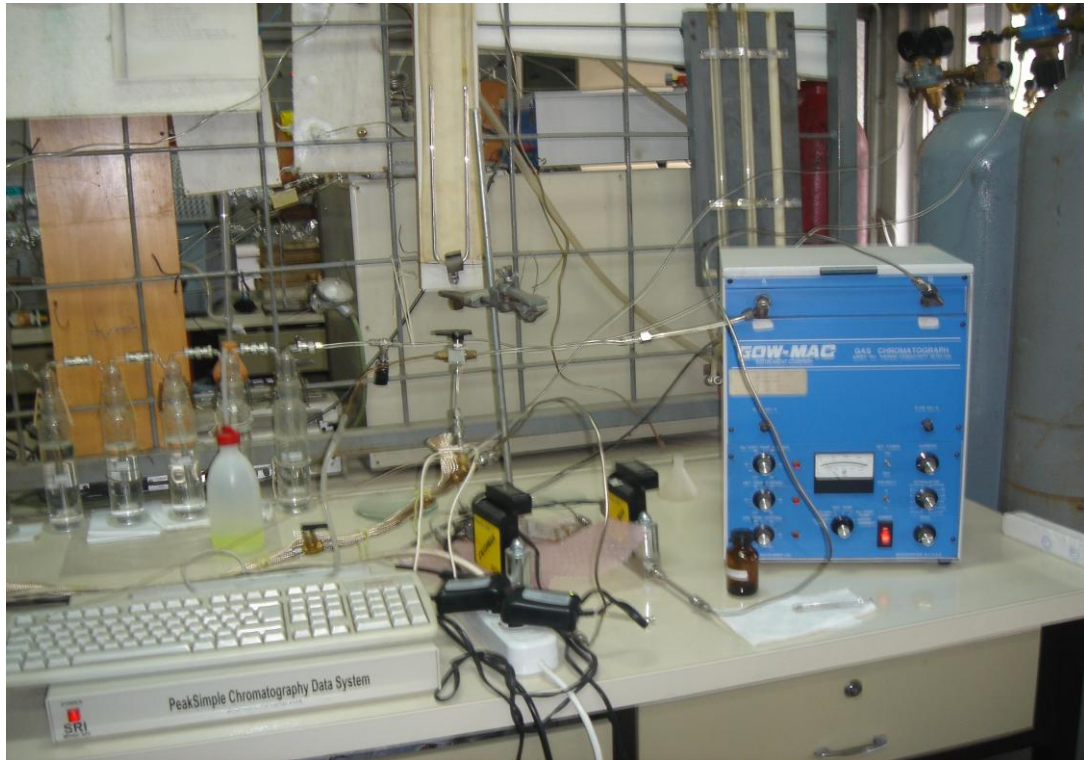
Bu alışmada Şekil 8.1'de Şematik izimi ve Resim 8.1 ile Resim 8.6 arasında fotoğrafları verilen deneysel düzenek kullanılmıştır. Deney sisteminde Gow-Mac Series 350 model gaz kromotografi cihazı ve bilgisayar kullanılmıştır. Deney sistemi tek tablet adsorpsiyon hücresi, TC (thermal conductivity) dedektör, piklerin okunması için kullanılan peak simple kromotografi data sistem ve bilgisayardan oluşmaktadır. Tek tablet adsorpsiyon hücresine gaz girişi 4 farklı yerden, çıkışı ise merkezden olmaktadır. Bunun sebebi tablet üzerindeki boşlukta iyi bir karışımın amaçlanmasıdır [Yaşyerli,1997]. 4 farklı yerden yapılan gaz girişi ile taşıyıcı gaz dolaşımı boşlukta daha iyi yapılmaktadır. Deneilerin tabletin üstünün açık ve kapalı olarak yapılması ile l hacim etkisini ortadan kaldırmak amaçlanmıştır. Tabletten çıkan gaz hücrenin merkezinden çıkarak dedektöre gönderilmiştir. Sistemde kullanılan dedektör TC dedektördür. TC dedektörün tam anlamıyla çalışma prensibi EK-1'de verilmiştir. Bu dedektörün çalışma prensibi kısaca taşıyıcı gaz ve izleyicinin ısıl iletkenlik farklarına dayanmaktadır. Uçucu organik bileşikler şırınga ile adsorpsiyon hücresine gönderilirken enjeksiyon yeri daha önceden ısıtıldığı için izleyici hücreye buhar halinde gimiştir. Dedektöre giriş ve çıkıştaki referans gaz akış hızı ve taşıyıcı gaz akış hızları kütle akış ölçerlerle ayarlanmıştır (Resim 8.2).



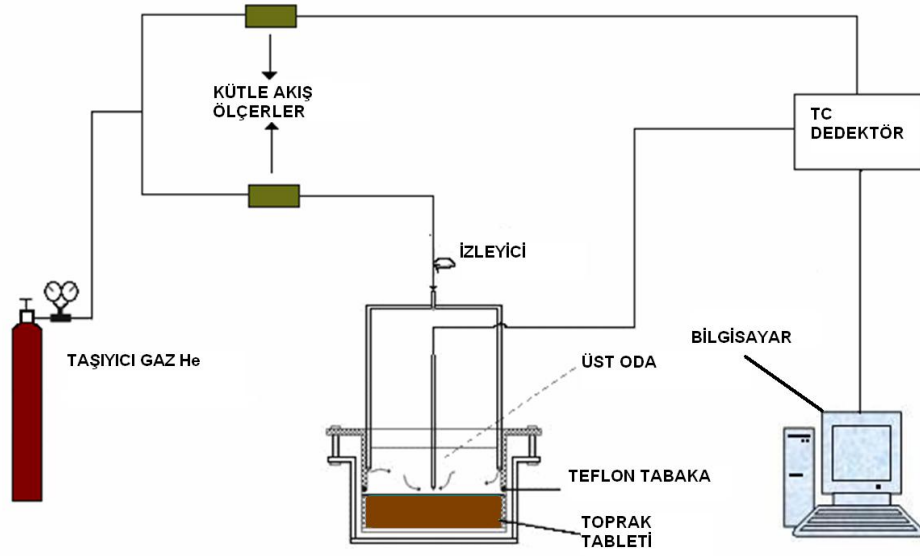
Resim 8.2. Gaz akış hızlarının ayarlanmasında kullanılan dijital göstergeler

Kromatografin referans hızı deney boyunca 65 ml/dak akış hızında sabit tutulmuştur. Doğal kaolin kili ile yapılan tabletin üzeri kapalı ve tabletin üzeri açık deneyler sırasında sistemdeki taşıyıcı gaz akış hızı ise sırasıyla 65 ml/dak, 80 ml/dak, 125 ml/dak, 180 ml/dak, 240 ml/dak, 300 ml/dak, 360 ml/dak, 420 ml/dak olmak üzere 65 ml/dak ile 420 ml/dak aralığında değiştirilmiştir. Humik asit katkılı kaolin kili ile yapılan deneyler sırasında kromatografin referans hızı deney boyunca yine 65 ml/dak akış hızında sabit tutulmuş, sistemdeki taşıyıcı gaz akış hızı ise sırasıyla 65 ml/dak, 85 ml/dak, 120 ml/dak, 180 ml/dak, 240 ml/dak, 300 ml/dak, 360 ml/dak, 420 ml/dak olmak üzere 65 ml/dak ile 420 ml/dak aralığında değiştirilmiştir.

Dedektörden peak simple kromatografi data sistemi ile bilgisayara gönderilen sinyaller yardımıyla da konsantrasyonun zamana göre değişimini veren pikler elde edilmiştir (Resim 8.3). Deneyler sonucu bulunan piklerin momentleri ve alanları paket bilgisayar programı (peaksimple) yardımı ile hesaplanmıştır.

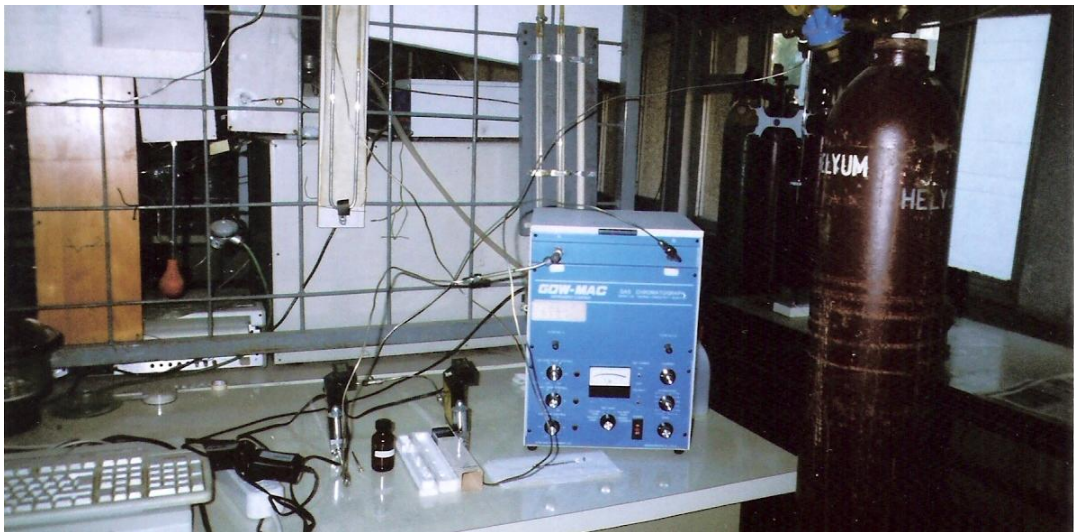


Resim 8.3. Thermal conductivity dedektörden sinyallerin gönderildiği peak simple kromatografi veri sistemi



Şekil 8.1. Deney sisteminin şematik gösterimi

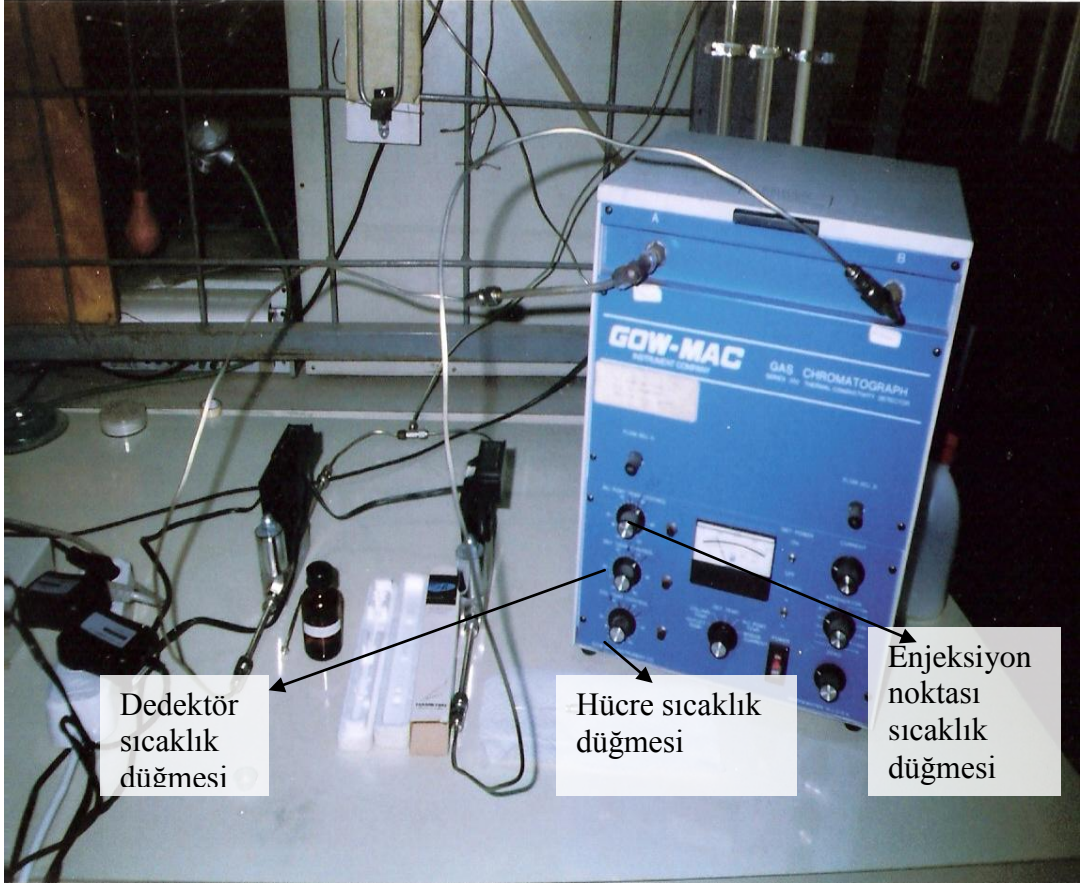
Deneylede kil olarak doğal ve ağırlıkça %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili kullanılmış, taşıyıcı gaz olarak He ve izleyici olarak da bromlu ve klorlu uçucu organik bileşiklerden etilbromür, diklormetan, 1,1,1trikloroetan kullanılmıştır. Bu uçucu organik bileşikler şırınga ile 1µl hacminde sisteme gönderilmiştir. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 8.1’de ve fotoğrafı Resim 8.4’de verilmiştir.



Resim 8.4. Deney sisteminin fotoğrafı

### 8.5. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Yapılan çalışmada sistemdeki gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, doğal kaolin kiliyle yapılan adsorpsiyon deneyleri, ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili ile yapılan adsorpsiyon deneyleri ve ölü hacim etkisini ortadan kaldırmak için her iki bölüm için de tabletin kapalı olmasına göre gerçekleştirilen deneyler şeklinde gruplandırılabilir. Deney hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreler Çizelge 8.5’de ve GC (Gas Chromatography) cihazının fotoğrafı Resim 8.5’de verilmiştir.



Resim 8.5. GC cihazının fotoğrafı

Çizelge 8.5. Deney hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreler

<b>Geometrik parametreler</b>	<b>Değerler</b>
Üst oda hacmi	7,43 cm <sup>3</sup>
Hücre iç çapı	3,60 cm
Hücre dış çapı	4,60cm
Hücre yüksekliği (tabletsiz)	6,20 cm
Tabletin üst alanı	7,068 cm <sup>2</sup>
Tabletin iç çapı	3,00 cm
Tabletin yarıçapı	1,50 cm
Tabletin kalınlığı	0,41 cm

### **8.5.1. Doğal kaolin kili ve % 10 humik asit katkılı kaolin kili ile yapılan adsorpsiyon deneyleri**

Deney sistemi anlatılırken de bahsedildiği üzere adsorpsiyon deneylerinde taşıyıcı gaz olarak helyum, izleyici olarak da etilbromür, diklormetan, 1,1,1trikloroetan kullanılmıştır. Deneylere başlamadan önce tüm ana gaz bağlantıları tamamlanıp, bağlantı hatlarında gaz kaçağı ihtimali göz önüne alınıp taşıyıcı gaz seçilen helyum gazı basıncı ayarlanarak adsorpsiyon hücresi gaz bağlantıları da dahil olmak üzere sistemdeki bağlantı hatları sabun köpüğü ile kontrol edildi.

Voltaj düzenleyici açılarak elektriğin 220 Volt olduğu görüldükten sonra Gaz Kromatografi (GC) cihazı açılarak hücre, dedektör ve enjeksiyon noktası sıcaklıkları cihazın üzerindeki sıcaklık düğmeleri kullanılarak ayarlamaları yapılmıştır (Bkz. Resim 8.5). Hücre sıcaklığı 30<sup>0</sup>C olarak belirlenerek deney süresi boyunca sabit kalabilmesi için ayarlanmıştır. Dedektör sıcaklığı da 100<sup>0</sup>C'ye ayarlanarak deney boyunca sabit kalması için ayarlanmıştır. Son sıcaklık ayarlaması olan enjeksiyon noktası sıcaklığı ise atmosfer basıncında saf kirleticilerin kaynama sıcaklığı dikkate alınarak 3 kirletici içinde söz konusu kaynama sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık olan 100<sup>0</sup>C olarak seçilmiş ve deneyler boyunca sabit kalabilmesi için set edilmiştir. Üç kirletici için de kaynama noktası sıcaklıkları sırasıyla etilbromür için 38,5<sup>0</sup>C,

diklormetan için 39,8<sup>0</sup>C ve 1,1,1-trikloreten için de 74,1<sup>0</sup>C'dir. Çizelge 8.6'da doğal kaolin kili için deneysel şartlar toplu şekilde belirtilmiştir. Gaz kromatografin ayarlanan sıcaklıklara ulaşması ve cihazın dengeye gelmesi için 2-4 saat arası beklenmiştir. Bu arada sistemde kullanılacak elektrik akımı için dedektör çalışır duruma getirilerek cihazın üzerindeki current düğmesi ile dedektörün filamentlerindeki akım 100mA ayarlanmıştır. Bu akım sayesinde zamanla konsantrasyonun değişimini veren pikler elde edilmiştir.

Çizelge 8.6. Doğal kaolin kili için deneysel şartlar

İzleyici	İzleyici hacmi (µl)	Tablet boyu (cm)	Hücre sıcaklığı( <sup>0</sup> C)	Enjektör sıcaklığı( <sup>0</sup> C)	Dedektör filamentlerdeki akım ( <sup>0</sup> C)
Etilbromür	1	0,41	30	100	100 mA
Diklormetan	1	0,41	30	100	100 mA
1,1,1Trikloroetan	1	0,41	30	100	100 mA

Deneye başlamadan önce bilgisayar açılarak hazır hale getirilmiştir. Bu arada gaz kromatografin referans hattı deney süresince 65 ml/dak akış hızında sabit olması için ayarlanmıştır. Sistemdeki taşıyıcı gaz akış hızı ise hem kapalı hem de açık deneyler sırasında sırasıyla 65 ml/dak, 80 ml/dak, 125 ml/dak, 180 ml/dak, 240 ml/dak, 300 ml/dak, 360 ml/dak, 420 ml/dak olmak üzere 65 ml/dak ile 420 ml/dak aralığında değiştirilmiştir. İstenilen deney şartları sağlandıktan sonra hücrenin içerisinde bulunan tabletin üst yüzeyinden geçen taşıyıcı gaz akımı içerisinde 1µl hacminde izleyici enjeksiyon noktasından şırınga ile enjekte edilerek aynı anda da kaydedici (bilgisayar)'de start verilmiştir. Sistemin deneye hazırlanması sırasında ayarlanmış olan enjeksiyon noktası sıcaklığı (100<sup>0</sup>C) sayesinde izleyici buhar formunda sisteme girer. Konsantrasyonun zamana göre değişimini veren pikler bilgisayar ekranında görülerek pikleri özel hesaplama bilgisayar programı olan peaksimple vasıtasıyla daha sonra piklerin alanları ve momentlerinin hesaplanabilmesi için kaydedilmiştir. Bu arada her akış hızında her kirleticide piklerin çıkması ve tamamlanması için piklerdeki kavis sonrası çizginin baseline'a oturup oturmadığı göz önüne alınarak kapalı setteki deneyler için yaklaşık 2-3 dakika, açık setteki deneyler içinse 2-4

dakika beklenmiştir. Yüksek akış hızlarında sistemdeki alıkonma süresi az olduğu için gazın geçiş süresi olarak fazla beklenmemiştir. Taşıyıcı gaz akış hızı arttıkça sistemdeki alıkonma süresi azaldığı için piklerdeki pik genişlikleri daralmıştır. Piklerin alanları ve momentler peaksimple programıyla bulunmuştur.

Her bir kirletici madde için 3 ayrı izleyici 8 ayrı akış hızında her bir akış hızı içinde 3 ayrı alt deneme gerçekleştirilerek toplamda her bir kirletici için 24 ayrı pik elde edilmiştir. Bu elde edilen pikler hem kapalı deneyler hem de açık deneyler için aynı sayıdadır. Deneyler sabit basınçta, sabit sıcaklıklarda 1µl hacminde ve referans gaz için 65 ml/dak akış hızında taşıyıcı gaz için ise kil tabletin üzerinin hem kapalı hem de açık olduğu deneylerde sırasıyla 65 ml/dak, 80 ml/dak, 125 ml/dak, 180 ml/dak, 240 ml/dak, 300 ml/dak, 360 ml/dak, 420 ml/dak akış hızlarında yürütülmüştür.

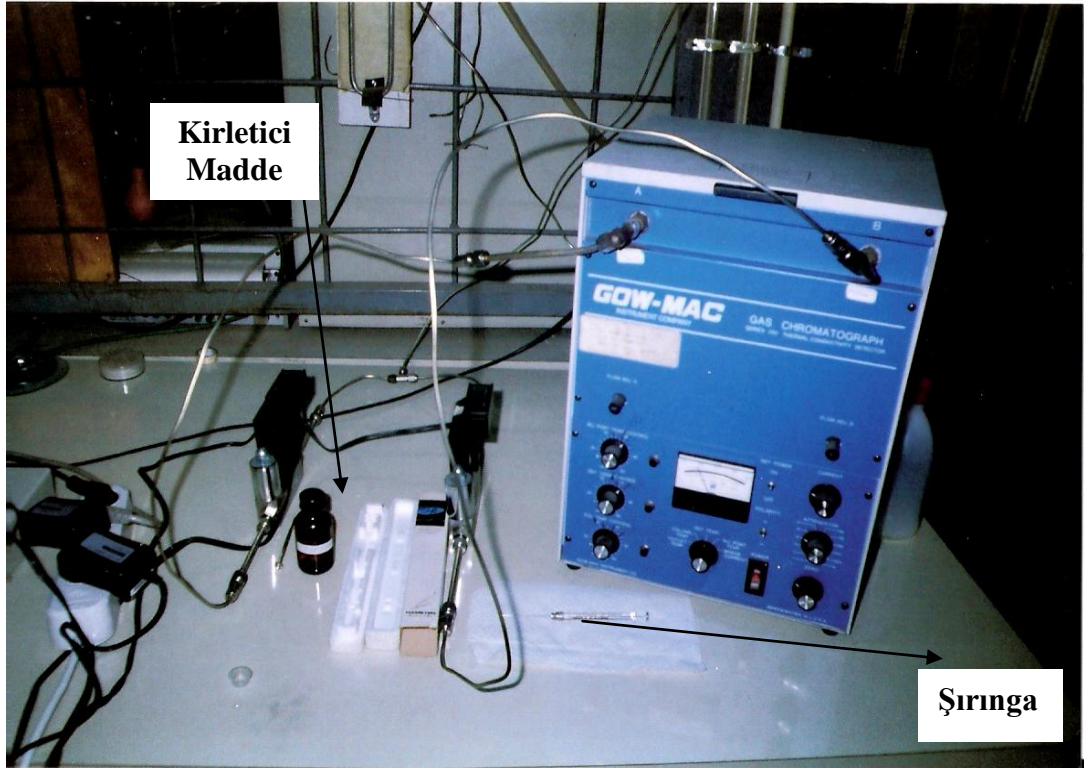
Deneylerin tabletin üstünün açık ve kapalı olarak yapılmasındaki hedeflenen durum sistemde oluşması muhtemel ölü hacim etkisini ortadan kaldırmaktır. Açık olarak yapılan deneylerde de her bir kirletici ve akış hızı için kapalı deneyler için ifade edilmiş aynı referans ve akış hız aralıkları kullanılmıştır. Tablet adsorpsiyon hücrelerine (Resim 8.6) yerleştirilirken hücrede meydana gelebilecek herhangi bir gaz kaçağının önlenmesi amacıyla tabletle aynı iç ve dış çapta silindirik teflon yüzük koyulmuştur.



Resim 8.6. Dedektör içindeki adsorpsiyon hücresinin yerleşim fotoğrafı

Elde edilen sıfırncı moment ifadeleri kullanılarak bu deney sisteminde uçucu organik bileşiklerin tersinir veya tersinmez adsorpsiyona uğradığı anlaşılabilir. Bu sonuca varabilmek için tabletin üzerinin açık ve kapalı olması durumuna göre iki set deney yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen piklerden zamana karşılık gelen konsantrasyon verileri peaksimple bilgisayar programı ile okunarak piklerin alanları, dolayısı ile sıfırncı momentleri ( $m_0$  ve  $m_{0t}$ ), mutlak birinci momentleri ( $\mu_1$  ve  $\mu_{1t}$ ) hesaplanmıştır. Tabletın üzerinin açık ve kapalı olması durumunda hesaplanmış sıfırncı momentler veya  $m_0 / m_{0t}$  oranı akış hızına (F) karşılık grafiğe geçirilmiştir. Düzenlenen grafikte aynı akış hızlarındaki sıfırncı moment değerlerinde bir çakışma olması veya  $m_0 / m_{0t}$  değerlerinin bire yaklaşması bu sistemde bize tersinir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde de yukarıda ifade edilen deneye hazırlanış ve adsorpsiyon deneylerinin yapılış şekli aynıdır. Bu bölümde sadece izleyici akış hızlarında değişiklik yapılmıştır. Deneyler sabit basınçta, sabit sıcaklıklarda ve kirletici maddeler 1µl hacminde şırınga ile sisteme verilirken (Resim 8.7), referans gazın akış hızı 65 ml/dak akış hızında taşıyıcı gaz akış hızı ise açık deneyler sırasında sırasıyla 65 ml/dak, 85 ml/dak, 120 ml/dak, 180 ml/dak, 240 ml/dak, 300 ml/dak, 360 ml/dak, 420 ml/dak akış hızlarında yürütülmüştür. Çizelge 8.7’de ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için deneysel şartlar toplu şekilde belirtilmiştir. Deney sonucunda elde edilen piklerin okumaları ve hesaplamaları doğal kaolin kili için yapılan adsorpsiyon deneylerinin hesaplamaları ile aynı şekilde yapılmıştır. Yine organik katkılı toprak tabletin üzerinin açık ve kapalı olması durumunda hesaplanmış sıfırncı momentler veya  $m_0 / m_{0t}$  oranı akış hızına (F) karşılık grafiğe geçirilmiştir. Düzenlenen grafikte aynı akış hızlarındaki sıfırncı moment değerlerinde bir çakışma olması veya  $m_0 / m_{0t}$  değerlerinin birbirlerine yaklaşmasına göre sistemde tersinir adsorpsiyon veya tersinmez adsorpsiyon olduğu gözlenmiştir. Böylelikle organik maddenin adsorpsiyon sürecine nasıl bir etkide bulunduğu anlaşılmıştır.



Resim 8.7. Sistemdeki kirlenici ve enjeksiyon şırıngasının fotoğrafı

Çizelge 8.7. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için deneysel şartlar

İzleyici	İzleyici hacmi (µl)	Tablet boyu (cm)	Hücre sıcaklığı(°C)	Enjektör sıcaklığı(°C)	Dedektör filamentlerdeki akım (°C)
Etilbromür	1	0,41	30	100	100 mA
Diklormetan	1	0,41	30	100	100 mA
1,1,1Trikloroetan	1	0,41	30	100	100 mA

Ayrıca tüm deneysel girdilerin ve çıktılarının açık biçimde görülebilmesi için Çizelge 8.8'de deneysel çalışmalara ilişkin özet bilgiler bir arada sunulmuştur.

Çizelge 8.8. Deneysel çalışmalara ilişkin özet bilgiler

Sistem		Sıcaklık °C	Hacim (µl)	Tablet boyu (cm)	Gözeneklilik
1.Bölüm: Doğal kaolin kili için deneyler	İzleyici gaz: 1)etilbromür 2)diklormetan 3)1,1,1trikloroetan	100	1	0,41	0,48
	Taşıyıcı gaz: (He)	100	1	0,41	
2.Bölüm: Humik asit katkılı kaolin kili için deneyler	İzleyici gaz: 1)etilbromür 2)diklormetan 3)1,1,1trikloroetan	100	1	0,41	0,37
	Taşıyıcı gaz: (He)	100	1	0,41	
3.Bölüm: Tabletin üzerinin kapalı olması durumu	İzleyici gaz: 1)etilbromür 2)diklormetan 3)1,1,1trikloroetan	100	1	0,41	Doğal kaolin kili için: 0,48
	Taşıyıcı gaz: (He)	100	1	0,41	Humik asit katkılı kaolin kili için: 0,37

## 9. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

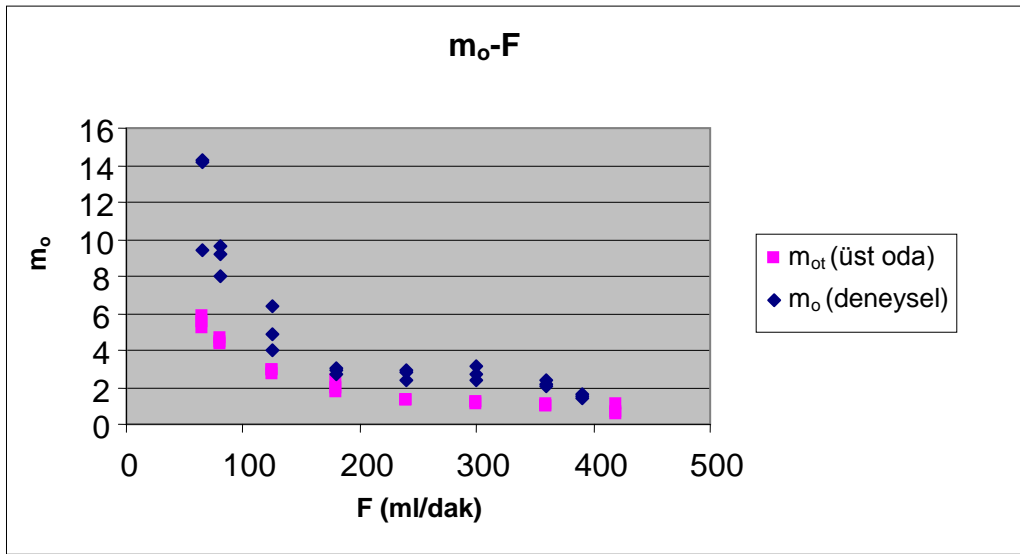
Deneysel olarak uçucu organik bileşik olarak kullanılan etilbromür, diklormetan, 1,1,1-triklorethanın difüzyon hücresi içindeki doğal ve ağırlıkça %10 humik asit ilave edilmiş organik kil tabletindeki adsorpsiyon süreci incelenmiştir. Deneysel çalışmalarımız genel manada 2 ana kısımdan oluşmaktadır. 1. kısım deneyler, doğal kaolin kili ile gerçekleştirilen tabletin üzerinin açık ve kapalı olması durumlarındaki adsorpsiyon deneylerinden; 2. kısım deneyler ise humik asitli kil olarak nitelendirdiğimiz laboratuvar ortamında oluşturulan organik toprak tabletinin üzerinin açık ve kapalı olması durumlarındaki adsorpsiyon deneylerinden oluşmaktadır. Bu anlatılan süreç özet halinde önceki bölümde gösterilmiş olan Çizelge 8.8’de mevcuttur.

### 9.1. Doğal Kaolin Kili İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

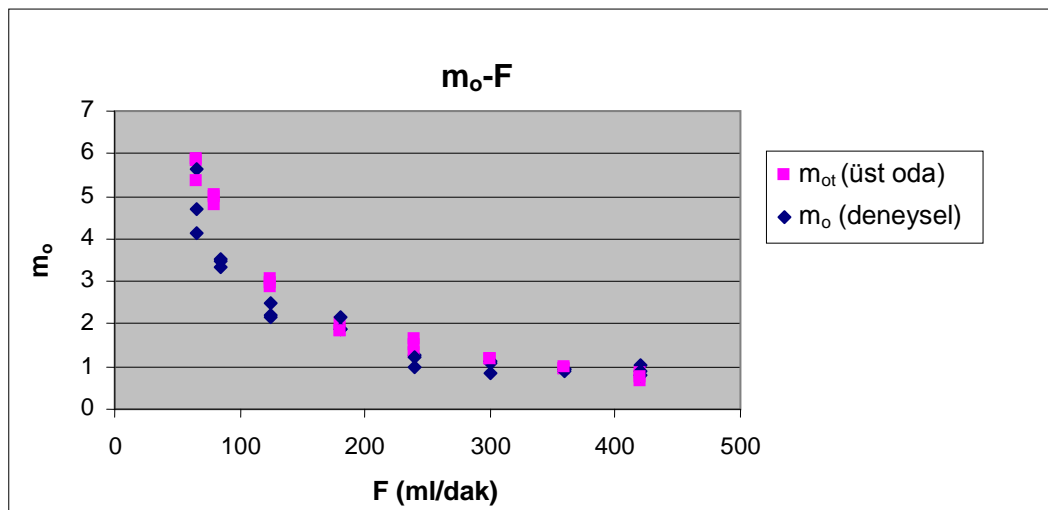
#### 9.1.1. Etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-triklorethan izleyicilerinin sıfırıncı momentlerinin değerlendirilmesi

Bu grup deneylerin hepsinin sonucunda elde ettiğimiz konsantrasyonun zamana göre değişimini veren piklerin paket bilgisayar programı olan peaksimple yardımıyla momentleri hesaplanmıştır. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar hem sıfırıncı momentler hem de birinci mutlak momentler için akış hızlarına göre grafiğe geçirilmiştir. Burada dikkat edilen husus, kil tabletin üzerinin açık olması durumunda elde edilen sıfırıncı momentlerin ( $m_0$ ) oluşturduğu grafik ile kil tabletin üzerinin kapalı olması durumundaki sıfırıncı momentlerin ( $m_{0t}$ ) oluşturduğu grafiklerin birbirlerine göre konumlarıdır. Bu doğruların birbirlerine göre konumları adsorpsiyon sürecinin tersinir veya tersinmez olduğunu gösterir. Pik alanlarını veren  $m_0$ ’lar her iki durumda da (toprak tabletin üzerinin açık veya kapalı olması durumunda) birbirine yakınsa söz konusu adsorpsiyonun tersinir olduğu söylenebilir. Bu durumda etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-triklorethan izleyicileri ve taşıyıcı gaz helyumun kullanıldığı doğal kaolin kili ile yapılan deneylerde hacimsel akış hızına ( $F$ ,  $\text{cm}^3/\text{s}$ ) karşılık çizilen  $m_0$  grafikleri her izleyici için ayrı ayrı Şekil 9.1 ve Şekil 9.3 arasında görülmektedir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere kil tabletin üzerini

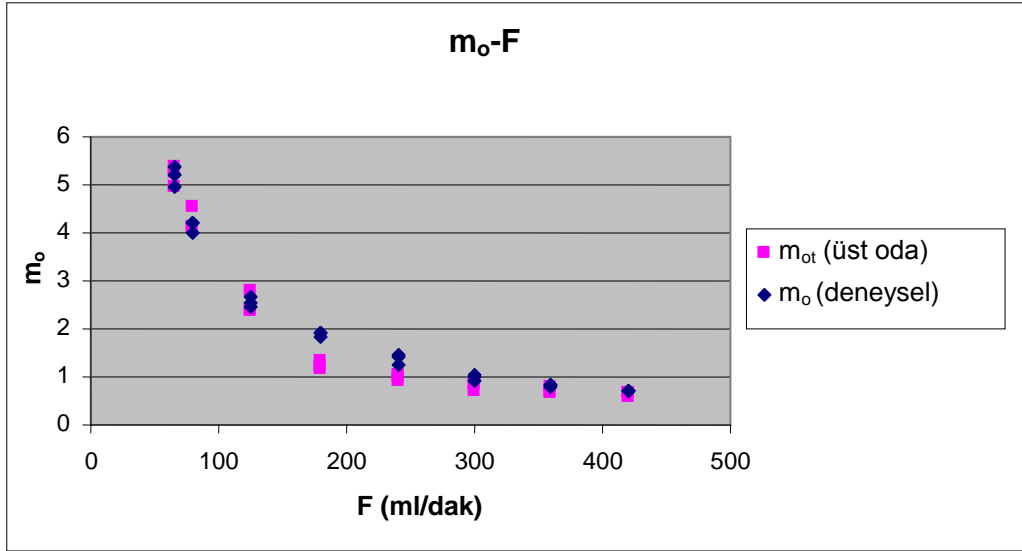
açık ve kapalı olmasındaki sıfırcı momentler birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu da bize yukarıda bahsedildiği gibi tersinir adsorpsiyon olayının gerçekleştiği fikrini vermektedir. Ancak etilbromür izleyicisi için hesaplamalardan elde edilen değerlere göre oluşturulan grafikte deneysel hataları da göz önünde bulundurarak adsorpsiyon mekanizması için *tersinirdir* diyebiliriz.



Şekil 9.1. Doğal kaolin kilinde etilbromür için sıfırcı momentlerin değerlendirilmesi ( $T=100^{\circ}\text{C}$  ve  $L=0,41\text{cm}$ )



Şekil 9.2. Doğal kaolin kilinde diklormetan için sıfırcı momentlerin değerlendirilmesi ( $T=100^{\circ}\text{C}$  ve  $L=0,41\text{cm}$ )



Şekil 9.3. Doğal kaolin kilinde 1,1,1-trikloreten için sıfırıncı momentlerin değerlendirilmesi (  $T=100^{\circ}\text{C}$  ve  $L=0,41\text{cm}$ )

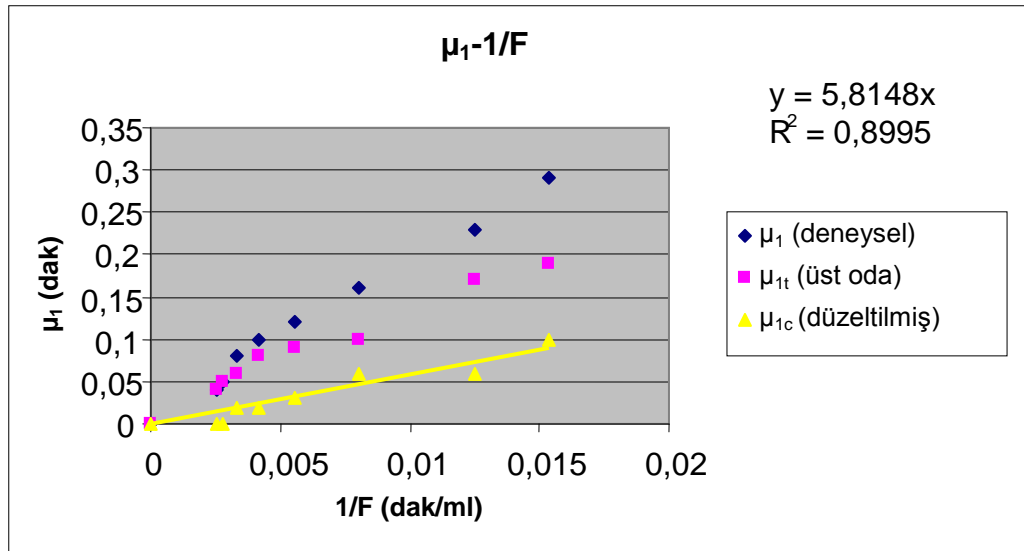
### 9.1.2. Etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloreten izleyicilerinin birinci mutlak momentlerinin değerlendirilmesi

#### Etilbromür izleyicisi ile yapılan deneylerin birinci mutlak momentlerinin değerlendirilmesi

Şekil 9.1'in analizi sonucunda anlaşılacağı üzere etilbromür izleyicisi için adsorpsiyon mekanizması deneysel bazı hataları da göz önünde bulundurarak "tersinir"dir diyebiliriz. Etil bromür için birinci mutlak momentleri Şekil 9.4'de gösterildiği şekilde farklı akış hızlarında grafiğe geçirilmiştir. Aynı grafikte doğal kaolin kilinden oluşan toprak tabletinin üzeri teflon plakayla örtüldüğü durum olan kapalı deneyler için de birinci mutlak moment değerleri ( $\mu_{1t}$ ) gösterilmiştir. Ayrıca bu iki moment değerlerinin birbirlerinden çıkarılmasıyla elde edilmiş olan düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri ( $\mu_{1c}$ ) aynı grafikte ifade edilmiştir.

Deneysel moment değerleri ölü hacim etkisini de içermektedir. Bu sebeple  $\mu_1$  ve  $\mu_{1t}$ 'nin farkı alınarak bulunan düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri ( $\mu_{1c}$ ) sayesinde ölü hacim etkisinin ortadan kalkması sağlanmış olur. Bu her 3 kavram için elde edilen noktaların kendi içinde birleştirilmesi ile regülasyon yapılması sonucu

doğrusal denklemler elde edilmiştir. Adsorpsiyon çeşidinin tersinir olması sebebiyle tersinir adsorpsiyon için kullanılan eşitliklerden Eş. 7.36'da görüldüğü üzere  $\mu_{1c}$  ve  $1/F$  arasında lineer bir bağıntı vardır. Bu bağıntıdan faydalanılarak ve bu denklemin eğimi kullanılarak doğal kaolin kilinde etil bromür izleyici için adsorpsiyon denge sabiti,  $\rho_p K_i = 1,526$  olarak bulunmuştur. Bu sonuç etilbromürün doğal kaolin kili yüzeyine bir miktar adsorplandığını gösterir. Burada dikkati çekecek başka önemli ama küçük bir husus yalnızca birinci mutlak moment ifadesi ile  $\rho_p K_i$ 'nin kolayca bulunmuş olmasıdır. Bu da bu tekniğin klasik tek tablet tekniğine göre önemli bir avantajıdır [Yaşyerli, 1997].



Şekil 9.4. Doğal kaolin kilinde etilbromür için birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi

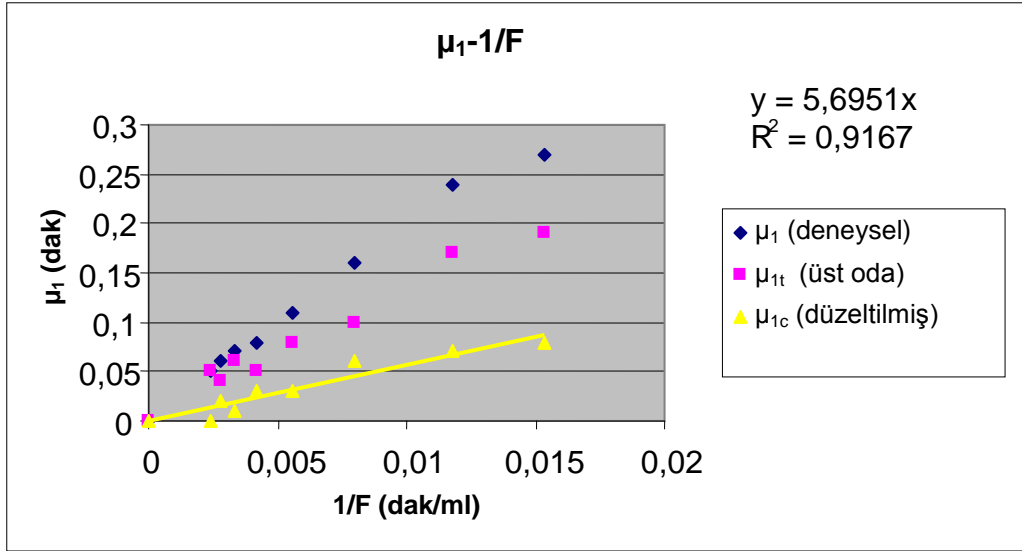
Daha önce bu kirletici ile yapılan bir çalışmada adsorpsiyon denge sabiti 23,1 olarak bulunmuştur [Yaşyerli, 1997]. Bizim bulmuş olduğumuz adsorpsiyon sabiti söz konusu çalışmada bulunan değere nazaran daha küçüktür. Ancak gözden kaçırılmaması gereken nokta söz konusu çalışmada etilbromür izleyicisinin yine kil numunesinde çalışıldığı ancak adsorban olarak kaolin değil montmorillonit cinsi farklı bir kilde bu deneylerin yapıldığıdır. Yine bu sonuç bizi literatürdeki araştırmadan elde edilmiş olan gözeneklilik özellikleri farklı ortamların tutma kapasitelerinin farklı oluşundan kaynaklandığı sonucuna götürmüştür. Ayrıca

literatürde belirtildiği gibi, adsorpsiyon olayında toprağın partikül boyutunun ve cinsinin ne derece etkili olduğu açıktır [Cabbar ve Bostancı, 2001].

Diklormetan izleyicisi ile yapılan deneylerin birinci mutlak momentlerinin değerlendirilmesi

Literatürde yapılan bir çalışmada diklormetanın adsorpsiyon sabitinin diğer çalışılan bir kirletici olan karbontetraklorüre göre büyük çıkması diklormetanın kil yüzeyine tutunma kapasitesinin daha fazla olduğunu göstermektedir [Cabbar ve ark., 1998]. Ancak onlar bu çalışmalarında adsorban olarak farklı bir cins kil tipi (montmorillonit) kullanmışlardır.

Yapmış olduğumuz çalışmada pik eğrilerinden elde edilen değerlerin hesaplanması etilbromür için ifade etmiş olduğumuz yöntem ve formüllerin uygulanması ile olmuştur. Yani yukarıda ifade edilen yöntem ve kullanılan formüller diklormetan izleyicisi için elde edilen değerler kullanılarak yinelenmiştir. Diklormetan için birinci mutlak momentleri Şekil 9.5’de gösterildiği biçimde farklı akış hızlarında grafiğe geçirilmiştir. Sonuç itibariyle adsorpsiyon denge sabiti  $\rho_p K_i = 1,485$  olarak bulunmuştur. Bu değer etil bromür için bulunan değerden daha düşüktür. Etilbromür ile diklormetanın adsorban madde olarak bu elde edilen değerler ışığında kıyaslaması yapıldığında etilbromüre göre adsorpsiyon sabitinin düşük olduğu görülmüştür. Bu farklılık iki kirleticinin dipol momentlerindeki farktan ileri geldiği düşünülmektedir. Diklormetanın dipol momenti 1,8 (debye) iken etilbromürün dipol momenti 2 (debye)’dir. Yani dikolorometan polar bir madde iken etilbromürün polaritesi daha yüksektir. Literatürde de yer aldığı gibi polar bileşikler polarite özelliği daha az olanlara nazaran ara yüzeyde adsorplanmaya daha eğilimlidirler. Dolayısıyla bu iki kirletici kıyaslandığında adsorpsiyon denge sabitindeki farkın buradan ileri geldiği düşünülmektedir.

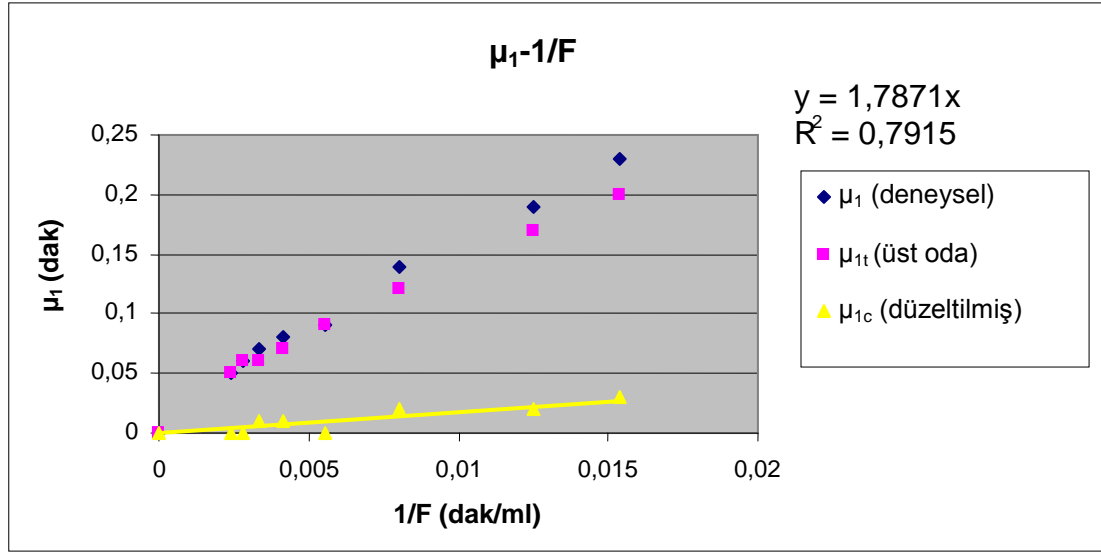


Şekil 9.5. Doğal kaolin kilinde diklormetan için birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi

1,1,1-triklorethan izleyicisi ile yapılan deneylerin birinci mutlak momentlerinin değerlendirilmesi

1,1,1-triklorethanın da yukarıda ifade edilen metot ve uygulamalar kullanılarak birinci mutlak moment ifadeleri belirlenmiştir. Daha önceki izleyiciler için ifade edildiği biçimde birinci mutlak momentlerin bulunmasında peak simple isimli paket bilgisayar programı kullanılmış ve piklerin okunması yoluyla hem toprak tabletin üstü kapalı hem de açık olması durumuna göre ayrı ayrı  $\mu_1$  ve  $\mu_{1t}$  değerleri elde edilmiştir. Yine ölü hacim etkisini yok etmek için bu değerlerin farklarının alınmasıyla düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri ( $\mu_{1c}$ ) bulunmuştur (Çizelge 9.1). Bu değerler regülasyon yapılarak doğrusal denklem şeklinde ifade edilmiştir. Toprak tabletin üzerinin açık olması durumunda hesaplanan  $\mu_1$ 'nin oluşturduğu grafik, toprak tabletin üzerinin kapalı olması durumunda hesaplanan  $\mu_{1t}$ 'nin oluşturduğu grafik ve düzeltilmiş birinci mutlak moment değerlerinin oluşturduğu ( $\mu_{1c}$ ) grafik Şekil 9.6'da gösterilmiştir.  $\mu_{1c}$  ve  $1/F$  arasındaki lineer bir bağlantıyı sayısal olarak ifade eden Eş. 7.35 ve Eş. 7.36'nın kullanılmasıyla doğal kaolin kilinde 1,1,1-triklorethan izleyicisi için elde edilen adsorpsiyon denge sabiti  $\rho_p K_i = 0,137$  olarak bulunmuştur. Bu sonucun bulunmasındaki neden; alıcı ortam olarak kullanılan kaolin kilinin gözenek yapısı, toprağın fiziksel ve kimyasal yapısı,

adsorban olarak seçilen izleyicimizin kimyasal yapısındaki bağ sayısının ve bağ çeşidinin özelliği ile polaritesi gibi hususların etken olması olabilir. Doğal kaolin kilinde her üç izleyici için adsorpsiyon denge sabiti'nin ( $\rho_p K_i$ ) ayrıntılı hesaplaması EK-7'de verilmiştir.



Şekil 9.6. Doğal kaolin kilinde 1,1,1-trikloreten için birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi

### 9.1.3. Doğal kaolin kili ile yapılan deneylerin sonuçları ve değerlendirilmesi

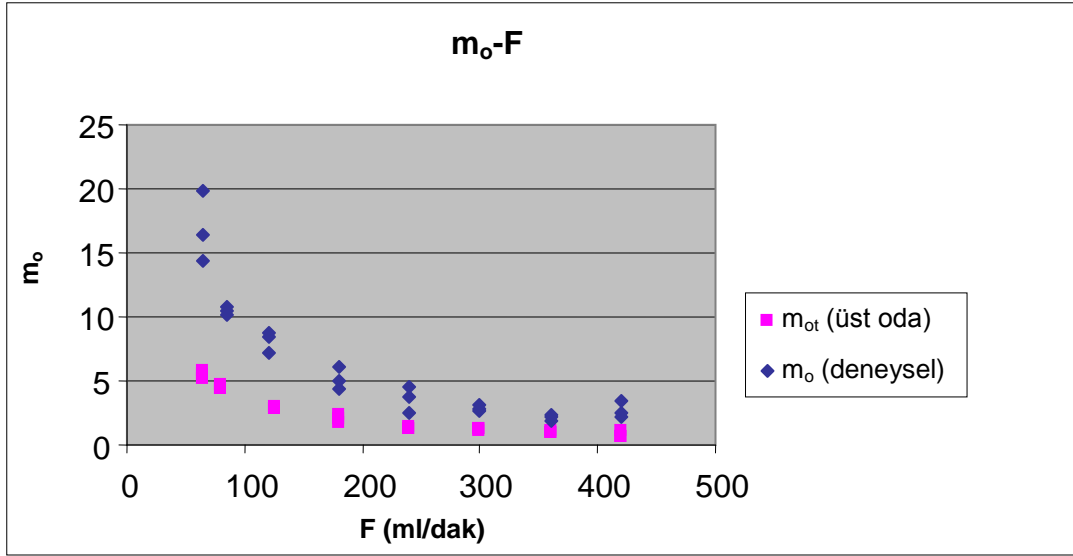
Doğal kaolin kili tablet yapıp hücreye yerleştirildikten sonra taşıyıcı ve izleyici gazlar tablete gönderilerek puls-tepki deneylerine geçilmiştir. Puls-tepki deneylerinden elde edilen pikler kullanılarak  $m_0$  değerleri hem açık hem de tabletin üzerinin kapalı olması durumuna göre bulunup grafiğe geçirilerek birbirlerine göre konumları incelenmiştir. Pik alanlarını veren  $m_0$ 'lar her iki durumda da (toprak tabletinin üzerinin açık veya kapalı olması durumunda) birbirine yakın olması sebebiyle söz konusu adsorpsiyonun tersinir olduğu söylenebilir. Doğal kaolin kilinde üç kirletici madde için bulunan adsorpsiyon denge sabitleri Çizelge 9.2'de bir arada gösterilmiştir.

Çizelge 9.1. Doğal kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitleri

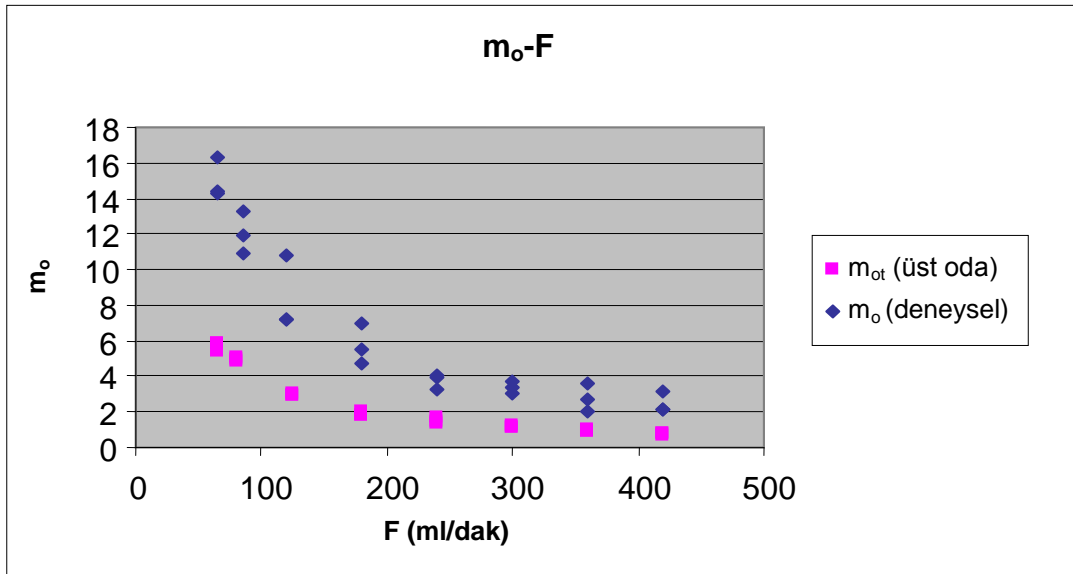
İzleyici	Adsorpsiyon Denge Sabitleri ( $\rho_p K_i$ )
Etilbromür	1,526
Diklormetan	1,485
1,1,1-trikloretan	0,137

**9.2. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili ile yapılan adsorpsiyon deneylerinin etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloretan izleyicileri için sonuçları ve değerlendirilmesi**

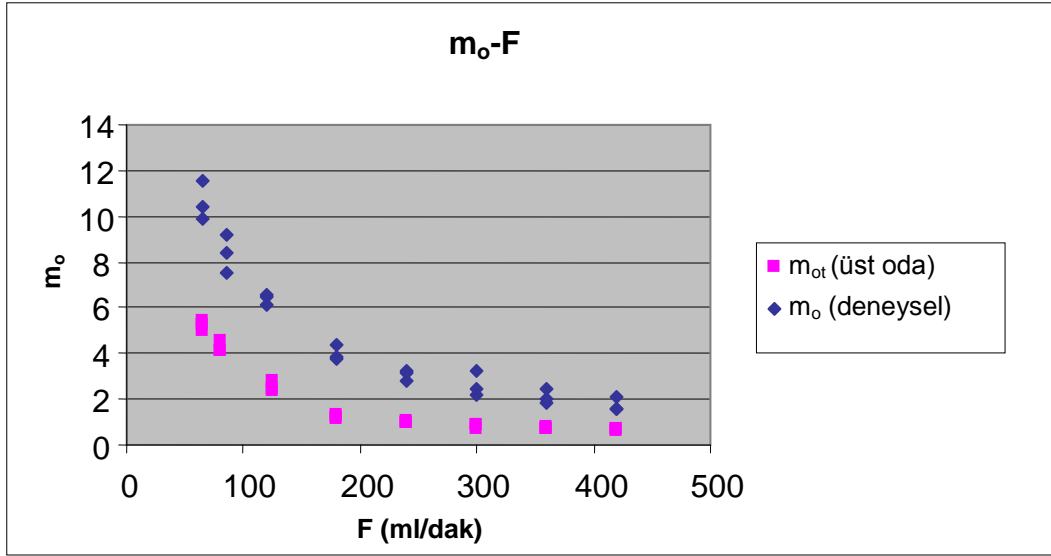
Toprakta organik maddelerin de bulunduğu göz önüne alınarak gerçek toprak koşullarını sağlayabilmek için doğal kaolin kiline humik asit ilavesi yapılmıştır. Humik asitin kile ilavesinin nasıl yapıldığı deneysel çalışmalar bölümünde ayrıntılı biçimde ifade edilmiştir. Deneylerin bu kısmında da %10 humik asit içeren kaolin ile yapılan deneyler, doğal kaolin kili ile yapılan deneyler gibi aynı deneysel şartlar altında yapılmış olup sonuca varmak için yapılan hesaplamalarda da doğal kaolin kili için yapılan hesaplamalarda kullanılan yöntem uygulanmıştır. Akış hızlarına karşılık çizilen sıfırıncı momentler Şekil 9.7 ile Şekil 9.9 arasında verilmiştir. Kil tabletin üzeri kapalı ve kil tabletin üzeri açık için grafiğe geçirilen söz konusu sıfırıncı momentlerin ( $m_0$ 'ların) birbirlerine göre durumu yani çakışık, birbirlerine yakın olup olmadıkları adsorpsiyon sürecinin tersinir veya tersinmez olup olmadığını göstermiştir.



Şekil 9.7. Etil bromür izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi

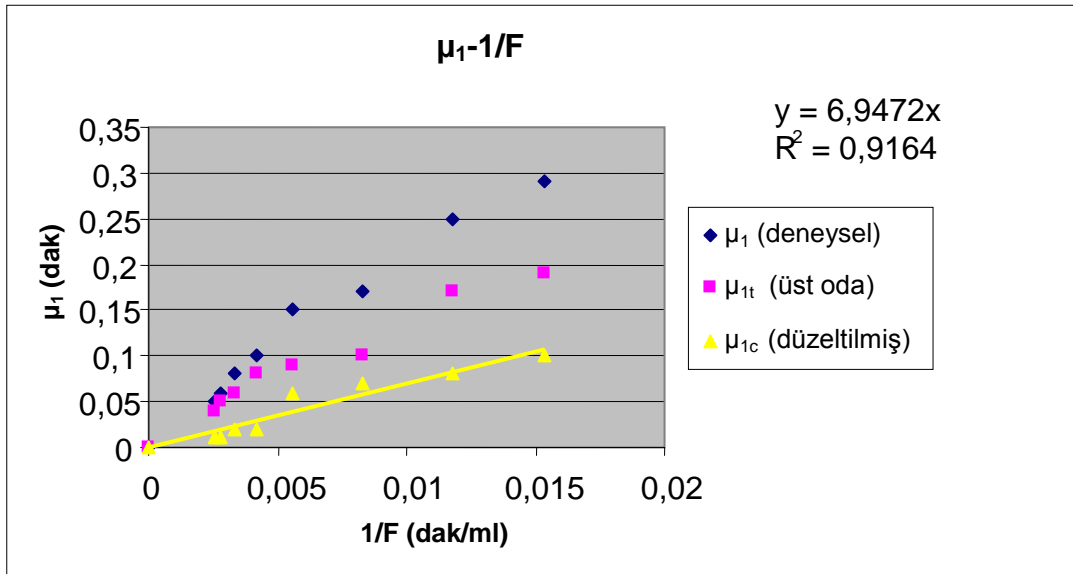


Şekil 9.8. Diklormetan izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde sıfıncı momentlerin değerlendirilmesi

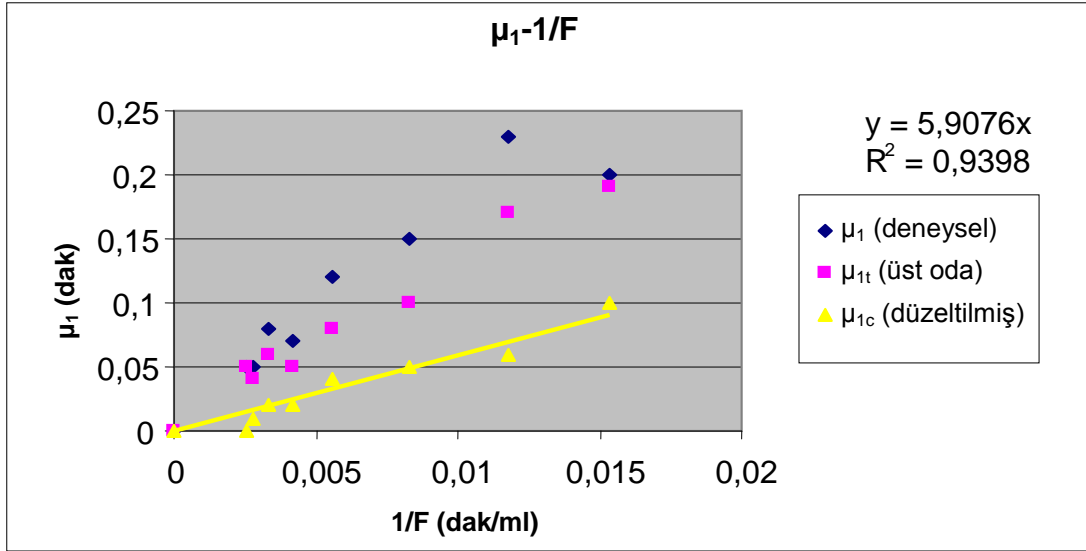


Şekil 9.9. 1,1,1-trikloreten izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde sıfırncı momentlerin değerlendirilmesi

Şekil 9.10 ile Şekil 9.12 arasında ise izleyici alıkonma süresini veren toprak tabletin üzerinin hem kapalı hem de açık olması durumundan elde edilmiş ve düzeltilmiş birinci mutlak moment değerleri bulunmaktadır. Bu grafiklerin eğiminden adsorpsiyon denge sabiti bulunmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre etil bromür izleyicisi için humik asit ilave edilmiş kilde bu değer 2,027'dir.

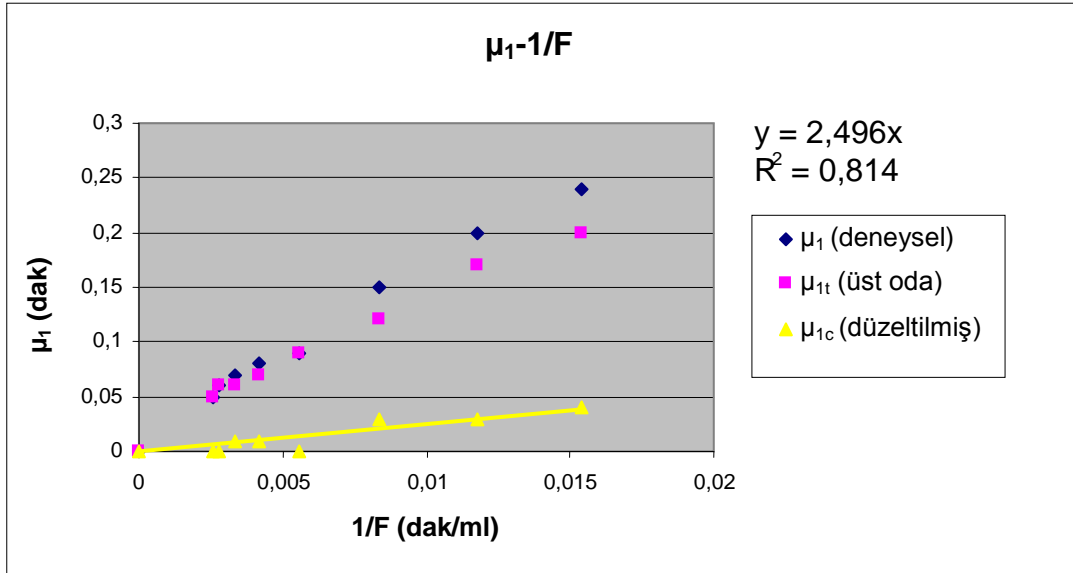


Şekil 9.10. Etil bromür izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi



Şekil 9.11. Diklormetan izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi

Grafiklerin eğiminden adsorpsiyon denge sabiti bulunmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre diklormetan izleyicisi için humik asit ilave edilmiş kilde bu değer 1,669'dur.



Şekil 9.12. 1,1,1-triklorethan izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak momentlerin değerlendirilmesi

Grafiklerin eğiminden adsorpsiyon denge sabiti bulunmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre 1,1,1-trikloreten izleyicisi için humik asit ilave edilmiş kilde bu değer 0,491'dir. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kilinde her üç izleyici için adsorpsiyon denge sabiti'nin ( $\rho_p K_i$ ) ayrıntılı hesaplaması EK-8'de ve bu tip kil için bulunan adsorpsiyon denge sabitleri Çizelge 9.3'de bir arada verilmiştir. Ayrıca doğal kaolin, %10 humik asit içerikli kaolin killerinin adsorpsiyon denge sabitleri Çizelge 9.4'de birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 9.2. Ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitleri

İzleyici	Adsorpsiyon Denge Sabitleri
	$\rho_p K_i$
Etilbromür	2,027
Diklormetan	1,669
1,1,1-trikloreten	0,491

Çizelge 9.3. Doğal kaolin, %10 humik asit içerikli kaolin killerinin adsorpsiyon denge sabitleri

Kil tipi	İzleyici	Gözeneklilik	$\rho_p K_i$
Doğal kaolin	Etilbromür	0,48	1,526
	Diklormetan		1,485
	1,1,1-trikloreten		0,137
% 10 Humik asit içerikli kaolin	Etilbromür	0,37	2,027
	Diklormetan		1,669
	1,1,1-trikloreten		0,491

Tüm bu veriler değerlendirildiğinde hem doğal kaolin kilinde hem de % 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinde adsorpsiyon denge sabitlerinin etilbromürden 1,1,1-trikloretena doğru düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Seçilen klorlu hidrokarbonlar (diklormetan ve 1,1,1-trikloreten) birbirleri ile kıyaslandığında ise klor sayısının artışına göre her iki kil için de adsorpsiyon denge sabitlerinde düşüş olduğu

görülmüştür. Her üç kirletici için genel bir değerlendirme yapılmak istenirse seçilen kirleticilerden elde edilen adsorpsiyon denge sabitleri arasındaki farklılığın kirleticilerin dipol moment ve uçuculuk özelliklerinden ileri geldiği düşünüldüğü söylenebilir. Literatürde de yer aldığı üzere polar bileşikler apolar bileşiklere göre ara yüzeyde adsorplanmaya daha eğilimlidirler. Bu çalışmada etil bromürün adsorpsiyon sabitinin diğer kirleticilere göre yüksek çıkmasının söz konusu kirleticinin polar yapısının diğer kirleticilere kıyasla baskın olması sebebiyle olduğu düşünülebilir. Etil bromürün puls-tepki deneylerinde yatışkın duruma geçmesi diğer kirleticilere göre daha geç gerçekleşmektedir. Ancak çalışma sonunda elde edilen deneysel verileri, deneylerde kullanılan kirleticilerin sadece klor sayısı, polarlık ve uçuculuk özelliklerine bağlı olarak yorumlamaya çalışmak doğru olmaz. Çünkü, bir kirletici madde-toprak sistemine ait adsorpsiyon prosesinin analizinde bir çok farklı etmen rol oynayabilmektedir.

Yaşyerli (1997)'nin bu çalışmada da kullanılan bir taraflı tek tablet yönteminin geliştirilmesi ile yaptığı araştırmada etil bromür için adsorpsiyon denge sabiti kuru ortamda 23,1 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi hem doğal kaolin de hem de % 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinde etil bromür için elde etmiş olduğumuz adsorpsiyon denge sabiti belirtilen çalışmada bulunan adsorpsiyon denge sabitine kıyasla küçük çıkmıştır. Fakat Yaşyerli (1997)'nin yapmış olduğu çalışmada kuru ortamda kullanılan adsorban madde montmorillonit kil tipidir. Bu çalışma ile Yaşyerli (1997)'nin yaptığı çalışmada farklı değerlere sahip farklı adsorpsiyon parametrelerinin bulunmasının sebebinin adsorban olarak kullanılan kil tiplerinin farklı olmasından ve de bu farkın gözeneklilik özellikleri farklı ortamların tutma kapasitelerinin farklı oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da yine literatürde belirtildiği gibi adsorpsiyon mekanizmasında toprağın partikül boyutunun ve cinsinin etkili olduğunu göstermektedir.

Literatürde de ifade edildiği üzere mineralojik oluşuma ve topraktaki organik maddelerin karmaşık yapısına bağlı olarak, farklı toprakların tutunma karakteristikleri değişim gösterir. Topraktaki organik maddelerin içeriği ile bu

maddelerin pek çok organik kimyasalı tutabilme kapasiteleri arasında çok iyi bir ilişki olduğu Chiou ve ark. (1983) tarafından belirtilmiştir.

Garbarini ve Lion (1986), toluen ve trikloroetilen'in tutunmasında toprak organiklerinin etkisi incelenmiştir. Kuru toprakta tutunmanın, sadece organik karbon içeriği ile açıklanamayacağını, bunun yanında adsorbentin kullandığı oksijen içeriğinin de tutunma katsayısına etki ettiği sonucuna varılmıştır.

Rebhun ve ark. (1992)'un yapmış olduğu bir başka çalışmada, Floranten, diklorobenzen ve triklorobenzenin adsorpsiyon katsayılarını humik asit ilave edilmiş toprak kullanarak belirlemişlerdir. Montmorillonit kiline kum ve değişik miktarda humik asit ilavesi yaparak elde ettikleri laboratuvar ortamında elde edilmiş toprak tabletinde yapmış oldukları deneyler sonucunda, humik asit miktarı arttıkça adsorpsiyon katsayısının (her bir kirletici için) artış gösterdiği görülmüştür.

Yine bu konu ile ilgili Fernandez-Perez ve ark. (2005) çalışmalarında toprağa içten ve dıştan gelen organik maddenin nüfuz etmesi organik karbon içeriğini arttırdığını, bunun da artan organik kirletici adsorpsiyonuna ve azalan süzölmeye sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Mineral yüzeyler ile topraktaki organik madde içeriğinin adsorplayıcı özelliklerinin karşılaştırılmaları ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalarda değişik sonuçlar gözlenmiştir. Bu konu ile ilgili mevcut bilgi birikimi yeterli olmadığı için birbirine ters düşen tartışmalar literatürde mevcuttur. Çünkü; organik madde içeriğinin adsorpsiyon mekanizmalarına olan etkisi tüm durumlar için genellenememektedir. Bu etkinin aynı zamanda kirleticinin toprak organik maddesi ile ilişkisine, kirleticinin ve kullanılan toprak cinsinin fiziksel - kimyasal özelliklerine, kirleticinin ve toprağın organik yapılarına, kirleticilerin uçuculuk özelliklerine, araştırmanın deneysel şartlarına (örneğin; deneyde kullanılan basınç miktarına) vb. bir takım farklı etmenlere de bağlı bulunmaktadır.

## 10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada iki klorlu ve bir bromlu kirletici ile hem doğal kaolin hem de ağırlıkça %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen moment denklemleri dikkate alınarak adsorpsiyon denge sabitleri bulunmuştur. Deneysel çalışmalar heterojen toprak yapıları dikkate alınarak aynı tip kilde farklı yapısal özelliklere sahip olması açısından organik madde de ilave edilmesiyle sabit sıcaklık ve basınçta kuru ortamda gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce çalışılan doğal kaolin kilinin kimyasal özellikleri MTA tarafından analiz edilmiştir. Ayrıca puls-tepki deneylerinde kullanılan etilbromür, diklormetan ve 1,1,1-trikloretan kirleticilerinin fiziksel özellikleri de belirlenmiştir. Adsorpsiyon bir yüzey olgusu olduğu için, özellikli bir adsorbanın tutma kapasitesi, adsorplanan molekülün büyüklüğüne bağlı olduğu gibi, adsorbanın özellikli yüzey alanı ile adsorbandaki gözenek büyüklüğünün dağılımına da bağlıdır. Bir kirletici madde-toprak sistemine ait adsorpsiyon prosesinin analizi, toprak karakteristiklerinin etkisini de içermektedir. Dolayısıyla, uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon ve taşınımını etkilediği için hem doğal kaolin hem de %10 humik asit ilave edilmiş kil tabletlerinin fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Söz konusu bu özellikler Çizelge 8.2- Çizelge 8.4 arasında tablo şeklinde gösterilmiştir.

Deneysel çalışmalar kuru tablet üzerinde yürütülerek hem doğal kaolin kili hem de ağırlıkça %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili için uçucu organik kirleticilerin tersinir adsorpsiyona uğradığı sıfırcı momentlerin değerlendirilmesi ile anlaşılmıştır. Değerlendirilmeye alınan sıfırcı momentlerin olduğu grafikler doğal kaolin kili için Şekil 9.1-Şekil 9.3 ve % 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili için de Şekil 9.7 - Şekil 9.9 arasında belirtilmiştir.

Adsorpsiyon denge sabitlerinin bulunabilmesi için kullanılan matematiksel eşitlikler, toprak tabletinde adsorpsiyon ve taşınımın modellenmesi bölümünde sonlu bir tablet için moment ifadeleri başlığı altında incelenmiştir. Eş. 7.30'daki denklemde kuru ortamda denge adsorpsiyonu için elde edilen düzeltilmiş birinci mutlak moment

ifadesi gösterilmiş, burada bilinmeyen tek parametrenin adsorpsiyon denge sabiti olduğu ifade edilmiştir. Bu parametre de puls-tepki deneylerinin bir setiyle kolayca bulunabilmektedir. Tersinir adsorpsiyon için bulunan düzeltilmiş birinci mutlak moment eşitliği denge adsorpsiyonu için bulunan düzeltilmiş birinci mutlak moment eşitliği ile aynı olup adsorpsiyon denge sabiti aynı denge adsorpsiyonunda olduğu gibi söz konusu eşitlik kullanılarak kolayca bulunabilmektedir.

Birinci mutlak moment ifadelerinin akış hızlarına göre değerlendirilmesi doğal kaolin kilinde etil bromür izleyicisi için Şekil 9.4'de; diklormetan izleyicisi için Şekil 9.5'de; 1,1,1-trikloretan izleyicisi için ise Şekil 9.6'da gösterilmiştir.

% 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinde ise etil bromür izleyicisi için Şekil 9.10'de; diklormetan izleyicisi için Şekil 9.11'de; 1,1,1-trikloretan izleyicisi için ise Şekil 9.12'de akış hızlarına göre birinci mutlak moment ifadelerinin değerlendirilmesi gösterilmiştir.

Tersinir adsorpsiyonda birinci mutlak moment için elde edilen model denkliği (Bkz. Eş. 7.36) yardımıyla kuru ortamda hem doğal kaolin hem de % 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili için  $\mu_{1c}-1/F$  grafiklerinin eğimlerinden yararlanılarak adsorpsiyon denge sabitleri bulunmuştur. Bu değerler toplu şekilde her bir kirletici için Çizelge 9.4'de ifade edilmiştir.

Doğal kaolin kili ve heterojen bir ortamı temsil etmek üzere doğal kaolin kiline ağırlıkça %10 humik asit ilavesinin yapılmasıyla elde edilen ağırlıkça %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili ile yapılan deneylerin sonucunda ise elde edilen adsorpsiyon denge sabitleri etilbromürden 1,1,1 trikloretana doğru düşüş göstermektedir.

Hem doğal kaolin kilinde her üç kirletici için izleyici akış hızlarına göre birinci mutlak moment diyagramları hem de % 10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinde her üç kirletici için izleyici akış hızlarına göre birinci mutlak moment diyagramları EK-11 ile EK-12'de gösterilmiştir. Ayrıca EK-13'de her iki kil tipinde her üç kirletici

için bulunan toprak tabletinin üzerinin açık ve kapalı olması durumuna göre elde edilen ve de düzeltilmiş birinci mutlak moment doğruları aynı grafiklerde karşılaştırılmıştır. Bu grafiklerin regrasyon denklemlerinden elde edilen eğimlerin tersinir adsorpsiyon için çıkarılmış Eş. 7.36'da yerine konulmasıyla bulunan adsorpsiyon denge sabitleri yorumlandığında %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kili için bulunan adsorpsiyon denge sabitlerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir. Ancak bu iki tip kilden bulunan adsorpsiyon denge sabitlerinin arasındaki değer farkları fazla çıkmamış, hemen hemen birbirine yakın durumda bulunmuştur.

Sonuç olarak; bu çalışmada literatürdeki yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla tutarlı sonuçlar bulunmuştur. %10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinden yola çıkılarak doğada da toprağın heterojen yapıda olmasından dolayı toprak kirleticilerinin taşınımının toprağı oluşturan katmanların özelliklerine bağlı olacağı sonucuna varılmıştır. Topraklarda farklı oranlarda bulunan ve genel olarak humus adı verilen toprak organik maddeleri genellikle araştırmacıların dikkatini çekmiştir.

Bu çalışmada Yaşyerli (1997) tarafından geliştirilen bir taraflı tek tablet yöntemi kullanılarak klor sayıları farklı iki klor ve bir brom içeren uçucu organik kimyasalda adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Bu üç farklı kirletici kullanılarak doğal ve heterojen toprak yapısını temsilen oluşturulan %10 humik asit ilave edilmiş kaolinde bir dizi deney setinin daha yapılması ile ikinci merkezi moment değerlerinin de elde edilmesi sonucu etkin difüzyon sabitleri incelenebilir. Bu deneylerin nemli toprak şartlarında ve sonsuz tablet boyu kullanımı ile adsorpsiyon ve difüzyon mekanizmasındaki değişiklikler incelenebilir. Ayrıca nemli ortamda gerçekleştirilecek deneylerde organik madde etkisini açıklayacak denklemler çıkartılarak adsorpsiyon denge sabitindeki ( $\rho_p K_i$ )  $K_i$ 'yi oluşturan sıvı-mineral arayüzeyindeki, organik madde-sıvı arayüzeyindeki, gaz-sıvı arayüzeyindeki adsorpsiyon denge sabitleri bulunabilir.

Yine ileride yapılacak çalışmalarda farklı toprak kompozisyonlarının kullanılması ile adsorpsiyon sürecine klor sayısının etkisi ile uçucu organik maddelerde klorun bağlanma yerinin söz konusu sürece etkinliği karşılaştırılabilir. Böylece doğadaki

gibi heterojen bir ortamda uçucu organik bileşiklerin davranışları ortaya çıkarılabilecek ve de bu kirleticilerden kaynaklanan kirliliği önleyici faaliyetlere ve toprak temizleme teknolojilerine ışık tutulabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Akalan, İ., “Toprak Bilgisi”, *Karınca Matbaası*, İzmir, 56-90 (1982).
- Atalay, İ., “Toprak Coğrafyası”, *Karınca Matbaası*, İzmir, 20-45 (1982).
- Aykutlu, A., “Problemlerli Yapı Malzemesi”, *Arı Kitabevi*, İstanbul, 18-30 (1965).
- Batterman, S., Kulshrestha, A., Cheng, H.Y., “Hydrocarbon vapor transport in low moisture soils”, *Environ. Sci. Technol.*, 29: 171 (1995).
- Bostancı, A., “Toprak kirleticilerinin doymamış topraktaki hareketi ve sorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-7, 13-17, 20-23 (1998).
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Savaşçı, S., Paslı, N., “Ekoloji-II, *Başkent Klîşe Matbaalılık*, Ankara, 50-65 (2001).
- Bramwell, A., “Ecology in the 20<sup>th</sup> Century: A History”, *New Haven: Yale University Press*, London, 217-218 (1989).
- Bramwell, A., “The Fading of the Greens: The Decline of Environmental Politics in the West”, *New Haven: Yale University Press*, London, 39 (1994).
- Brown, R.A., Jasiulewicz F., “Air sparging: a new model for remediation, *Pollution Engineering*, 24, 52 (1992).
- Cabbar, C., “Toprakta ve gözenekli katılarda adsorpsiyon ve taşınımın tek tablet üzerinde dinamik analizi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-15 (1992).
- Cabbar, C., Doğu, G., Doğu, T., McCoy, B.J., Smith, J.M., “Analysis of diffusion and sorption of chlorinated hydrocarbons in soil by single pellet moment technique”, *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1312 (1994).
- Cabbar, C., Dogu, G., Dogu, T., McCoy, B.J., “Single pellet dynamics for the soil organic matter effect on dichloromethane sorption”, *A.I.Ch.E. J.*, 42: 2090 (1996).
- Cabbar, C., McCoy, B.J., “Nonconvective movement of VOCs in moist soil”, *A.I.Ch.E.*, 15: 159 (1996).
- Cabbar, H.C., Varol, N., McCoy, B.J., “Sorption and diffusion of chlorinated methanes in moist clay”, *A.I.Ch.E.J.*, 44: 1351 (1998).
- Cabbar, C., “Effects of humidity and soil organic matter on the sorption of chlorinated methanes in synthetic humic-clay complexes”, *J. Hazardous. Mater.*, B 68: 217-226 (1999).

Cabbar, H.C., Bostancı, A., "Moisture effect on the transport of organic vapors in sand", *J. Hazardous. Mater.*, B82: 313 (2001).

Chen, C.T., "Understanding the fate of petroleum hydrocarbons in the subsurface environment", *Journal of Chemical Education*, 69 (5): 357 (1992).

Chiou, C.T., Shoup, T.D., "Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity", *Environ. Sci. Technol.*, 19: 1196 (1985).

Chiou, C.T., Kile, D.E, Malcolm, R.L., "Sorption of vapors of some organic liquids on soil humic acid and its relation to partitioning of organic compounds in soil organic matter", *Environ. Sci. Technol.*, 22: 298 (1988).

Costanza, M.S., Brusseau, M.L., "Contaminant vapor adsorption at gas- water interface in soils", *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1 (2000).

Dalton, R.J., "The Green Rainbow: Enviromental Groups in Western Europe", *Yale University Press*, London, 35-36, 39-41, 46-50 (1994).

Douglas, G.S., Uhler, A.D., "Optimizing EPA methods for petroleum caontaminated site assessments", *Environ. Test. Anal.*, 2: 46 (1993).

Doğu, G., Smith, J.M., "A dynamic method for catalyst diffusivities", *A.I.Ch.E. J.*, 21, 58 (1975).

Doğu, G., Cabbar, C, Doğu, T., "Thermal and mass diffusivity from dynamic single pellet experiments", *Chem. Eng. Commun.*, 102: 149 (1991).

Doğu, T., Cabbar, C., Doğu, G., "Single pellet technique for irreversible and reversible adsorption in soil", *A.I.Ch.E. J.*, 39: 1895 (1993).

Dural, N.H., Chen, C.H., "Analysis of vapor phase adsorption equilibrium of 1,1,1-trichloroethane on dry soils", *J. Hazardous. Mater.*, 53-75 (1997).

Flores-Cespedes, F., Fernandez-Perez, M., Villafranca-Sanchez, M., Gonzales Pradas, E., "Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in a soil", *Environmental Pollution*, 1-8 (2005).

Freeze, R.A., Cherry, J.A., "Yeraltı Suyu", Çeviren:Kamil Kayabalı, *A.Ü.M.F Jeoloji Müh. Böl.Gazi Kitap Evi*, Ankara, 55-68 (2003).

Garbarini, D.R., Lion, L.W., "Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluen and trichloroetilene", *Environ. Sci. Technol.*, 20: 1263 (1986).

Gillolt, E.J., "Clay in Engineering Geology", *Elsevier*, Kanada, 50-60 (1987).

Goss, K.U., "Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on clay minerals", *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2127 (1993).

Görmez, K., “Çevre Sorunları ve Türkiye”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 78-81 (1997).

Hantush, M.M., Govindaraju, R.S., “Theoretical development and analytical solutions for transport of volatile compounds in dual-porosity soils”, *Journal of Hydrology*, 279: 18-42 (2003).

Hoff, J.T., Mackay, D., Gillham, R., Shiu, W.Y., “Partitioning of organic chemicals at the air-water interface in environmental systems”, *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2174 (1993).

Itakura, T., Airey, D.W., Leo, C.J., “The diffusion and sorption of volatile organic compounds through kaolinitic clayey soils”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 65: 219-243 (2003).

İstek, T.C., “Kent ve hastane tıbbi atıkların bertaraf yöntemlerinin değerlendirilmesi”, Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, Konya, 18-25 (2004).

Karpuzcu, M., “Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü”, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Ens., ISBN 975-7663-10-7, *Kubbealtı Neşriyatı Yayıncılık*, İstanbul, 258-260, 275-279, 282-286 (2004).

Kalender, M., Akosman, C., “Dynamic analysis of diffusion and adsorption of water-miscible and water-immiscible organic vapors in soil –wiley interscience”, *Chemical Engineering & Technology*, 27 (4): 440-446 (2004).

Keleş, R., Hamacı, C., “Çevrebilim”, *İmge Kitabevi*, Ankara, 176-177, 179, 193 (1993).

Kobayashi, T., Shimizu, Y., Urano, K., “Analysis of adsorption equilibrium of volatile chlorinated organic compounds to dry soil”, *Journal of Hazardous Materials*, B 108: 69-75 (2004).

Li, C., Voudrias, E.A., “Migration and sorption of jet fuel cycloalkane and aromatic vapors in unsaturated soil”, *Environ. Progr.*, 13: 290 (1994).

McCormic, J., “The Global Environmental Movement”, *Belhaven Pres.*, London, 4, 12, 15, 47 (1989).

Mesarovic, M., Petsel, E., “Dönüm Noktasındaki İnsanlık”, *İstanbul Üniversitesi İşletme Fakültesi Yayını*, İstanbul, 25-26 (1989).

Murat, N., “Hidrokarbonlarla kirlenmiş toprakların iyileştirme teknolojileri”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 45-48 (1998).

Müler-Rommel, F., “New political movements and ‘new politics’ parties in western europe”, *Challenging the Political Order: New Social and Political Movements in*

Western Democracies, Ed. R. J. Dalton ve M. Kuechler, *Polity Pres*, Oxford, 5-6 (1990).

Nazlıoğlu, S., “Toprak kirletici maddelerin topraktaki adsorpsiyonu ve taşınımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 10-15 (1991).

Ong, S.K., Lion, L.W., “Effects of soil properties and moisture on the sorption trichloroethylene vapor”, *Water Res.*, 25, 29 (1991).

Önder, T., “Ekoloji Toplum ve Siyaset ISBN: 975-92257-1-9”, *Odak Yayınevi*, Ankara, 91-97, 100 (2003).

Pennell, K.D., Rime, R.D., Rao, P.S., Johnston, C.T., “Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals”, *Environ. Sci. Technol.*, 26: 756 (1992).

Peterson, T.A., Curtis, J.T., “Soil vapor extraction: reference handbook”, *EPA Report EPA*, 540: 2-91 (1991).

Rebhun, M., Kalabo, R., Grossman, L., Monka, J., Raw-Acha, Ch., “Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes”, *Water Res.*, 26, 79 (1992).

Reid, R.C., Prousnitz, J.M., Poling, B.E., “The Properties Gases and Liquids 4th ed.”, *McGraw Hill Co.*, New York, 100-110 (1987).

Rogers, R.D., McFarlane, J.C., Cross, A.J., “Adsorption and desorption of benzen in two soils and montmorillonite clay”, *Environ. Sci. Technol.*, 14: 457 (1980).

Rutherford, D.W., Chiou. C.T., “Effect of water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds”, *Environ. Sci. Technol.*, 26: 965 (1992).

Sağlam, M.T., Bahtiyar, M., Cangir, C., Tok, H.H., “Toprak Bilimi”, *Anadolu Matbaacılık*, Tekirdağ, 85-90 (1993).

Schellenberg, K., Leuenberger, C., Schwarzenbach, R.P., “Sorption of chlorinated phenols bt natural sediments and aquifer material, *Environ. Sci. Technol.*, 18: 652 (1984).

Sircar, S., “Non-isothermal differential adsorption kinetics for binary gas mixture”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 1585 (1994).

Sigsbh, J.E., Tejada, S., Ray, W., Lang, J.M., Duncan, J.W., “Volatile organic compounds emissions from 46 in-use passenger cars”, *Environ. Sci. Technol.*, 21: 466 (1987).

Smith, J.M., “Chemical Engineering Kinetics 3rd ed.”, **McGraw Hill**, New York, 25-50 (1981).

Steward, F., “Yeşil Zamanlar”, Yeni Zamanlar, (Der. Stuart Hall ve Martin Jacques), **Ayrıntı Yayınları**, İstanbul, 63 (1996).

Sun, W., Costa, A.V., Rodrigues, A.E., “Determination of effective diffusivities and convective coefficients of pure gases in single pellets”, **The Chem. Eng. J.**, 57: 285 (1995).

Thibaud, C., Erkey. C., Akgerman, A., “Investigation of adsorption equilibria of volatile organics on soil by frontal analysis chromatography”, **Environ. Sci. Technol.**, 26: 1159 (1992).

Tamkoç, G., “Derin Ekoloji”, **Ege Yayıncılık**, İzmir, 95-96 (1994).

Turgut, N., “Çevre Hukuku”, **Savaş Yayınevi**, Ankara, 9 (1998).

Uslu, O., Tükman, A., “Su Kirliliği ve Kontrolü”, Ankara, 67-72 (1987).

Ünal, H., Başkaya, H.S., “Toprak Kimyası”, **A.U. Basımevi**, Ankara, 16-22 (1981).

Ünsal, N., “İnşaat Mühendisleri İçin Jeoloji ISBN No: 9755070893”, **Alp Yayınevi**, Ankara, 36-40 (2001).

Yaşyerli, N., “Toprakta organik kirleticilerin taşınımı ve dönüşümü”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 10-14, 20-22, 33-34, 36-40, 42-47 (1997).

Yaşyerli, N., Doğu, G., Doğu, T., McCoy, B.J., “Pulse-response study for the humidity effect on sorption of ethyl bromide on clays”, **A.I.Ch.E.J.**, 45 (2): 291-298 (1999).

Yaşyerli, N., “Dynamic analysis of sorption and dissolution of ethyl-bromide at gas-water interface”, **Chemical Engineering and Processing**, 43 (7): 905-910 (2004).

İnternet: “Mevzuat”, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı  
<http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/yonetmelik.asp> (2004).

**EKLER**

## EK-1 Dedektörün çalışma prensibi

Deney sisteminde bulunan Gow-Mac Series 350 model gaz kromatografi cihazı aşağıda sırası ile sayılan altı (6) bölümden oluşmaktadır:

1. Taşıyıcı gazın basıncını ve akışını ayarlayan bölüm
2. Numunenin enjekte edildiği bölüm
3. Sabit faz ve ayırma kolonunun bulunduğu bölüm
4. Isıtma bölümü
5. Dedektör bölümü
6. Dedektör değerlerini (peak simple kromatografi data sistemi ile) bilgisayarda grafiğe geçiren bölüm

Thermal Conductivity (TC), ısı iletme dedektörleri olup en çok kullanılan dedektörlerdir. Sistemde kullanılan TC dedektör bir metal blok içerisine yerleştirilmiş dört adet spiral şeklindeki filamentlerden meydana gelmiştir. Dedektörün çalışma prensibi taşıyıcı gaz bileşiminin yapısına göre sabit akımla ısıtılan filamentlerdeki ısının değişmesi esasına dayanır. Böylece çeşitli gazlar ısıyı değişik oranlarda iletmedirler. Filament sıcaklığı dirençle ilgilidir. Örneğin, filament sıcaklığının düşmesi direncinin de düştüğünün göstergesidir. Çünkü filament ısısındaki değişme ile filamentlerin yer aldığı Wheatstone köprüsünün dengesi bozulur ve böylece köprünün ortasından akım geçer. Bu akım da elektronik yükseltici ile yükseltip peak simple kromatografi data sistemine gönderilerek zamana bağlı konsantrasyon değişimini veren pikler elde edilir (Bkz. Resim 8.3).

## EK-2 Civa porozimetre cihazının çalışma prensibi

Porozite cihazı ile yapılan deney üç (3) aşamada gerçekleştirilir.

1. Kalibrasyon yapılması
2. Numunenin vakum basınca numune ile doldurulması
3. Yüksek basınç altında (HP) civanın gözeneklere girmesi

### Düşük Basınç Deneyi:

1. Penetrometre yıkanır, temizlenir, kurutulur ve numune tartımı alınır.
2. Penetrometrenin ağzı yağlanarak kullanım klavuzunda belirtildiği gibi preparatları yerleştirilir.
3. Preparatları yerleştirilmiş olan numuneli penetrometrenin tartımı alınır.
4. Sıvı azot kabı doldurulur (ağızına kadar).
5. Çan kabın aşağı konumdayken civa seviyesi kontrol edilir.
6. Vakum pompasının FA, HP (high pressure) ve bilgisayara fişleri takılır, pompa çalıştırılır ve sıcaklık yazılır.
7. Arkadaki küçük deliğe civa kaçmayacak şekilde çan yatay konuma getirilir. FA yatay konuma getirilirken civanın ağız kısmına kaçmamasına dikkat edilmelidir. Ağız kapalı olmalıdır.
8. Tartımı alınan penetrometre ince telli metal aparat takılarak FA (sağdaki cihaz) (fillin aperatur) cihazına yerleştirilir. Metal aparatın telinin civa içerisine dalmasına dikkat edilir.
9. Tokmak yardımıyla yerleşme iyice sağlanır ve iletkenliği sağlayan kısıkaç tuturulur.
10. Bu sırada max rate vanası kapalı, pressure vanası ise açık (dik) konumdadır.
11. Max. Rate vanası kapalıdır (aşağı konumda). Rate kontrol saat yönünde kapalıdır. Bu iki vana kapalı iken FA cihazı vakum konumuna getirilir. Max. Rate kapalı iken rate kontrol vanası yavaşça açılır (saat yönünün tersine). Toz numunelerde çok yavaş vakum yapılır hız vana açıklığına göre değişir. Basınç değeri not alınır.

EK-2 (Devam) Civa porozimetre cihazının çalışma prensibi

Havanın bu şekilde boşaltılması sağlanır. *Cihazın düşük basınç kısmından numune hacmi hesaplanır(gözenek+kati) civa gözeneklere girmemelidir.*

12. Dijital gösterge (sağdaki cihazda) sıfırlamaya yakın iken gerek görülürse aynı anda Max. Rate vanası açılır ve rate kontrol vanası kapatılır ve basıncın sıfırlanması sağlanır. Sıfırlandığında iki vana da kapatılır gerekirse ibre ile ayarlama yapılabilir.
13. Cihazın bilgisayarında “Data Acquisition”dan yeni veriler girilir. (Sample ID, Filling aparatues 0-24 psia olmalı, raw data file name - prd uzantılı ve Sample ID ile aynı isimli olacak) “Esc” tuşu ile menüden çıkılır “Enter” ile imleç görüldüğü anda (aynı satırda iki kere enter yapılmalı). “Ok” tuşları ile menü alt başlıkları arasında geçişler sağlanır.
14. Hp cihaz kısmında da P ve V göstergelerinin sıfırlanması sağlanılır (soldaki büyük cihaz).
15. Her iki vana kapalı iken (rate kontrol ve max rate) FA’ daki ibre “Vent” konumuna getirilir. Çan yaklaşık 45<sup>0</sup> eğdirilir (vanalar kapalı konumdadır). Rate kontrol vanası yavaş yavaş açılarak çana havanın girmesi gösterge yardımıyla kontrol edilir. Cihaz hala FA konumundadır. (Basınç vanası deneyin başından beri açıktır.)
16. Volumenun negatif büyük bir değer okunmasına kadar beklenilir (tabletler için -400 ler, tozlar için -600 ler alınır ve basınç 2,5 değerine kadar beklenilir artık hacim göstergesinde bir değişim yoktur, biraz yüksek tutulabilir.)
17. Rate kontrol vanası kapatılır ve basınç sabitlenir. Çan yatay konuma getirilir. Tekrar HP cihazda V değeri sıfırlanır.
18. Cihazın bilgisayarına veriler [Sample ID, FA seçimi, raw data file (Sample ID ile aynı isimli olmalıdır), sample weight, sıcaklığa göre civa yoğunluğu] girildikten sonra “ Start Scan “ yapılır en son satır bilgisayarda görüldükten sonra rate kontrol açılır ve PC’de “Enter” a basılır. Basınç ve hacim değerleri sıfır olup olmadığı kontrol edilir. Belirli basınç aralıklarında bilgisayardan okunan hacim değerleri kaydedilir (örneğin; 6,8,10... en son basınçdaki değer).

## EK-2 (Devam) Civa porozimetre cihazının çalışma prensibi

Basınç 13 değerini geçince rate kontrolü kapatılır, max. rate vanası açılır. Kaydedilen bu verilerden bir katı yoğunluğu hesaplanır. Sonra iki vana da kapatılı konumda bırakılır.

19. Daha sonra CTRL+PAUSE (break) tuşu ile abort edilir, çıkan soruya N denir ve penetrometre cihazdan çıkarılır. Cihazın metal aparatı çıkarılır penetrometredeki civa kısmı gerekirse enjeksiyonla silme doldurulur. Civa+penetrometre+numune tartımı alınır.
20. Tartım alındıktan sonra 1,0 - 1,5 cm civa çekilir ve çekilen kısma hidrolik yağ doldurulur. Cihazın makara şeklindeki teflon ve raylı metal aparatı penetrometreye takılarak cihazın HP bölümüne yerleştirilir (yağ haznesinin dibine oturtulur, tık sesi duyulmalıdır.) Üsteki aparat penetrometre kısmına kapatılarak tornovida yardımıyla dişli çark çevrilir. İlgili hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılır.

1. Numune ağırlığı: (deneyin başında tartılan)
2. Penetrometre+numune ağırlığı: (deneyin başında tartılan)
3. Penetrometre+numune ağırlığı+civa: (FA analizi bitiminde tartılan)
- Penetrometre hacmi: 3.8863 cc (belli sabit değer)
4. Civa yoğunluğu: (sıcaklığa göre alınan) gr/cc
5. Civa ağırlığı: (Penetrometre+Numune ağırlığı) – (Numune ağırlığı):
6. Civa hacmi: Civa yoğunluğu / Penetrometre+numune ağırlığı+civa
7. Numune hacmi: Penetrometre hacmi-Civa hacmi

### Yüksek Basınç Bölümü

1. Bilgisayar HP konumuna getirilir (data acquisition/0-60000 psia) instrumental and rageden autoscan 60 yapılır (0-60000 psig). Analiz parametreleri (sample volume, cell+sample weight ve sample weight değerleri) bilgisayardan girilir.

## EK-2 (Devam) Civa porozimetre cihazının çalışma prensibi

2. Daha sonra cihaz HP konumuna getirilir. Her iki Vana da saat yönü tersine çevrilir (3 kere tık sesi duyulur). Cihazdan yağ seviyesi kontrol edilir cihazın tepesinde bulunan delikten yağ ilave edilir (kırmızı çizgiyi geçmelidir).
3. “Oil fill” düğmesi ile sürekli yağ akışının sağlanması kontrol edilir.
4. Her iki vana da saat yönünde çevrilir (kapatılır - 3 tık sesi).
5. Cihazda V –P ayarlaması(sıfırlaması) yapılır. “Pressure push to test “ düğmesine basılır ve 50 psia basıncın okunması sağlanır.
6. “Overload “ düğmesi söndürüldükten sonra analize başlanılır. Start scan edilir son satır görülür aynı anda enter ve cihazdaki start düğmesine aynı anda basılır.
7. Deney bitiminde cihaz kendi kapanır. Analiz bitiminde lower (mavi düğme olup önce yanması lazım sonra kapanınca analiz bitmiş demektir) kendi söner
8. Grafikte sol üst köşede – p değerleri görüldüğü anda ya da cihazdaki P göstergesinin negatif olduğu anda bilgisayardan “End” tuşu ile çıkılır ve analiz sonucunun kaydı sağlanır.

### EK-3 Doğal kaolin kili için gözeneklilik ile katı yoğunluğu hesabı ve orijinal porozimetre verileri

Kaolin kil tabletinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için civa porozimetresinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle bulunan gözeneklilik ve katı yoğunluğu hesaplamaları aşağıda verilmiştir. Ayrıca doğal kaolin kil tabletinde elde edilen porozimetre orijinal sonuçları hesaplamaların sonuna çizelge halinde eklenmiştir.

#### Doğal kaolin kili için deneysel veriler

1. Numune ağırlığı = 0,1113 g
2. Penetrometre + numune ağırlığı = 36,4829 g
3. Penetrometre + numune + Hg ağırlığı = 88,3350 g
4. Civanın ağırlığı (3-2) = 51,8521 g
5. Civanın yoğunluğu (17<sup>0</sup>C'de) = 13,5536 g/cc
6. Civanın hacmi (4/5) = 3,8257 cc
7. Penetrometre hacmi = 3,8863 cc
8. Numune hacmi (7-6) = 0,0606 cc
9. Kilin gözlenen yoğunluğu (1/8) = 1,8366 g/cc
10. Ölçülen katı yoğunluğu: 0,2588 cc/g \* 0,1113 g/cc = 0,0288 cc  

$$0,0606 - 0,0288 = 0,0318 \text{ cc}$$

$$\rho_{\text{kati}} = 0,0113 / 0,0318 = 3,5 \text{ g/cc}$$
11. Porozimetrede ölçülen gözeneklilik =  $\varepsilon = \frac{1 - \rho_{\text{gözlenen}}}{\rho_{\text{kati}}} = 1 - \frac{1,8366}{3,5} = 0,48$

EK-3 (Devam) Doğal kaolin kili için gözeneklilik ile katı yoğunluğu hesabı ve orijinal porozimetre verileri

Çizelge E.3.1. Doğal kaolin kilinin orijinal porozimetre verileri - 1

INTRUSION DATA							
PRESSURE PSIA	PORE RADIUS nm	INTRUDED % VOLUME			dV/dlogP cc/g	Ds(r) m <sup>2</sup> /(nm-g)	CUMULATIVE SURF AREA m <sup>2</sup> /g
		VOL Hg cc/g	INTRUDED %	dV/dP cc/(PSIA-g)			
77	1385.21	0.0000	0.00	5.57E-04	1.10E-01	4.47E-07	0.000
122	874.27	0.0341	13.19	7.10E-04	1.95E-01	2.13E-06	0.064
169	631.13	0.0656	25.35	6.52E-04	2.52E-01	5.29E-06	0.150
232	459.75	0.1015	39.24	5.02E-04	2.62E-01	1.05E-05	0.285
312	341.86	0.1348	52.08	3.52E-04	2.46E-01	1.81E-05	0.454
409	260.79	0.1581	61.11	2.04E-04	1.89E-01	2.35E-05	0.611
530	201.25	0.1779	68.75	1.34E-04	1.60E-01	3.37E-05	0.783
804	132.66	0.1959	75.69	4.69E-05	8.40E-02	3.93E-05	0.999
1958	54.47	0.2120	81.94	1.00E-05	4.04E-02	1.23E-04	1.349
5275	20.22	0.2291	88.54	3.20E-06	3.49E-02	7.18E-04	2.405
15712	6.70	0.2453	94.79	1.16E-06	3.94E-02	8.75E-03	5.352

Press [Enter] for Next Page

or Press [Ctrl-Break] to Abort

Çizelge E.3.2. Doğal kaolin kilinin orijinal porozimetre verileri - 2

RANGE INTERPOLATED INTRUSION DATA						
MEAN PRESSURE PSIA	PORE RADIUS nm	% VOL IN INTERVAL %	CUMUL. VOLUME Hg cc/g	VOLUME IN INTERVAL cc/g	CUMUL. SURF AREA m <sup>2</sup> /g	
						71107
42664	2.00 - 3.00	0.70	0.2585	1.81E-03	11.701	
30475	3.00 - 4.00	0.90	0.2567	2.34E-03	10.166	
23702	4.00 - 5.00	1.28	0.2543	3.30E-03	8.816	
19393	5.00 - 6.00	1.32	0.2510	3.42E-03	7.333	
16409	6.00 - 7.00	1.09	0.2476	2.81E-03	6.090	
14221	7.00 - 8.00	0.84	0.2448	2.17E-03	5.217	
12548	8.00 - 9.00	0.69	0.2426	1.78E-03	4.636	
11227	9.00 - 10.00	0.61	0.2409	1.57E-03	4.209	
7111	10.00 - 20.00	3.87	0.2393	1.00E-02	3.881	
4266	20.00 - 30.00	2.42	0.2293	6.26E-03	2.422	
3047	30.00 - 40.00	2.09	0.2230	5.40E-03	1.902	
2370	40.00 - 50.00	1.68	0.2178	4.30E-03	1.589	
1939	50.00 - 60.00	0.97	0.2133	2.51E-03	1.399	
1641	60.00 - 70.00	0.47	0.2108	1.23E-03	1.306	
1422	70.00 - 80.00	0.58	0.2096	1.51E-03	1.268	
1255	80.00 - 90.00	0.62	0.2081	1.61E-03	1.228	
1123	90.00 - 100.00	0.74	0.2065	1.90E-03	1.190	

Press [Enter] for Next Page

or Press [Ctrl-Break] to Abort

EK-4 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için gözeneklilik ile katı yoğunluğu hesabı ve orijinal porozimetre verileri

% 10 Humik asit içerikli kaolin kil tabletinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için civa porozimetresinde yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle bulunan gözeneklilik ve katı yoğunluğu hesaplamaları aşağıda verilmiştir. Ayrıca % 10 humik asit içerikli kaolin kil tabletinde elde edilen porozimetre orijinal sonuçları hesaplamaların sonuna çizelge halinde eklenmiştir.

% 10 Humik asit içerikli kaolin kili için deneysel veriler

1. Numune ağırlığı = 0,1016 g
2. Penetrometre + numune ağırlığı = 36,5015 g
3. Penetrometre + numune + Hg ağırlığı = 88,4606 g
4. Civanın ağırlığı (3-2) = 51,9591 g
5. Civanın yoğunluğu (17<sup>0</sup>C'de) = 13,5536 g/cc
6. Civanın hacmi (4/5) = 3,8336 cc
7. Penetrometre hacmi = 3,8863 cc
8. Numune hacmi (7-6) = 0,0527 cc
9. Kilin gözlenen yoğunluğu (1/8) = 1,9279 g/cc
10. Ölçülen katı yoğunluğu: 0,1929 cc/g \* 0,1016 g/cc = 0,0196 cc

$$0,0527 - 0,0196 = 0,0331 \text{ cc}$$

$$\rho_{\text{katı}} = 0,1016 / 0,0331 = 3,07 \text{ g/cc}$$

$$11. \text{ Porozimetrede ölçülen gözeneklilik} = \varepsilon = \frac{1 - \rho_{\text{gözlenen}}}{\rho_{\text{katı}}} = 1 - \frac{1,9279}{3,07} = 0,37$$

EK-4 (Devam) % 10 humik asit içerikli kaolin kili için gözeneklilik ile katı yoğunluğu hesabı ve orijinal porozimetre verileri

Çizelge E.4.1 % 10 Humik asit içerikli kaolin kilinin orijinal porozimetre verileri

INTRUSION DATA							
PRESSURE PSIA	PORE	INTRUDED % VOLUME			CUMULATIVE		
	RADIUS nm	VOL Hg cc/g	INTRUDED %	dV/dP cc/(PSIA-g)	dV/dlogP cc/g	Ds(r) m <sup>2</sup> /(nm-g)	SURF AREA m <sup>2</sup> /g
43	2480.49	0.0187	9.69	9.07E-04	1.17E-01	1.27E-07	0.000
89	1198.44	0.0571	29.59	6.05E-04	1.19E-01	7.01E-07	0.046
145	735.59	0.0768	39.80	2.28E-04	7.32E-02	1.13E-06	0.088
295	361.56	0.0945	48.98	9.33E-05	6.26E-02	3.98E-06	0.159
555	192.18	0.1132	58.67	6.26E-05	7.50E-02	1.69E-05	0.305
1068	99.87	0.1309	67.86	2.29E-05	5.36E-02	4.44E-05	0.562
3487	30.59	0.1486	77.04	5.15E-06	3.88E-02	3.62E-04	1.247
12398	6.60	0.1673	86.73	1.80E-06	4.83E-02	5.79E-03	3.749
29319	3.64	0.1860	96.43	7.30E-07	4.58E-02	2.86E-02	10.664

Press [Enter] for Next Page

or Press [Ctrl-Break] to Abort

EK-5 Doğal kaolin kili için porozimetre veri raporlarından porozimetre deney özeti  
ve elde edilen grafikler

Çizelge E.5.1. Doğal kaolin kilinin porozimetre deney özeti

```

SUMMARY

Sample ID..... KAOLIN                      File Name..... KAOLIN.PRD
Sample Weight..... 0.1113   grams           Bulk Sample Volume.. 0.0606   cc
Sample Description..
Comments.....

Instrument..... Autoscan 60   1X           0 - 60000 PSIG
Operator.....                               Cell Stem Volume.... 2.0     cc
Hg Surface Tension.. 480.00   erg/cm)   Hg Contact Angle.... 140.00   °

Empty Cell Wgt..... 36.3716   grams       Cell + Hg Wgt..... Unknown
Cell + Sample Wgt... 36.4829   grams       Cell+Hg+Sample Wgt.. Unknown
Density of Mercury.. 13.5536   g/cc

Bulk Density..... 1.8366   g/cc         Apparent Density.... 3.5000   g/cc
Total Intruded Vol.. 0.2588   cc/g         Total Surface Area.. 11.9478   m2/g

Minimum Delta Vol... 0.005   % FS         Moving Point Avg.... 9
Mercury volume normalized by sample weight

1549 Points Acquired   765 Pts in Intrusion Range   784 Pts in Extrusion Range
133 Points Used       109 Intrusion Pts Used       24 Extrusion Pts Used

Press [Enter] for Next Page           or Press [Ctrl-Break] to Abort

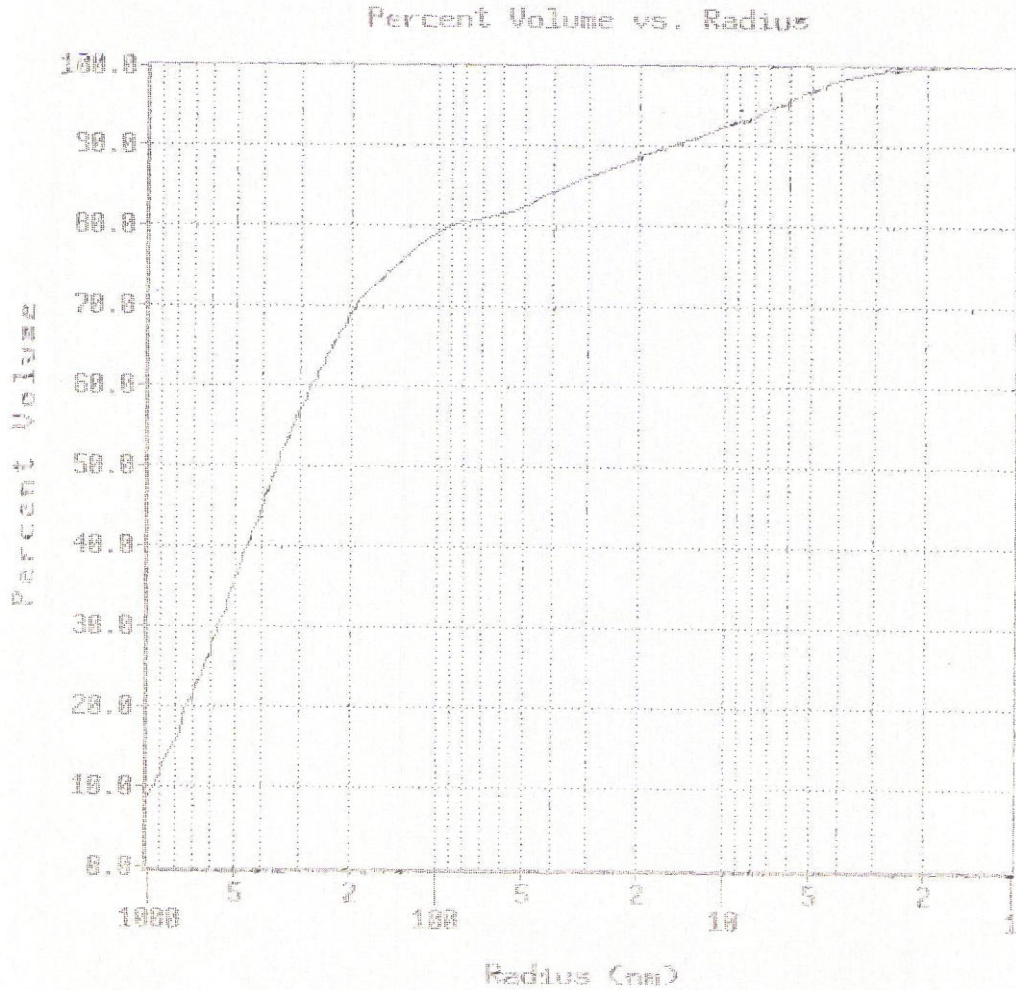
```

EK-5 (Devam) Doğal kaolin kili için porozimetre veri raporlarından porozimetre deney özeti ve elde edilen grafikler

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
Quantachrome Autoscan Mercury Porosimetry Data Report  
Version 2.01

Sample ID..... KAOLIN  
Sample Weight..... 0.1113 grams  
Sample Description..  
Instrument..... Autoscan 60 1X  
Hg Surface Tension.. 480.00 erg/cm<sup>2</sup>  
Minimum Delta Vol... 0.005 % FS  
Mercury volume normalized by sample weight

File Name..... KAOLIN.PRD  
Bulk Sample Volume.. 0.0606 cc  
Pressure Range..... 0 - 60000 PSIG  
Hg Contact Angle.... 140.00 °  
Moving Point Avg.... 9



Şekil E.5.1. Doğal kaolin kilinin gözenek yarıçapına karşı gözenek hacmi (%) eğrisi

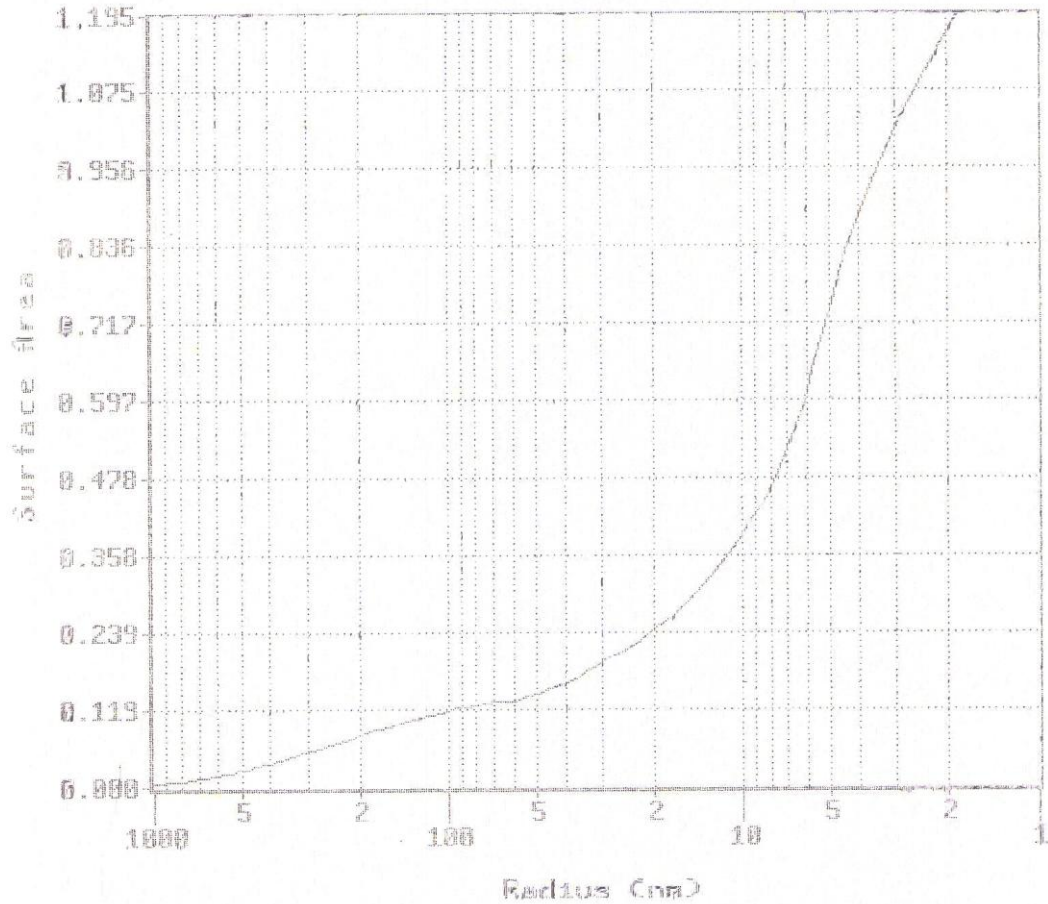
EK-5 (Devam) Doğal kaolin kili için porozimetre veri raporlarından porozimetre deney özeti ve elde edilen grafikler

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
Quantachrome Autoscan Mercury Porosimetry Data Report  
Version 2.01

Sample ID..... KAOLIN  
Sample Weight..... 0.1113 grams  
Sample Description..  
Instrument..... Autoscan 60 1X  
Hg Surface Tension.. 480.00 erg/cm<sup>2</sup>  
Minimum Delta Vol... 0.005 % FS  
Mercury volume normalized by sample weight

File Name..... KAOLIN.PRD  
Bulk Sample Volume.. 0.0606 cc  
Pressure Range..... 0 - 60000 PSIG  
Hg Contact Angle.... 140.00 °  
Moving Point Avg.... 9

Surface Area vs. Radius



X-AXIS SCALE UNIT..... nm  
Y-AXIS SCALE UNIT..... m<sup>2</sup>/g x 1E1

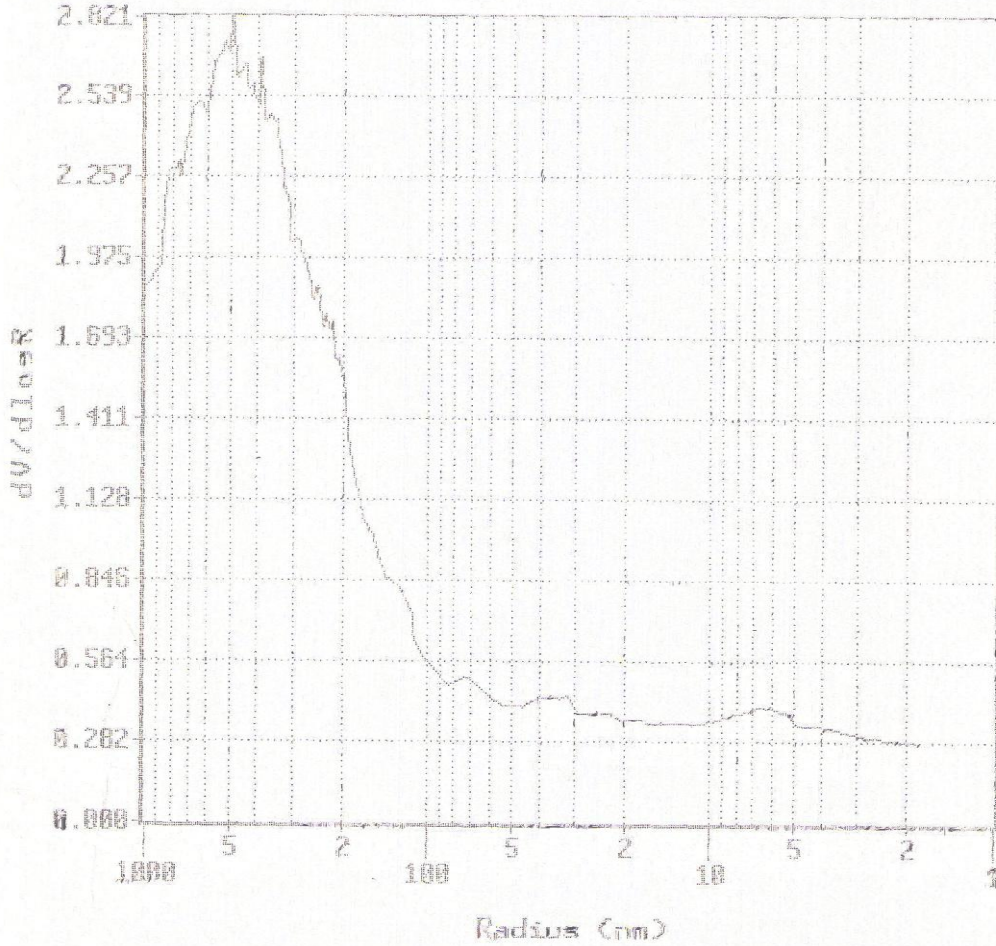
Şekil E.5.2. Doğal kaolin kilinin gözenek yarıçapına karşı gözenek yüzey alanı değişim eğrisi

EK-5 (Devam) Doğal kaolin kili için porozimetre veri raporlarından porozimetre deney özeti ve elde edilen grafikler

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
Quantachrome Autoscan Mercury Porosimetry Data Report  
Version 2.01

Sample ID.....	KAOLIN	File Name.....	KAOLIN.PRD
Sample Weight.....	0.1113 grams	Bulk Sample Volume..	0.0606 cc
Sample Description..			
Instrument.....	Autoscan 60 1X	Pressure Range.....	0 - 60000 PSIG
Hg Surface Tension..	480.00 erg/cm <sup>2</sup>	Hg Contact Angle....	140.00 °
Minimum Delta Vol...	0.005 % FS	Moving Point Avg....	9
Mercury volume normalized by sample weight			

$dV/dlogR$  vs. Radius



X-AXIS SCALE UNIT..... nm  
Y-AXIS SCALE UNIT..... cc/g x 1E-1

Şekil E.5.3. Doğal kaolin kilinin gözenek yarıçapına karşı gözenek dağılım eğrisi

EK-6 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için porozimetre veri raporlarından elde edilen grafikler ve porozimetre deney özeti

Çizelge E.6.1. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinin porozimetre deney özeti

SUMMARY

Sample ID.....	onkaolin	File Name.....	ORKAOLIN.PRD
Sample Weight.....	0.1016 grams	Bulk Sample Volume..	0.0527 cc
Sample Description..			
Comments.....			
Instrument.....	Autoscan 80 1X	0 - 60000 PSIG	
Operator.....		Cell Stem Volume....	2.0 cc
Hg Surface Tension..	480.00 erg/cm <sup>2</sup>	Hg Contact Angle....	140.00 °
Empty Cell Wgt.....	36.3999 grams	Cell + Hg Wgt.....	Unknown
Cell + Sample Wgt...	36.5015 grams	Cell+Hg+Sample Wgt..	Unknown
Density of Mercury..	13.5536 g/cc		
Bulk Density.....	1.9279 g/cc	Apparent Density....	3.0695 g/cc
Total Intruded Vol..	0.1929 cc/g	Total Surface Area..	15.4752 m <sup>2</sup> /g
Minimum Delta Vol...	0.005 % FS	Moving Point Avg....	9
Mercury volume normalized by sample weight			
1553 Points Acquired	765 Pts in Intrusion Range	788 Pts in Extrusion Range	
118 Points Used	85 Intrusion Pts Used	33 Extrusion Pts Used	
Press [Enter] for Next Page		or Press [Ctrl-Break] to Abort	

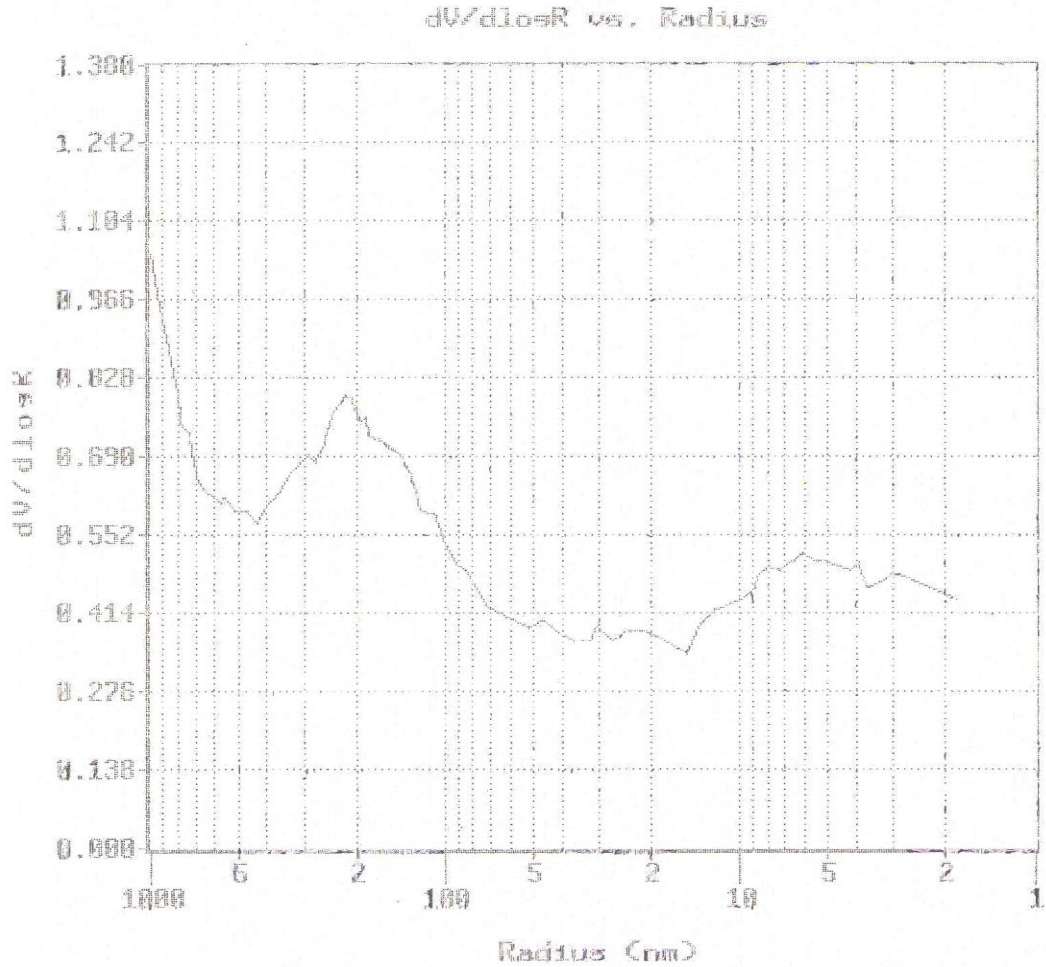




EK-6 (Devam) % 10 humik asit içerkli kaolin kili için porozimetre veri raporlarından elde edilen grafikler ve porozimetre deney özeti

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
Quantachrome Autoscan Mercury Porosimetry Data Report  
Version 2.01

Sample ID..... prkaolin File Name..... GRKAOLIN.PRD  
Sample Weight..... 0.1016 grams Bulk Sample Volume.. 0.0527 cc  
Sample Description..  
Instrument..... Autoscan 60 1X Pressure Range..... 0 - 60000 PSIG  
Hg Surface Tension.. 480.00 erg/cm<sup>2</sup> Hg Contact Angle.... 140.00 °  
Minimum Delta Vol... 0.005 % FS Moving Point Avg.... 7  
Mercury volume normalized by sample weight



X-AXIS SCALE UNIT..... nm  
Y-AXIS SCALE UNIT..... cc/g x 1E-1

Şekil E.6.3. % 10 humik asit içerkli kaolin kilinin gözenek yarıçapına karşı gözenek dağılım eğrisi

## EK-7 Doğal kaolin kilinde hesaplanmış moment değerleri

İzleyici: Etilbromür

İzleyici hacmi: 1 µl

Tablet kalınlığı: 0,41 cm

Dedektör sıcaklığı: 100°C

Enjeksiyon yeri sıcaklığı: 100°C

Kolon sıcaklığı: 30°C

Akım: 100 mA

Çizelge E.7.1. Doğal kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (üst oda)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	5,515	5,798	5,1965	0,015385	0,19	0,20	0,19
Pik 2	80	4,4275	4,694	4,350	0,0125	0,17	0,18	0,18
Pik 3	125	2,8785	2,925	2,7515	0,008	0,12	0,10	0,12
Pik 4	180	2,3705	1,776	1,964	0,005556	0,10	0,09	0,09
Pik 5	240	1,302	1,323	1,3295	0,004167	0,08	0,08	0,08
Pik 6	300	1,181	1,232	1,1205	0,003333	0,06	0,06	0,06
Pik 7	360	0,999	1,059	0,982	0,002778	0,05	0,04	0,05
Pik 8	420	1,03	0,645	0,5875	0,002381	0,04	0,05	0,05

Çizelge E.7.2. Doğal kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (deneysel)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	9,444	14,2	14,2545	0,015385	0,29	0,33	0,29
Pik 2	80	8,018	9,6375	9,1485	0,0125	0,27	0,25	0,23
Pik 3	125	4,053	4,849	6,356	0,008	0,16	0,16	0,13
Pik 4	180	2,683	3,071	2,963	0,005556	0,12	0,12	0,12
Pik 5	240	2,9505	2,864	2,347	0,004167	0,10	0,10	0,10
Pik 6	300	3,1535	2,7095	2,346	0,003333	0,08	0,07	0,07
Pik 7	360	2,431	2,102	2,114	0,002778	0,05	0,05	0,05
Pik 8	390	1,481	1,4195	1,626	0,002564	0,05	0,04	0,05

## EK-7 (Devam) Doğal kaolin kilinde hesaplanmış moment değerleri

İzleyici: Diklormetan

İzleyici hacmi: 1 µl

Tablet kalınlığı: 0,41 cm

Dedektör sıcaklığı: 100°C

Enjeksiyon yeri sıcaklığı: 100°C

Kolon sıcaklığı: 30°C

Akım: 100 mA

Çizelge E.7.3. Doğal kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (üst oda)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	5,3615	5,885	5,817	0,015385	0,20	0,20	0,19
Pik 2	80	5,0385	4,9665	4,8145	0,0125	0,19	0,17	0,17
Pik 3	125	2,881	2,976	3,043	0,008	0,10	0,10	0,10
Pik 4	180	1,8195	1,998	1,850	0,005556	0,10	0,08	0,08
Pik 5	240	1,646	1,3225	1,507	0,004167	0,05	0,05	0,05
Pik 6	300	1,1885	1,1565	1,155	0,003333	0,06	0,06	0,06
Pik 7	360	0,969	0,932	0,917	0,002778	0,05	0,04	0,04
Pik 8	420	0,768	0,6625	0,830	0,002381	0,05	0,05	0,05

Çizelge E.7.4. Doğal kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (deneysel)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	4,153	5,636	4,721	0,015385	0,27	0,26	0,26
Pik 2	85	3,465	3,3455	3,502	0,011765	0,24	0,23	0,2
Pik 3	125	2,504	2,182	2,190	0,008	0,16	0,13	0,12
Pik 4	180	2,144	1,857	1,8605	0,005556	0,11	0,08	0,08
Pik 5	240	1,231	0,998	1,264	0,004167	0,08	0,08	0,08
Pik 6	300	0,8605	1,127	1,079	0,003333	0,07	0,06	0,06
Pik 7	360	0,921	0,904	0,920	0,002778	0,06	0,06	0,06
Pik 8	420	0,877	0,795	1,015	0,002381	0,05	0,05	0,05

## EK-7 (Devam) Doğal kaolin kilinde hesaplanmış moment değerleri

İzleyici: 1,1,1-trikloreten

İzleyici hacmi: 1 µl

Tablet kalınlığı: 0,41 cm

Dedektör sıcaklığı: 100°C

Enjeksiyon yeri sıcaklığı: 100°C

Kolon sıcaklığı: 30°C

Akım: 100 mA

Çizelge E.7.5. Doğal kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (üst oda)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_oA$	$m_oB$	$m_oC$	1/F (dak/ml)	$\mu_1A$ (dak)	$\mu_1B$ (dak)	$\mu_1C$ (dak)
Pik 1	65	5,2545	4,964	5,387	0,015385	0,20	0,20	0,20
Pik 2	80	4,5285	4,1285	4,124	0,0125	0,15	0,17	0,17
Pik 3	125	2,415	2,386	2,8005	0,008	0,12	0,11	0,12
Pik 4	180	1,340	1,152	1,1925	0,005556	0,10	0,09	0,09
Pik 5	240	0,920	1,001	1,032	0,004167	0,06	0,07	0,07
Pik 6	300	0,8575	0,837	0,7275	0,003333	0,06	0,06	0,07
Pik 7	360	0,7785	0,676	0,701	0,002778	0,06	0,06	0,06
Pik 8	420	0,6785	0,660	0,5885	0,002381	0,05	0,05	0,05

Çizelge E.7.6. Doğal kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (deneysel)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_oA$	$m_oB$	$m_oC$	1/F (dak/ml)	$\mu_1A$ (dak)	$\mu_1B$ (dak)	$\mu_1C$ (dak)
Pik 1	65	5,387	4,94	5,1915	0,015385	0,21	0,23	0,2
Pik 2	85	4,2245	4,216	3,996	0,0125	0,18	0,19	0,19
Pik 3	125	2,561	2,664	2,465	0,008	0,14	0,13	0,13
Pik 4	180	1,9355	1,840	1,903	0,005556	0,09	0,09	0,09
Pik 5	240	1,400	1,245	1,442	0,004167	0,08	0,08	0,08
Pik 6	300	0,915	1,031	1,017	0,003333	0,07	0,07	0,07
Pik 7	360	0,834	0,800	0,835	0,002778	0,06	0,06	0,06
Pik 8	420	0,718	0,694	0,716	0,002381	0,04	0,05	0,04

## EK-8 % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde hesaplanmış moment değerleri

İzleyici: Etilbromür

İzleyici hacmi: 1 µl

Tablet kalınlığı: 0,41 cm

Dedektör sıcaklığı: 100°C

Enjeksiyon yeri sıcaklığı: 100°C

Kolon sıcaklığı: 30°C

Akım: 100 mA

Çizelge E.8.1. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (üst oda)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	5,515	5,798	5,1965	0,015385	0,19	0,20	0,19
Pik 2	80	4,4275	4,694	4,350	0,0125	0,17	0,18	0,18
Pik 3	125	2,8785	2,925	2,7515	0,008	0,12	0,10	0,12
Pik 4	180	2,3705	1,776	1,964	0,005556	0,10	0,09	0,09
Pik 5	240	1,3020	1,323	1,3295	0,004167	0,08	0,08	0,08
Pik 6	300	1,1810	1,232	1,1205	0,003333	0,06	0,06	0,06
Pik 7	360	0,9990	1,059	0,982	0,002778	0,05	0,04	0,05
Pik 8	420	1,030	0,645	0,5875	0,002564	0,04	0,05	0,05

Çizelge E.8.2. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (deneysel)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	19,830	14,3005	16,448	0,015385	0,29	0,29	0,29
Pik 2	85	10,1575	10,398	10,736	0,011765	0,25	0,25	0,18
Pik 3	125	7,1525	8,686	8,4365	0,00833	0,17	0,12	0,17
Pik 4	180	4,402	4,9685	6,136	0,005556	0,15	0,10	0,10
Pik 5	240	2,475	4,570	3,6985	0,004167	0,10	0,10	0,08
Pik 6	300	2,8325	2,720	3,063	0,003333	0,08	0,07	0,07
Pik 7	360	1,9525	2,3615	2,125	0,002778	0,06	0,06	0,06
Pik 8	420	2,1365	2,4875	3,367	0,002381	0,05	0,05	0,05

EK-8 (Devam) % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde hesaplanmış moment değerleri

İzleyici: Diklormetan

İzleyici hacmi: 1 $\mu$ l

Tablet kalınlığı: 0,41 cm

Dedektör sıcaklığı: 100<sup>0</sup>C

Enjeksiyon yeri sıcaklığı: 100<sup>0</sup>C

Kolon sıcaklığı: 30<sup>0</sup>C

Akım: 100 mA

Çizelge E.8.3. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (üst oda)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_oA$	$m_oB$	$m_oC$	1/F (dak/ml)	$\mu_1A$ (dak)	$\mu_1B$ (dak)	$\mu_1C$ (dak)
Pik 1	65	5,3615	5,885	5,817	0,015385	0,20	0,20	0,19
Pik 2	80	5,0385	4,9665	4,8145	0,0125	0,19	0,17	0,17
Pik 3	125	2,881	2,976	3,043	0,008	0,10	0,10	0,10
Pik 4	180	1,8195	1,998	1,85	0,005556	0,10	0,08	0,08
Pik 5	240	1,646	1,3225	1,507	0,004167	0,05	0,05	0,05
Pik 6	300	1,1885	1,1565	1,155	0,003333	0,06	0,06	0,06
Pik 7	360	0,969	0,932	0,917	0,002778	0,05	0,04	0,04
Pik 8	420	0,768	0,6625	0,830	0,002381	0,05	0,05	0,05

Çizelge E.8.4. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (deneysel)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_oA$	$m_oB$	$m_oC$	1/F (dak/ml)	$\mu_1A$ (dak)	$\mu_1B$ (dak)	$\mu_1C$ (dak)
Pik 1	65	16,2885	14,242	14,454	0,015385	0,20	0,20	0,20
Pik 2	85	11,927	13,244	10,893	0,011765	0,23	0,23	0,18
Pik 3	125	7,192	7,200	10,814	0,00833	0,15	0,15	0,15
Pik 4	180	6,9425	4,749	5,462	0,005556	0,12	0,12	0,12
Pik 5	240	3,953	4,0625	3,256	0,004167	0,06	0,06	0,07
Pik 6	300	3,011	3,7045	3,3735	0,003333	0,08	0,06	0,06
Pik 7	360	2,739	3,582	2,023	0,002778	0,04	0,04	0,05
Pik 8	420	2,179	3,139	2,142	0,002381	0,05	0,04	0,04

EK-8 (Devam) % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde hesaplanmış moment değerleri

İzleyici: 1,1,1-trikloreten

İzleyici hacmi: 1  $\mu$ l

Tablet kalınlığı: 0,41 cm

Dedektör sıcaklığı: 100<sup>0</sup>C

Enjeksiyon yeri sıcaklığı: 100<sup>0</sup>C

Kolon sıcaklığı: 30<sup>0</sup>C

Akım: 100 mA

Çizelge E.8.5. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (üst oda)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	5,2545	4,964	5,387	0,015385	0,20	0,20	0,20
Pik 2	80	4,5285	4,1285	4,124	0,0125	0,15	0,17	0,17
Pik 3	125	2,415	2,386	2,8005	0,008	0,12	0,11	0,12
Pik 4	180	1,340	1,152	1,1925	0,005556	0,10	0,09	0,09
Pik 5	240	0,920	1,001	1,032	0,004167	0,06	0,07	0,07
Pik 6	300	0,8575	0,837	0,7275	0,003333	0,06	0,06	0,07
Pik 7	360	0,7785	0,676	0,701	0,002778	0,06	0,06	0,06
Pik 8	420	0,6785	0,660	0,5885	0,002381	0,05	0,05	0,05

Çizelge E.8.6. % 10 humik asit içerikli kaolin kilinde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen moment değerleri (deneysel)

Pik no	Akış hızı (ml/dak)	$m_{oA}$	$m_{oB}$	$m_{oC}$	1/F (dak/ml)	$\mu_{1A}$ (dak)	$\mu_{1B}$ (dak)	$\mu_{1C}$ (dak)
Pik 1	65	9,9195	11,564	10,448	0,015385	0,24	0,24	0,24
Pik 2	85	7,491	8,370	9,230	0,011765	0,19	0,20	0,20
Pik 3	125	6,086	6,434	6,552	0,00833	0,15	0,15	0,14
Pik 4	180	3,819	3,786	4,361	0,005556	0,09	0,09	0,09
Pik 5	240	3,236	3,192	2,836	0,004167	0,08	0,08	0,08
Pik 6	300	3,210	2,450	2,162	0,003333	0,07	0,06	0,07
Pik 7	360	2,020	2,423	1,874	0,002778	0,06	0,06	0,06
Pik 8	420	2,093	1,6165	1,576	0,002381	0,05	0,04	0,05

### EK-9 Doğal kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitlerinin hesabı

Adsorpsiyon parametresi olan  $\rho_p K_i$ 'nin (adsorpsiyon denge sabiti) her üç kirletici için hesaplamaları aşağıda verilmiştir:

#### Etil bromür için adsorpsiyon denge sabitinin hesabı:

1. Düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi = 5,8148 (Bkz. Şekil 9.4)
2. Kil tabletin yüzey alanı = 7,068 cm<sup>2</sup>
3. Kil tabletin boyu = 0,41 cm
4. Kil tabletinin gözenekliliği = 0,48

Etilbromür izleyicisi için düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} \left( \rho_p + \rho_p K_i \right) \text{ denkleminde yerine konularak } \rho_p K_i \text{ (adsorpsiyon}$$

denge sabiti) bulunur (Bkz. Eş. 7.36).

5. 5,8148 = (7,068 \* 0,41) (0,48 +  $\rho_p K_i$ )
6.  $\rho_p K_i = 1,526$  olarak bulunur.

#### Diklormetan için adsorpsiyon denge sabitinin hesabı:

1. Düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi = 5,6951 (Bkz. Şekil 9.5)
2. Kil tabletin yüzey alanı = 7,068 cm<sup>2</sup>
3. Kil tabletin boyu = 0,41 cm
4. Kil tabletinin gözenekliliği = 0,48

Diklormetan izleyicisi için düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun

$$\text{eğimi } \mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} \left( \rho_p + \rho_p K_i \right) \text{ denkleminde yerine konularak } \rho_p K_i$$

(adsorpsiyon denge sabiti) bulunur (Bkz. Eş. 7.36).

5. 5,6951 = (7,068 \* 0,41) (0,48 +  $\rho_p K_i$ )
6.  $\rho_p K_i = 1,485$  olarak bulunur.

EK-9 (Devam) Doğal kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitlerinin hesabı

1,1,1-triklorethan için adsorpsiyon denge sabitinin hesabı:

1. Düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi = 1,7871 (Bkz. Şekil 9.6)
2. Kil tabletin yüzey alanı = 7,068 cm<sup>2</sup>
3. Kil tabletin boyu = 0,41 cm
4. Kil tabletinin gözenekliliği = 0,48

1,1,1-triklorethan izleyicisi için düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun

eğimi  $\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} (\rho_p + \rho_p K_i)$  denkleminde yerine konularak  $\rho_p K_i$

(adsorpsiyon denge sabiti) bulunur (Bkz. Eş. 7.36).

5. 1,7871 = (7,068 \* 0,41) (0,48 +  $\rho_p K_i$ )
6.  $\rho_p K_i = 0,137$  olarak bulunur.

EK-10 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitlerinin hesabı

Adsorpsiyon parametresi olan  $\rho_p K_i$ 'nin (adsorpsiyon denge sabiti) her üç kirletici için hesaplamaları aşağıda verilmiştir:

Etil bromür için adsorpsiyon denge sabitinin hesabı:

1. Düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi = 6,9472 (Bkz. Şekil 9.10)
2. Kil tabletin yüzey alanı = 7,068 cm<sup>2</sup>
3. Kil tabletin boyu = 0,41 cm
4. Kil tabletinin gözenekliliği = 0,37

Etilbromür izleyicisi için düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} \left( \rho_p + \rho_p K_i \right)$$

denkleminde yerine konularak  $\rho_p K_i$  (adsorpsiyon denge sabiti) bulunur (Bkz. Eş. 7.36).

5. 6,9472 = (7,068 \* 0,41) (0,37 +  $\rho_p K_i$ )
6.  $\rho_p K_i = 2,027$  olarak bulunur.

Diklormetan için adsorpsiyon denge sabitinin hesabı:

1. Düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi = 5,9076 (Bkz. Şekil 9.11)
2. Kil tabletin yüzey alanı = 7,068 cm<sup>2</sup>
3. Kil tabletin boyu = 0,41 cm
4. Kil tabletinin gözenekliliği = 0,37

Diklormetan izleyicisi için düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun

$$\text{eğimi } \mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} \left( \rho_p + \rho_p K_i \right)$$

(adsorpsiyon denge sabiti) bulunur (Bkz. Eş. 7.36).

5. 5,9076 = (7,068 \* 0,41) (0,37 +  $\rho_p K_i$ )
6.  $\rho_p K_i = 1,669$  olarak bulunur.

EK-10 (Devam) % 10 humik asit içerikli kaolin kili için adsorpsiyon denge sabitlerinin hesabı

1,1,1-trikloreten için adsorpsiyon denge sabitinin hesabı:

1. Düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun eğimi = 2,496 (Bkz. Şekil 9.12)
2. Kil tabletin yüzey alanı = 7,068 cm<sup>2</sup>
3. Kil tabletin boyu = 0,41 cm
4. Kil tabletinin gözenekliliği = 0,37

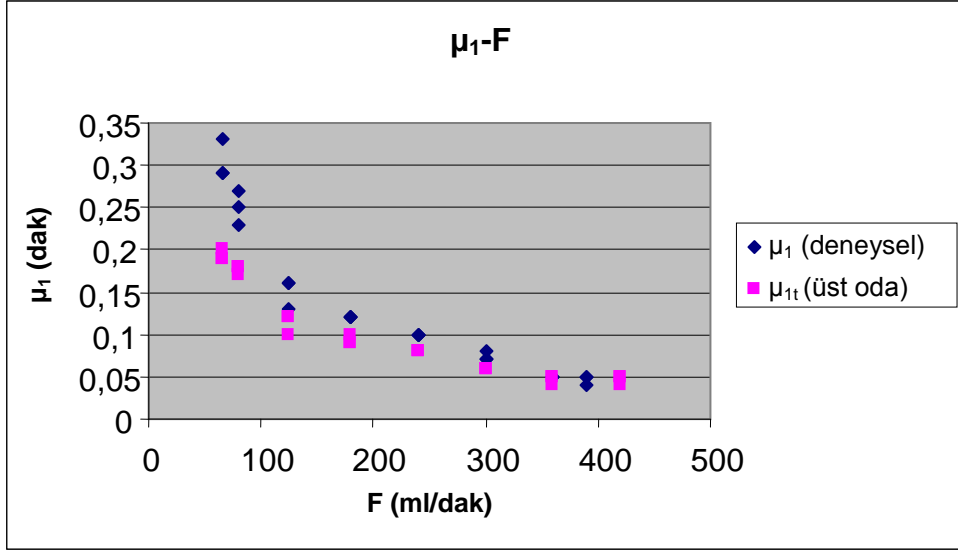
1,1,1-trikloreten izleyicisi için düzeltilmiş birinci mutlak moment ( $\mu_{1c}$ ) doğrusunun

eğimi  $\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \frac{AL}{F} (\rho_p + \rho_p K_i)$  denkleminde yerine konularak  $\rho_p K_i$

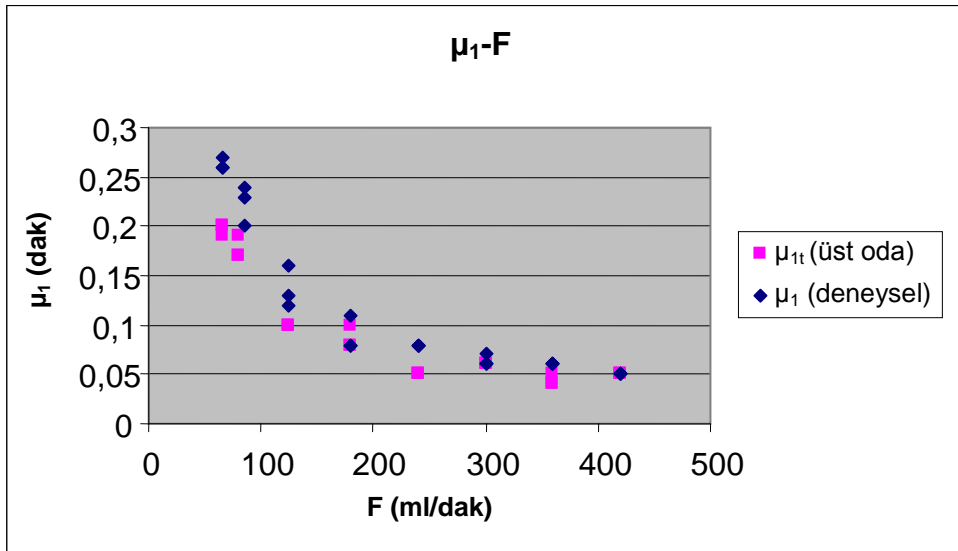
(adsorpsiyon denge sabiti) bulunur (Bkz. Eş. 7.36).

5. 2,496 = (7,068 \* 0,41) (0,37 +  $\rho_p K_i$ )
6.  $\rho_p K_i = 0,491$  olarak bulunur.

EK-11 Doğal kaolin kili için birinci mutlak moment diyagramları

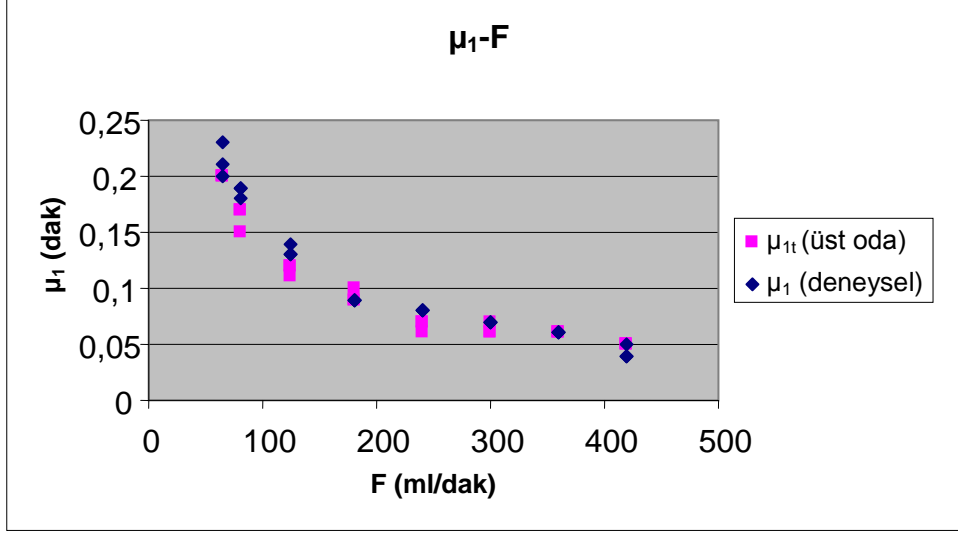


Şekil E.11.1. Etilbromür için birinci mutlak moment diyagramı



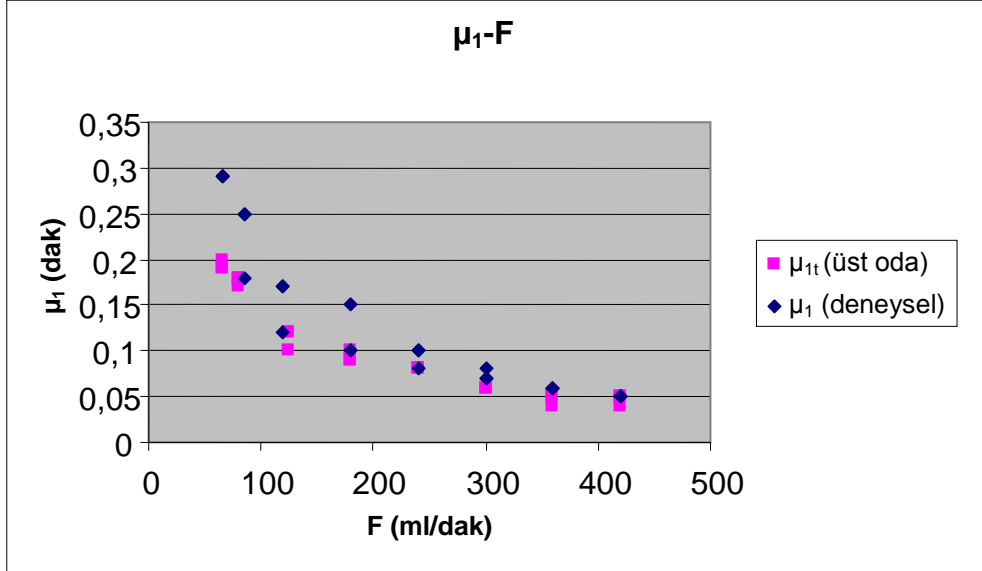
Şekil E.11.2. Diklormetan için birinci mutlak moment diyagramı

EK-11 (Devam) Doğal kaolin kili için birinci mutlak moment diyagramları

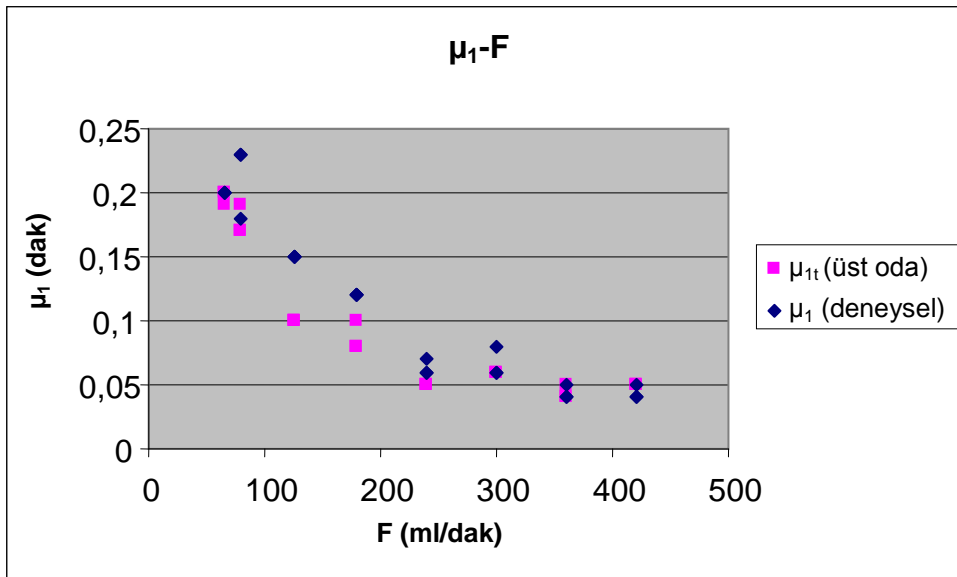


Şekil E.11.3. 1,1,1-trikloreten için birinci mutlak moment diyagramı

EK-12 % 10 humik asit içerikli kaolin kili için birinci mutlak moment diyagramları

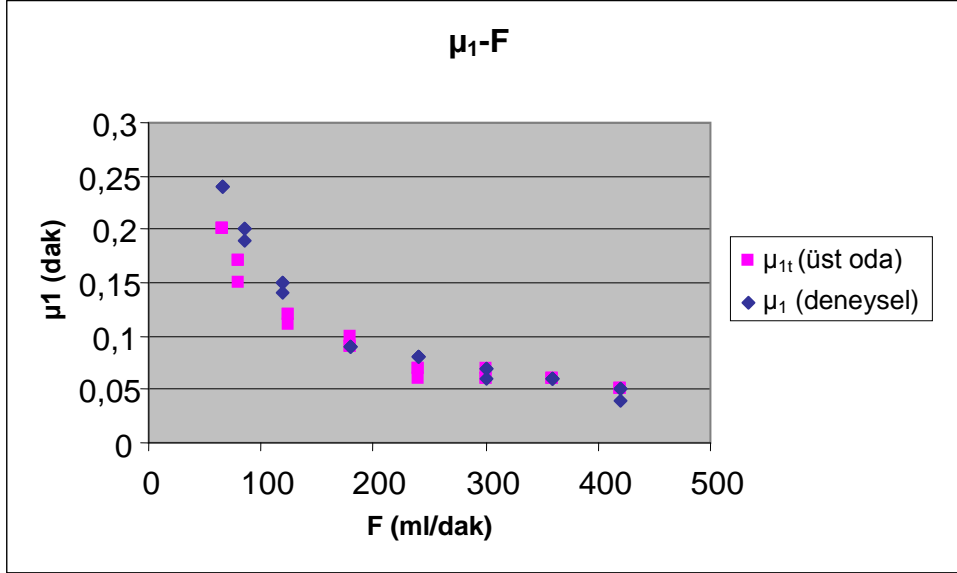


Şekil E.12.1. Etil bromür izleyicisi için birinci mutlak moment diyagramı



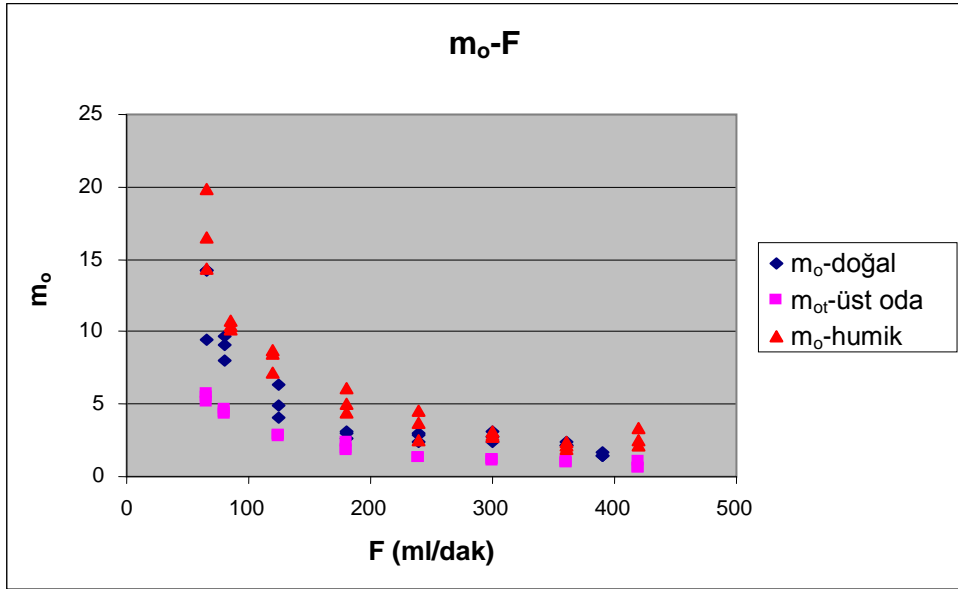
Şekil E.12.2. Diklormetan izleyicisi için birinci mutlak moment diyagramı

EK-12 (Devam) % 10 humik asit içerikli kaolin kili için birinci mutlak moment diyagramları

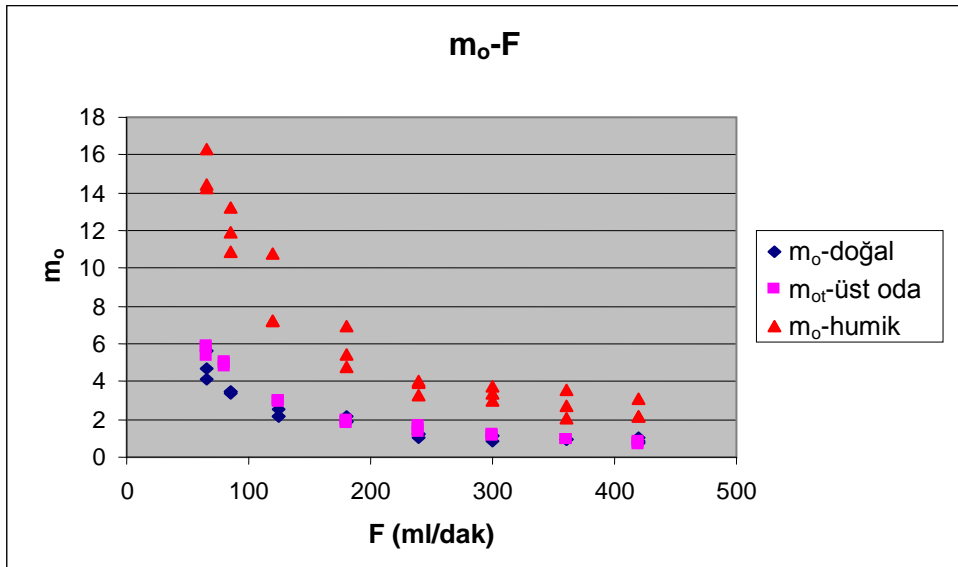


Şekil E.12.3. 1,1,1-trikloreten izleyicisi için ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolinin kilinde akış hızlarına göre birinci mutlak moment diyagramı

EK-13 Doğal kaolin kili ile ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için bulunan değerlerin karşılaştırılması

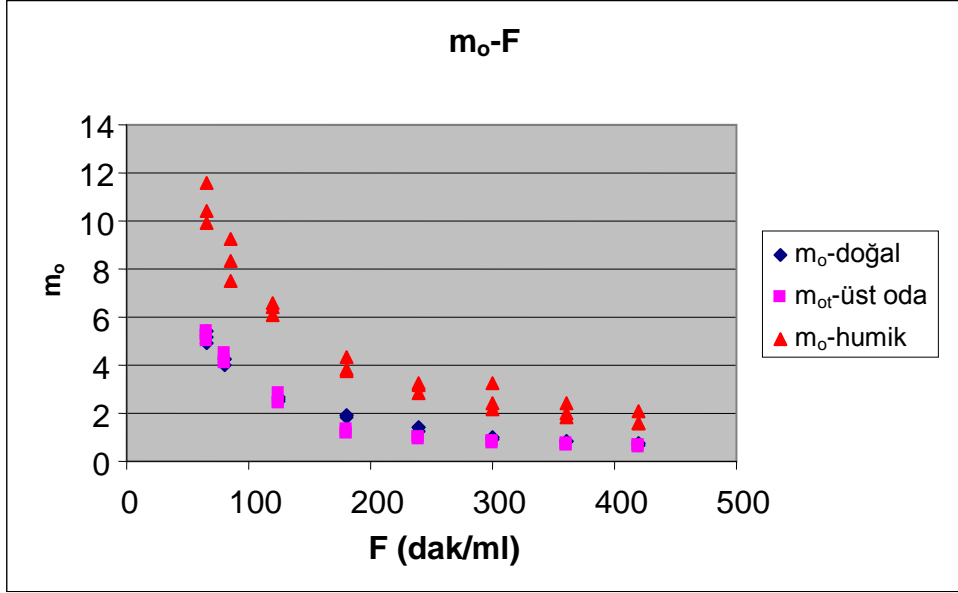


Şekil E.13.1. Etil bromür izleyicisi için sıfıncı moment değerlerinin karşılaştırılması



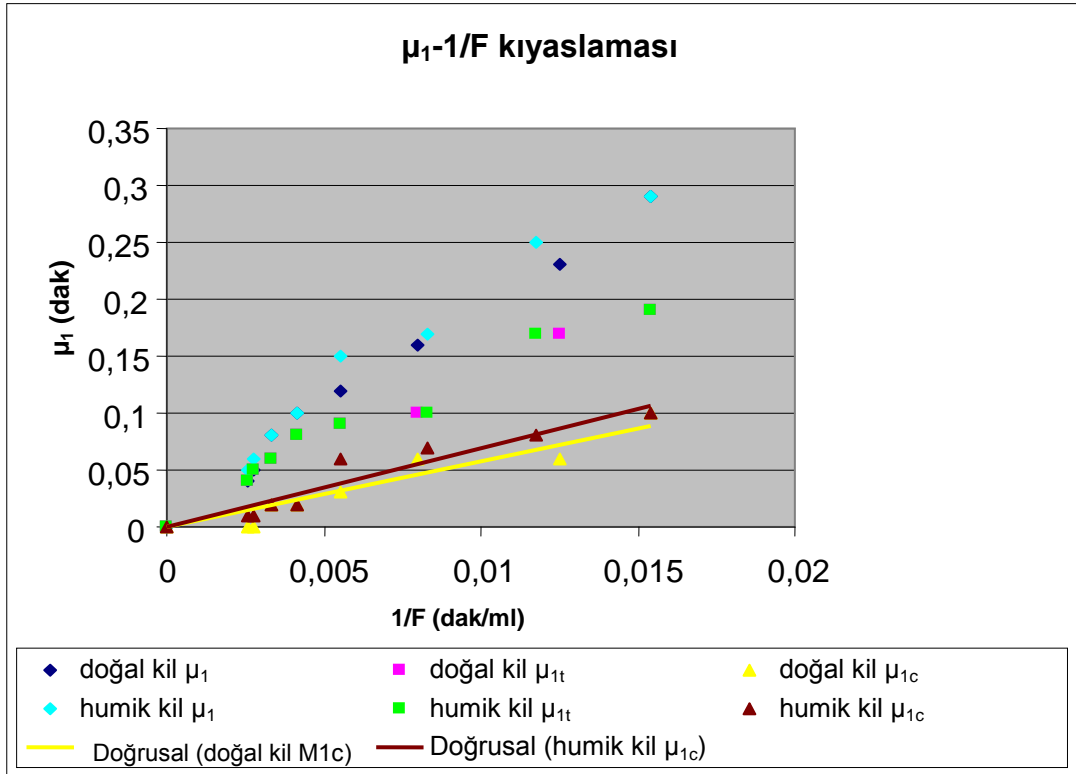
Şekil E.13.2. Diklormetan izleyicisi için sıfıncı moment değerlerinin karşılaştırılması

EK-13 (Devam) Doğal kaolin kili ile ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için bulunan değerlerin karşılaştırılması



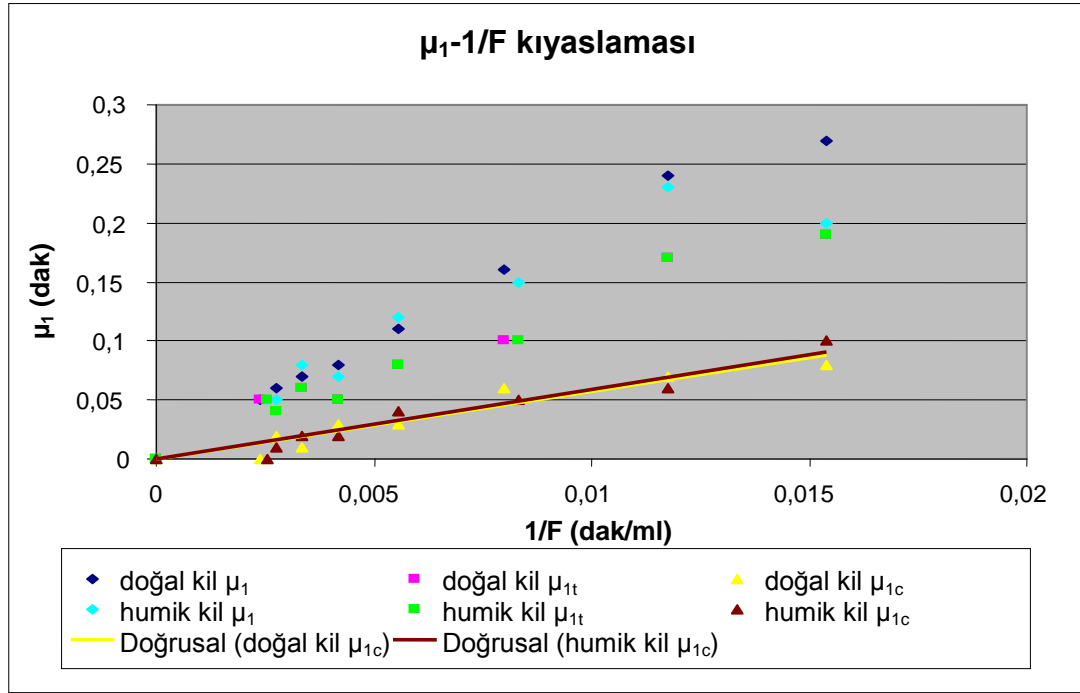
Şekil E.13.3. 1,1,1-trikloreten izleyicisi için sıfırıncı moment değerlerinin karşılaştırılması

EK-13 (Devam) Doğal kaolin kili ile ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için bulunan değerlerin karşılaştırılması



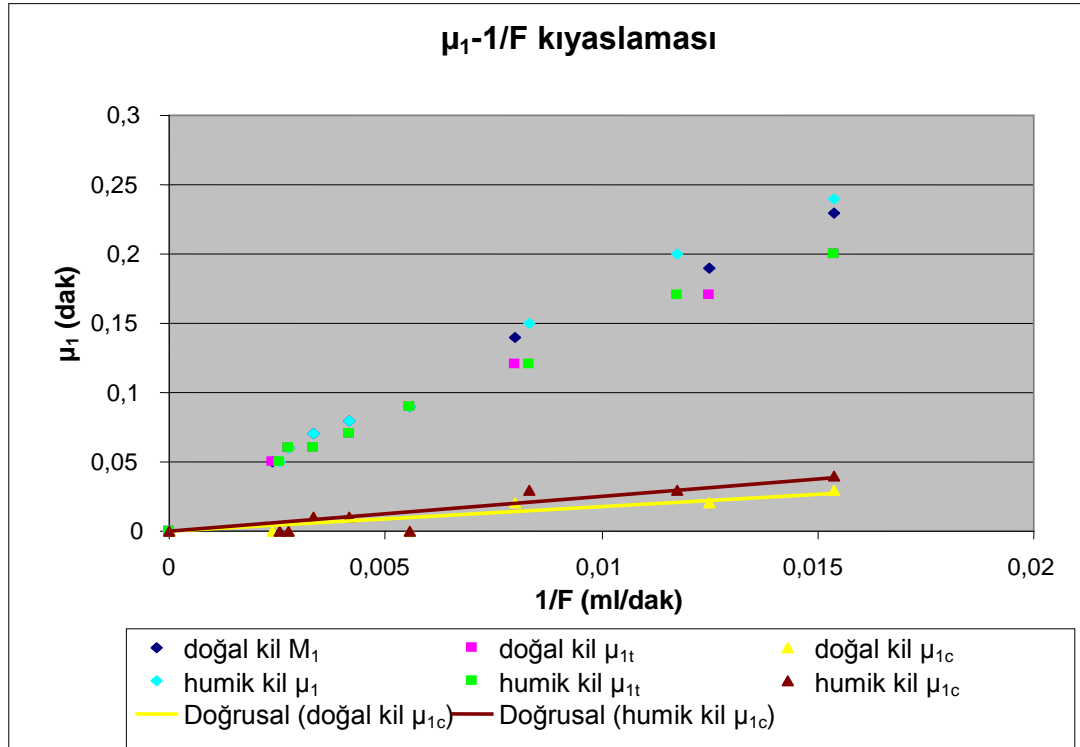
Şekil E.13.4. Etil bromür izleyicisi için birinci mutlak moment değerlerinin karşılaştırılması

EK-13 (Devam) Doğal kaolin kili ile ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için bulunan değerlerin karşılaştırılması



Şekil E.13.5. Diklormetan izleyicisi için birinci mutlak moment değerlerinin karşılaştırılması

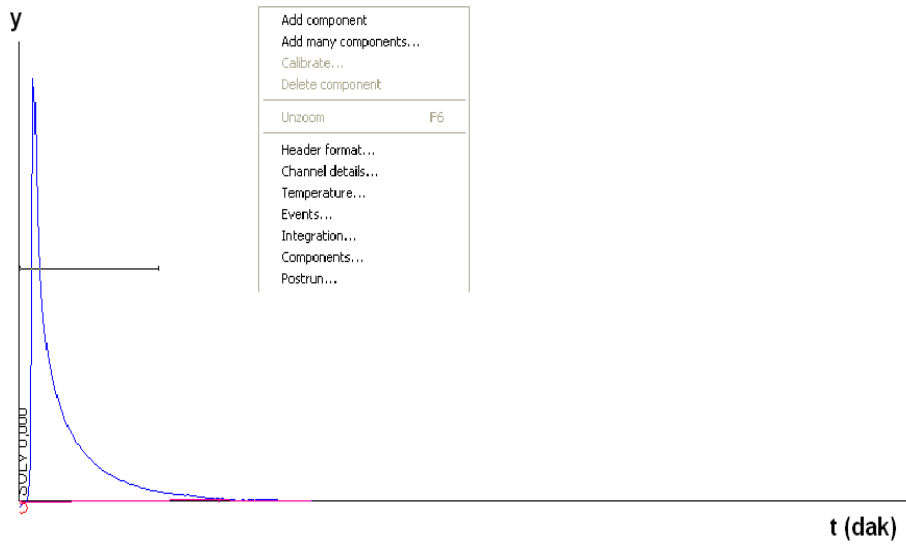
EK-13 (Devam) Doğal kaolin kili ile ağırlıkça %10 humik asit katkılı kaolin kili için bulunan değerlerin karşılaştırılması



Şekil E.13.6. 1,1,1-trikloreten izleyicisi için birinci mutlak moment değerlerinin karşılaştırılması

#### EK-14 Moment dağılım eğrisi

%10 humik asit ilave edilmiş kaolin kilinde toprak tabletinin üzeri kapalı olması durumunda etil bromür izleyicisi için 65 ml/dak akış hızında elde edilen moment dağılım eğrisinin Peaksimple paket bilgisayar programı kullanılarak okunmasına örnek grafik aşağıda gösterilmiştir.



Şekil E.14.1. Etil bromür izleyicisi için moment dağılım eğrisi

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İSTEK, Tuğba Ceren  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 13.07.1980 Ankara  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (312) 207 61 31  
Faks : 0 (312) 207 67 10  
e-mail : [cerenistek@gmail.com](mailto:cerenistek@gmail.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi/ Çevre Müh. Böl.	2004
Lise	Çankaya M.E.R Anadolu Lisesi	1999

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	Çevre ve Orman Bakanlığı	Uzman Yardımcısı

### Yabancı Dil

İngilizce, Almanca, Rusça

### Hobiler

Tenis, Bilgisayar teknolojileri, Yüzme