

**ORGANİK KİRLETİCİLERİN SUDAKİ
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Uğur HARBİLİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2007
ANKARA**

Uğur HARBİLİ tarafından hazırlanan ORGANİK KİRLİTİCİLERİN SUDAKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği

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

Prof. Dr. Timur Doğu
Kimya Mühendisliği, ODTÜ
Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi
Prof.Dr.Kırali Mürtezaoğlu
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. İrfan Ar
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. Meltem Doğan
Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Tarih: 25/12/2007

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.

Uğur HARBİLİ

**ORGANİK KİRLETİCİLERİN SUDAKİ
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Uğur HARBİLİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2007

ÖZET

Klorlu uçucu organik bileşikler suda önemli derecede çevre problemi yaratan kirleticilerdir. Bu çalışmada diklorometan, 1,2-dikloroetan, kloroform, 1,1,1-trikloroetan ve karbontetraklorür'ün sudaki dinamik davranışları tek taraflı moment tekniği kullanılarak incelenmiştir. Çalışılan izleyicilerin (kirleticilerin) suda tersinir adsorplandığı sıfıncı momentlerinin değerlendirilmesi ile görülmüştür. İzleyicilerin adsorpsiyon denge sabiti ve penetrasyon mesafesi puls – tepki deneyleri için türetilen birinci mutlak ve ikinci merkezi moment yardımıyla elde edilmiştir. Deneyler 30°C deki tek taraflı adsorpsiyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Diklorometan, 1,2-dikloroetan, kloroform, 1,1,1-trikloroetan ve karbontetraklorür izleyicileri için gaz su ara yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabitleri bulunmuştur. Bu çalışmada tek taraflı adsorpsiyon hücresinde moment tekniği kullanılarak adsorpsiyon denge ve penetrasyon mesafesi değerlerinin başarılı bir şekilde değerlendirilebileceği görülmüştür.

Diklorometan, 1,2-dikloroetan, kloroform, 1,1,1-trikloroetan ve karbontetraklorür izleyicileri için gaz su ara yüzeyindeki adsorpsiyon

denge sabitleri sırasıyla $0,255 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$, $0,3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$, $0,73 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$, $0,49 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ ve $0,54 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ hesaplanmıştır. Bu izleyiciler için penetrasyon mesafeleri sırasıyla $0,01 \text{ cm}$, $0,006 \text{ cm}$, $0,01 \text{ cm}$, $0,04 \text{ cm}$ ve $0,018 \text{ cm}$ olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Su Kirliliği, Adsorpsiyon, Moment Tekniği,
Dinamik Yöntem, Uçucu Organik Bileşikler
Sayfa Adedi : 101
Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ

**THE INVESTIGATION OF ADSORPTION OF
ORGANIC POLLUTANTS IN WATER**

(M.Sc.Thesis)

Uğur HARBİLİ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

December 2007

ABSTRACT

Chlorinated volatile organic compounds are pollutants creating major environmental problem in water. In this study, dynamic behaviour of dichloromethane, 1,2-dichloroethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane and carbon tetrachloride in water was investigated by using the one sided moment technique. As a result of interpretation of zeroth moments analysis of tracers used, reversible adsorption has been observed. Adsorption equilibrium constant and penetration length of tracers were obtained by the first absolute and second central moment expressions derived for pulse – response experiments. Experiments were carried out with tracers in the one – sided adsorption cell at 30 °C. The adsorption equilibrium constants of dichloromethane, 1,2-dichloroethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane and carbon tetrachloride at gas – water interface were evaluated. This study has shown that the adsorption equilibrium constant and penetration length values could be successfully evaluated using the one – sided adsorption cell moment technique.

The adsorption equilibrium constant for dichloromethane, 1,2-dichloroethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane and carbon tetrachloride were calculated as 0.255 cm³/cm², 0.3 cm³/cm², 0.73

cm³/cm², 0.49 cm³/cm² and 0.54 cm³/cm², respectively. Penetration lengths for these tracers were found as 0.01 cm, 0.006 cm, 0.01 cm, 0.04 cm and 0.018 cm, respectively.

Science Code : 912.1.080
Key Words : Water Pollution, sorption, moment technique, dynamic method, volatile organic compounds
Page Number : 101
Adviser : Assoc. Prof.Dr. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, verimli ve üretken bir Kimya Mühendisi olabilmem için kıymetli bilgilerini ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr.Nail YAŞYERLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca daima beni maddi manevi olarak destekleyen annem Zehra HARBİLİ'ye babam Ali HARBİLİ'ye ve bu süre içerisinde bütün sıkıntılara rağmen kendime tek amaç olarak tezi görmem yönünde elinden geleni sonuna kadar yapmaya çalışan sevgili dayım Saffet DERE'ye ve çalışmam sırasında kendilerini çok ihmal etmeme rağmen beni anlayışla karşılayan dostlarıma da teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca değerli bilgilerini benden hiçbir zaman esirgemeyen başta değerli hocam Prof. Dr. Gülşen Doğu olmak üzere bütün bölümdeki değerli hocalarıma, Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ve bölüm çalışanlarına da teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında deney sisteminin geliştirilmesi için BAP 06/2007-24 nolu proje ile kısmi maddi destek sağlayan Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Çevre Kirliliğinin Tanımlanması.....	5
2.1.1. Su kirliliği.....	6
2.1.2. Türkiye su potansiyeli ve hidrolik döngü.....	10
2.1.3. Su kirlenmesi ve kirleten kaynakları.....	13
2.2. Kaynak Araştırması ve Değerlendirilmesi.....	28
2.3. Materyal ve Metot.....	35
2.3.1. Adsorpsiyon hücresinde modelleme çalışmaları.....	35
2.4. Deneysel Çalışma.....	45
2.4.1. Deney sistemi.....	49
2.4.2. Adsorpsiyon deneyleri.....	52

Sayfa

2.5. Deneysel Sonuçlar ve Değerlendirmeler.....	53
2.5.1. Adsorpsiyon deneylerinin değerlendirilmesi.....	54
2.5.2. Bütün izleyicilerin sıfırıncı momentlerinin değerlendirilmesi..	54
2.5.3. Bütün izleyicilerin birinci mutlak momentlerinin ve ikinci merkezi momentlerinin değerlendirilmesi.....	57
2.5.4. Kriter doğrultusunda hesaplanan penetrasyon mesafesi... ..	66
3.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	72
EKLER.....	75
EK-1 Gaz kromatografisi hakkında bilgi.....	76
EK-2 Henry sabiti.....	86
EK-3 Moment değerlerinin hesaplandığı bilgisayar programı.....	88
EK- 4 “Peak Simple” programı yardımı ile elde edilen örnek pik.....	90
EK- 5 Bütün izleyiciler için peak simple programından ve simpson sayısal integrasyon metodu ile elde edilmiş moment değerleri.....	91
EK -6 Wilke- Chang denklemi kullanılarak her bir kimyasalın difüzyon katsayılarının hesaplanması.....	96
EK –7 Penetrasyon mesafesinin belirlenebilmesi için gerekli değerler.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Farklı mekanizmalar için adsorpsiyon bağıntıları.....	39
Çizelge 2.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan izleyicinin özellikleri.....	48
Çizelge 2.3. Deney hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreler..	51
Çizelge 2.4. Deneysel şartlar.....	53
Çizelge 2.5. Uçucu organik bileşiklerin boyutsuz Henry sabitleri.....	62
Çizelge 2.6. Uçucu organik bileşiklerin Wilke-Chang eşitliğinden hesaplanan sudaki difüzyon katsayıları.....	62
Çizelge 2.7. Puls- tepki deneylerinin sonuçları.....	66
Çizelge 2.8. Hesaplanan penetrasyon mesafelerinin sonuçları.....	67

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Türkiye'nin su potansiyeli ve kullanılma durumu.....	10
Şekil 2.2. Su döngüsü şeması.....	13
Şekil 2.3. Deney düzeneği	33
Şekil 2.4. Bir taraflı adsorpsiyon hücresi	37
Şekil 2.5. Deney sisteminin şematik gösterimi	50
Şekil 2.6. Diklorometan izleyicisi için sıfırinci moment grafiği	55
Şekil 2.7. 1,2 dikloroetan izleyicisi için sıfırinci moment grafiği	55
Şekil 2.8. 1,1,1-Trikloroetan izleyicisi için sıfırinci moment grafiği	56
Şekil 2.9. Kloroform izleyicisi için sıfırinci moment grafiği	56
Şekil 2.10. Karbontetraklorür izleyicisi için sıfırinci moment grafiği	57
Şekil 2.11. Diklorometan izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği.....	59
Şekil 2.12. 1,2- Dikloroetan izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği.....	59
Şekil 2.13. 1,1,1-Trikloroetan izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği.....	60
Şekil 2.14. Kloroform izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği.....	60
Şekil 2.15. Karbontetraklorür izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği.....	61
Şekil 2.16. Diklorometan izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği.....	63
Şekil 2.17. 1,2-dikloroetan izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği.....	63
Şekil 2.18. 1,1,1-trikloroetan izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği.....	64
Şekil 2.19. Kloroform izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği.....	64
Şekil 2.20. Karbontetraklorür izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği....	64

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Adsorpsiyon hücresinin fotoğrafı.....	46
Resim 2.2. Gaz akış hızlarının ayarlanmasında kullanılan kütle akış ölçerler.....	47
Resim 2.3. Deney sisteminin fotoğrafı.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Su yüzeyinin alanı, cm^2
C_A	Üst bölmedeki izleyici konsantrasyonu
C_L	İzleyicinin su içindeki konsantrasyonu
D_{AB}	Gazın sıvı içindeki difüzyon katsayısı, cm^2/s
F	Taşıyıcı gazın akış hızı, cm^3/s
K_{gl}	Gaz sıvı ara yüzeyindeki adsorbsiyon denge sabiti, cm^3/cm^2
K_H	Boyutsuz Henry sabiti
L	Su yüksekliği, cm
m_o	Sıfırinci moment
s	Laplace değişkeni, s^{-1}
t	Zaman, s
V_t	Hücre hacmi, cm^3
μ_1	Birinci mutlak moment, s
μ_{1c}	Düzeltilmiş birinci mutlak moment, s
μ_{1r}	Üstü teflon plaka ile kapalı birinci mutlak moment, s
μ_2'	İkinci merkezi moment, s^2

Kısaltmalar	Açıklama
BIO	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
LIO	Çözünmüş Oksijen İhtiyacı
TCD	Isıl İletken Dedektörü
UOB	Uçucu Organik Bileşikler
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

İnsanlar dünya yüzeyinde var oldukları andan itibaren doğrudan suya bağımlı kalmışlardır. Ancak su doğal bir kaynak oluşu iyi anlaşılmadığı için kullanımı ve tüketimi sırasında ekolojik dengesinde kirlenmeler meydana gelmiştir. Özellikle sanayileşmenin artması, tarımda kullanılan ilaçların çeşitlerinin çoğalması ve hızlı bir şekilde gelişen kentleşme ile kimyasal atıkların bilinçsizce çevreye bırakılması toprak ve yeraltı sularında ciddi kirlenmelere yol açmıştır. Fakat su kirliliği konusu önemli bir konu olduğu anlaşılmalıya başlandığında bu kirlilik üzerine farklı bilimsel çalışmalar ile yaklaşılmıştır. Bu konulardan biri de suyun uçucu organik bileşikler tarafından kirlenmesidir. Özellikle toprak ve yeraltı suyunun klorlu ve bromlu uçucu organik bileşiklerle kirlenmesinin önemi çok fazla olup çalışmalar bu konu üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Dünyanın %70' inin sularla kaplı olmasına karşın, içilebilir su kaynakları bunun yalnızca %1' i kadardır. Bilindiği gibi kalan suyun büyük bir kısmı, okyanuslar, denizler ve buzullardır. Okyanus suyu, içinde çok miktarda (1 litresinde 35g) çözünmüş mineral ve tuz barındırdığı için kullanılamamaktadır, kullanılabilmesi için yüksek maliyetli teknolojiler gerekmektedir. Kullanılabilir suyun büyük bir kısmı da, ulaşılamadığı için kullanılamamaktadır. İnsanlar tarafından kullanılan suyun büyük bir kısmı artan şehirleşme, endüstri ve çevre kirliliği gibi nedenlerle kirlenmektedir. Bugün 6 milyarlık dünya nüfusunun beşte biri su kaynaklarının yanlış kullanımı, kirlilik, sulak alanların kurutulması gibi nedenlerle temiz ve sağlıklı içme suyundan yoksundur. Bir ülkenin su zengini sayılabilmesi için, o ülkede kişi başına düşen yıllık ortalama su miktarının en az 10.000 m³ olması gerekmektedir. Türkiye de ise kişi başına düşen yıllık ortalama su miktarı 1430 m³'leri geçmemektedir.

İçme sularında bulunan kirleticiler genel olarak beş ayrı sınıfta toplanabilir. Bunlar; organik kimyasallar, inorganik kimyasallar, bulanıklık vericiler, mikroorganizmalar ve radyoaktif maddelerdir. Organik kirleticiler; pestisitler, endüstriyel çözücüler ve kloroform gibi trihalometanları içermektedir. İnorganik kirleticiler; arsenik, nitrat, florid ve demir, cıva gibi zehirli metalleri içermektedir. Bulanıklık; askıda katı madde içeren suların ışık geçirgenliğinin bir ölçüsüdür. Bulanıklığın nedeni; suyun içindeki askıda maddelerden, gözle görünecek büyük tortulara kadar her şey olabilir. Kum, kil, silis, kalsiyum karbonat, demir, mangan, sülfür vb. gibi maddeler bulanıklığa neden olurlar. Özellikle nehir sularında yüksek olan bulanıklık, yağmurlarla taşınan topraktan veya nehirlere karışan evsel-endüstriyel atık sulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu kirlenme sırasında organik maddeler kadar inorganik maddeler de suya karışır. Bu maddelerin suda bulunması bakteri oluşumunu destekler. Bakteri oluşumu da suda bulanıklığı artırır. Örneğin N, P gibi maddeleri kullanan algler büyüyerek suda bulanıklığa sebep olurlar. Aynı zamanda suda sıcaklık artışı da mikroorganizma faaliyetlerini hızlandırır. Sonuç olarak bulanıklığın nedeni tamamen inorganik maddeler olabileceği gibi doğadaki pekçok organik de olabilir. Mikroorganizmalar (bakteriler, virüsler, protozoalar vb.) son derece küçük organizmalardır. Bazıları konvansiyonel mikroskoplarda dahi gözükmezler. Yeryüzündeki bütün bakteriler 0,5 mikrondan büyüktür. Suda bulunan bazı mikroorganizmalar hastalık yapıcıdır. Tüm bu maddeler, belirlenen standartların üzerinde olduğu zaman insan yaşamını tehdit etmektedirler. EPA (Çevresel Koruma Ajansı) tüm dünyada toplam 80 çeşit kirletici belirlemiş durumdadır. Suyun kalite standartları, suda bulunmasında sakınca olmayan kirlilik çeşidi ve miktarına göre belirlenmektedir. Bu standartlara göre, kullanılacak su kaynağı ve uygulanması gereken arıtma işlemlerine karar verilebilmektedir.

Su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ve/veya dolaylı olarak biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasıdır.

Sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkisinin diğer faktörlerden çok daha fazla olduğu bilinmektedir. Sanayi kuruluşlarının, sıvı atıklarının içersinde bulunan kirleticiler ile su kirliliğine ve dolaylı olarak da yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsünde de doğal tahribata yol açtığı bilinen bir durumdur. Zirai mücadele sırasında kullanılan ilaçlamalarda havadaki ilaç zerreciklerinin rüzgarla sulara taşınması veya pestisid üretimi yapan fabrika atıklarının durgun veya akarsulara boşaltılması sonucunda su kaynakları kirlenmektedir.

Uçucu organik bileşikler (UOB-VOC) yer altı suyuna karışan ve kimyasal, plastik veya petrol tesislerinden, yer dolgularından, kuru temizlemecilerden veya benzin muhafaza depolarından atık su olarak göl ve ırmaklara tahliye edilen bir grup organik kimyasaldır. İnsanlarda sağlık sorunu olarak; karaciğer problemlerine, anemiye, böbrek ve dalak hasarına veya kanser riskinin artmasına neden olabilirler.

Bu çalışmada amaç, organik bileşiklerin sudaki taşınımı ve sorpsiyonu için dinamik yöntemle (yatışkın olmayan durumda) adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesidir. Bu amaç için kullanılacak olan izleyiciler organik bileşikler sınıfından uçucu organik bileşiklerdir. Bu çalışmada toprak ve su kirliliğinde önemli bir yere sahip olan klorlu uçucu organik bileşiklerin kullanılması planlanmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda puls-tepki dinamik metodu kullanılarak bromlu uçucu organik bileşik etilbromürün gaz su ara yüzeyinde adsorpsiyon denge sabiti ve difüzyon mekanizması incelenmiştir [1].

Yapılan bu çalışmada ise gaz su ara yüzeyindeki uçucu organik bileşiklerin sorpsiyonu belirlenmeye ve su yüzeyindeki penetrasyon mesafesi bulunmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmada ise; ilk aşamada gaz kromotografi cihazının adsorpsiyon hücresine belli miktar su konulmuştur. Daha sonra ise taşıyıcı gaz helyuma uçucu organik bileşiklerin (izleyici) enjekte edilmesi ile elde edilmiş olan zaman-konsantrasyon piklerinin değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın bir benzeri olan uçucu organik bileşiklerin topraktaki adsorpsiyonu ve mekanizmasının belirlenmesi oldukça başarılı sonuçlanmıştır [2]. Yapılan bu çalışmada da zamanın konsantrasyona göre değişimini veren piklerden sayısal olarak moment değerleri hesaplanabilmiştir. Elde edilen momentlerin değerlendirilmesi ile amaçlanan adsorpsiyon denge sabitine ve penetrasyon mesafesi parametrelerine basit ve etkin bir biçimde ulaşılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çevre Kirliliğinin Tanımlanması

Çevre; insan veya başka bir canlının yaşamı boyunca ilişkilerini sürdürdüğü dış ortamdır. Hava, su ve toprak bu çevrenin fiziksel unsurlarını, insan, hayvan, bitki ve diğer mikroorganizmalar ise biyolojik unsurlarını teşkil etmektedir. Doğanın temel fiziksel unsurları olan, hava, su ve toprak üzerinde olumsuz etkilerin oluşması ile ortaya çıkan ve canlı öğelerin hayati aktivitelerini olumsuz yönde etkileyen çevre sorunlarına "Çevre Kirliliği" adı verilmektedir [3].

İnsanlar, toplumsal yaşam ilişkileri içerisinde doğal kaynakları kullanarak, teknoloji geliştirerek, ekonomik faaliyetlerde bulunurlar. Bu faaliyetlerin gelişimi ile insanlar kendilerine yapay çevreyi oluştururlar. Toplumlar, yapay çevre içindeki yaşam koşullarını geliştirirken doğa ile sürekli bir ilişki içindedir. İnsan ve doğa arasındaki bu ilişki, ekolojik sistemin bir parçasıdır. İnsanoğlunun yeryüzünde yaşamaya ve kendisine ait yapay çevre oluşturmaya başlamasından bu yana insan ve doğa arasındaki denge, insan aleyhine devamlı olarak bozulmuştur. Özellikle son yıllarda ekolojik dengeyi süratle bozarak çevre sorunları yaratan insan, bu sorunların kendisine dönmesi ve sağlığını olumsuz yönde etkilemesi üzerine çevre bilincine varabilmiş ve bu kavramı kabul etmiştir [3].

Çevre unsurlarına göre çevre kirliliği 4 gruba ayrılır.

- a) Hava kirliliği
- b) Toprak kirliliği
- c) Su kirliliği
- d) Ses kirliliği

Bu dört unsurda çevre kirliliğini oluşturan ana sebeplerdir ve her biri ayrı bir konu başlığında incelenebilir. Fakat bu çalışma doğrultusunda çevre kirliliğine neden olan faktörlerden sadece su kirliliği konusunda detaylı bir araştırma yapılmıştır.

2.1.1.Su kirliliği

Su, canlıların yaşaması için hayati bir öneme sahiptir. İnsanlar su ihtiyacını yüzeysel sular ve yeraltı su kaynaklarından temin etmektedirler. Türkiye su kaynakları açısından yeterli bir potansiyele sahiptir. Ancak Türkiye'de su tüketimi ülke genelinde dengeli olarak dağılmamaktadır. Su konusundaki en büyük sorunlar suların hızlı bir şekilde kirlenmesi, içme ve kullanmaya elverişli temiz su kaynaklarının bulunmasındaki güçlük olarak söylenebilir. İnsanlar suyun sürekli döngüsü içine kirleticileri de katmış bulunmaktadır. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek su kirliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu sebep yüzünden doğada temiz halde bulunan su kirlenmiştir.

Çevre ve Orman Bakanlığının hazırlamış olduğu su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre su kirliliği; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ve/veya dolaylı olarak biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasıdır.

Akarsu, göl ve denizler yerüstü sularını oluştururlar. Dünya nüfusunun hızla artmasına rağmen su kaynaklarının sabit olması, bu kaynakların kirlenmemesini ve çok iyi kullanılmasını gerektirmektedir. Bununla birlikte; üç tarafı denizlerle çevrili olan ve çok sayıda yerüstü ve yeraltı su kaynaklarının bulunduğu ülkemizde sular, evsel ve endüstriyel atıklarla kirlenmektedir. Bu

atıkların arıtılmadan su yataklarına verilmesi, katı atıkların düzensiz olarak alıcı ortama bırakılması, ayrıca bilinçsizce yapılan zirai ilaçlama ve gübrelemeden dolayı yerüstü suları kirlenmektedir.

Öncelikle “kirlilik” tanımı yapılacak olursa; yer altı veya yerüstü sularının, değişik nedenlerden dolayı doğal ya da suni yollarla başlangıçtaki bileşimleri değişebilir. Bileşimindeki zararlı maddelerin doğal ya da suni yollarla uzaklaştırılması işlemi “arıtma”,diğer bir deyişle suyun kalitesini yükseltme olarak alınır, bunun tersi, yani suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin başlangıç bileşimine göre daha olumsuz ve zararlı hale gelmesi işlemine de “kirlenme” denebilir.

Yüzey suları olarak adlandırdığımız akarsu, göl ve deniz kirliliği ve nedenlerine bakarsak;

Akarsu kirliliği: Akarsular; küçük dereler, yağmur, kar ve kaynak sularıyla beslenirler. Kanalizasyon suları, fabrika atıkları ile havayı kirleten etkenlerin yağmur ve yüzey akışlarıyla taşınması, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan pestisit ve gübre gibi kimyasal atıklar, akarsuları kirleten başlıca etkenlerdir. Akarsular ve okyanuslar belli bir seviyeye kadar olan kirliliği kendiliğinden arıtma özelliğine sahiptir. Bu sınır aşıldığında suda aşırı kirlilik ve bozulma başlar. Akarsuların bazı etkenlerle kirlenmesi sonucu akarsularda mevcut olan çevre dengesi bozulmaktadır.

Göl kirliliği: Göl kirlenmesinin ana unsurları akarsular ve atmosferik olaylardır. Akarsularla taşınan çözülmüş ve askıdaki maddelerin önemli miktarı erozyon ve kimyasal çözünme sonucu oluşur. Ayrıca asit yağmurları da kirliliği artırmaktadır. Göle karışan kirliticilerin büyük bir kısmı akarsular, endüstriyel atıklar ve drenaj yoluyla taşınmasına karşılık, atmosferle kirliliğin taşınması da son derece önemlidir. Havadaki kirliticilerin yağışlar ve rüzgar gibi atmosferik etkenlerle uzun mesafelere taşınması ve yerüstü sularına karışması sonucu su kirliliği meydana gelmektedir.

Deniz kirliliği: Denizlerin taşımacılık ve turizm amacıyla kullanılması, evsel, endüstriyel atıkların arıtılmadan veya kısmen arıtılarak denize verilmesi, deniz kazaları sonucu meydana gelen petrol akıntıları, akarsulardan denizlere ulaşan tarımsal atıklar, kirlenmeyi meydana getiren başlıca etkenlerdir. Deniz kirliliğine sebep olan atıklar belirli bir zamanda, bir bölgedeki kirlenme yoğunluğuna bağlı olarak insan sağlığına ve çevreye olumsuz yönde etki etmektedir. Ülkemizin üç tarafı denizlerle çevrili olduğundan deniz kirliliği hayati önem taşımaktadır.

Yüzey sularının yanı sıra bir de yer altı su kaynakları vardır bu konuda da su kirlenmesi oldukça önemli bir yer tutmaktadır.

Yeraltı sularının kirliliği araştırılırken, öncelikle bunu besleyen yüzeydeki suyun kirliliği tartışılmalıdır. Günümüzde yüzey sularının kirlenmesi doğal ya da büyük oranda da endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Herhangi bir bölgedeki doğal bir kirleticinin doğal süreçlerle yerüstü veya yer altı sularına karışması, bu suların kalitelerinin yavaş yavaş bozulmasına neden olmaktadır. Ancak bu süreç, doğanın kendi dengeleri içinde çok uzun sürede ve yavaş gerçekleşmektedir. Oysa insan faaliyetlerinden kaynaklanan ve kontrolsüz olarak doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilen atıklar, doğal olarak süreçlerin dengesini çok çabuk şekilde bozabilmektedir.

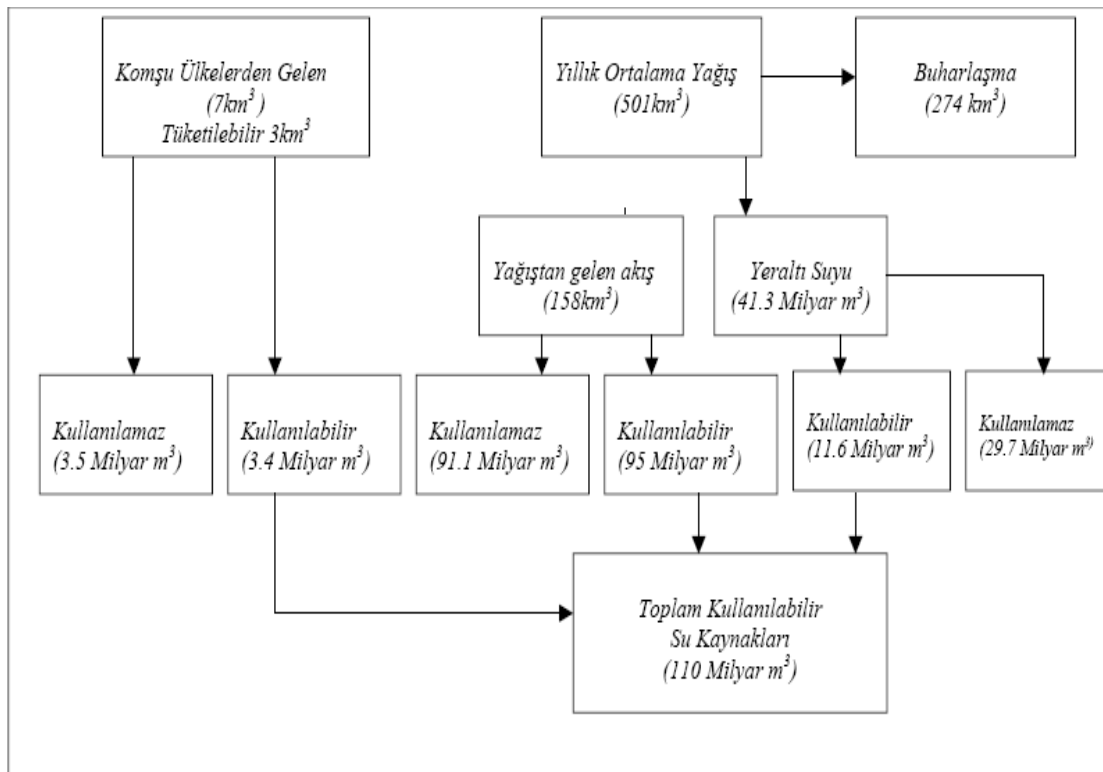
Yeraltı Suyu Kirliliği: Yeraltı suyunun kirlenmesi ve derecesinin ülkeden ülkeye ve yerel olarak önemli değişiklikler gösterebilmesine karşılık, kirlenmenin temel nedenlerini büyük başlıklar altında toplamak mümkündür. Yeraltı suyunun kirlenmesinin en belirgin nedeni kentsel ve endüstriyel atıkların çevreye verildikten sonra iklim durumuna, toprağın yapısına ve zamana bağlı olarak yeraltı suyuna taşınmasıdır. Yeraltı sularının kirlenmesinin diğer önemli nedenlerinden birisi de tarım ilaçları ve gübrelerin bilinçsiz kullanımı ile evsel atıkların doğrudan toprağa verilmesidir.

İnsan faaliyetlerinden kaynaklanan kirlilik yükü başlıca iki grup altında toplanır; evsel atıklar ve sanayi atıkları. Evsel atıklar, özellikle büyük şehirler için giderek tırmanan bir sorun oluşturmaktadır. Bu konudaki başlıca çözüm bekleyen atıklar kullanım suyu atıkları ve katı atıklardır. Her iki atık da birçok kentimizde kontrolsüz olarak alıcı ortamlara verilmekte ve suyun jeolojik döngüsü nedeniyle bu kirletici unsurların bir süre sonra kullandığımız kaynaklarla tekrar insanoğluna döneceği unutulmaktadır. Yerüstü sularının gerek sıvı gerekse katı atık depolama alanlarından sızan sularla kirlenmesi, bir süre sonra yer altı sularının da hızla kirlenmesine yol açmaktadır. Bunun yanı sıra, kirlenen alıcı ortamların (göl, deniz, akarsu) BIO (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve LIO (Çözülmüş Oksijen İhtiyacı) değerleri hızla tırmanmakta, bu ortamların flora ve faunası büyük zararlar görmektedir. Bu şekilde kirlenen doğal yaşam ortamlarından yararlanma oranı hızla düşmekte, insanoğlunun kendi çıkarları büyük oranda zarar görmektedir [4].

Ülkemizde en önemli yeraltı suyu kirlenme nedenlerinden biri, evsel atıkların doğrudan toprağa verilmesidir. Deterjan gibi içerisinde oldukça önemli kirletici kimyasalları barındıran parçalanmaya karşı dayanıklı bileşikler yeraltı suyuna ulaşarak içme suyu açısından sorun yaratabilmektedir. Gerçekten de ülkemizde bazı yeraltı suyu örneklerinde önemli miktarlarda deterjan bileşikleri bulunmuştur. Yeraltı suyu kalitesinde bozulmaya yol açan tarımsal faaliyetler ise pestisit ve gübre kullanımı ile hayvan atıklarının atılmasıdır.

2.1.2. Türkiye su potansiyeli ve hidrolik döngü

Ülkemizde yıllık ortalama 501 milyar m³ yağmur suyunun 274 milyar m³'ünün toprak ve su yüzeylerinde ve bitkilerden olan buharlaşmalar yoluyla atmosfere geri döndüğünü; 41 milyar m³'ünün yüzeyden sızmalar suretiyle yer altı suyu rezervlerini beslediği; 186 milyar m³'ünün ise çeşitli büyüklükteki akarsular aracılığıyla denizlere, kapalı havzalardaki göllere boşalmak suretiyle akışa geçtiği kabul edilmektedir. Ayrıca, komşu ülkelerden doğan akarsular ile yılda 7 milyar m³ suyun ülkemiz su potansiyeline dahil olduğu göz önünde bulundurulduğunda, toplam yenilenebilir tatlı su potansiyelimiz brüt 243 milyar m³ olmaktadır. Bu anlatılanları şematik olarak Şekil 2.1 de daha kolay görülebilmektedir[4].



Şekil 2.1. Türkiye'nin su potansiyeli ve kullanılma durumu [4]

Kullandığımız suyun milyonlarca yıldır dünyada bulunduğu ve miktarının çok fazla değişmediği bilinmektedir. Dünyada su hareket eder, formu değişir, bitkiler ve hayvanlar tarafından kullanılır, fakat gerçekte asla yok olmaz. Buna

hidrolojik döngü (su döngüsü) denir. Su döngüsünü oluşturan basamaklar başka bir ifade ile bu döngüde suyun hareket etmesini sağlayan beş değişik olay;

- 1- Yoğunlaşma (condensation),
- 2- Yağış (precipitation),
- 3- Toprağa geçiş (infiltration) ve yeraltı sularının oluşumu,
- 4- Yüzeysel akıntı (runoff) ve yüzey suları ile yeraltı sularının oluşumu,
- 5- Buharlaştırma (evapotranspiration)

Öncelikli olarak hidrolik döngünün başlangıcı yer yüzeyinde bulunan su buharının yoğunlaşarak bulutları oluşturması, ardından koşulların uygun olması ile birlikte yağışın meydana gelmesidir. Yağış şeklinde yeryüzüne düşen su, toprağa sızarak yeraltı sularına veya yüzeysel akıntı olarak okyanuslara, denizlere karışır. Yüzey sularının buharlaşmasıyla su atmosfere geri döner.

Yoğunlaşma: Suyun buhar formundan sıvı formuna değişim sürecidir. Havadaki su buharı konveksiyon yardımıyla artar. Ilık-nemli hava yükselirken soğuk hava aşağı doğru hareket eder. Ilık hava yükseldikçe sıcaklığı azalır enerjisini kaybettiğinden gaz halden sıvı veya katı (kar veya dolu) haline döner.

Yağış: Yağmur, kar, dolu olarak bulutlardan salınan sudur. Atmosferde yoğunlaştığı, atmosferik hava akımında kalmasının zorlaştığı durumda su buharından sonra yağış meydana gelir.

Toprağa geçiş: Dünya yüzeyine erişen yağışların bir kısmı toprağa sızarak (infiltrasyon) ve yeraltı sularını meydana getirirler.

Toprağa sızan su miktarı, toprağın eğimi, bitkilerin tipi ve miktarı, toprağın su ile doygun olup olmamasına bağlı olarak değişir. Yüzeyde büyük yarıklar, delikler bulunması, toprağa su geçişini kolaylaştırır.

Yüzeysel akıntı: Çok fazla yağış olduğunda, toprak suya doyar ve suyun fazlasını alamaz. Kalan su toprağın yüzeyinden akar (runoff). Suyun toprağa emilemeyen kısmı yüzey suları olarak isimlendirilir. Yüzeysel sular kar ve buzların erimesiyle de oluşabilir. Bu sular çaylara, derelere ve nehirlere akar. Yüzey suları daima daha alçak noktalara doğru taşınır, dolayısıyla yüzey sularının en son gideceği nokta okyanuslardır.

Yeraltı suları: Dünya yüzeyine erişen yağışların bir kısmı toprağa sızar (infiltrasyon) ve yeraltı sularını meydana getirir. Yeraltı sularının bir bölümü derinde kapalı bir su katmanına ulaşır ve kullanılabilmesi için yeryüzüne özel bir yöntemle çıkarılmaları gerekir. Yeraltı sularının diğer bir bölümü ise basınç etkisiyle üst toprak katmanlarına doğru hareket eder ve yeryüzüne ulaşır. Bu tür etki ile yer yüzeyine çıkan sulara kaynak suyu denir. Yeraltı suyu toprak katmanlarından geçerken temas ettiği yüzeydeki mineral vb. maddeleri de yapısına alır. Bu maddeler suyun yararlı bileşenlerini (demir, magnezyum vb.) oluşturabileceği gibi arsenik, nitrat, tarım ilacı kalıntılarını da içerebilir.

Suyun çeşitli şekillerde yapmış olduğu bu dolaşımına "Hidrolojik Dolaşım" adı verilir. Bu devam eden döngü, güneş kaynaklı ısı enerjisi ve yerçekiminden oluşmaktadır [3].



Şekil 2.2. Su döngüsü şeması

2.1.3. Su kirlenmesi ve kirlen kaynakları

Doğal olarak kirlenmemiş bir su ortamında bulunan canlılar o su ortamıyla belirli bir denge içindedirler. Dıştan gelen herhangi bir olumsuz etken o ortamdaki doğal dengeyi bozabilir.

En genel anlamıyla su kirliliğinin tanımı su kirliliği kontrolü yönetmeliğindeki gibi; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan ve/veya dolaylı olarak biyolojik kaynaklardan, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasıdır.

Doğal olarak kirlenmemiş bir su ortamında bulunan canlılar, o su ortamıyla belirli bir denge içindedirler. Dıştan gelen herhangi bir olumsuz etken o ortamdaki doğal dengeyi bozabilir. En genel anlamıyla su kirlenmesi, su ortamının doğal dengesinin yani mineral oranı, tat, berraklık, asılı partiküllerin bozulması şeklinde tanımlanabilir. Ancak su kaynağındaki doğal dengenin bozulması, bazı kullanım amaçları için önemli olmayabilir.

Örneğin bir su kaynağı salt ulaşım amacıyla kullanılıyorsa, bu su kaynağının, doğal dengenin bozulması, su ürünleri yetiştirilmesinde kullanılan bir su kaynağındaki doğal dengenin bozulması kadar önem taşımaz. Bu yaklaşımla su kirlenmesinin diğer bir tanımı, su kaynağının belli bir amaç için kullanılabilirliğinin azaltılması veya yok olması şeklinde yapılabilir.

Bu kullanımlar arasında öncelik sıralaması toplumun yapısına göre değişir. Toplumun yapısı değişip kentleşme ve endüstrileşme süreci geliştikçe, su kaynaklarının çok yönlü kullanımı artmakta ve karmaşık bir hal almaktadır. Toplumların suyu kullanım şekli ve amacı suyun doğal dengesini en çok etkileyen sebebidir.

Örneğin, toplumların yaşama düzeyi yükseldikçe kişi başına kullanılan su miktarı arttığı gibi, teknolojik gelişmeye bağlı olarak etkileri henüz bilinmeyen birçok kirlenici de sulara karışmaktadır. Bu kirlenmenin sonucunda su kaynaklarının sulama, su ürünleri, dinlenme ve spor gibi amaçlarla kullanılabilirliği azalmaktadır.

Su kirliliğinin ana maddeler halinde sayılabilecek birçok sebebi vardır bu sebepleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz,

1. Tarımsal faaliyetlerin sonucu
2. Toprak erozyonu
3. Bitkilerin çürümesi

4. Hayvansal atıklar
5. Tarımsal mücadele ilaçları
6. Endüstriden kaynaklanan kirlenmeler
7. Kimyasal kirlilikler
8. Fizyolojik kirlilikler
9. Biyolojik kirlilikler
10. Atmosferik kirlilikler
11. Zehirli varil veya tehlikeli atıkların gizli gizli gömülmesi veya atılmasından kaynaklanan kirlenmeler
12. Yerleşim alanlarından gelen kirlenmeler
13. Rüzgârın etkisiyle taşınanlar
14. Ulaşım ile taşınanlar
15. Endüstri ve evsel atıkların (lağım), dere, göl, gölet ve yüzey sularına direkt bırakılmasıyla oluşan kirlenmeler
16. Bulaşıcı hastalıklı tıbbi malzemelerin sulara atılması ile uzak mesafelere kirliliğin taşınma olayı
17. Katı çöplerin ham sulara bırakılması

Su kirliliği kontrolü yönetmeliğinin altıncı maddesinde;

“Alıcı su ortamlarında evsel, endüstriyel, tarımsal, deniz trafiği ve benzeri kaynaklardan dolayı kirlenmeye neden olan başlıca etkenler aşağıda belirtilmiştir.”

- a) Kanalizasyon atıkları,
- b) Organik atıklar,
- c) Kimyasal atıklar,
- d) Aşırı üretim artışına neden olan besin maddelerinin, alıcı ortamın dengesini bozacak şekilde aşırı boşaltımı,
- e) Atık ısı,
- f) Radyoaktif atıklar,

- g) Deniz dibinden taranan malzeme, çamur, çöp ve hafriyat artıklarının ve benzeri atıkların boşaltımı,
- h) Gemi ve diğer deniz araçlarından kaynaklanan petrol türevli katı ve sıvı atıklar (sintine suyu, kirli balast, slaç, slop, yağ ve benzeri atıklar),
- ı) Yukarıda sayılanların dışında kalan Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliğinde sınır değerler getirilen maddeler.

Bu yönetmelikle belirlenen etkenlerden bazılarını açıklarsak;

Fekal atıklar; bir su kütlesinin özellikle bakteriyolojik açıdan kirlenmesine neden olan, insan veya sıcak kanlı hayvanların idrar, dışkı ve kalıntılarını,
Organik atık; karışıkları su ortamında biyokimsyal olarak parçalanarak oksijen tüketimine yol açan organik maddeleri,
Kimyasal atık; özellikle endüstriyel kullanım ve evsel kullanım sonucunda suya karışan ve suyun ekolojik dengesini bozan kimyasal maddeleri;
belirtir.

Su kirliliği denince sadece su üzerinde görülen katı parçalar veya suların içine atılan maddeler anlaşılmalı, bunun yanı sıra bırakılan organik madde miktarları ile su içinden çekilen oksijen miktarları da göz ardı edilmemelidir. Organik maddelerin su içindeki artışlarından dolayı otrifikasyon hızlanır ve oksijen azlığı H_2S oluşumunu da zamanla hızlandırmaktadır. Özellikle sıcak aylarda çıkan gazlar esen rüzgarın yönü ve pis kokunun çevreye dağılması ile burnumuzun alt mukozalarını da etkiler. Yol temizleyicileri ile pis kokulu yerlerde çalışan veya çöplüklerde çöplerin ayrımını yapan şahıslarda belirgin bir şekilde koklama kaybı görülür. Su içindeki aşırı bulanıklık da ışığın derinlere kadar inmesine mani olduğu için fitoplanktonlar(okyanuslarda yaşayan mikroskobik bitkiler), yeşil algler gibi bitkisel ve bunlarla geçinen birçok hayvansal organizmaların yaşaması aşırı derecede sınırlanmaktadır [3].

Kirletici kaynakları

Bunları 4 ana başlık altında toplayabiliriz.

1) *Kentsel kirletici kaynaklar*: Kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen kaynaklar olarak 2'ye ayrılmaktadır.

— Kontrol edilebilen kaynak: Bu kaynaktan gelen kirleticiler, alıcı su ortamına, pis su toplama şebekesi yoluyla ulaşan kirleticilerdir. Bu kirleticiler alıcı ortama karışmadan önce temizleme sistemlerinden geçirilebilir. Temizleme sistemlerinin arıtma verimliliği ölçüsünde bu kaynaktan gelen kirleticilerin kontrolü artar.

— Kontrol edilemeyen kaynak: Alıcı su ortamına pis su toplama şebekesi ve atık toplama sistemlerinden geçmeden ulaşan tüm kentsel atıklar bu kaynağı oluştururlar. Kontrol edilemeyen kaynaktan alıcı su ortamına kirletici taşınması genellikle değişik yollarla olmaktadır. Bu taşıma yağmur ve kentte oluşan diğer yüzeysel akışlarla olmaktadır. Günümüzde tarımsal kirleticilerin kontrolüne yönelik, erozyonu önleme ve toprak korunması çalışmalarının dışında çalışmalar yapılmamaktadır. Tarımsal kirleticilerin tamamen kontrol altına alınmasına olanak bulunmadığından, bunların büyük kısmı akarsulara ve göllere ulaşmaktadır.

2) *Endüstriyel Kirletici Kaynaklar*: Nitelik ve nicelik yönlerinden değişiklik göstermelerine karşın endüstriyel atıkların kontrol edilebilme olanakları daha fazla mümkündür. Bazı endüstriyel atıklar doğrudan, o endüstriye ait atık temizleme sistemlerinde temizlenmektedir. Bazı durumlarda ise endüstriyel atıklar kentin pis su toplama şebekesine verilebilmektedir. Böylece bir tek atık su toplama sisteminde hem kentsel hem de endüstriyel atıklar temizlenebilme olanağı bulmaktadır. Ancak kentin pis su toplama sistemine bağlanacak endüstriyel atıkların, atık temizleme sisteminde sorun yaratmayacak nitelikte ve nicelikte olması gerekmektedir.

Endüstri faaliyeti yapan kuruluşların çoğu, faaliyet sonucu atıklarını ya ham sulara ya da bizzat topraklara bırakmaktadırlar. Günümüze kadar herhangi bir atık suyun arıtılması konusunda suyun bünyesine uyan reçete şeklinde bir çözüm yolu tam olarak gerçekleştirilmemiştir. Bu nedenle çok çeşitli kirliliklerin temizlenmesi için, endüstri sularının çok iyi etüd edilmesi gerekmektedir. Kirli suyun içinde ne gibi kirlilik parametreleri olduğu önceden tespit edilmelidir. Örneğin; nehirlerin üzerine kurulmuş olan çok çeşitli fabrikalar atık sularını meyil yönünde akması sonucunda deniz, göl gibi bir su kaynağını kirletmektedirler. Kaynağın kirlenmesi ile su altı yaşamı büyük zarar görmektedir.

3) *Tarımsal Kirletici Kaynaklar:* Günümüzde tarımda kullanılan kimyasal gübreler, zararlı ot ve böcek ilaçları kirlenme kaynağı olarak gittikçe artan bir önem kazanmaktadırlar. Hayvan gübreleri de uzun süre toprakta bırakıldığında, bunların içindeki maddelerin çoğu yağışlarla topraktan ayrılarak su kaynağına taşınır. Kirleticiler tarım alanlarından su kaynaklarına iki şekilde ulaşır. Bunlardan biri drenaj sistemleri, diğeri de yağmur suları ile taşınma ve erozyondur.

Drenaj sistemleri tarımda kullanılan kimyasal madde kalıntılarını da içeren sızıntı suları toplar ve bu suları hiçbir temizleme işleminden geçirmeden su kaynaklarına taşırlar. Kullanılan yapay gübredeki azotun yaklaşık %70'inin drenaj sistemleri ile akarsulara taşınmasına karşılık, fosfor ile ot ve böcek ilaçlarının çoğu toprakla tutulur ve akarsulara ancak erozyon yolu ile ulaşır.

Bugün tarımsal kirleticilerin kontrolüne yönelik, erozyonu önleme ve toprak korunması çalışmalarının dışında çalışmalar yapılmamaktadır. Tarımsal kirleticilerin kontrol altına alınmasına olanak bulunmadığından, bunların büyük bir kısmı akarsulara ve göllere ulaşmaktadır.

4) *Doğal Kirletici Kaynaklar:* Her akarsu, çevresinde insan olmasa bile bir miktar kirlenebilmektedir. Bu kirlenme, yağmur sularından ve bataklıklardan sızmalar ile sudaki yaşamdan kaynaklanmaktadır.

Yağmur suları, akarsulara, çürüyen bitki ve hayvanlardan çok miktarda organik madde, toprak erozyonu ve kıyı aşınmalarından inorganik madde taşırlar. Yeraltından sızan sular ise bu kaynaklara ulaşıncaya kadar geçtiği topraklardan çözdüğü çeşitli kimyasal bileşikler su kaynağına taşır.

Bataklık sızıntılarından gelen sular da bir miktar bulanıklık ve renkli maddeler ile organik ve inorganik bileşenler içerir. Bu suların genellikle pH'ı ve çözülmüş oksijen miktarı düşüktür. Sudaki yaşam da bir kirletici kaynağıdır. Sudaki bitki ve hayvan yaşamı su kaynağına ulaşan besleyicilere bağlıdır. Ölen ve bozulan canlıların atıkları ise organik kirletici yükünü artırır ve özellikle eğer sakin akarsu uzantılarında ve göllerde birikiyorlarsa çözülmüş oksijeni azaltırlar. Doğal kirleticilerin tümü, bütün su kaynaklarında bir dereceye kadar kalite bozulmasına neden olurlar ve bunların ortadan kaldırılması mümkün olmayabilir.

Kirleticilerin sınıflandırılması

Bir su kaynağına boşaldıktan sonra kentsel, endüstriyel, tarımsal ve doğal kirleticiler büyük ölçülerde özelliklerini kaybeder ve heterojen bir karışım oluştururlar. Akarsuda, doğal temizlenme sürecinde kirleticiler beş tip olarak sınıflandırılabilirler. Bunlar;

1. Organik
2. Mikrobiyolik
3. Radyoaktif
4. İnorganik
5. Isısal kirleticiler

olarak sayılabilir. Bu kirleticileri kısaca özetlenirse.

1) *Organik Kirleticiler:* Su ortamındaki kirleticilerin büyük bir kısmını oluştururlar. Bazı endüstriyel atıklar ve kentsel atıkların çoğu bozulabilir, kararsız organik maddelerdir. Doğada, ölü bitki ve hayvanlardan meydana

gelen organik maddeler canlılar tarafından hızla diğer canlıların kullanılabileceği kararlı maddelere dönüştürürler (biyolojik yaşam zinciri). Bu yaşam zincirinin bir dönüşümü için gerekli oksijen akarsu tarafından sağlanır. Bu nedenle organik kirletici yükü, biyokimyasal dönüşüm için gerekli olan oksijen miktarının bir fonksiyonu olarak ölçülebilir.

Bir de insanlar tarafından bilinçsizce ortama verilen organik kirleticiler mevcuttur. Bunları da organik kirleticiler kısmında anlatmak gerekirse;

a) Sentetik Organik Kirleticiler

Sentetik organik maddeler de suları büyük ölçüde kirletirler. Bunların üretimi her yıl bir öncekine göre biraz daha arttığından ve çevrede kolay parçalanmadıklarından sadece sularda değil genel olarak çevrede ciddi bir sorun haline gelmişlerdir. Sentetik organik maddeler deyince akla başlıca; petrol kökenli yakıtlar, plastikler, plastikleştiriciler, elyaflar, elastomerler, pestisidler, besin katkı maddeleri, çözücüler, yağlı boyalar gelir [3]. Bunlardan özellikle deterjanların içerdikleri fosfatlar yüzeysel sularda ötrofikasyona ve dolayısıyla ikinci kirlenmeye neden olmaktadır. Sentetik deterjanların evlerde kullanmaya başlanması, evsel atık suların özelliğini değiştirmiştir. Bu maddelerin yarattığı kirlilikler veya çevre sorunlarının bazıları şunlardır:

1) Doğal sularda bulunan su bakterileri tarafından biyolojik olarak parçalanmadıkları gibi atık madde işleme proseslerin de de parçalanmazlar. Bundan dolayı sularda uzun süre kalırlar.(Plastikler, pestisitler gibi).

2) Bazıları suya kötü renk, koku ve tat verirler. Bu durum o suda yetişen balık türlerini olumsuz yönde ve büyük ölçüde etkiler.

3) Bunlardan bazıları (petrol atıkları, pestisidler) çok düşük konsantrasyonlarda bile sudaki hayat için son derece zararlıdır.

Yine organik kirleticiler kısmında anlatılması gereken bir diğere önemli kirletici çeşidi de uçucu organik bileşikleridir. Bu kirleticiler kullanılarak toprak ve suda yapılan birçok çalışma mevcuttur [1,2,5,6,7].

b) Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

Uçucu organik bileşikler normal oda ısısında buharlaşabilen ve çoğunlukla karbon ve hidrojenden oluşan kimyasallardır. Bazı uçucu organik bileşiklerde karbon atomuna klor, flor, brom ve kükürt atomlarından biri veya birkaçı da bağlanmış olabilir.

Uçucu organik bileşikler endüstriyel ve evsel faaliyetlerden, taşıtlardan, bu maddelerin doldurulup boşaltıldığı yerlerden ve biyolojik bozunmaların olduğu ortamlardan atmosfere yayılırlar.

Endüstride uçucu organik bileşikler ya üretilir ya da çözücü veya reaktif kimyasal olarak kullanılır. Bu işlemlerin başlıcaları kimya ve petrokimya tesisleri, metal kaplama ve dekorasyon işleri, boyama, film endüstrisi, metal işleme, kauçuk ve yapıştırıcı üretimi ve kullanımı, ağaç işleme, kağıt üretme, fiber ve seramik üretme, toprak iyileştirme, kahve kavurma, yemekhaneler, fırınlar ve tüm sterilizasyon işlemleridir.

Evsel faaliyetlerden başlıcaları ise sıvı veya katı temizlik malzemeleri kullanımı, boyama işlemleri, makyaj malzemeleri, sprey ve koku giderici kullanımı, yapıştırıcı kullanımı, zeminin halı veya ahşapla kaplanması, ocak ve soba yakılması, yemek pişirme işlemleri ve benzeri faaliyetlerdir.

Taşıtlardan ise gerek tam yanmama sonucunda ve gerekse yakıtların doldurulması ve boşaltılması esnasında atmosfere yayılırlar.

Su kirliliğinde ise uçucu organik bileşikler trihalometanlar, trihaloetanlar, endüstriyel çözücüler pestisitler gibi organik kirleticilerin içerisinde yer alır.

Su Stokları: Kloroform; kentsel su kaynaklarının klorlanmasıyla ve kirli su atıklarıyla; Metilen klorür ve karbon tetra klorür oluşabilir. Söz konusu organik kirleticiler bazen dolaylı yoldan daha da zararlı bir halde karşımıza çıkabilirler. Örneğin, suda bulunan bu organiklerin bir kısmı şebeke suyunun arıtımında kullanılan klorla reaksiyona girerek kloroform gibi kanserojen maddelere dönüşmektedir.

Endüstride: Petrol rafinerisinde ve yağ üretimindeki kirli sularda benzen bulunmaktadır. Karbon tetraklorür, trikloroetilen ve etilendiklorür de endüstriyel çözücü olarak kullanılmaktadır.

Evsel faaliyetlerde ise temizlik ürünlerinde, çözücü olarak dezenfektanlarda benzen, bis-2-etil hexil klorür, kloroform, 1,1 dikloroetan, 1,2 di kloro etilen, di-n-bütülfitalat metil klorür, pentaklorofenol, tetrakloroetilen, toluen, 1,1,1-trikloroetan, trikloroetilen ve fenol bulunmaktadır [8].

Çeşitli uçucu organik bileşikler;

- Metan
- Etan
- Diklorometan
- Etilbromür
- Metilen klorür (diklorometan)
- 1,1,1-trikloroetan (metil kloroform)
- 1,1,2-trikloro-1,2,2-trifloroetan (CFC-113)
- trikloroflorometan (CFC-11)
- diklorodiflorometan (CFC-12)
- klorodiflorometan (HCFC-22)
- triflorometan (HFC-23)
- 1,2-dikloro 1,1,2,2-tetrafloroetan (CFC-114)
- kloropentafloroetan (CFC-115)
- 1,1,1-trifloro 2,2-dikloroetan (HCFC-123)

- 1,1,1,2-tetrafloroetan (HFC–134a)
- 1,1-dikloro 1-floroetan (HCFC–141b)
- 1-kloro 1,1-difloroetan (HCFC–142b)
- 2-kloro-1,1,1,2-tetrafloroetan (HCFC–124)
- pentafloroetan (HFC–125)
- 1,1,2,2-tetrafloroetan (HFC–134)
- 1,1,1-trifloroetan (HFC–143a)
- 1,1-difloroetan (HFC–152a)
- paraklorobenzotriflorür (PCBTF)
- aseton
- perkloroetilen (tetrakloroetilen)
- 3,3-dikloro-1,1,1,2,2-pentafloropropan (HCFC–225ca)
- 1,3-dikloro-1,1,2,2,3-pentafloropropan (HCFC–225cb)
- 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafloropentan(HFC 43–10mee)
- diflorometan (HFC–32); etilflorür (HFC–161)
- 1,1,2,2,3-pentafloropropan (HFC–245ca)
- 1,1,2,3,3-pentafloropropan (HFC–245ea)
- 1,1,1,2,3,3-hexafloropropan (HFC–236ea)
- 1,1,1,3,3-pentaflorobutan (HFC–365mfc)
- kloroflorometan (HCFC–31)
- 1 chloro-1-floroetae (HCFC–151a)
- 1,2-dichloro-1,1,2-trifloroetan (HCFC–123a)
- 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafloro-4-metoxy-butan($C_4F_9OCH_3$)
- 1-etoxy-1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutan($C_4F_9OC_2H_5$)
- 2-(etoxydiflorometil)-1,1,1,2,3,3,3 heptafluoropropan($(CF_3)_2CF_2OC_2H_5$)

2) *Mikrobiyolojik Kirleticiler:* Mikrobiyolojik kirleticilerin en önemlileri bakteriler, virüsler ve insanda hastalık yapan diğer mikroorganizmalardır. Bu kirleticilerin esas kaynağı şehir pis suyu, yağmur suları ve hayvanlardır. Bazı endüstrilerin atıklarında, kullanılan hammaddeye bağlı olarak mikroorganizmalar bulunabilir. Bir kişiden suya günde yaklaşık 200 milyon

koliform bakteri karıştığı düşünülürse, birkaç pis su boşaltım noktasından suya ne kadar büyük bir kirlenici yükü verildiği kolayca görülür.

3) Radyoaktif Kirlenmeler: İnsan sağlığı açısından büyük tehlike yarattıklarından, radyoaktif kirlenmeler kaynaktan kesin olarak kontrol edilmelidirler. Günümüz teknolojisinde radyoaktif madde kullanımındaki artış, enerji üretiminde nükleer santrallerin kullanılması ve yapılan nükleer denemeler genelde yerüstü su kaynaklarındaki radyoaktif kirlenmeyi artırmaktadır. Bu tür kirlenmelerde suya ve çevreye neden olabilecek etkiler diğer kirlenmelere göre çok daha etkili olacaktır için radyoaktif kirlenmelerin mümkün olduğunca ileri teknolojilerle çalışarak suya ve toprağa karışması engellenmektedir.

4) İnorganik Kirlenmeler: İnorganik kirlenmeler su kaynaklarına, çözülmüş, koloidal ve askıdaki katı madde haline karışırlar. Endüstriyel, kentsel, tarımsal ve doğal kaynaklardan gelen bu kirlenmeler kalıcı niteliktedir ve organik kirlenmeler gibi biyokimyasal olarak bozulmazlar. Askıdaki katı maddeler ve koloidal halinde bulunan inorganik maddelerin çoğu arıtma sistemlerinde tutulabilirler. Bazı inorganik maddeler, örneğin klorürler, kalıcı, birikici ve temizlenmeye direnç gösteren maddelerdir. İnorganik maddelerin çoğu da su kaynaklarında çökerek birikintilere neden olurlar.

Su kaynaklarında bulunan inorganik kirlenmeler aslında toprakta bulunan arsenik, baryum, flor, sülfat, radon, radyum ve selenyum gibi elementlerden oluşmaktadır. Endüstriyel faaliyetler de metallerin yüzey sularına karışmasına katkıda bulunurlar. Fosfat nitrat gibi parametrelere genellikle gübre kullanılan tarım alanlarındaki su kaynaklarında rastlanır. İnorganik maddeler, içme sularına korozyon (aşınma) nedeniyle de karışmış olabilirler.

Korozyon su dağıtım sisteminin ve tesisatın kimyasal ve/veya fiziksel bir etkisiyle aşınması sonucunda bazı metal ve ametallerin suya bulaşması

olayıdır (su borusunun paslanması). Sağlık açısından kesinlikle suda belli limitlerin altında kalması gereken metaller kurşun ve kadmiyumdur. Çinko, bakır ve demir de aşınmanın yan ürünleridir. Asbest-Çimento karışımından üretilmiş boruların korozyonu sonucunda asbest de suya karışabilir.

Korozyon hem su dağıtım sisteminin ve tesisatın ömrünü azaltır, hem de mikroorganizmaların üremesi için uygun bir ortam yaratır.

5) Isısal Kirleticiler: Çeşitli endüstriler, üretim süreçlerinde soğutma suyu kullanırlar. Üretim süreci sonunda ısınmış olarak alıcı ortama gelen bu sular ısısal kirleticileri oluştururlar. Isısal kirleticiler genellikle su ortamındaki biyolojik yaşamı etkilerler. Su içinde tek hücrelinin yaşaması için 1 L. su için eriyik oksijenin 1,5 miligram olması gerekir ve 4,5-5 cm. boyunda bir balığın yaşaması için 1 L. de en azında 5,5 miligram erimiş oksijen bulunma şartı vardır. Ancak kıyılarda bir enerji reaktörü faaliyet halinde ise yoğunlaştırıcılarda dolaşan suyun ısısının 7 dereceye indirilmeden ham suya bırakılması WHO (Dünya Sağlık Örgütü) standartlarına ve 1380 sayılı su ürünleri kanunu'na ve anayasa'nın 56. maddesine ters düşmektedir. Şayet yoğunlaştırıcılardan çıkan su 7 derecenin üzerinde ham suya bırakılırsa su içi canlıları şok tesiri görerek ölmekte ve su içi beslenme zincirinin ekolojik halkası bozulmaktadır.

Su kirlenmesinin çevreye etkileri

Su kirlenmesinin çevreye etkilerini, insan sağlığına olan etkileri ve ekonomik etkileri olarak iki grupta toplayabiliriz. Ancak bu etkilerin birbirinden ayrı düşünülmesi imkânsızdır. İnsan sağlığının etkilenmesi, sonuçta ekonomik kayıplara neden olabileceği gibi, ekonomik kayıplar da beslenme ve giderek sağlık üzerinde etkili olabilir.

Su kirlenmesi, insan sağlığını, içme veya çeşitli amaçlarla kullanma sonucu etkiler. İnsan sağlığı, zehirli maddeler veya hastalık taşıyan

mikroorganizmalarla kirlenmiş sulardan bir defa kullanma sonucu zarar görebilir. Bunun yanı sıra, biyolojik birikime yol açan kalıcı kirleticilerin etkileri uzun süre kullanım sonucu görülür. Bazen birden fazla maddenin bir arada bulunması, bu maddelerin sağlık üzerindeki etkilerinin artışına yol açar. Bileşik etki adı verilen bu olguya örnek olarak kadmiyum ve siyanürün su ortamında bir arada bulduklarında zehirli etkilerinin artışı verilebilir.

Nüfus arttıkça, teknoloji ilerledikçe suyun daha fazla tüketilmesi doğaldır. 20. yüzyılın başlarında, batıda kişi başına su tüketimi günde 15 L.'den 60 L.'ye yükselmiştir. Bir yandan dünya nüfusu hızla artarken diğer yandan otomotik yıkayıcılar ve pek çok yeni cihazların kullanılmasıyla su giderek yetmez duruma gelmektedir. Tarımda, üstün nitelikli bol ürün alınması, sulamada daha fazla suyun kullanılmasını gerektirmektedir. Endüstrinin gelişmesine bağlı olarak su gereksinimi de artmıştır. Özellikle günümüzde çevre kirlenmesinin artmasıyla canlıların yaşamında önemli rol oynayan suyun temini ve temizlenmesi de önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ülkemizde su kirliliğine etki eden unsurlar; sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı, zirai mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler olarak gruplandırılabilir.

Sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkisi diğer faktörlerden çok daha fazladır. Sanayi kuruluşlarının sıvı atıkları ile su kirliliğine ve dolaylı olarak da yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve doğa tahribine yol açtığı bilinmektedir. Ayrıca sanayileşme hareketleri ile kente göç olayı da başlamış ve bu durum yine hızlı ve düzensiz yapılaşmaya sebep olmaktadır.

Zirai mücadele için kullanılan ilaçlamalarda havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgârla sulara taşınması veya pestisid üretimi yapan fabrika atıklarının durgun veya akarsulara boşaltılması sonucunda su kaynaklarımız pestisidlerle kirlenmektedir. Diğer yandan, kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve aşırı

kullanımı da zaman içinde toprağı çoraklaştırmakta ve yine doğal çevrim ile gerek su kirlenmesi ve gerekse diğer etkileri ile olumsuzluklar yaratmaktadır.

Su canlıların yaşamı için vazgeçilmezdir. Canlı organizmaların % 60-90'ı sudan oluşmaktadır. Canlılar için bu kadar önemli olan tatlı su doğada çok kısıtlı olarak bulunmaktadır. Yeryüzü su kaynaklarının yalnızca % 1,5'i canlı organizmaların kullanabileceğı tatlı sudur. Bu kadar kısıtlı olan su kaynaklarının kirletilmeden korunabilmesi canlılığın sürebilmesi için çok gereklidir. Su ancak temiz ve sağlıklı olduğu durumda yararlı olabilir. Değişik doğal kaynaklardan (yağmur, kar ve dolu gibi meteor suları, yeryüzü ve yeraltı suları) elde edilebilen su, havzalarda depolandıktan sonra arıtılarak şebeke aracılığıyla kullanıcıya ulaştırılır. Su farklı biçimlerde kirlenir ve kirli su, çevre ve insan sağlığını değişik biçimlerde etkileyip yaşamı tehlikeye sokabilmektedir [4].

2.2. Kaynak Araştırması ve Değerlendirilmesi

Su kirliliğinin insanlar için önemli çevre sorunlarından biri olarak görülmesi ile su ile yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Yapılan bu çalışmalar çok değişik kollardan yürütülmektedir. Fakat bu çalışmada ağırlıklı olarak toprak ve suyun uçucu organik bileşikler tarafından kirlenmesi çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Bu uçucu organik kirleticilerin sudaki taşınımı adsorpsiyon yolu ile olduğu görülmüştür. Özellikle bu organik kirleticilerin adsorpsiyon olayının çözünme olayından daha önemli olduğu görülmüştür [1].

Uçucu organik bileşiklerden kaynaklanan su kirliliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için, bu bileşiklerin sudaki davranışlarını bilmek, difüzyon mekanizmasını ve adsorpsiyon denge sabitini tayin etmek gereklidir. Bu çalışmaya benzer olan toprak kirliliği ile ilgili yapılan çalışmalara literatürde oldukça sık rastlanılmıştır. Fakat uçucu organik bileşiklerden kaynaklanan su kirliliği ile ilgili araştırmalar oldukça azdır. Bu yüzden literatür araştırmasında su kirliliğine temel oluşturmuş olan bazı çalışmalara da de yer verilmiştir.

Schneider ve ark. tarafından etkin difüzyon ve adsorpsiyon denge parametrelerinin tespiti için bir gaz kromatografi tekniği geliştirmişlerdir. Dolgulu yatak sistemlerinde moment ifadeleri eksensel dağılım katsayıları ve film kütle transfer gibi partikül içi hız parametreleri içermektedir. Daha önceki çalışmalarda, dolgulu yatakta puls – tepki deneylerinden etkin difüzyon sabitinin ve adsorpsiyon denge sabitinin elde edilebileceği kromatografik teoriyle gösterilmiştir. Burada kullanılan yöntem, sistemin çıkışından alınan piklerin momentleri taşınım adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon denge parametrelerinin fonksiyonları olduğu gerçeğine dayanmaktadır [9].

Doğu ve ark. dinamik tek tablet deneylerinden termal ve kütle difüzyon katsayılarını elde etmişlerdir. Burada gözenekli katının etkin termal iletkenliği ve etkin difüzyon sabitinin değerlendirilmesi için öncelikle, geliştirilmiş tek tablet moment teknikleri birleştirilmiştir. Bu işlemle pulse- tepki deneylerinin

tek setinden bu sabitlerin aynı anda değerlendirilmesi sağlanmıştır. Çıkışta elde edilen konsantrasyon piklerinin altında kalan alanlarının (sıfırıncı momentlerinin) etkin difüzyon sabitini bulmak için yeterli olduğunu saptamışlardır. Fakat termal iletkenliği bulmak için sıfırıncı ve birinci mutlak momentlerinin birlikte kullanılması gerekliliğini ortaya koymuşlardır [10].

Doğu ve ark. tarafından adsorpsiyon ve taneler arası difüzyon için bir taraflı tek tablet moment tekniği çalışılmıştır. Bu çalışmada bir taraflı tek tablet kromotografi tekniği kullanılmıştır. Tersinir ve tersinmez adsorpsiyon işlemleri için moment ifadeleri türetilmiştir. Türetilen bu denklemlerin çözümü için Laplace alanında çözüm kullanılmıştır [2].

McCoy ve Rolston nemli gözenekli katıda gazların dolanımlı taşınımı için kromotografik yöntemlere dayanarak dört farklı matematiksel model önermişlerdir. Bu modeller kapiler tüpler, gözenekli ve gözeneksiz tanecikler ve gözenekleri suyla dolmuş gözenekli tanecikleri kapsamaktadır. Bu modeller sıvı-katı arayüzeyindeki adsorpsiyonu ve sıvı filmlerdeki adsorpsiyonu kapsamaktadır. Bu matematiksel modeller geliştirilirken bazı varsayımlar da yapılmıştır. Bu varsayımlar; i) konvektif hız sıfırdan büyüktür, ii) hava-sıvı veya hava-katı arayüzeyinde adsorpsiyon olmaz, iii) su filmi gözenek yarı çapına az da olsa bağımlıdır ve gaz sıvı adsorpsiyonu bütün yüzeylerde aynıdır, sıvı-katı adsorpsiyon prosesleri lineer izotermelere sahiptir ve iv) partiküller aynı yarı çapta olup gözeneklerin de aynı boyutta olduğu düşünülerek yapılmıştır [11].

Yaşyerli ve ark. tarafından farklı killerde etil bromür izleyicisi ile difüzyon ve adsorpsiyon üzerine nemin etkisi incelenmiştir. Gözeneklerdeki suyun miktarının difüzyon ve adsorpsiyon mekanizması üzerine önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. İlave olarak, nemli topraklarda gaz-su arayüzeyinde adsorpsiyonun önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Bağıl nem oranı arttıkça etil bromür izleyicisi için adsorpsiyon denge sabitlerinde bir azalma görülmüştür. Bu azalmanın temel nedeni mikro gözeneklerin su ile

dolması ve adsorplamanın azalmasıdır [12]. Yapılan çalışmada yeni geliştirilen bir taraflı tek tablet sisteminin klasik tek tablet sistemi denilen çift taraflı (Wicke-Kallenbach hücresi) sistemine göre bazı avantajları olduğu vurgulanmıştır. Bu avantajlar;

- 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 [29].
- 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. Halbuki tek taraflı tek tablet sisteminde birinci mutlak moment ifadesinde bilinmeyen tek parametre adsorpsiyon denge sabitidir. Bu parameter de adsorpsiyon deneylerinin bir setiyle kolayca bulunabilmektedir [29].

Çalışma sonunda Yaşyerli ve ark. yeni bir yöntem olan bir taraflı tek tablet tekniği ile gözenekli katıda uçucu hidrokarbonların nemli ve kuru ortamda difüzyon ve adsorpsiyon parametrelerinin basit ve güvenilir şekilde araştırılabilineceği sonucuna varmışlardır [12].

Hantush ve ark. yatışkın doygun olmayan akış şartları altında iki bölgeli toprak yapısında uçucu organik bileşiklerin çok fazlı taşınımı için kütle kesri modelleri geliştirmişlerdir. Bu araştırmacılar yeraltı suyu kirliliği için potansiyel artış gösteren toprak yüzeyinden buhar kaybı azalmasında radyal difüzyona göre eksenel yöndeki difüzyonun daha büyük bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Diğer bir çalışmada, bir nehir sisteminde yarı uçucu organik kirleticilerin farklı kompozisyon ve konsantrasyonlarda çalışmaları yapılmıştır [7].

Tek tablet moment tekniği toprakta uçucu hidrokarbonların adsorpsiyonu ve difüzyonunun araştırılması için basit ve etkili bir metottur. Bu kapsamda,

Cabbar ve ark., tek tablet moment tekniği ile toprakta klorlu hidrokarbonların adsorpsiyonunu ve difüzyonunu analiz etmişlerdir. Kullandıkları bu teknik ile klorlu hidrokarbonların(monokloroetan , 1,2-dikloroetan , 1,1,1- trikloroetan , 1,1,2- trikloroetan) etkin difüzyon sabitlerini , adsorpsiyon denge ve hız sabitlerini değerlendirmişlerdir. Bütün bu hidrokarbonlar için toprak tabletindeki adsorpsiyon hız sabitleri aynı mertebede bulunmuştur. Diğer taraftan, aynı karbon atomuna bağlı klor atomlarına sahip moleküllerin farklı karbon atomlarına bağlı klor atomları içeren moleküllere göre adsorpsiyon denge sabitlerinin bir mertebe daha büyük olduğu görülmüştür [13].

Chiou ve Shoup, organik buharların toprak kolonundaki adsorpsiyonunu ve sorpsiyonunda nemin etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada Woodburn toprağında çeşitli organik maddeler (benzen , klorobenzen , p-diklorobenzen , m- diklorobenzen , 1,2,4 –triklorobenzen) kullanarak relatif nemin fonksiyonları şeklinde adsorpsiyon izotermelerini elde etmişlerdir. Kuru ve nemli deneyler kıyaslandığında, nemli deneylerde adsorpsiyon kapasitelerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu azalma suyla doyurulmuş toprakta yaklaşık olarak iki mertebe büyüklüğündedir [14].

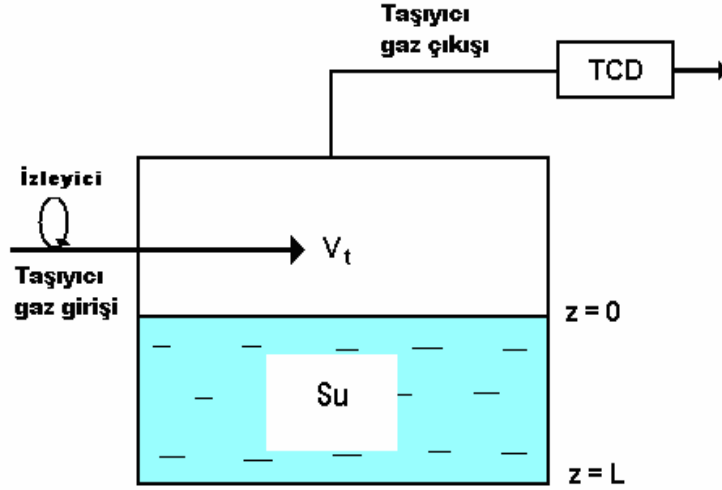
Parnis ve Brooks bir nehir sisteminde yarı ucucu organik bileşiklerin farklı kompozisyon ve konsantrasyonlarındaki araştırmasını yapmışlardır [15].

Manzoor ve ark. Pakistan'da Hattar endüstriyel arazisinde üç farklı bölgeden alınan toprak numunelerini incelemişlerdir. Toprak ve yeraltı suyunun tekstil atıkları ile kirletilmesinin etkilerini bu çalışma ile belirlemişlerdir. Tekstil atıklarının kirletici metallere sahip olduklarından yaptıkları çalışmanın sonuçlarının kabul edilen değerin çok üstünde olduğunu belirlemişlerdir [16].

Sen ve ark., altyüzey kollaidal parçacıklarının yeraltı sularındaki akışlar içinde bulunan kirletici maddelerin taşınımını incelemişlerdir. Burada, koloidal bağlı salıverme, göçme ve son olarak bu koloidal parçacıkların büzülen gözeneklerde yakalanması baz alınarak, üç faz matematiksel modelini

geliştirmişlerdir. Bu model şuanda var olan ve tıkanma olayına neden olan; salıverme fiziği, göçme ve parçacıkların büzülen gözeneklerle yakalanması modellerini, uygun bir şekilde birleştirmiştir. Kolloidlerin varlığı, kirletici maddelerin yayılmasını parametre değerlerine bağlı olarak hem kolaylaştırabilir hem de engelleyebilir. Bu parametreler, örneğin koloidin giriş konsantrasyonu, salıverme katsayısı ve daha belirgin olarak geçirgenliğin, büzülen gözeneklerde yakalanan parçacıkların konsantrasyonuna hassasiyeti olabilir. Geniş durumlar için, gözenek ortamındaki tıkanma, kirletici maddenin taşınması sırasındaki gecikme sonucu oluşur [17].

Yasyerli, su içerisinde etilbromürün sorpsiyonunu moment tekniği ile bir taraflı adsorpsiyon hücresinde tespit etmeye çalışmıştır. Bu çalışmada iki farklı model ortaya atılmıştır. Model 1 de adsorpsiyon olayı ihmal edilerek sadece çözünmenin gerçekleştiği düşünülmüştür. Buna göre yapılan hesaplar sonucunda Henry sabiti için literatür değerinden farklı bir sonuç elde edilmiştir. Modelle deneysel verilerin tutmaması sonucunda modelin uygun olmadığı öngörülmüştür. Model 2 de ise adsorpsiyon ihmal edilmemiş ve su içindeki çözünmeden daha önemli olduğu kabul edilmiştir. Model 2 daha doğru bir yaklaşım olması sonucu hesaplamalar bu yöneme göre yapılmıştır. Şekil 2.3'de de görüldüğü gibi taşıyıcı gaza etilbromür enjekte edilmesi ile deney gerçekleştirilmiştir. Henry sabiti 8,2 olarak literatürden[11] alınması ile 30 °C de etilbromürün su yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti 0,3 cm³/cm² olarak elde edilmiştir [1].



Şekil 2.3. Deney düzeneği [1]

Topraktaki uçucu ve yarı uçucu organik buharların adsorpsiyon sabitlerini belirlemek için geliştirilen hassas lineer olmayan nicel-yapı özellik ilişkisi ilk olarak, yalnız yapısından ve toprak ile havanın özelliklerinden hesaplanan bileşiklerin moleküler tanıtıcıları kullanarak, destekleyici vektör makinesi(SVM) baz alınarak geliştirilmiştir. Liu ve arkadaşları [18] bunu, oklu doğrusal gerileme (MLR) lineer QSPR modelini yapmak için kullanmışlardır. Her iki lineer ve lineer olmayan modeller tatmin edici sonuçlar vermiştir. Tüm veri setleri için, korelasyon sabitler R^2 0,953 ve 0,995 tir. SVM modeli tahmin sonucu MLR modelinde elde edilenden çok daha iyiydi ki bu durum lineer olmayan model yapısal tanıtıcılar, çevresel durumlar ve toprak hava dağılımı arasındaki ilişkiyi daha iyi simüle etmiştir. SVM'de bileşenlerin adsorpsiyon sabiti tahmininde de önemli bir araç olduğunu tespit etmişlerdir.

Kopaç ve Erdoğan yaptıkları çalışmada aktif karbonda hidrojenin sorpsiyonunu dinamik yöntemle incelemişlerdir. Çalışma gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonda H_2 ve N_2 enjekte edilmesi ile kolon çıkışında konsantrasyona karşı zaman pikleri elde edilmiştir. Bu piklerin moment analizi sonucunda aktif karbon üzerinde adsorpsiyon denge sabitleri ve adsorpsiyon ısıları basit ve etkin bir biçimde elde etmişlerdir [19].

Kopaç ve ark. yaptıkları bir çalışmada tek tablet moment tekniğini kullanarak aktif sodalı SO₂ 'nin reaksiyonunu incelemişlerdir [20].

Literatürün incelenmesi sonucunda, farklı organik kirleticilerin sudaki davranışı hakkında çok fazla çalışma yapılmadığı görülmüştür. Bu nedenle yapılacak çalışma, farklı uçucu organik bileşiklerin sudaki davranışlarının gaz kromatografi cihazında incelenmesini kapsayacaktır. Bu incelemede farklı uçucu organik bileşiklerin sudaki adsorpsiyon parametrelerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Böylece literatürde eksik olan bu konuda bir çalışma gerçekleştirilmiş olacaktır. Ayrıca yine literatürde bu uçucu organik bileşiklerin sudaki penetrasyon mesafelerini içeren bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Uçucu organik bileşiklerin sudaki penetrasyon mesafelerinin belirlenecek olması bakımından da bu çalışma oldukça önemlidir.

2.3. Materyal ve Metot

2.3.1. Adsorpsiyon hücresinde modelleme çalışmaları

Genel moment ifadesi

Çalıştığımız sistem dinamik bir sistem olduğundan dolayı kurulan madde denklikleri de yatışkın olmayan durum için elde edilmiştir. Bu durumda konsantrasyon hem zamana göre hem de su yüksekliği boyunca değişmektedir. Elde edilen kısmi diferansiyel denklemlerin çözümleri oldukça zordur. Fakat moment tekniği ile bu denklemlerin Laplace alanında çözümleri bulunarak, parametrelerin elde edilmesi daha basittir. Uyanık ve Doğu [21] yaptıkları çalışmada moment teorisini detaylı olarak verilmiştir. Herhangi bir n. dereceden genel moment ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C_A(t) dt = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n \bar{C}_A}{ds^n} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikten yararlanarak sıfırıncı moment (izleyici miktarı yani tepki pikinin alanı) şu şekildedir.

$$m_0 = \int_0^{\infty} C_A(t) dt \quad (2.2)$$

Birinci mutlak moment (ortalama alıkonma süresi) , μ_1

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} C_A(t) t dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt} \quad (2.3)$$

İkinci merkezi moment (varyans) ise şu şekildedir.

$$\mu'_2 = \frac{m_2}{m_0} - \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 = \frac{\int_0^{\infty} C_A(t - \mu_1)^2 dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt} \quad (2.4)$$

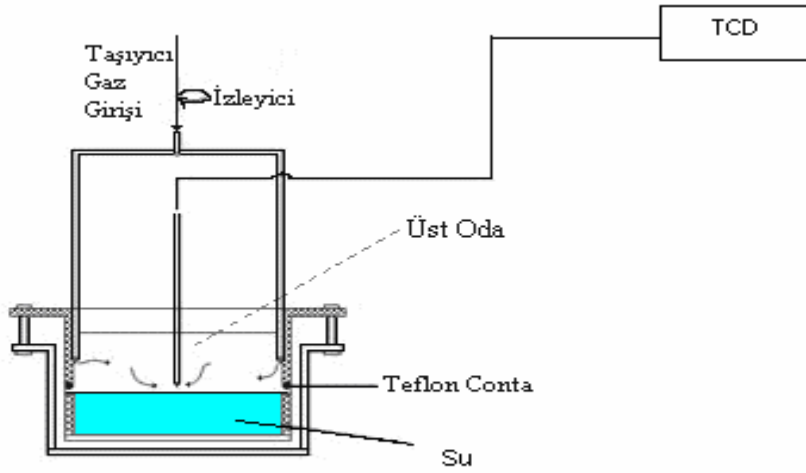
Konsantrasyonun Laplace alanındaki çözümü ise aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$C_A(s) = \int_0^{\infty} C_A e^{-st} dt \quad (2.5)$$

Laplace alanındaki bu fonksiyonun moment ifadelerini bulmak için n. dereceden türev alındıktan sonra s'in sıfıra yaklaştığı durum içinde limit alınması gereklidir.

Sonlu bir su yüksekliği için moment ifadeleri

Çalışma kapsamında kullanılacak olan adsorpsiyon hücresi Şekil 2.4 te gösterilmektedir. Bu hücre tasarımı yapılırken, üst odacıkta iyi bir karışma olduğu düşünülerek tasarlanmıştır [2]. Bu hücre tasarımı yapılırken hücrenin üstünden dört farklı koldan giriş yapılmıştır ve içerdeki dolanımdan sonra tek bir koldan çıkış gerçekleştirilmiştir. Bu üst odacığa izleyici enjekte edildikten sonra çıkış akımına yerleştirilen uygun dedektör (TCD) vasıtasıyla konsantrasyonun zamanla değişimini veren pikler elde edilmiştir. TC dedektörün çalışma prensibine ilişkin ayrıntılar EK-1 kısmında sunulmuştur.



Şekil 2.4. Bir taraflı adsorpsiyon hücresi

Teorik ifadeler inert izleyici, denge, tersinir ve tersinmez adsorpsiyon için moment tekniği kullanılarak türetilmiştir. Yaşyerli yapmış olduğu çalışmada suda izleyici korunum eşitliğinin adsorpsiyon terimini de kapsamı gerektiğini kanıtlamıştır. Bir taraflı adsorpsiyon hücresinde su içinde izleyici için korunum eşitliği aşağıdaki gibidir [1]:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

Burada C_L sudaki izleyicinin konsantrasyonuna karşılık gelir.

Bu modelde gaz sıvı arayüzeyinde adsorpsiyon ve suda çözünme birlikte düşünülmüştür. Adsorpsiyon hücresinin üst odasında izleyici için kütle korunum eşitliği su yüzeyinde adsorpsiyon terimini de kapsamaktadır. Bu eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$-FC_A + D_{AB} \left(\frac{\partial C_L}{\partial z} \right)_{z=0} A = V_t \frac{dC_A}{dt} + K_{gl} A \frac{dC_A}{dt} \quad (2.7)$$

Burada K_{gl} gaz sıvı arayüzeyindeki adsorpsiyon denge sabitidir. Bu eşitlik kullanılarak yapılan çalışmada uygun sonuçlar elde edildiği için eşitlikte su yüzeyinde adsorpsiyon teriminin yer almasının gerekli olduğu kanıtlanmıştır [1].

Hücre içerisinde belirli bir yükseklikte bulunan su için (sonlu) başlangıç ve sınır şartları şu şekilde verilebilir:

$$z = 0 \quad C_A = C_L K_H \quad (2.8)$$

$$z = L \quad \frac{\partial C_L}{\partial z} = 0 \quad (2.9)$$

$$t = 0 \quad C_A = C_0 \quad (2.10)$$

$$t = 0 \quad C_L = 0 \quad (2.11)$$

Burada K_H gaz su arayüzeyindeki izleyici için Henry sabitidir. Yukarıdaki başlangıç ve sınır şartları kullanılarak Eş. 2.7 de C_A 'nın Laplace alanındaki çözümü şu şekilde verilebilir:

$$\bar{C}_A = \frac{\left(\frac{AK_{gl}}{F} + \tau \right) C_0}{\left[\left(\frac{AK_{gl}}{F} + \tau \right)^{s+1} \right]} + \left(\frac{AD_{AB}}{F} \right) \left[\frac{1}{\left(\frac{AK_{gl}}{F} + \tau \right)} \right] \frac{d\bar{C}_L}{dz} \Big|_{z=0} \quad (2.12)$$

$$\bar{C}_L = c_1 \sinh(mz) + c_2 \cosh(mz) \quad (2.13)$$

$$m = \left(\frac{s}{D_{AB}} \right)^{1/2} \quad (2.14)$$

$$\frac{d\bar{C}_L}{dz} = c_1 m \cosh(mz) + c_2 m \sinh(mz) \quad (2.15)$$

Eş. 2.12'nin çözümü Eş. 2.13, Eş.2.14 ve Eş. 2.15 kullanılarak yapılırsa çözüm aşağıdaki gibi olur.

$$\bar{C}_A = \frac{C_o \tau}{\left[\left(\frac{A D_{AB}}{K_H F L} \right) \left(\left(\frac{s}{D_{AB}} \right)^{1/2} L \right) \tanh \left(\left(\frac{s}{D_{AB}} \right)^{1/2} L \right) \right] + s\tau + 1} \quad (2.16)$$

Burada τ , hücrenin üst odasındaki boşluk zamanıdır ($\tau=V_t/F$). Eş.2.1 - Eş.2.4 teki moment tanımları kullanılarak türetilmiş moment ifadelerinin çözümü Eş. 2.16 gibidir.

Doğu ve ark. yaptıkları bir çalışmada farklı mekanizmalar için toprak tabletinde adsorpsiyon bağıntılarını türetmişlerdir [2]. Türetilen her bir mekanizma için ifadeler Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı mekanizmalar için adsorpsiyonu bağıntıları

Adsorpsiyon mekanizması	N_i	m
Denge adsorpsiyonu	$K_i \frac{\partial C_i}{\partial t}$	$\left[\frac{(\varepsilon_p + \rho_p K_i)}{D_e} s \right]^{1/2}$
Tersinir adsorpsiyonu	$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k_a \left[C_i - \frac{n_i}{K_i} \right]$	$\left[\frac{(\varepsilon_p + \rho_p K_i) s + \varepsilon_p (K_i / k_a) s^2}{D_e [(K_i / k_a) s + 1]} \right]^{1/2}$
Tersinmez adsorpsiyonu	$k_a C_i$	$\left[\frac{(\varepsilon_p s + \rho_p k_a)}{D_e} \right]^{1/2}$
İnert	-	$\left[\frac{\varepsilon_p s}{D_e} \right]^{1/2}$

Denge adsorpsiyonu için momentler

Çizelge 2.1 ve Eş. 2.16'dan yararlanılarak sıfıncı, birinci mutlak ve ikinci merkezi moment ifadeleri kolaylıkla elde edilmiştir. Bu ifadeler aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$$m_0 = C_0 \tau \quad (2.17)$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \tau + \left(\frac{AL}{K_H} + AK_{gl} \right) \frac{1}{F} \quad (2.18)$$

$$\mu_2' = \frac{m_2}{m_0} - \mu_1^2 = \tau^2 + \left[\left(\frac{AL}{K_H} + AK_{gl} \right) \frac{1}{F} \right]^2 + \left[\frac{2L^3A}{3D_{AB}} + \frac{2AL\tau}{K_H} + 2K_{gl}\tau A \right] \frac{1}{F} \quad (2.19)$$

Moment tanımlarından da yararlanılarak Eş. 2.16'ya göre elde edilmiş üstü gaz geçirgenliği olmayan teflon plaka ile kapalı moment ifadeleri şu şekilde elde edilmiştir;

$$m_{0t} = C_0 \tau \quad (2.20)$$

$$\mu_{1t} = \tau \quad (2.21)$$

$$\mu_{2t}' = \tau^2 \quad (2.22)$$

Düzeltilmiş moment ifadeleri

Çalışılan sistemde ölü hacim mevcuttur. Bu ölü hacmin olması durumunda burada meydana gelen olaylar da incelenmiş olacaktır fakat çalışmanın amacı sadece su yüzeyinde meydana gelen olayları incelemek olduğu için bu ölü hacmin ortadan kaldırılması gerekmektedir. Sistemde meydana gelmiş olan ölü hacim etkisini ortada kaldırmak için suyun üzeri gaz geçirgenliği

olmayan teflon plakayla kapatılmalıdır. Düzeltilmiş birinci mutlak ve ikinci merkezi moment ifadeleri, teflon plakayla kapatılmadan önceki ilk durum ve teflon plakayla kapatılmış ikinci durum arasındaki değerlerin farkı alınarak elde edilmiştir.

$$\mu_{1c} = \mu_1 - \mu_{1t} = \left(\frac{AL}{K_H} + AK_{gl} \right) \frac{1}{F} \quad (2.23)$$

Eş. 2.23'deki düzeltilmiş birinci mutlak moment ifadesinde bilinmeyen parametreler gaz-sıvı arayüzeyindeki adsorpsiyon denge sabiti, Henry sabiti ve penetrasyon mesafesidir. Bu eşitlik lineer bir ifadedir. $\mu_{1c} - 1/F$ grafiğinden sağlanacak eğim sayesinde bilinmeyen ifadeleri bir denklem eşitliği ile gösterilebilecektir. Bu denklem sayesinde bir eşitlik elde edilmiş olacaktır. Aynı şekilde düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadesi Eş. 2.24'te aşağıdaki şekilde elde edilmiştir. Bu ifadeyi lineer bir ifadeye dönüştürmek için ise Eş. 2.25 kullanılmaktadır.

$$\mu_{2c}' = \left[\left(\frac{AL}{K_H} + AK_{gl} \right) \frac{1}{F} \right]^2 + \left[\frac{2}{3} \frac{L^3 A}{D_{AB}} + \frac{2AL\tau}{K_H} + 2K_{gl}\tau A \right] \frac{1}{F} \quad (2.24)$$

$$Y = \mu_{2c}' - \mu_{1c}^2 = \left[\frac{2}{3} \frac{L^3 A}{D_{AB}} + \frac{2AL\tau}{K_H} + 2K_{gl}\tau A \right] \frac{1}{F} \quad (2.25)$$

Eş. 2.25 ifadesi lineer bir ifadedir. $Y - 1/F$ grafiğe geçirildiğinde elde edilecek eğim değeri bilinmeyen ifadelerimizi içeren denkleminize karşılık gelecektir. Bu eşitlikte bilinmeyen terimler adsorpsiyon denge sabiti, Henry sabiti, penetrasyon mesafesi ve gaz sıvı ara yüzeyindeki difüzyon katsayısıdır. Düzeltilmiş birinci mutlak moment eşitliğinden elde edilen denklem ve Eş.2.25 ten elde edilen denklemin birlikte çözümü yapıldığında (Henry sabiti ve difüzyon katsayılarının literatürden bulunması durumunda) adsorpsiyon denge sabiti ve penetrasyon mesafesi bulunabilecektir.

Su modelinde penetrasyon mesafesi için geliştirilen eşitlikler

Uçucu organik bileşiklerin sudaki davranışlarını ve suda ne kadar mesafe adsorplandıklarını belirleyebilmek bu kirliliği önlemede en önemli adımlardan biridir. Bu amaç doğrultusunda deneylerde hücre içerisinde bulunan suya izleyicinin ne kadar mesafede ilerlediğini belirlemek gerekmektedir. Yapılan çalışmada izleyicilerin sudaki penetrasyon mesafelerinin bulunması için yeni ifadeler geliştirilmiştir.

Penetrasyon mesafelerinin bulunması için geliştirilecek ifadelerin belirlenmesi amacı için suda $z=L$ konumunda dedektör yerleştirildiği varsayılmıştır. Bu durumda tersinir proseslerde Eş. 2.23 ifadesi sınır şartları tekrar düzenlenmesi ile penetrasyon mesafesi için uygun yeni bir ifade türetilmiştir. Bu çalışma kapsamında farklı klorlu uçucu organik bileşiklerinin sudaki penetrasyon mesafelerini bulabilmek için aşağıdaki Eş. 2.26'dan yola çıkarak Eş. 2.42 deki ifadeye ulaşılmıştır.

Bir taraflı adsorpsiyon hücresinde su içinde izleyici için korunum eşitliği;

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} \quad (2.26)$$

Eş. 2.26 ifadesi Laplace alınır;

$$\frac{d^2 \bar{C}_L}{dz^2} - \frac{s}{D_{AB}} \bar{C}_L = 0 \quad (2.27)$$

Eş. 2.27 ifadesinin daha kolay çözümü için $\frac{s}{D_{AB}} = m^2$ olarak tanımlanıp çözüm yapıldığında Eş. 2.28 elde edilecektir.

$$\bar{C}_L = c_1 \sinh(mz) + c_2 \cosh(mz) \quad (2.28)$$

Eş.2.8 ve Eş.2.9 daki sınır şartları kullanılarak Eş.2.28 deki sabitler bulunur ve denklem Eş.2.29 haline dönüşür.

$$\bar{C}_i = \frac{-\bar{C}_A \sinh(mL)}{K_H \cosh(mL)} \sinh(mz) + \frac{\bar{C}_A}{K_H} \cosh(mz) \quad (2.29)$$

$$\bar{C}_i(L) = \frac{-\bar{C}_A \sinh(mL)}{K_H \cosh(mL)} \sinh(mL) + \frac{\bar{C}_A}{K_H} \cosh(mL) \quad (2.30)$$

$$\lim_{\substack{s \rightarrow 0 \\ m \rightarrow 0}} \bar{C}_i(L) = \frac{\bar{C}_A}{K_H} = \frac{m_o}{K_H} = \frac{\tau c_o}{K_H} \quad (2.31)$$

$$\bar{C}_i(L) = \frac{-\bar{C}_A}{K_H} \tanh(mL) \sinh(mL) + \frac{\bar{C}_A}{K_H} \cosh(mL) \quad (2.32)$$

Eş. 2.32 düzenlenirse;

$$\bar{C}_i(L) = \frac{\bar{C}_A}{K_H} (\cosh(mL) - \tanh(mL) \sinh(mL)) \quad (2.33)$$

$$\frac{d\bar{C}_i}{d(mL)} = \frac{d}{d(mL)} \left(\frac{\bar{C}_A}{K_H} \right) \left[\sinh(mL) - \left(\frac{1}{\cosh^2(mL)} \sinh(mL) + \tanh(mL) * \cosh(mL) \right) \right] \quad (2.34)$$

$$= \frac{1}{K_H} \left(\frac{d\bar{C}_A}{d(mL)} \right) \left[\sinh(mL) - \left(\frac{\sinh(mL)}{\cosh^2(mL)} + \tanh(mL) \cosh(mL) \right) \right] \quad (2.35)$$

$$\frac{d(mL)}{ds} = \frac{1}{2} \frac{L^2}{D_{AB}(mL)} \quad (2.36)$$

$$\frac{d\bar{C}_i}{ds} = \frac{d\bar{C}_i}{d(mL)} \times \frac{d(mL)}{ds} \quad (2.37)$$

$$\frac{d\bar{C}_i}{ds} = \frac{1}{K_H} \frac{d\bar{C}_A}{ds} \left[\sinh(mL) - \left(\frac{\sinh(mL)}{\cosh^2(mL)} + \tanh(mL) \cosh(mL) \right) \right] \times \frac{1}{2} \frac{L^2}{D_{AB}(mL)} \quad (2.38)$$

$$\lim_{\substack{s \rightarrow 0 \\ m \rightarrow 0}} \frac{d\bar{C}_i}{ds} = \frac{0}{0} \quad (2.39)$$

Eş. 2.39' un çözümünü yapmak için Le Hospital kuralı uygulanır. Bu kural gereği pay ve paydanın türevi alınır ve değer yerleştirilir.

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{d\bar{C}_A}{ds} = \mu_1 \quad (2.40)$$

Türev alındıktan sonra değerler yerleştirilir ve Eş. 2.40 birinci mutlak momente eşit olduğu için ifade son şeklini aşağıdaki gibi alır.

$$\mu_{1p} = \mu_1 + \frac{L^2}{2} \left(\frac{1}{K_H D_{AB}} \right) \quad (2.41)$$

L ifadesi penetrasyon mesafesini göstermektedir.

$\mu_{1p} = t_1$ burada t_1 olarak gösterilen terim pikin sonlandığı veya "base line" a oturduğu zamanı göstermektedir. Eş. 2.41 aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$L = \left(2(t_1 - \mu_1) K_H D_{AB} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

2.4. Deneysel Çalışma

Yapılan bu çalışmada klorlu uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonu deiyonize su kullanılarak incelenmiştir. Deneyler tasarımı daha önceki çalışmalarda yapılmış Şekil 2.4 de gösterilen bir taraflı adsorpsiyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücre tasarımı gerçekleştirilirken su üzerindeki üst odacıkta iyi bir karışımın olacağı düşünülerek tasarlanılmıştır. Bu amaç için hücreye dört giriş ve bir çıkış yapılmıştır. Bu adsorpsiyon hücresinin fotoğrafı Resim 2.1 de gösterilmektedir. Pulse-tepki deneyleri bir taraflı adsorpsiyon hücresindeki deiyonize suya farklı uçucu organik bileşiklerin enjekte edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum ve izleyici olarak da toprak ve su kirliliğinde önemli bir yere sahip olan klorlu uçucu organik bileşiklerin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaç için kullanılan izleyiciler; Diklorometan (CH_2Cl_2), 1-2 Dikloroetan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), Kloroform(CHCl_3), 1,1,1 Trikloroetan ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$) ve Karbontetraklorür (CCl_4) dür. Deneylerde kullanılan kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Yapılan deneyler sırasında kimyasalların sağlık bakımından tehlikeli olmasından dolayı enjeksiyon işlemi sırasında şişelerin ağzının uzun süre açık kalmamasına özen gösterilmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan klorlu uçucu organik bileşiklerinin buhar basınçları yüksek olduğu için düşük kaynama noktalarına sahiptirler, kimyasalların daha az buharlaşması için numune şişeleri buz kalıpları içinde bekletilmiştir.



Resim 2.1. Adsorpsiyon hücresinin fotoğrafı

Deneyler başlangıçta belirlenen amaç doğrultusunda deiyonize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücresinin içerisine önceki çalışmalardan [1, 2, 13] faydalanılarak ve yüzüğün geometrik şekli göz önüne alınarak 13 cm^3 su konulmuştur. Deney hücresi gaz kromatografi cihazının içine yerleştirilmiştir. Gaz kromatografi cihazı hakkında bilgi EK-1 de sunulmuştur. TC dedektörün filamentleri nemden zarar görmemeleri için deney sırasında akımı 100 mA ve sıcaklığı $100 \text{ }^\circ\text{C}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca hücre sıcaklığı 30°C da tutulmuştur. Aynı zamanda enjeksiyon yerinin sıcaklığı izleyicilerin buhar fazına geçebilmesi için kaynama noktalarının üzerindeki bir sıcaklığa ayarlanmıştır. Teorik ifadelerdeki eşitliklerden de anlaşılacağı üzere bir set deney de aynı deneysel şartlarda hücresinin üzeri gaz geçirgenliği olmayan teflon plaka ile kapatılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun gerçekleştirilmesindeki temel amaç üst odadaki ölü hacim etkisini ortadan kaldırmaktır. Bu durumda sadece suda meydana gelen taşınım olayları incelenmiş olacaktır. Deneysel

çalışmalarda taşıyıcı gaz olarak He gazı seçilmiştir. He gazının akış hızı kütle akış ölçerler ile sağlanmıştır. Bu kütle akış ölçerler digital göstergeli olması bakımından istenilen akış hızlarına rahatlıkla ulaşılmıştır. He akış hızı iki ayrı hatta ayrılmıştır. Bu hatların biri referans diğeri ise taşıyıcı hattıdır. Referans hattı akış hızı deney süresince 65mL/dk akış hızında sabit tutulmuştur. Taşıyıcı akış hızı ise deney süresince 65 mL/dk–360 mL/dk arasında değiştirilmiştir. Kullanılan kütle akış ölçerler Resim 2.2 de gösterilmektedir.

Suyun üstü açık ve üstü kapalı olması durumunda yapılan deneylerde izleyici hacmi 1 μ L olarak hücreye enjekte edilmiştir. Enjeksiyon işlemi Hamilton marka 1 μ L - 10 μ L arasında çalışan özel cam ve sivri uçlu iğneli şırınga ile yapılmıştır.



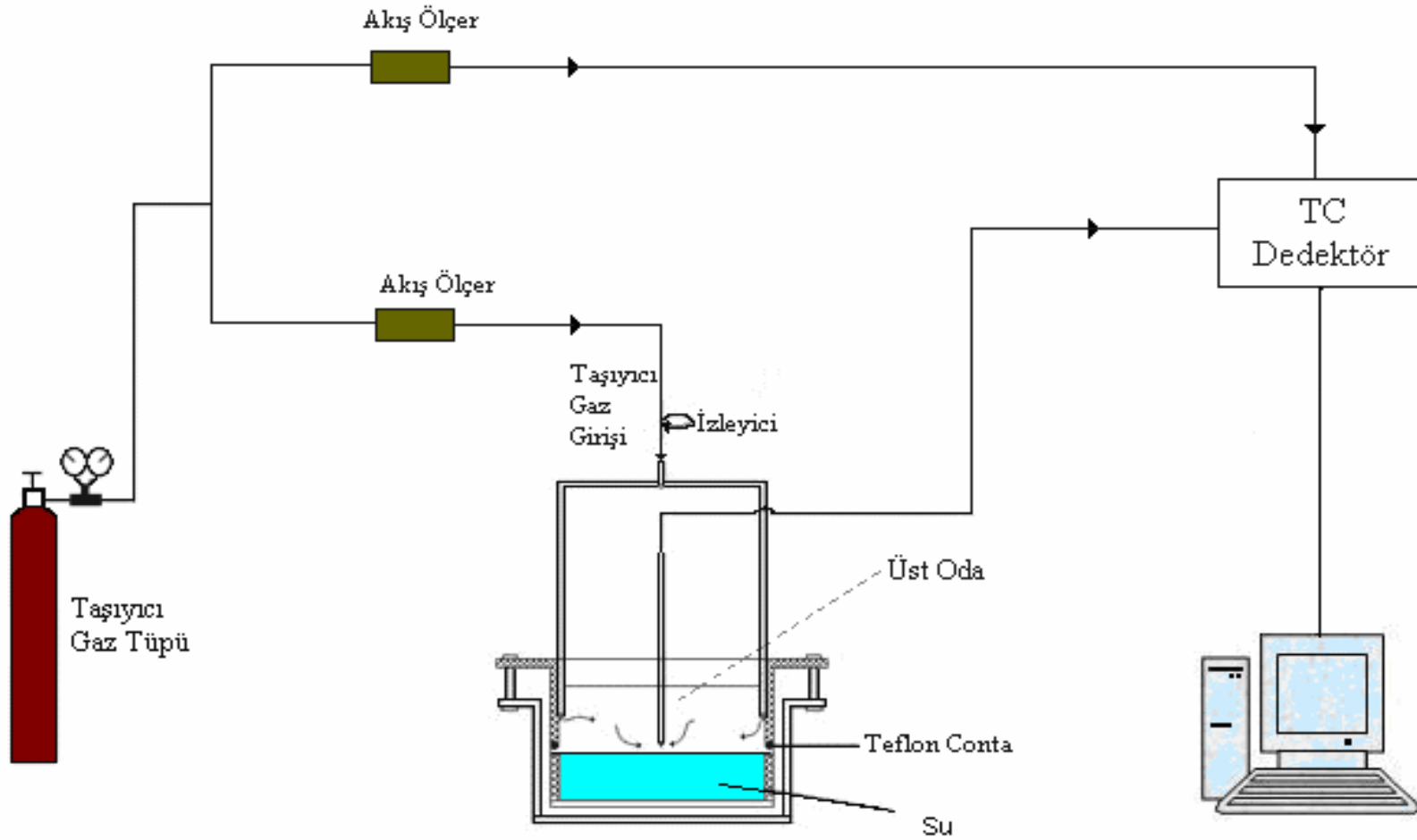
Resim 2.2. Gaz akış hızlarının ayarlanmasında kullanılan kütle akış ölçerler

Çizelge 2.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan izleyicinin özellikleri[23]

Kimyasal	Diklorometan	1,2 - Dikloroetan	Kloroform (Triklorometan)	1,1,1- trikloroetan	Karbontetraklorür
Formül	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₃ Cl ₃	CCl ₄
CAS No	75-09-2	107-06-2	67-66-3	71-55-6	56-23-5
Yoğunluk	1,32	1,253	1,46	1,376	1,594
Mol. Ağırlık	84,93	98,96	119,3	133,4	153,82
Er. Noktası	-96,7	-35,3	-63,7	-32,6	-22,9
Kay.Noktası	39,8	83,5	61,7	74,1	76,4
Sudaki Çöz.	1,32 g/100 mL	0,86g/100 mL	0,795g/100 mL	0,149 g/100 mL	0,08g/ 100 mL
EPA Kodu	U080, F001or F002	K019; K020; K029; U077; D028	K009; K010; K019; K021; K029; K073; K117; K136; K149; K150; K151; U044; D022	U226	K021; K073; K150; K151; U211; D019

2.4.1. Deney sistemi

Bu çalışmada kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.5. de deney sisteminin fotoğrafı Resim 2.3. de gösterilmektedir. Adsorpsiyon hücresinin fotoğrafı ise Resim 2.1 de verilmiştir. Deneysel çalışma sistemi şekilden ve resimden görüldüğü gibi Gow-Mac Series 350 model gaz kromatografi, TC dedektör, iki adet kütle akış ölçer, veri transfer kartı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Hücreye gaz girişi dört farklı yerden, gaz çıkışı ise merkezden olmaktadır. Dört farklı noktadan yapılan gaz girişi taşıyıcı gaz helyum sirkülasyonunu boşlukta daha iyi yapmaktadır. Hücredeki su içerisine gaz girişini önlemek maksadı ile suyun üzerine gaz geçirgenliği olmayan teflon plaka yerleştirilmiştir. Üst odacıktan çıkan gaz hücrenin merkezinden çıkarak TC dedektöre gönderilmiştir. Dedektörden çıkan sinyaller “Peak Simple Chromatography Data System” adlı gaz kromatografi veri kartı sayesinde bilgisayara ve yine aynı isimle yazılı “Peak Simple” bilgisayar paket programı yardımıyla konsantrasyonun zamana göre değişimi veren piklere dönüştürülmüştür. Deney hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreler Çizelge 2.3 te verilmiştir.



Şekil 2.5. Deney sisteminin şematik gösterimi

Çizelge 2.3. Deney hücresinin boyutları ve önemli geometrik parametreler

Üst Oda hacmi	7,43 cm ³
Hücre iç çapı	3,60 cm
Hücre dış çapı	4,60 cm
Hücre yüksekliği (tabletsiz)	6,20 cm
Tabletin üst alanı	7,07 cm ²
Tabletin çapı	3,00 cm
Çalışılan su yüksekliği	1,00 cm
Kullanılan su hacmi	13,00 cm ³



Resim 2.3. Deney sisteminin fotoğrafı

Sistemde kullanılan dedektör TC dedektördür. Bu dedektörün çalışması taşıyıcı ve izleyici gazların ısı iletkenlik farklılığına dayanır. (Dedektörün

çalışma prensibi EK-1 de verilmiştir). Dedektöre giriş ve çıkıştaki referans ve taşıyıcı gaz akış hızları iki ayrı helyum akış ölçer ile ayarlanır.

2.4.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde deney sistemi anlatılırken de bahsedildiği gibi taşıyıcı gaz olarak helyum, izleyici olarak da klorlu uçucu organik bileşiklerden; Diklorometan (CH_2Cl_2), 1-2 Dikloroetan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), Kloroform(CHCl_3), 1,1,1 Trikloroetan ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$) ve Karbontetraklorür (CCl_4) kullanılmıştır. Kullanılan bu kimyasal bileşiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2 te verilmiştir. Gaz kromatografi cihazının referans hattı deney süresince 65 mL/dk akış hızında sabit tutulmuştur. Taşıyıcı gaz akış hızı ise 65 mL/dk ile 360 mL/dk arasında değiştirilmiştir. Bu gaz akış hızı aralığında her bir uçucu organik bileşiğin sıfırncı, birinci mutlak ve ikinci merkezi moment değerleri hem suyun üzerinin açık hem de üzerinin kapalı olduğu konumda çizelge halinde EK - 5 te verilmiştir. Gaz kromatografi cihazının istenilen deney şartlarına gelmesi için yaklaşık 3 saat beklenilmiştir. İstenilen deney şartları sağlandıktan sonra hücrenin içerisinde bulunan tabletin üst yüzeyinden geçen taşıyıcı gaz akımı içine izleyici enjeksiyon ile verilmiştir. İzleyiciler önceden ısıtılmış enjeksiyon yerine 1 μL hacminde şırınga ile verilmiştir. Konsantrasyonun zamana göre değişimini veren pikler bilgisayar vasıtasıyla "Peak Simple" adlı bilgisayar paket programı yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu işlemin gerçekleşmesi için şırınga ile taşıyıcı gaz akımının içine enjekte edildiği an programa başlat komutu verilmiş ve yeterli süre sonunda pikler elde edilmiştir.

Üstü açık ve üstü kapalı yapılan deneylerde farklı taşıyıcı gaz (He) akış hızları için tekrarlanmıştır.

Pikler elde edildikten sonra, sıfırncı moment ifadeleri kullanılarak deney sisteminin tersinir veya tersinmez adsorpsiyona uğradığı teorik ifadeler

yardımıyla kolaylıkla belirlenebilmektedir. Bu sonuç için suyun üzerinin açık ve kapalı olması durumunun sağlandığı iki deney yapılmıştır. Zamana karşı konsantrasyon pikleri gaz kromatografi veri transfer kartı ve onun bilgisayar paket programı sayesinde kolaylıkla elde edilmiştir. Örnek pik EK-4 te gösterilmektedir. Yine programdan yararlanılarak piklerin altında kalan alanlardan sıfırıncı moment değerleri belirlenmiştir. Sıfırıncı moment değerleri tabletin üzerinin açık ve kapalı olduğu durumlar için ayrı ayrı bulunmuştur. Aynı akış hızlarında suyun üstü açık olduğu durumda hesaplanan sıfırıncı moment değerinin suyun üstünün kapalı olduğu durumda hesaplanan sıfırıncı moment değeriyle yakın olması bize tersinir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü şartlar Çizelge 2.4 te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Deneysel şartlar

	İzleyici Hacmi μL	Su Hacmi cm^3	Dedektör sıcaklığı $^{\circ}C$	Hücre Sıcaklığı $^{\circ}C$	Enjeksiyon Yerinin Sıcaklığı $^{\circ}C$	Akım mA
İzleyici	1	13	100	30	100	100

2.5. Deneysel Sonuçlar ve Değerlendirmeler

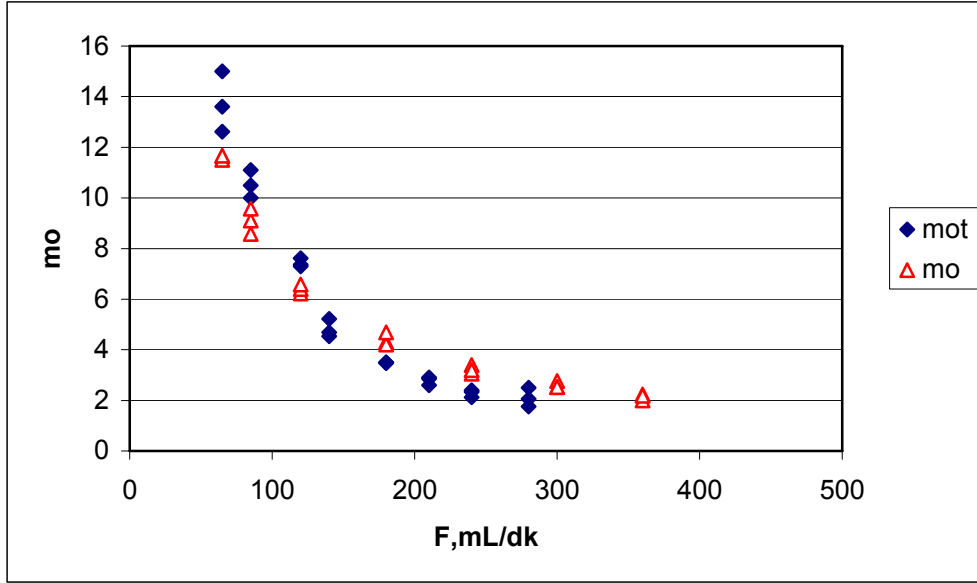
Konu içerisinde de vurgulandığı gibi deneysel çalışmalar adsorpsiyon hücrelerinin içerisine miktarı bilinen deiyonize su koyularak yürütülmüştür. Yapılan deneylerde 5 farklı klorlu uçucu organik bileşik kullanılmıştır. Yapılan deneylerde elde edilen sıfırıncı moment (m_0), birinci mutlak moment (μ_1) "Peak Simple" bilgisayar paket programı sayesinde kolay ve etkin bir şekilde elde edilmiştir. Yine program yardımıyla elde edilen değerlerin Simpson Sayısal İntegrasyon metoduna ait bilgisayar programında değerlendirilmesi sonucunda ikinci merkezi moment (μ'_2) değerleri elde edilmiştir. Bu metoda ait basic dili kullanılarak yazılmış bilgisayar programı ve elde edilen ikinci merkezi moment değerleri EK-3 ve EK-5 te verilmiştir.

2.5.1. Adsorpsiyon deneylerinin değerlendirilmesi

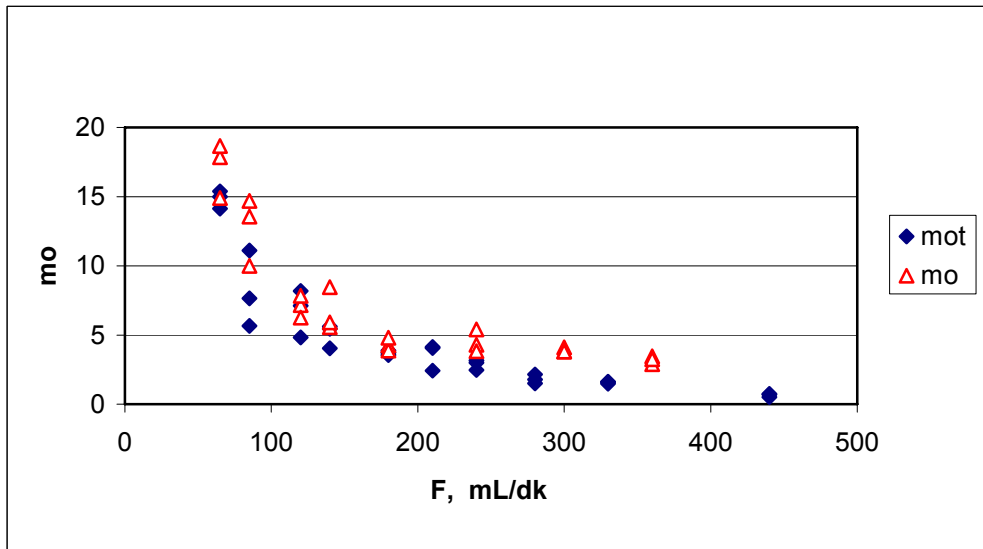
Deneyler daha öncede belirtildiği gibi taşıyıcı gaz helyum ortamında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her bir moment değeri her uçucu organik bileşik için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Öncelikli olarak her bir klorlu uçucu organik bileşiklerinin adsorpsiyon mekanizmaları sıfıncı moment yardımı ile elde edilmiştir. Bu klorlu uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon denge sabitleri ve sudaki penetrasyon mesafeleri bulunmuştur. Bunun için her bir uçucu organik bileşiğin birinci mutlak moment ve ikinci merkezi momentleri birlikte değerlendirilmiştir.

2.5.2. Bütün izleyicilerin sıfıncı momentlerinin değerlendirilmesi

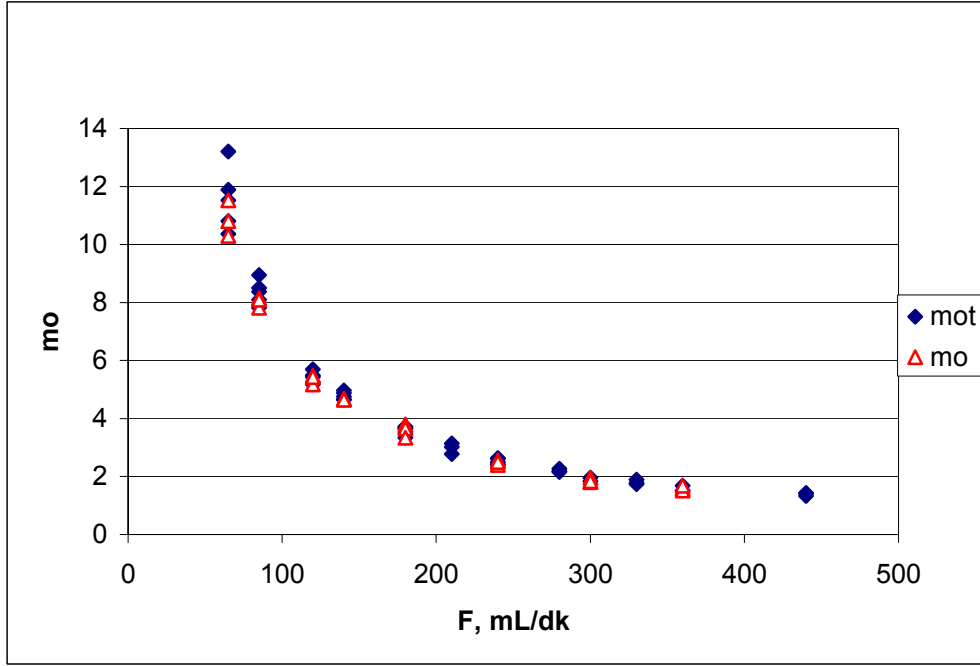
Bütün uçucu organik bileşikler ile yapılan deneylerde adsorpsiyon hücresinin içerisinde su mevcut iken elde edilen sıfıncı momentler (m_0) ve suyun üzerinin gaz geçirgenliği olmayan teflon plaka ile kapalı iken elde edilen sıfıncı momentler (m_{0t}) karşılaştırıldığında, deney sistemindeki adsorpsiyon olayının tersinir veya tersinmez olduğu hakkında bilgi edinilir. Bir başka deyişle pik alanlarını veren m_0 lar her iki durumda da (suyun üzeri kapalı ve açık olması durumunda) birbirine yakın ise tersinir adsorpsiyondan bahsetmek mümkündür. Tersinir durumda ise yani sıfıncı momentlerin birbirinden uzak çıkması durumunda ise tersinmez adsorpsiyon mekanizması söz konusudur. Diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve karbontetraklorür izleyicileri kullanılarak deiyonize su ile yapılan ve taşıyıcı gaz helyumun kullanıldığı deneylerde hacimsel akış hızına (F, mL/dak) karşılık çizilen m_0 grafikleri Şekil 2.6 - 10 arasında görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde üstü kapalı ve üstü açık deneylerde sıfıncı momentler birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu durumda deneysel hataları göz önünde bulundurarak bütün kullanılan izleyiciler için adsorpsiyonun tersinir olduğunu söylemek mümkündür.



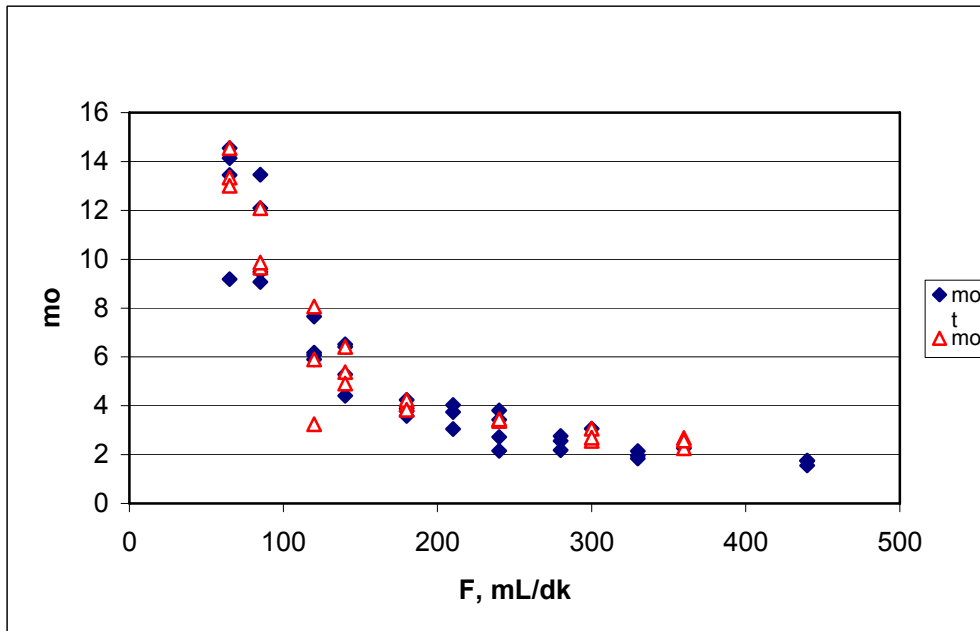
Şekil 2.6. Diklorometan izleyicisi için sıfırıncı moment grafiği



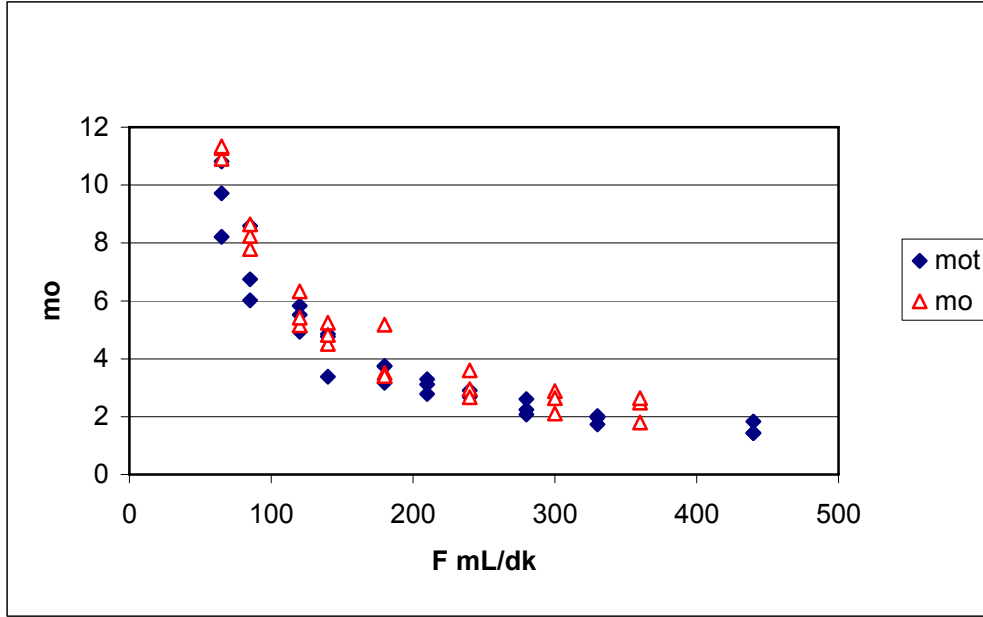
Şekil 2.7. 1,2 Dikloroetan izleyicisi için sıfırıncı moment grafiği



Şekil 2.8. 1,1,1-Trikloroetan izleyicisi için sıfırıncı moment grafiği



Şekil 2.9. Kloroform izleyicisi için sıfırıncı moment grafiği



Şekil 2.10. Karbontetraklorür izleyicisi için sıfırncı moment grafiği

Her bir izleyicinin sıfırncı moment grafiklerine bakıldığında kullanılan tüm klorlu uçucu organik izleyicilerin üstü kapalı ve üstü açık sıfırncı moment değerlerinin birbiri ile çakışması veya oldukça yakın çıkması sonucu tersinir adsorpsiyon mekanizmasına uyduğu sonucuna varılmıştır. Varılan bu sonuç doğrultusunda daha önce elde edilmiş tersinir ve denge adsorpsiyon eşitlikleri kullanılabilir. İzleyicilerin birinci mutlak moment ve ikinci merkezi moment eşitlikleri ile izleyicilerin adsorpsiyon denge sabitleri ve su içerisinde ne kadar mesafeye kadar gittiklerini gösteren penetrasyon mesafeleri bulunabilecektir.

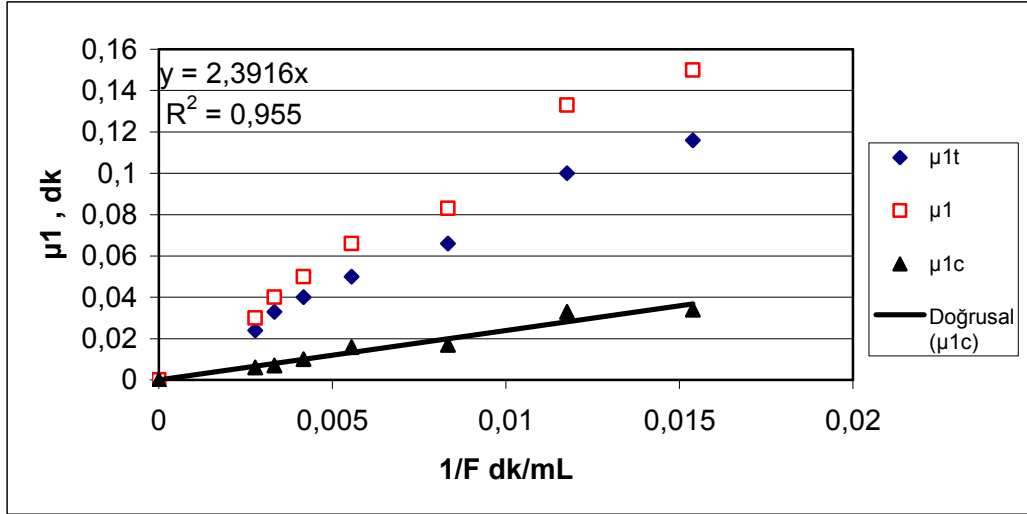
2.5.3. Bütün izleyicilerin birinci mutlak momentlerinin ve ikinci merkezi momentlerinin değerlendirilmesi

Diklorometan, 1-2 Dikloroetan, Kloroform, 1,1,1 Trikloroetan ve Karbontetraklorür izleyicileri için birinci mutlak moment değerleri farklı akış hızlarında üstü açık (μ_1) ve üstü kapalı (μ_{1t}) konumlarında aynı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikler Şekil 2.11-15 arasında görülmektedir. Ayrıca bu

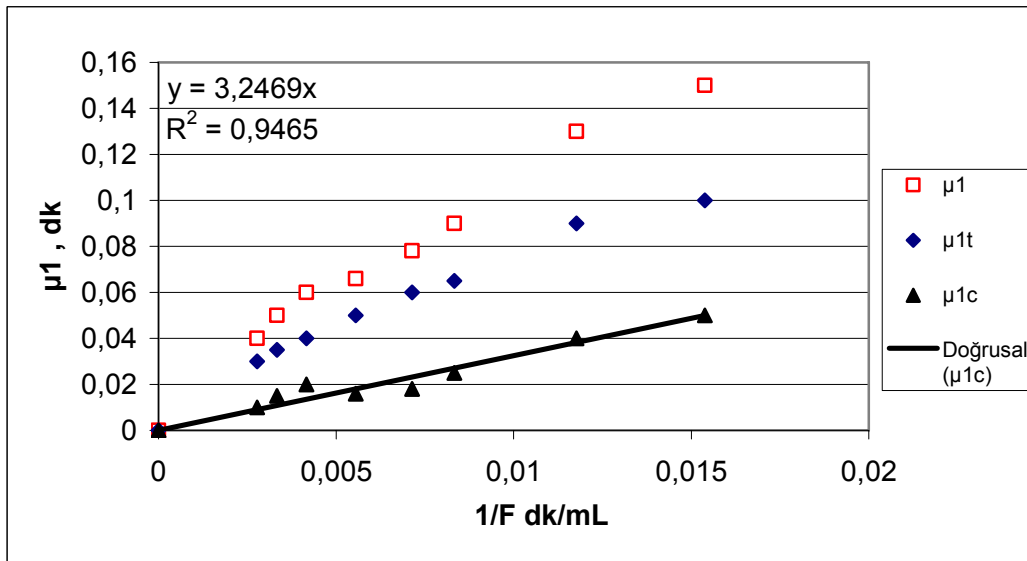
grafiklerde de görüldüğü gibi üstü açık ve üstü kapalı konumdaki birinci mutlak moment değerlerinin farkından elde edilen düzeltilmiş birinci mutlak moment (μ_{1c}) değerleri de bu grafikler üzerinde çizilmiştir.

DeneySEL moment değerleri ölü hacimlerin etkisini de kapsadığı için bir set deney de mutlaka üstü kapalı olarak yapılması gerekmektedir. Moment değerlerindeki ölü hacimlerin etkisini ortadan kaldırmak için μ_1 ve μ_{1t} 'nin farkının alınmasıyla elde edilen μ_{1c} değerleri ile ölü hacim etkileri ortadan kalkmış olur. Eş. 2.23'te görüldüğü gibi μ_{1c} ve $1/F$ arasında lineer bir bağıntı vardır. Eş. 2.23'e bakıldığında ifadenin içinde bilinmeyen 3 parametrenin olduğu görülmektedir. Bunlar; gaz – sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon denge sabiti (K_{gl}), Boyutsuz Henry sabiti (K_H) ve penetrasyon mesafesi (L)' dir. Boyutsuz Henry sabiti literatürden her bir izleyici için bulunmuştur. İzleyicilerin Henry sabitleri Çizelge 2.5 de verilmiştir. $\mu_{1c}-1/F$ doğrusunun eğimi kullanıldığında bütün izleyiciler için gaz – sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon denge sabitleri K_{gl} ve L ifadelerini içeren bir denklem ortaya çıkmaktadır. İki bilinmeyen mevcut olduğu için bir başka ifade olan ikinci merkezi momentlere ihtiyaç duyulmaktadır.

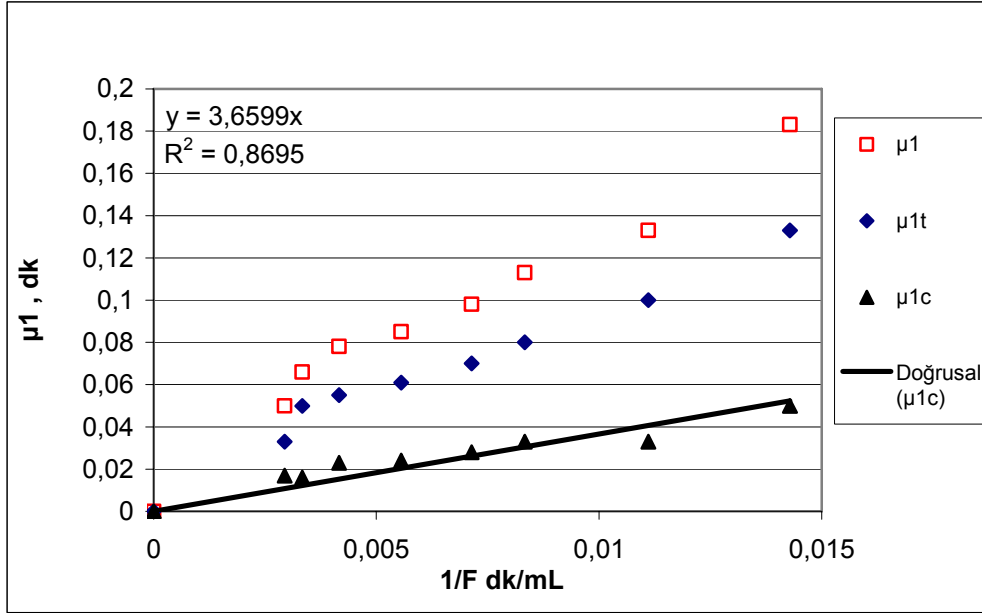
İkinci merkezi momentler aynı izleyiciler için elde edilmiş ve Şekil 2.16 – 20 arasında gösterilmiştir. DeneySEL sonuçların yardımıyla hücrenin üzerinin kapalı olduğu halde elde edilen ikinci merkezi moment (μ'_{2t}) ile adsorpsiyonun olduğu ikinci merkezi moment (μ'_2) değerleri karşılaştırıldığında ve Eş.2.25' deki Y ifadesinin hesabında kullanılmıştır. Her bir izleyici için hesaplanan Y değerleri beklenen lineer bağıntıyı vermiştir. Aşağıdaki grafiklerde bu ilişki görülmektedir.



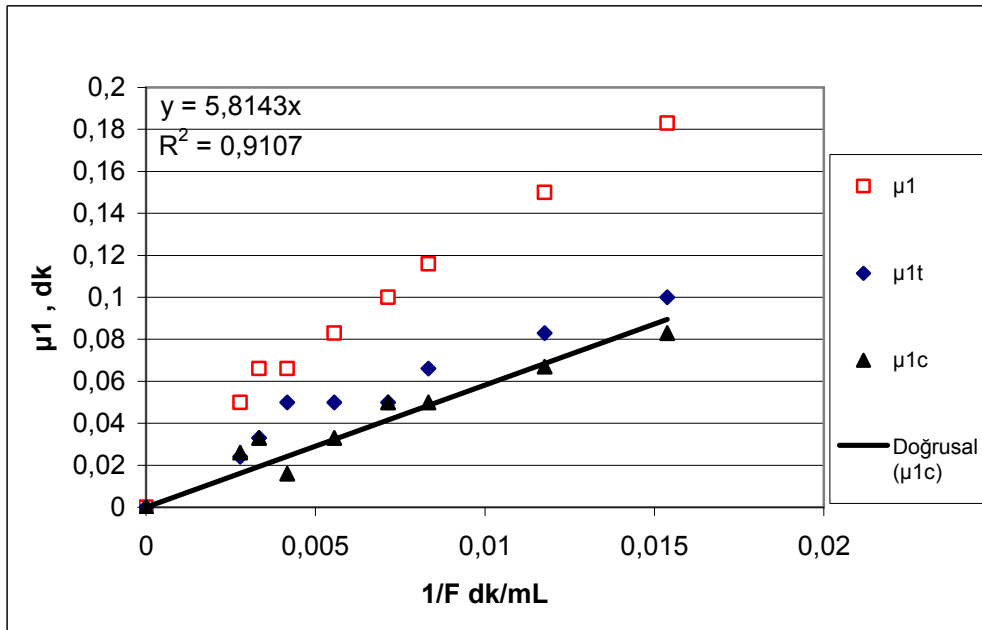
Şekil 2.11. Diklorometan izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği



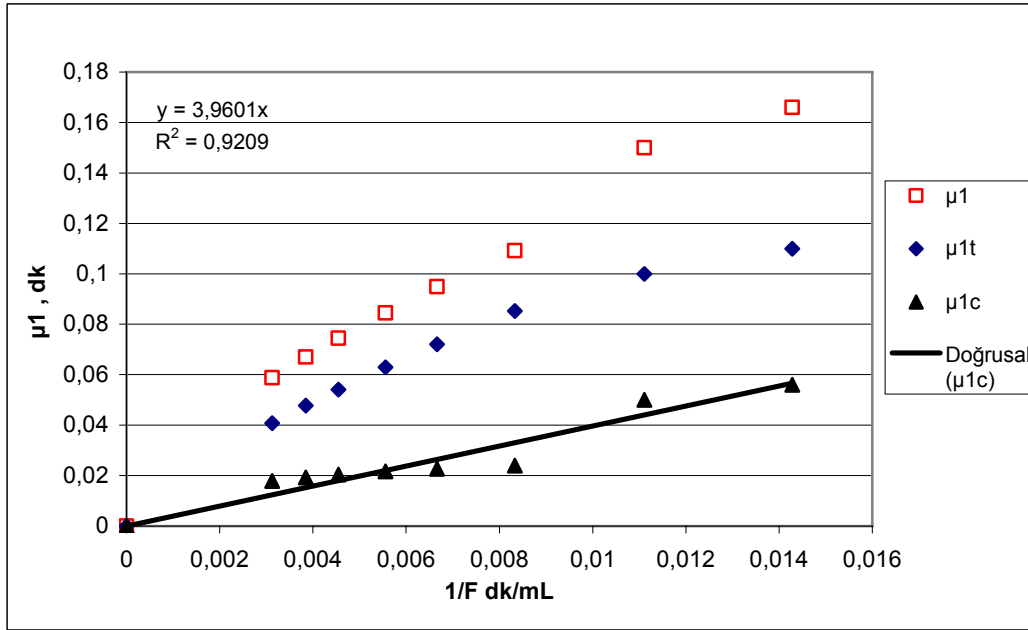
Şekil 2.12. 1,2- Dikloroetan izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği



Şekil 2.13. 1,1,1-Trikloroetan izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği



Şekil 2.14. Kloroform izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği



Şekil 2.15. Karbontetraklorür izleyicisi için birinci mutlak moment grafiği

Birinci merkezi moment grafikleri incelendiğinde; hücrede su mevcut iken (μ_1) yapılan deneyin sonuçlarını, suyun üzeri gaz geçirmez teflon plaka ile kapatıldığı (μ_{1t}) durum için yapılan deneyin sonuçlarını ve hücredeki ölü hacmin etkisini ortadan kaldırmak için yapılan bu iki set deneyin farkı olan (μ_{1c}) sonuçlarını tek bir grafik üzerinde her bir izleyici için gösterilmiştir. Yapılan deneylerde farklı akış hızlarında elde edilmiş olan moment değerleri EK - 5 de verilmiştir.

Düzeltilmiş birinci mutlak moment ifadesi Eş.2.23 ile gösterildiği şekildedir. Bu eşitlik $\mu_{1c}-1/F$ karşı grafiğe geçirildiğinde aralarındaki ilişkinin lineer olması gerektiği daha önce söylenmişti. Yapılan deneyler sonucunda her bir izleyici için çizilen bu grafiklerde bu ilişkinin olduğu açık bir biçimde görülmektedir. Eş.2.23'e bağlı olarak çizilen grafiklerde diklorometan izleyicisi için $y = 2,3916$ $R^2= 0,96$, 1,2-dikloroetan izleyicisi için $y = 3,2469$ $R^2= 0,95$, 1,1,1-trikloroetan izleyicisi için $y = 3,6599$ $R^2= 0,87$, kloroform izleyicisi için $y = 5,8143$ $R^2= 0,91$ ve karbontetraklorür izleyicisi için $y = 3,9601$ $R^2 = 0,92$ bulunmuştur. Eş. 2.23'e bakıldığında bu eşitlikte bilinmeyen parametre

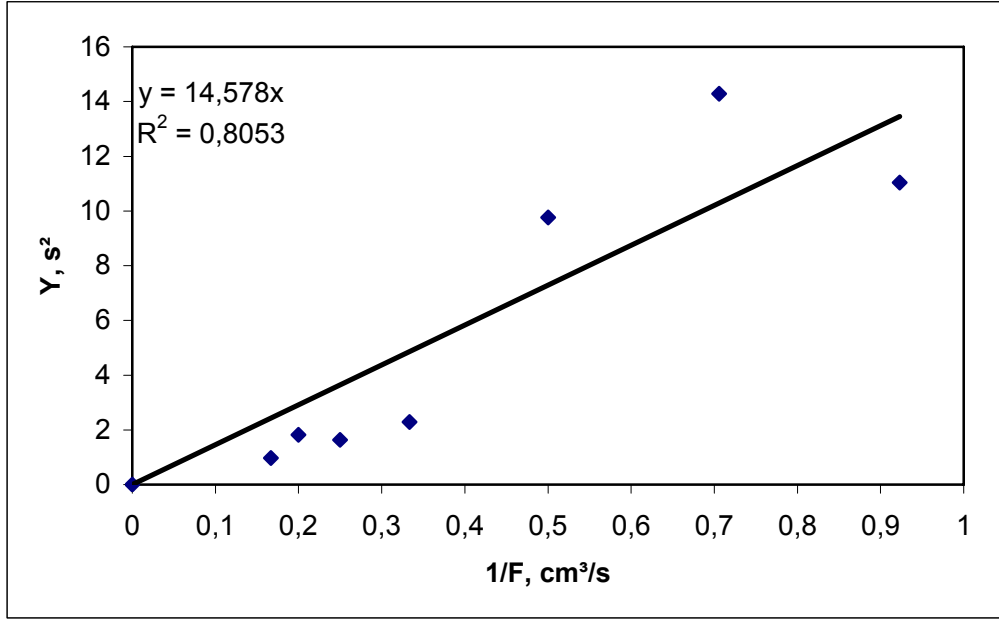
sayısının üç olduğu görülmektedir. Bu parametreler Henry sabiti (K_H), penetrasyon mesafesi (L) ve adsorpsiyon denge sabitidir (K_{gl}). Bu parametrelerden boyutsuz Henry sabitleri literatürden bulunmuştur. Bulunan Henry sabitleri Çizelge 2.5 de görülmektedir. Fakat Eş.2.23'ün çözümünü yapmak bilinmeyen parametre sayısı iki olduğu için mümkün değildir. Bu parametreleri çözebilmek için daha öncede bahsedildiği gibi ikinci bir denkleme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu parametreler ikinci merkezi moment eşitliği kullanılarak çözülebilir. Eş.2.25 ile gösterilen ifadede birinci mutlak moment ifadesi içinde bulunan parametreler ve ayrıca gaz sıvı ara yüzeyindeki difüzyonu belirten D_{AB} ifadesi de bulunmaktadır. Bu ifadeyi Wilke – Chang eşitliğinden kolaylıkla elde edebiliriz. Her bir kimyasal için Wilke – Chang eşitliğinden hesaplanan difüzyon sabitleri Çizelge 2.6 da sunulmuştur. Ayrıca hesaplamaları EK - 6 da verilmiştir.

Çizelge2.5. Uçucu organik bileşiklerin boyutsuz Henry sabitleri [6,8,24]

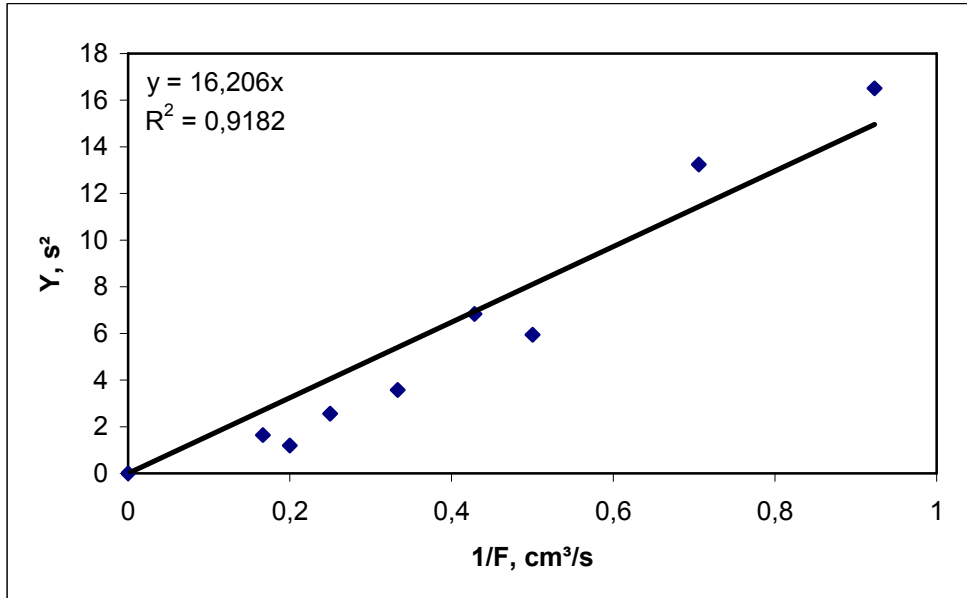
İzleyici	Boyutsuz Henry Sabiti K_H
Diklorometan	0,128
Dikloroetan	0,038
Kloroform	0,121
Trikloroetan	1,46
Karbontetraklorür	0,983

Çizelge2.6. Uçucu organik bileşiklerin Wilke-Chang eşitliğinden hesaplanan sudaki difüzyon katsayıları

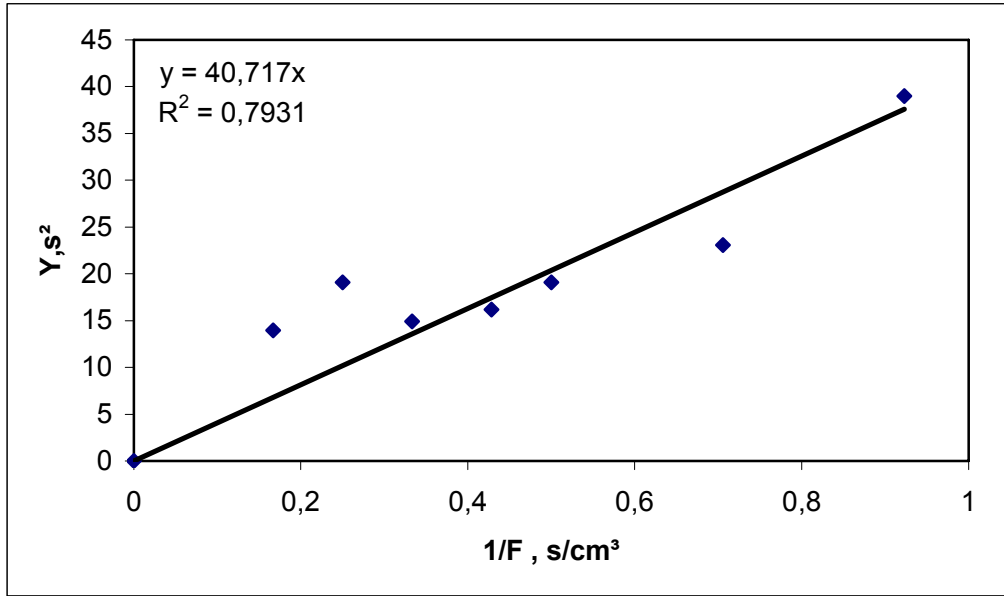
İzleyici	Formül	D_{AB} cm ² /s
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	1,57x10 ⁻⁵
Dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,34x10 ⁻⁵
Kloroform	CHCl ₃	1,18x10 ⁻⁵
Trikloroetan	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,12x10 ⁻⁵
Karbontetraklorür	CCl ₄	1,2x10 ⁻⁵



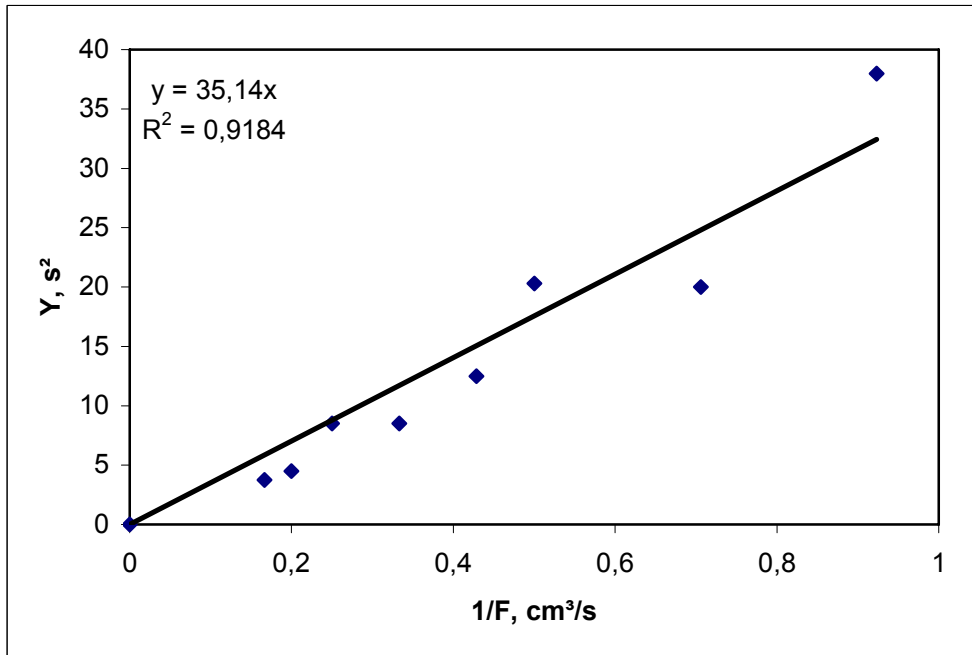
Şekil 2.16. Diklorometan izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği



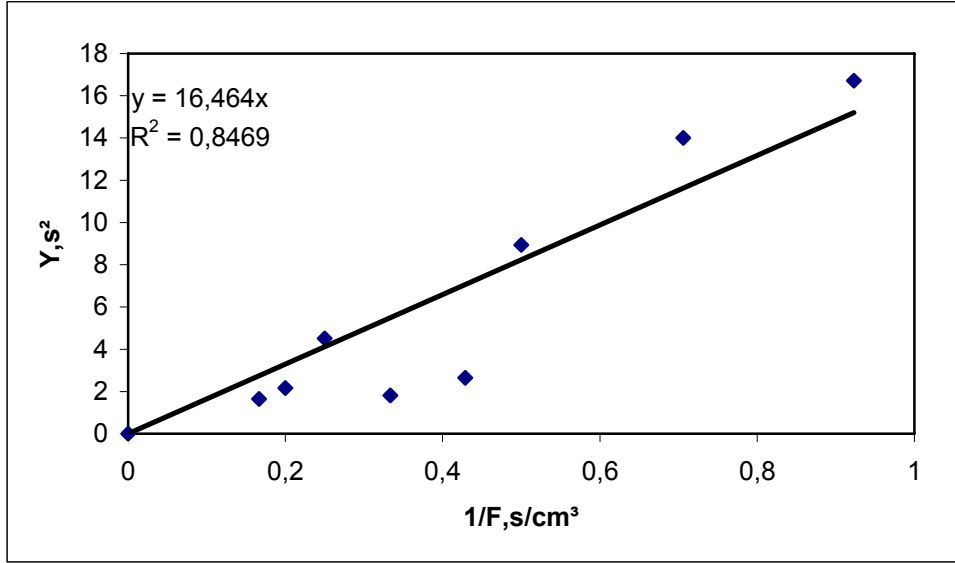
Şekil 2.17. 1,2-Dikloroetan izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği



Şekil 2.18. 1,1,1-Trikloroetan izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği



Şekil 2.19. Kloroform izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği



Şekil 2.20. Karbontetraklorür izleyicisi için ikinci merkezi moment grafiği

Her bir izleyici için ikinci merkezi moment grafikleri şekillerde görülmektedir. Bu grafikler Eş.2.25'e göre çizilmiştir. Bu eşitlikte $1/F$ - Y ilişkisi lineer bir bağıntı göstermektedir. Çizilen grafikler sonucunda diklorometan izleyicisi için $y = 14,58$ $R^2 = 0,80$, 1,2-dikloroetan izleyicisi için $y = 16,21$ $R^2 = 0,92$, 1,1,1-trikloroetan izleyicisi için $y = 40,72$ $R^2 = 0,79$, kloroform izleyicisi için $y = 35,14$ $R^2 = 0,92$ ve karbontetraklorür izleyicisi için $y = 16,46$ $R^2 = 0,85$ bulunmuştur. Bulunan bu değerler ikinci merkezi moment ifadelerinde ki bilinmeyen parametreleri içermektedir. Düzeltilmiş birinci mutlak moment Eş.2.23 ve düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadesini içeren Eş.2.25 iki adet denklem vermektedir. Bilinmeyen parametre sayısı iki olduğu için bu iki denklemi aynı anda çözümünü yaparak bu parametreleri elde etmek oldukça kolaydır. İki moment ifadesinin birlikte çözümü yapılarak elde edilen adsorpsiyon denge sabitleri ve penetrasyon mesafelerinin değerleri Çizelge 2.7 de sunulmuştur.

Çizelge 2.7. Puls- tepki deneylerinin sonuçları

İzleyici	Henry Sabiti K_H	Adsorpsiyon Denge Sabiti K_{gl} , cm^3/cm^2	Penetrasyon Mesafeleri L, cm	100 ml sudaki Çözünürlük, g
Diklorometan (CH_2Cl_2)	0,128	0,255	0,01	1,32
1,2- Dikloroetan ($C_2H_4Cl_2$)	0,038	0,3	0,006	0,86
1,1,1 Trikloroetan ($C_2H_3Cl_3$)	1,46	0,49	0,04	0,149
Klorofom ($CHCl_3$)	0,12	0,73	0,01	0,795
Karbondotetraklorür (CCl_4)	0,983	0,54	0,02	0,08

2.5.4. Hesaplanan penetrasyon mesafesi

Bütün izleyicilerin penetrasyon mesafelerini elde edebilmek için ikinci merkezi momentlerinin yanı sıra Eş.2.26-Eş.2.42 arasında türetilen Eş.2.42 de kullanılabilir. Bu eşitlikte gerekli olan ifadeler t_1, μ_1, K_H ve D_{AB} dir. t_1 olarak gösterilen terim pikin sonlanma zamanını ifade etmektedir, μ_1 ise daha önceden de bilindiği üzere birinci mutlak momenti ifade etmektedir. K_H ve D_{AB} değerleri ise her bir izleyici için Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6 da verilmiştir. Her bir izleyici için gerekli olan t_1 değerleri ve μ_1 değerleri Ek 6 daki çizelgelerde de gösterilmiştir. Bu çizelgelerdeki değerler kullanılarak Eş.2.42'ye uygulandığında hesaplanan penetrasyon mesafeleri yine aynı çizelgede görülmektedir. Geliştirilen ifadelerden elde edilen sonuç düzeltilmiş birinci mutlak moment ve düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadelerinin birlikte çözümü yapılarak elde edilen sonuçlarla hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu değerleri içeren tablo Çizelge 2.8 de sunulmuştur. Bu sonuç göstermektedir ki penetrasyon mesafesi tayini için geliştirilen bu

eşitlikler oldukça kabul edilebilir doğruluktur. Her bir uçucu organik bileşik için iki yoldan hesaplanan penetrasyon mesafeleri aynı aralıkta çıkmıştır.

Çizelge 2.8. Hesaplanan penetrasyon mesafelerinin sonuçları

İzleyici	L cm (Eş.2.23 ve Eş.2.25)	L cm (Eş.2.42)	t ₁ (s)	μ ₁ (s)
Diklorometan	0,010	0,006-0,018	12-90	2-10
Dikloroetan	0,006	0,005-0,007	24-60	2-10
Kloroform	0,010	0,009-0,016	32-105	2-10
Trikloroetan	0,040	0,031-0,045	32-72	4-13
Karbontetraklorür	0,020	0,017-0,033	15-57	3-10

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada toprak ve su kirliliğinde oldukça büyük öneme sahip olan uçucu organik bileşiklerin sudaki taşınımı incelenmiştir. Klorlu uçucu organik bileşiklerin 30 °C' da gaz su ara yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon denge sabitleri ve penetrasyon mesafeleri bulunmuştur.

Daha önce yapılan bir çalışmada etil bromürün gaz su ara yüzeyinde tersinir adsorplandığı belirlenmiş ve adsorpsiyon denge sabiti moment tekniği ile oldukça basit ve etkin bir biçimde değerlendirilmiştir [1]. Yapılan bu çalışmada bir önceki çalışmaya benzer olarak diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve karbontetraklorür izleyicileri kullanılarak gaz su ara yüzeyindeki taşınımı ve adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca yeni bir penetrasyon mesafesi ifadesi geliştirilmiştir. Bütün izleyicilerin gaz – su ara yüzeyinde tersinir adsorplandığı suyun üzerinin açık olduğu durumda sıfıncı momentler ve suyun üzerinin kapalı olduğu durumdaki sıfıncı momentlerin neredeyse aynı noktalarda çıkması sonucu anlaşılmıştır. Diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve karbontetraklorür izleyicilerinin gaz su ara yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabitleri ve penetrasyon mesafeleri bu çalışma kapsamında belirlenmiştir.

Daha önce penetrasyon mesafelerinin belirlenmesi için toprak tableti kullanılmıştır [2] su için ise herhangi bir çalışmanın yapıldığına rastlanılmamıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak her bir izleyicinin düzeltilmiş birinci mutlak momentleri ile düzeltilmiş ikinci merkezi momentleri birlikte kullanılarak çözüm yapılmıştır. Denge adsorpsiyonu için elde edilen düzeltilmiş birinci mutlak moment ifadesinde (Eş.2.23) bilinmeyen parametreler; adsorpsiyon denge sabiti, penetrasyon mesafe ve Henry sabitidir. Henry sabiti literatürden bulunmuştur. Dolayısıyla Eş.2.23 te bilinmeyen parametre sayısı iki olmuştur. Yine aynı şekilde denge adsorpsiyonu için elde edilen düzeltilmiş ikinci merkezi moment ifadesinde

(Eş.2.25) bilinmeyen parametreler; adsorpsiyon denge sabiti, penetrasyon mesafesi, Henry sabiti ve gaz su ara yüzeyindeki difüzyon sabitidir. Henry sabiti değerleri literatürden bulunmuştur ve gaz su ara yüzeyindeki difüzyon sabiti de Wilke – Chang eşitliğinden faydalanılarak hesaplanmıştır. Bu durumda Eş. 2.23 ve Eş. 2.25 olmak üzere iki adet denklem bulunmaktadır. Bilinmeyen sayısı iki ve denklem sayısı iki olduğu için denklemlerin birlikte çözümü ile adsorpsiyon denge sabitini (K_{gl}) ve penetrasyon mesafesini (L) bulmak mümkündür.

Klorlu uçucu organik bileşikler ile yapılan puls – tepki deneyleri aynı miktarda su kullanılarak ve adsorpsiyon hücresinin üstü açık ve kapalı konumlarında tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon hücresindeki su 30°C sıcaklıkta tutularak diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve karbondiklorür izleyicileri için gaz su ara yüzeyindeki adsorpsiyon denge sabitleri sırasıyla 0,255 cm³/cm², 0,3 cm³/cm², 0,73 cm³/cm², 0,49 cm³/cm² ve 0,54 cm³/cm² hesaplanmıştır. Bu izleyiciler için penetrasyon mesafeleri sırasıyla 0,01 cm, 0,006 cm, 0,01 cm, 0,04 cm ve 0,018 cm olarak bulunmuştur.

Yukarıdaki değerler çizelge halinde Çizelge 2.7 de sunulmuştur. Bu çizelge incelendiğinde klor sayıları artıkça adsorpsiyon denge sabitleri (K_{gl}) de artmaktadır. Fakat kloroform ile karbondiklorür arasında bu durum farklı çıkmıştır. Bunun sebebi de Henry sabitleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu koşulda klor sayılarının yanında Henry sabitlerinin adsorpsiyon denge sabitine etkisi olduğu anlaşılmıştır. Diklorometan ile 1,2 dikloroetan arasındaki ilişki incelendiğinde karbon sayılarının farklı olduğu ve Henry sabitleri arasında oldukça fark bulunduğu görülmüştür. Fakat adsorpsiyon denge sabitleri hemen hemen aynı değerde çıkmıştır. 1,1,1 trikloroetan ile kloroform aynı sayıda klor farklı sayıda karbon atomlarına sahiptir. Henry sabitleri farklı olduğu için adsorpsiyon denge sabitleri de kloroform lehine büyük çıkmıştır.

Literatürde etilbromür izleyicisi ile yapılan puls – tepki deneyi sonucunda adsorpsiyon denge sabiti (K_{gl}) $0,3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ olarak bulunmuştur [1]. Literatür incelemesi sonucunda klorlu uçucu organik bileşiklerin suda ne kadar adsorplandığını belirten penetrasyon mesafeleri ile ilgili herhangi bir sonuca rastlanmamıştır.

Klorlu uçucu organik bileşiklerin sudaki penetrasyon mesafesini bulmak için ayrıca bu çalışmada yeni bir ifade geliştirilmiştir. Eş. 2.26 ve Eş. 2.41 arasındaki eşitlikler yardımıyla Eş.2.42 penetrasyon mesafesini veren ifade türetilmiştir. Bu ifadede alıkonma süresi ve pikin sonlanma süresi bilinmesi gerekmektedir. Bu değerler deneysel çalışma sonrasında elde edilmiştir. Eşitlikte bu değerlerin yerlerine yerleştirilmesi sonucu her bir izleyici için penetrasyon mesafeleri bulunmuştur. Her bir farklı akış hızında sürelerin farklı çıkması beklenen bir durumdur. Akış hızının artması sonucu izleyicinin sudaki alıkonma süresi ve pikin sonlanma süresi azalmaktadır. Bu sürelerin her bir akış hızında farklı değerler göstermesi penetrasyon mesafelerinin belli bir aralıkta çıkmasına neden olmuştur. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki suda diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve karbontetraklorür izleyicileri için gaz su ara yüzeyinde penetrasyon mesafeleri sırasıyla $0,018\text{--}0,006 \text{ cm}$, $0,007\text{--}0,005 \text{ cm}$, $0,016\text{--}0,009 \text{ cm}$, $0,045\text{--}0,031 \text{ cm}$, $0,033\text{--}0,017 \text{ cm}$. Bulunan bu değerler ilk yöntemle bulunan değerler ile aynı aralıktadır. Bu da iki metodun birbirini doğruladığını göstermektedir. Yapılan bu çalışmada penetrasyon mesafesinin bulunması için geliştirilen ifade kabul edilebilir doğruluktadır. Dolayısı ile bundan sonra yapılacak çalışmalarda penetrasyon mesafesi Eş. 2.42 den kolaylıkla ve güvenilir bir şekilde hesaplanabilecektir.

Bu çalışmada su kirliliği konusunda oldukça önemli bir yere sahip klorlu uçucu organik bileşiklerden bazılarının sudaki davranışlarını belirlemek için gerekli olan parametreler elde edilmiştir. Bu parametrelerin elde edilmesi bu kirliliğin anlaşılmasında oldukça büyük öneme sahiptir. Çalışmanın sonunda diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve

karbontetraklorür için gaz su arayüzeyinde 30°C sıcaklıkta adsorpsiyon mekanizmaları, adsorpsiyon denge sabitleri ve penetrasyon mesafeleri bulunmuştur.

Bu çalışma sonucunda bazı öneriler vermek gerekirse; gerçekleştirilen bu çalışmada ikinci merkezi momentlerin R^2 değerleri beklenenden daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat diklorometan ve 1,1,1 trikloroetan izleyicileri için bu R^2 değerleri diğerlerine göre daha düşük çıkmıştır. Genel olarak bu durumu önlemek için deneysel çalışmada taşıyıcı gaz akış hızı mümkün olduğu kadar yüksek tutulmalıdır. Düşük akış hızlarındaki sonuçlar daha çok sapma göstermiştir. Bunun nedeni düşük akış hızlarında kütle film direncinin olması ve bu akış hızlarında iyi bir karışımın sağlanamaması olabilir. Kullanılan izleyiciler (diklorometan, 1-2 dikloroetan, kloroform, 1,1,1 trikloroetan ve karbontetraklorür) dışında suyu kirleten diğer uçucu organik maddelerin analizlerini de aynı sistemde incelemek mümkündür. Ancak bunun için teorik ifadelerin tekrar düzenlenmesine ihtiyaç duyulabilir. Bu çalışma aynı zamanda toprak tableti kullanarak değişik izleyicilerin analizleri içinde gerçekleştirilebilir. Yapılan deneyde deiyonize su kullanılmıştır. Farklı pH içeren sulara deneyler yapılarak pH etkisinin önemi değerlendirilebilir. Fakat suyun pH aralığı değiştirilirken izleyicilerden kaynaklanan reaksiyonun olup olmamasını da göz önünde bulundurmak gereklidir. Reaksiyon söz konusu ise teorik ifadelerde reaksiyon teriminin de bulunması doğru olacaktır. Bu çalışmada $z \rightarrow \infty$ sınır şartı kullanılarak ($C_i=0$) teorik ifadeler yeniden düzenlenebilir. Bunun sonucunda penetrasyon mesafesi geliştirilen ifadenin içinde yer almaz. Bu yeni eşitlik ile uçucu organik bileşiklerin sudaki boyutsuz Henry sabitlerini elde etmek mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Yaşyerli, N., "Dynamic analysis of sorption and dissolution of ethyl bromide at gas-water interface", **Chemical Engineering and Processing**, 43:905-910 (2004).
2. Doğu, T., Yaşyerli, N., Doğu, G., McCoy, B.J., Smith, J.M., "One-sided single-pellet technique for adsorption and intraparticle diffusion", **AIChE J.**, 42: 516–523 (1996).
3. Bozyiğit R., Karaaslan T., "Çevre Bilgisi", **Nobel Yayın Dağıtım**, Ankara,(20-45) 1998.
4. T.C.Çevre ve Orman Bakanlığı Çed ve Planlama Genel Müdürlüğü, "Türkiye Çevre Atlası" <http://www.cedgm.gov.tr/cevreatlasi.htm> (2004).
5. Yaşyerli, N., Doğu, G., Doğu, T., McCoy B.J., "Pulse-response study for the humidity effect on sorption of ethyl bromide on clays", **AIChE J.**, 45:291–298. (1999).
6. Jury,W.A., Russo,D., Streile,G., Abd,H.E., "Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface", **Water Resources Research**, 26:3-20 (1990).
7. Hantush, M.M., Govindaraju, R.S., Marino, M.A., Zhang,Z.,"Screening model for volatile pollutants in dual porosity soils" **J. Hydro**, 260: 58-74 (2002).
8. Tata, P., Witherspoon, J., Hing,C.L., "VOC Emissions from Wastewater Treatment Plants Characterization" , Control and Compliance , **CRC Press LLC**, USA.,126-142 (2003).
9. Schneider, P., Smith, J.M., "Adsorption rate constants from chromatography", **AIChE J.**, 14: 762–770 (1968).
10. Doğu, G., Cabbar, C., Doğu, T., "Thermal and mass diffusivity from dynamic single pellet experiments" **Chem. Eng. Commun.**, 102:149-155 (1991).
11. McCoy, B.J., Rolston, D.E., "Convective transport of gases in moist porous media: effect of absorption, adsorption and diffusion in soil aggregates", **Environ. Sci. Technol.**, 26: 2468–2476 (1992).
12. Yaşyerli, N., G. Doğu, T. Doğu, B. J. McCoy, "Pulse-response study for the humidity effect on sorption of ethyl bromide on clays", **AIChE J.**, 45: 291-298 (1999).

13. 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.***, 28:1312-1319 (1994).
14. Chiou, C.T., Shoup, T.D., "Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity", ***Environ. Sci. Technol.***, 19:1196-1203 (1985).
15. Parnis, C., Brooks, P., "Semi-volatile organic compounds in the Campaspe river system (Victoria, Australia)", ***Water Res.***, 35:1861-1868 (2001).
16. Manzoor, S., Shah, M.H., Shaheen, N., Khalique, A., Jaffar, M. "Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater", ***Journal of Hazardous Materials A***, 137: 31-37 (2006).
17. Sen, T.K., Shanbhag, S., Khilar, K.C. "Subsurface colloids in groundwater contamination: a mathematical model", ***Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects***, 232: 29-38 (2004).
18. Liu, H., Yao, X., Liu, M., Hu, Z., Fan, B., "Study on adsorption behaviour of volatile and semivolatile organic vapors to air dry soils based on QSPR methods" ***Environmental Pollution***, 147:41-49 (2007).
19. Erdoğan, F.O., Kopaç, T., "Dynamic analysis of sorption of hydrogen in activated carbon", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 32: 3448-3456 (2007).
20. Kopaç, T., Doğu, G., Doğu, T., "Single pellet reactor for the dynamic analysis of gas – solid reactions "reaction of SO₂ with activated soda"", ***Chem. Eng. Sci.***, 51: 2201 (1996).
21. Uyanık, Ö., Dogu, G., "Analysis of gases diffusion in bidisperse porous catalysts, by the moment technique" ***TBTAK VI. Sci. Conf. Proc.***, 489(1977).
22. Cabbar, C., Gündüz, U., "Henry sabitinin bir-tarafli tek-hücre tekniği ile belirlenmesi", ***Turk J. Engin. Environ. Sci.***, 25:163-168(2001).
23. Othmer, Kirk, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, A ***Wiley-Interscience Publication***, USA., 693-791 (1984).

24. Yow, J., Smith J. M., "Chromatographic determination of solubilities of gases in liquids", **Lat. Am. J. Chem. Eng. Apply. Chem.**, 13:185-197 (1983).
25. Munz, C., Roberts, P.V., "Gas- and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration", **Wat. Res.**, 23: 589-601 (1989).
26. Aristov, Y.I., Glaznev, I.S., Freni, A., Restuccia, G., "Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature" , **Chemical Engineering Science** , 63: 1453-1458 (2006).
27. Dogu, G., Smith, J. M., "A dynamic method for catalyst diffusivities", **AIChE J.**, 21: 58–61 (1975).
28. Bird, R.B., Stewart, W., Lightfoot,. "Transport Phenomena 2nd ed", **John Wiley & Sons Inc.**, Newyork, 530-532 (2002).
29. Yaşyerli, N., "Toprakta organik kirleticilerin taşınımı ve adsorpsiyonu", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 174-175, (1997).

EKLER

EK-1 Gaz kromatografisi hakkında bilgi

Genel bir kavram olarak kromatografi

Kroma renk demektir; kromatografi ise moleküler veya iyonlar halindeki karışımların hareketli (mobil) bir faz yardımıyla sabit (stationary) faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanarak birbirinden ayırıp ayrı ayrı bölgelerde toplayarak bunların miktarlarının çeşitli fiziksel metotlarla belirlenmesine denir.

Kromatografi olayında; adsorpsiyon, dağılma yön değiştirme ve geçirgenlik gibi kuvvetler rol oynar. Bir yüzeyi geniş katı bir destek üzerinde hareketsiz duran bir faz ile bu faz üzerinden hareket eden faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak ayırma işlemi yapılır.

Başlıca ayırma yöntemlerinin bir alt birimi diyerek de kromatografiyi tanımlayabiliriz.

Kromatografi genellikle organik kimyada kullanılır. Çevre kimyası, gıda, eczacılık, biyoloji gibi alanlarda da kullanılır. Kromatografinin çok çeşitli kullanım amaçları vardır. Örneğin anne sütünde kalan DDT pestisit olarak vücuda yerleşir ve atılamaz. Vücuttaki bu pestisit oranı gaz kromatografisiyle ölçülebilir.

Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

Kromatografik yöntemler iki esasa göre sınıflandırılır.

1) Ayırma işleminde rol oynayan fizikokimyasal işlemlere göre ;

a) Adsorpsiyon kromatografisi

b) Dağılma kromatografisi

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

c) İyon değiştirme kromatografisi

d) Steril seçici kromatografisi

2) Ayırma işleminde kullanılan düzeneğe göre;

a) Kolon kromatografisi

b) Kâğıt kromatografisi

c) İnce tabaka kromatografisi

d) Sıvı kromatografisi

e) Gaz kromatografisi

Kromatografik yöntemlerde istenilen madde (analit) iki faz arasında bir dağılma gösterir. Bu dağılmaya etki eden faktörler şunlardır:

1) Dağılma kuvvetleri karakteri

2) Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon

3) Adsorpsiyon izotermi

Dağılma kuvvetlerinin karakteri başlıca dört yolla etkilidir.

a) Dispersif etkileşimler

b) Dipol – Dipol etkileşimler

c) Hidrojen bağı

d) Yük transferi kompleks oluşumu

Gaz kromatografisi, analizi istenen bileşenlerin ayrılması, belirtilmesi ve tayini gibi üç önemli probleme zm getirmektedir. Ölçmenin kısa sürede ve çok duyarlı şekilde başarılması metodun üstünlüğünü ortaya koymaktadır. Gaz kromatografisi ayrıca preparatif amaçlarla ve kinetik incelemelerde de kullanılabilir.

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

Gaz kromatografisinin ayırma özelliği adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi diğer ayırma tekniklerinin dayandığı temele dayanır. Ancak kromatografi de fazlardan biri hareketsizdir.

Hareketli fazın gaz olduğu sistemlere gaz kromatografisi denir. Sabit faz sıvı veya katı olabilir.

Gaz kromatografisinde iki faz mevcuttur.

a) Yarıçapı küçük uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kolon).

b) Bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli (gözenekli dolgu) madde arasından kolaylıkla geçen hareketli fazdır. Gaz kromatografisinde bahsedilen hareketli faz gazdır.

Gaz Kromatografisinin Türleri

Sabit fazın yapısına göre gaz kromatografisi ikiye ayrılır.

1) Sabit fazı katı olan gaz – katı kromatografisi

2) Sabit fazı sıvı olan gaz – sıvı kromatografisi

Gaz – katı kromatografisi adsorpsiyon olayına dayandığından bununla elde edilen pikler kuyrukludur. Böyle kuyruklu pikler ayırmaları güçleştirirler. Bundan dolayıdır ki gaz – katı kromatografisi az kullanılır ve gaz kromatografisi denince gaz – sıvı kromatografisi akla gelir. Gaz – katı kromatografisinde aktif kömür, alüminyum oksit, silikojel gibi maddeler kullanılır. Gaz – sıvı kromatografisinde yüzeyi geniş gözenekli katı maddeye özel bir sıvı emdirilir. Bu sıvı, katı maddenin gözenekleri dahil bütün yüzeyine dağılır ve sabit bir faz gibi davranır.

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

Gaz Kromatografisi Cihazı

Gaz kromatografisi cihazı genel olarak 6 kısımdan meydana gelir ve bu kısımlar şunlardır:

- 1 – Sürükleyici gazın basıncını ve akışını ayarlayan kısım,
- 2 – Numune enjekte etme kısmı
- 3 – Sabit faz veya ayırma kolonu kısmı
- 4 – Isıtma kısmı
- 5 – Dedektör kısmı
- 6 – Dedektör değerlerinin grafiğe geçiren kısmı.

1-) Taşıyıcı gazın akışının ve basıncının ayarlanması: Gaz kromatografisinin güvenilirliği kullanılan taşıyıcı veya sürükleyici gazın akışının ve basıncının ayarlanmasına bağlıdır. Çelik tüpten çıkan gaz sırasıyla, önce bir çelik valftan, ondan sonra gaz akımı ayarlayıcısından, daha sonra kapiler bir metal borudan ve en sonunda da 0 – 4 atmosferlik bir basınç ayarlayıcısından geçirilir. Gaz akımı ayarlayıcısı dakikada 200 ml ye kadar gaz verebilir. Gazın hızı, gaz ayarlayıcısının içinde bulunan özel iğneli bir valfla ayarlanabilir. Taşıyıcı gazın içinde bulunan yabancı maddeler, sonucu büyük ölçüde etkilendiklerinden, gazın yoluna moleküler büyüklükte bir elek konur. Bu eleğin gözenekleri yaklaşık 5 \AA dür. Böyle bir elek, su buharının ve hidrokarbonların geçmelerini önler. Çok daha büyük hassasiyet isteyen çalışmalarda gazın yoluna -180° C ye kadar soğutulan (sıvı – hava) bir tuzak konur. Gaz, cihazda kullanılan plastik boruların yüzeylerinden difüzyon ve desorpsiyon olaylarıyla, ek yerlerinden de sızmalar sonucu kirlenebilir.

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

Bunlara mani olmak için mümkün olduğu kadar kısa plastik borular kullanılır ve ek yerleri sıkı sıkıya tutturulur. Bu amaçla en çok kullanılan boru tetrafloropolietilenden yapılanlardır.

Numune Enjekte Etme Kısmı: Gaz kromatografi cihazına numune enjekte edilmesi çok önemli ve dikkat isteyen bir işlemdir. Sıvı numuneler mikro şırıngalar yardımıyla silisli kauçuktan yapılmış bir kısımdan metal buharlaştırma odasına şırınga edilirler.

Bu kısım ısıtılmış olduğundan sıvı buharlaşır ve taşıyıcı gazla ayırma kolonuna sürüklenir. Şırınganın K buharlaştırma kısmına kadar inmesine özellikle dikkat edilir. Bunun için şırınganın kullanılması üzerinde yeterli pratik yapılır. Şırınganın sokulması, maddenin K yuvasına enjekte edilmesi çok kısa zamanda gerçekleştirilir. Enjekte edilen numune miktarı 1 – 10 µL (1 mikrolitre, litrenin milyonda biri) kadar olmalıdır. Gaz numuneler, özel olarak yapılmış gazları kaçırmayan şırıngalar yardımıyla enjekte edilirler ve taşıyıcı gaz yardımıyla sürüklenirler.

Ayırma Kolonu: Ayırma kolonu gaz kromatografisi cihazının en önemli kısımlarından biridir. Ayırma kolonunun içi, gazları tutabilen (çeşitli mekanizmalarla) bir maddeyle iyice doldurulmuş bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, cam gibi maddelerden yapılmış yaklaşık 4 mm çapında ve 1,2 m – 150 m ye kadar uzanan spiral şekline getirilmiş bir borudur. Bu uzunlukta iyi doldurulmuş kolonlar 60 000 kadar teorik plağın yerini tutabilirler.

Bir gaz kromatografi cihazıyla gerek uzunluğu ve gerekse içindeki tutucu maddesi farklı olan birçok ayırma kolonları kullanılır. Bir kolonla iyi sonuç alınmazsa, o kolon cihazdan özel bağlantı yerlerinden sökülerek ayrılır ve yerine başkası takılır. Her kolon değiştirmede içinde kalması muhtemel gazları cihazdan atabilmek için uzun süre taşıyıcı gaz geçirilir.

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

Taşıyıcı gaz olarak genellikle, helyum, argon, hidrojen, karbondioksit, azot gibi gazlar kullanılır. Hangisinin kullanılacağı imkânlarla, cihazın detektörüne ve eldeki gazın saflık derecesine bağlıdır. Cihazın detektörü ısı iletkenliği üzerine kurulmuşsa helyum gazı genellikle tercih edilir. Çünkü helyumun ısı iletkenliği çok büyüktür. Helyumun en büyük mahzuru pahalı olmasıdır. Hidrojen de yanıcı olması nedeniyle pek tercih edilmez.

Ayırma kolonlarını doldurmada kullanılan yüzeyi geniş maddeler genellikle diatomeli topraklardan yapılır. Böyle topraklar kille karıştırılıp pişirildikten sonra tekrar ufalanıp elenirler. Ufalanıp elenen maddelerin 20 – 40 m çapında ve yuvarlak olmaları gerekir. Bu şekilde hazırlanmış olan katı destek maddeleri, kromosorp P ve W, Celite, Dicalite gibi çeşitli isimler altında satılırlar. Destek maddelerinden istenen ilk şart bunların üzerlerine tutturulacak sıvılarla iyice ve düzgün bir şekilde ıslanmalarıdır.

Silikon yağlı kolonlar bir çok maddeler için ve yüksek sıcaklıklarda (350 ° C) kullanılabilirse de her amaçla kullanılamazlar. Yani universal değildirler. Onun için söz konusu analizi yapılacak maddelere göre kolon değiştirmek gerekir. Genellikle, analizi yapılacak numunedeki maddeler polarsa, polar sayılı, apolarsa apolar sıvılı kolonlar kullanılır. Örneğin,

- Alkoller , aminler için polietilenglikol kolonu ,
- Hidrokarbonlar , eterler , esterler için skalen (bir doymuş hidrokarbon) ve dinonilftalat ,
- Aromatik hidrokarbonlar içinse , benzildifenil kullanılır.

Aynı polaritedeki maddeler arasında elüsyon, kaynama noktalarıyla paralel gider. Polariteleri farklı fakat kaynama noktaları aynı olan maddeler karışımı için, bunları farklı kuvvette tutacak sıvılar kullanılır. Bu tutulmada maddelerin dipolleri, hidrojen bağı, katılma kompleksleri verip vermedikleri önemli rol

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

oyunur. Bazen bir sıvı içine bir inorganik tuz katılarak da kullanılabilir. Örneğin, ayrılmalari oldukça güç olan etan, bütan, isobütan, bütan , bütadien karışımı glikollü gümüş nitratla çok iyi ayrılırlar. Bu amaçla kullanılan asetil aseton da oldukça iyi sonuç verir.

Analizi yapılan maddelerin tutulma zamanları bir kıyas maddesine göre verilebilir. Örneğin, etan bir kıyas maddesidir.

Kolonların durdurulması çok önemli bir işlemdir. Kolonlar düzken doldurulurlar ve ondan sonra istenen şekilde dikkatle bükülürler. Sıvı maddeyi destek maddesinin (diatomeli preparatlar) üzerine iyice yayabilmek için, sıvının uçucu bir çözücünde hesaplı çözeltisi yapılır ve katı bu çözelti içerisine atılarak iyice karıştırılır. Destek katısı çözeltiyi iyice emdikten sonra uçucu olan çözücü karışım ısıtılarak buharlaştırılır ve geriye kalan madde kolona doldurulur. Sıvı madde ağırlığı, katı maddeninkinin % 30 ' na kadar çıkabilir. Bir kolon değiştirilmeden yüzlerce analiz için kullanılabilir.

Kolon sıcaklığının 0,1 – 0,4 dereceye kadar sabit tutulması gerekir. Kolon sıcaklığı, kaynama sıcaklığına eşit olan maddeler kolona girdikten 10 – 30 dakika sonra kolondan çıkarlar. Pikler en iyi düşük sıcaklıklarda çalışılarak elde edilir. Ama böyle analizler de çok zaman alırlar.

Bir kolon sıvısında aranan başlıca özellikler şunlardır:

- 1 – Çalışma sıcaklığında buharlaşmamalı ve bozunmamalı,
- 2 – Gazları çözmeli veya tutmalı (farklı K_g ler) ,
- 3 – Kimyasal olarak inert olmalı.

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

Ayırma kolonu olarak kapiler kolonları kullanılır. Bunların iç yarıçapları 0,25 – 0,50 mm, uzunluklarıysa 30 – 300 m kadardır. Böyle bir kolonun kapilar yüzeyine, bu yüzey tarafından şiddetle tutulan bir sıvı kaplanır. Bu kolon çok çeşitli uçuculuktaki gazları ayırmada kullanılır ve binlerce teorik tabağa eşdeğerdir.

Isıtma ve Sıcaklık Kontrolü: Gaz kromatografi cihazının ayırma kolonunun ve diğer kısımlarının sıcaklığı 0,1 ° C ye kadar hassasiyetle sabit tutulabilmelidir. Ayrıca kolonu genellikle bir hava banyosunun içine yerleştirilir.

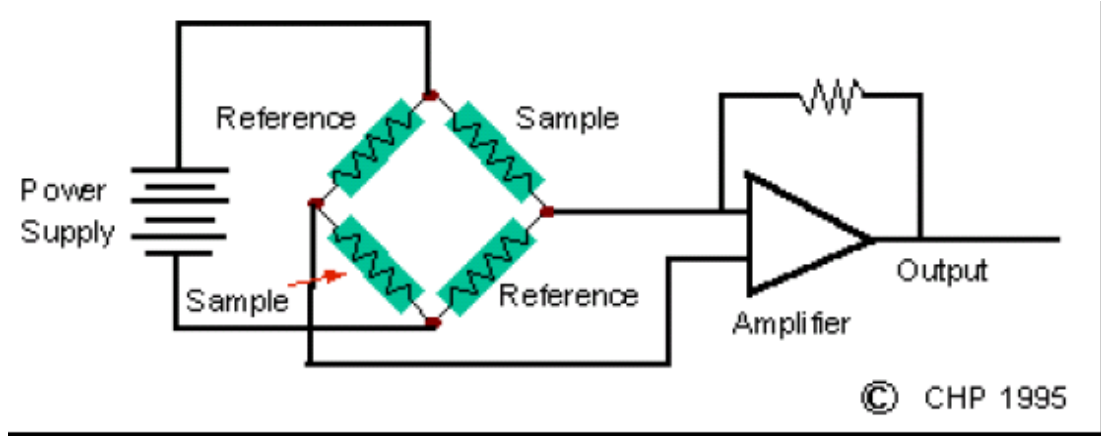
Çalışılan sistemde TC dedektörü kullanılacaktır.

TC dedektörü

TC dediğimiz ısı iletme dedektörleri en çok kullanılan dedektörlerdir. Sistemimizde de kullanılan TC dedektör, bir metal blok içine yerleştirilmiş dört tane sipiral şeklindeki filamentlerden meydana gelmiştir. Bunlar çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanır.

Böyle bir dedektörde sabit bir akımla ısıtılmış filamentlerden yararlanılır. Ancak taşıyıcı gazın bileşimi değiştiği anda filamentlerdeki ısı da değişir. Filament sıcaklığının düşmesi, direncinin düşmesini gerektirir. Yani bir Wheatstone köprüsünün elamanı olan filamentlerin ısısının değişmesiyle köprünün dengesi de bozularak köprünün ortasından bir akım geçer. Bu akım elektronik yükseltici ile büyütülüp kaydediciye gönderilerek zamanla konsantrasyon değişimini veren pikler elde edilir.

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi



Şekil 1.1 TC Dedektörü

TC dedektör çalışma prensibi:

Gaz kromatografisi cihazı genel olarak altı kısımdan meydana gelir ve bu kısımdan meydana gelir ve bu kısımlar şunlardır:

- Taşıyıcı gazın basıncını ve akışını ayarlayan kısım
- Numune enjekte etme kısmı
- Sabit faz ayırma kolonu kısmı
- Isıtma kısmı
- Dedektör kısmı
- Dedektör değerini grafiğe geçiren kısım

TC dediğimiz ısı iletme dedektörleri en çok kullanılan dedektörlerdir. Sistemimizde de kullanılan TC dedektör, bir metal blok içine yerleştirilmiş dört tane spirale şeklindeki filamentlerden meydana gelmiştir. Bunlar çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanır. Böyle bir dedektörde sabit bir akımla ısıtılmış filamentlerden yararlanılır. Ancak taşıyıcı

EK-1(Devam) Gaz kromatografisi hakkında bilgi

gazın bileşimi değiştiği anda filamentlerdeki ısı da değişir. Filament sıcaklığının dūřmesi, direncinin dūřmesini gerektirir. Yani bir Wheatstone köprüsünün elamanı olan filamentlerin ısısının değişmesiyle köprünün dengesi de bozularak köprünün ortasından bir akım geğer. Bu akım elektronik yükseltici ile büyütölüp kaydediciye gönderilerek zamanla konsantrasyon değişimini veren pikler elde edilir [29].

Gaz Kromatografisinden Elde Edilen Yararlar

Gaz kromatografisinden çeşitli yararlar sağlanır. Bunları şöyle sıralamak mümkündür.

- 1-Verilen bir numune içindeki uçucu maddelerin sayısının tayini,
- 2-Bir maddenin saf olup olmadığının araştırılması,
- 3-Yeni geliştirilen bir metodun ne derecede duyarlı olduğunun araştırılması.

EK-2 Henry sabiti

Kimya endüstrisinde ve özellikle çözünürlük verilerinin önem kazandığı sorpsiyon ve destilasyon ünitelerinin bulunduğu tesislerde, Henry sabiti fiziksel ve kimyasal olayların açıklanmasında ve üretim şartlarının belirlenmesinde gerekli bir özelliktir. Son yıllardaki çevre araştırmaları ile Henry sabitinin çok önemli bir fiziksel özellik olduğu belirlenmiştir. Organik kirleticilerin toprağın boşluklarındaki hava ile toprağın nemi ve/veya yer altı sularındaki dağılımı Henry sabitinin değeri ile doğrudan ilgilidir.

Henry sabiti sadece uçucu organik kirleticilerin hareketlerini tanımlamak için yazılan kütle taşınım modellerinde değil, aynı zamanda atık sulardan organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan hava ile sıyırma prosesinin tasarım ve modellemesinde gerekli bir fiziksel özelliktir. Henry yasası düşük basınç aralığında sadece sıcaklığın fonksiyonudur ve gazların sıvı içindeki çözünürlüğünü tanımlar [22] :

$$K_H = P_i / x \quad (2.40)$$

Burada K_H , Henry sabiti, basınç birimindedir. P_i , gaz fazındaki maddenin kısmi basıncı ve x ise maddenin sıvı fazındaki mol kesridir. Diğer genel tanımın (K'_H) ise, çevre literatürün de daha yaygın kullanımı vardır.

$$K'_H = C_g / C_L \quad (2.41)$$

Burada; K'_H , birimsiz Henry sabitidir. C_g ve C_L maddenin sırasıyla gaz ve sıvı fazdaki konsantrasyonunu göstermektedir. Henry yasası seyreltik konsantrasyonlar için geçerlidir ve K_H , K'_H 'ne dönüştürülebilir. Farklı maddelerin çözünürlük ve Henry sabiti değerlerinin belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Henry sabitinin belirlenmesi için kullanılan geleneksel yöntemler zaman alıcıdır.

EK-2(Devam) Henry sabiti

Gaz kromatografisi Henry sabiti değerlerinin belirlenmesinde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılmaktadır.

Dolaylı kullanımlardan birisi kapalı sistemlerde dağılım yöntemidir. Bu yöntemde Henry sabiti belirlenecek maddeden eşit miktarda örnek olarak farklı hacimlerde çözücü içeren kapalı kaplar içine enjekte edilmekte ve dengeye gelmesi beklenmektedir. Fazlar arası denge oluştuktan sonra kapalı kaptaki gaz fazından alınan örnek gaz kromatografisi ile analiz edilerek Henry sabiti belirlenmektedir. Direkt yöntemler özellikle uçucu olmayan sıvılarda gazların çözünlüğünün belirlenmesi için çok uygundur. Gaz kromatografisinin doğrudan kullanımında, dinamik etki (pulse) tekniği geliştirilerek azot, propan ve karbondioksin etilen glikoldeki çözünlüğü saptanmıştır [24].

EK-3 Moment değerlerinin hesaplandığı bilgisayar programı

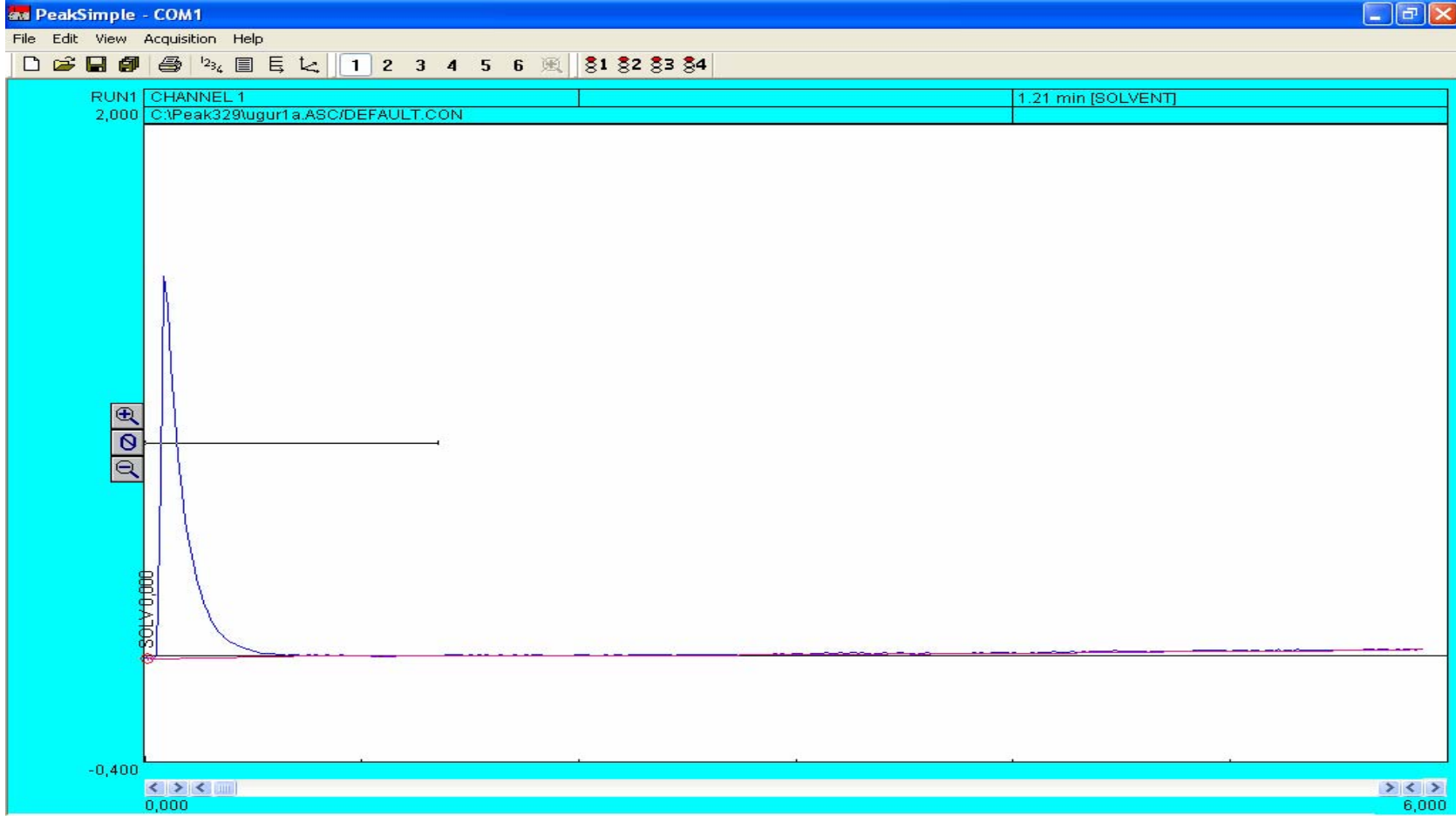
```

10 CHAIN MERGE "data1a",1000,ALL
1000 CLS:IF W=8 THEN PRINT #8,CHR$(27);"0";CHR$(15)
1010 DIM X(3000),Y(3000),C(3000)
1020 'Burası Sample Hacmine Gore FOR NEXT döngüsünün başlangıcı
1030 PRINT "
=====
=====
1040 READ TANIM$,ML
1050 PRINT "Sample hacmi=";ML;"ML";"T=";TANIM$;"c"
1060 PRINT "
=====
=====
1070 PRINT " PIK      AKIS HIZI   ATTN      CSPEED      1.MOMENT
VARYANS          m0"
1080 PRINT " ADI      (ml/dak)           (cm/dak)      (sn)      (sn^2)
1090 PRINT
"=====
=====
1110 FOR UGUR=1 TO 24
1111 IF UGUR=24 THEN END
1120 READ A$,AKS1,AKS2,AKS3,ATTN,RECATTN,CHARTSPEED
1130 ZAMAN=(AKS1+AKS2+AKS3)/3
1140 AKS=10*60/ZAMAN
1150 SAY=1
1160 READ C(SAY)
1170 IF C(SAY)=100 THEN GOTO 1210
1180 X(SAY)=SAY*.2*60/CHARTSPEED
1190 SAY=SAY+1
1200 GOTO 1160
1210 '
1220 PRINT A$;TAB(9);USING"####.##";AKS1;:PRINT
TAB(20);ATTN;TAB(29);CHARTSPEED;
1230 FOR I=1 TO SAY-1
1240 Y(I)=C(I)
1250 NEXT
1260 GOSUB 1460
1270 M0=INTEGRAL
1280 FOR I=1 TO SAY-1
1290 Y(I)=X(I)*C(I)
1300 NEXT I
1310 GOSUB 1460
1320 M1=INTEGRAL
1330 MUTLAKMOMENT1=M1/M0
1340 FOR I=1 TO SAY-1
1350 Y(I)=C(I)*X(I)^2
1360 NEXT
1370 GOSUB 1460
1380 M2=INTEGRAL
1390 VARYANS=M2/M0-(M1/M0)^2
1400 PRINT TAB(39);USING"####.###";MUTLAKMOMENT1;
1410 PRINT TAB(49);USING"####.###^^^";VARYANS;:PRINT
USING"#####";M0
1420 NEXT:'For ugur cevriminin sonu NEXT

```

EK-3(Devamı) Moment değerlerinin hesaplandığı bilgisayar programı

```
1430 PRINT "-----"
-----"
1440 GOTO 1110
1450 END
1460 'Simpson Sayısal İntegrasyon
1470 INTEGRAL=0
1480 Y1=0
1490 Y2=0
1500 N=SAY-1
1510 X(0)=0
1520 Y(0)=0
1530 H=(X(N)-X(0))/N
1540 FOR I=1 TO N-1 STEP 2
1550 Y1=Y1+4*Y(I)
1560 NEXT
1570 FOR I=2 TO N-2 STEP 2
1580 Y2=Y2+2*Y(I)
1590 NEXT
1600 INTEGRAL=H/3*(Y(0)+Y(N)+Y1+Y2)
1610 RETURN
```

Şekil 4.1. CCl₄ izleyici için 65 mL/dk taşıyıcı akış hızında üstü açık konumda elde edilen pik örneği

EK- 5 Bütün izleyiciler için peak simple programından ve simpson sayısal integrasyon metodu ile elde edilmiş moment değerleri

Çizelge 5.1. Diklorometan izleyicisi için üstü açık ve üstü kapalı moment değerleri

Pik No	Akış Hızı mL/dk	m_o	m_{ot}	μ_1 dk	μ_{1t} dk	μ'_2 s ²	μ'_{2t} s ²
1A	65	11,67	12,62	0,133	0,116	47,1	21,50
1B	65	11,50	13,60	0,15	0,116	42,8	23,65
1C	65	11,64	15,00	0,15	0,116	38,6	15,00
2A	85	9,57	10,50	0,116	0,083	32	10,00
2B	85	9,10	11,10	0,133	0,1	28,9	9,50
2C	85	8,57	10,00	0,116	0,1	27,7	9,00
3A	120	6,58	7,36	0,083	0,066	13,4	5,12
3B	120	6,40	7,30	0,1	0,066	12,4	6,00
3C	120	6,22	7,61	0,1	0,066	16,8	6,00
4A	180	4,68	5,22	0,066	0,05	6,2	6,29
4B	180	4,20	4,53	0,066	0,05	6,12	4,09
4C	180	4,30	4,68	0,066	0,066	7,3	3,93
5A	240	3,20	3,50	0,05	0,033	4,66	2,63
5B	240	3,05	3,47	0,05	0,05	3,94	2,87
5C	240	3,40	3,50	0,05	0,05	4,97	7,90
6A	300	2,53	2,86	0,05	0,033	8,3	1,58
6B	300	2,52	2,90	0,033	0,033	3,57	3,10
6C	300	2,77	2,60	0,033	0,033	2,89	1,22
7A	360	2,18	2,12	0,033	0,033	2,58	1,90
7B	360	2,23	2,34	0,033	0,016	2,15	2,90
7C	360	2,00	2,40	0,033	0,016	1,47	2,16

EK-5(Devam) Bütün izleyiciler için peak simple programından ve simpson sayısal integrasyon metodu ile elde edilmiş moment değerleri

Çizelge 5.2. 1,2- Dikloroetan izleyicisi için üstü açık ve üstü kapalı moment değerleri

Pik No	Akış Hızı mL/dk	m_o	m_{ot}	μ_1 dk	μ_{1t} dk	μ'_2 s ²	μ'_{2t} s ²
1A	65	17,86	14,14	0,166	0,116	18,30	32,17
1B	65	18,65	14,98	0,166	0,133	16,60	24,61
1C	65	14,89	15,38	0,133	0,083	11,00	36,5
2A	85	10,00	11,11	0,116	0,1	14,90	35,56
2B	85	14,68	7,64	0,116	0,1	14,20	22,18
2C	85	13,55	5,66	0,15	0,066	8,80	37,28
3A	120	7,15	7,11	0,083	0,083	3,80	10,48
3B	120	7,82	8,17	0,083	0,083	10,40	14,14
3C	120	6,25	4,82	0,083	0,083	6,30	12,83
4A	140	5,56	5,61	0,066	0,066	3,86	12
4B	140	8,45	5,44	0,083	0,066	2,70	12,86
4C	140	5,92	4,05	0,066	0,066	3,35	13,51
5A	180	4,25	3,56	0,066	0,05	5,07	6,43
5B	180	3,88	3,87	0,066	0,05	2,02	6,48
5C	180	4,81	3,71	0,066	0,05	1,37	6,7
6A	240	5,40	3	0,066	0,033	2,90	11,1
6B	240	4,30	2,46	0,05	0,033	7,00	23,1
6C	240	3,84	3,17	0,066	0,033	4,96	14,8
7A	300	3,80	1,77	0,05	0,033	4,00	5,93
7B	300	4,10	2,14	0,05	0,033	10,50	10,6
7C	300	3,81	1,5	0,05	0,033	4,31	6,36
8A	360	3,45	1,61	0,05	0,033	5,04	24,32
8B	360	2,90	1,48	0,05	0,033	2,96	2,19
8C	360	-	-	-	-	-	-

EK-5(Devam) Bütün izleyiciler için peak simple programından ve simpson sayısal integrasyon metodu ile elde edilmiş moment değerleri

Çizelge 5.3. 1,1,1- Trikloroetan izleyicisi için üstü açık ve üstü kapalı moment değerleri

Pik No	Akış Hızı mL/dk	m_o	m_{ot}	μ_1 dk	μ_{1t} dk	μ'_2 s ²	μ'_{2t} s ²
1A	65	10,3	13,21	0,183	0,166	65	24,70
1B	65	10,81	11,89	0,183	0,166	49,6	21,90
1C	65	11,52	10,37	0,15	0,13	70	36,78
2A	85	8,15	8,94	0,116	0,1	36,3	14,70
2B	85	7,82	8,37	0,133	0,116	37,6	17,50
2C	85	8,1	8,50	0,133	0,116	40,2	12,60
3A	120	5,47	5,25	0,1	0,083	20,5	6,39
3B	120	5,18	5,69	0,116	0,083	23,3	9,44
3C	120	5,43	5,49	0,1	0,083	28,2	8,12
4A	140	4,68	4,88	0,1	0,066	15,8	8,12
4B	140	4,66	4,97	0,1	0,083	19,4	5,69
4C	140	4,65	4,76	0,1	0,083	25	7,36
5A	180	3,8	3,73	0,083	0,066	36,7	4,87
5B	180	3,66	3,49	0,116	0,066	41	5,67
5C	180	3,34	3,68	0,116	0,05	21,6	6,18
6A	240	2,55	2,61	0,083	0,05	40,9	5,50
6B	240	2,4	2,42	0,083	0,05	38,5	2,77
6C	240	2,5	2,63	0,1	0,05	32	2,22
7A	300	1,81	2,18	0,066	0,05	32	1,25
7B	300	1,96	2,26	0,066	0,05	39	1,62
7C	300	1,84	2,15	0,083	0,05	25,6	2,38
8A	360	1,6	1,74	0,066	0,05	21	1,32
8B	360	1,52	1,9	0,05	0,033	38	1,80
8C	360	1,68	1,78	0,066	0,033	17	2,90

EK-5(Devam) Bütün izleyiciler için peak simple programından ve simpson sayısal integrasyon metodu ile elde edilmiş moment değerleri

Çizelge 5.4 Kloroform izleyicisi için üstü açık ve üstü kapalı moment değerleri

Pik No	Akış Hızı mL/dk	m_o	m_{ot}	μ_1 dk	μ_{1t} dk	μ'_2 s ²	μ'_{2t} s ²
1A	65	13,34	14,14	0,183	0,133	52	21,70
1B	65	14,54	13,45	0,183	0,133	51	18,00
1C	65	13,01	9,18	0,166	0,1	56	11,00
2A	85	9,65	9,49	0,15	0,116	19	13,00
2B	85	12,09	13,47	0,15	0,1	19	11,00
2C	85	9,87	9,06	0,15	0,083	31	24,00
3A	120	8,06	6,18	0,1	0,083	19,6	21,00
3B	120	5,90	6,09	0,1	0,066	12,7	6,70
3C	120	3,25	7,65	0,116	0,066	27	9,00
4A	140	5,37	5,29	0,1	0,066	11	3,40
4B	140	6,41	6,51	0,083	0,066	13	4,40
4C	140	4,90	4,41	0,066	0,05	16	3,20
5A	180	4,06	3,58	0,083	0,066	7	11,00
5B	180	4,23	3,78	0,083	0,066	11	5,00
5C	180	3,84	3,88	0,066	0,05	13,5	6,10
6A	240	3,37	2,72	0,066	0,033	24	2,00
6B	240	3,43	3,80	0,066	0,05	6	3,50
6C	240	3,44	2,15	0,066	0,033	12	4,60
7A	300	2,56	2,76	0,066	0,033	8,5	2,60
7B	300	3,06	2,18	0,066	0,033	21	5,50
7C	300	2,69	2,57	0,066	0,033	10	10,00
8A	360	2,68	1,85	0,05	0,033	4	2,60
8B	360	2,28	1,96	0,05	0,033	11	2,25
8C	360	2,58	2,15	0,05	0,033	6	1,30

EK-5(Devam) Bütün izleyiciler için peak simple programından ve simpson sayısal integrasyon metodu ile elde edilmiş moment değerleri

Çizelge 5.5. Karbontetraklorür izleyicisi için üstü açık ve üstü kapalı moment değerleri

Pik No	Akış Hızı mL/dk	m_o	m_{ot}	μ_1 dk	μ_{1t} dk	μ'_2 s ²	μ'_{2t} s ²
1A	65	10,90	9,71	0,166	0,133	34,2	15,77
1B	65	11,28	10,82	0,166	0,116	28	14,17
1C	65	11,34	8,22	0,166	0,116	55	11,16
2A	85	7,80	6,75	0,15	0,116	19,59	13,70
2B	85	8,25	8,59	0,15	0,1	16,87	8,55
2C	85	8,65	6,01	0,116	0,083	18,6	8,38
3A	120	5,15	5,52	0,1	0,083	38,5	5,07
3B	120	5,42	5,83	0,1	0,066	12,8	7,12
3C	120	6,33	4,94	0,1	0,083	12,37	6,09
4A	140	5,24	4,86	0,083	0,066	12,2	6,48
4B	140	4,51	4,77	0,083	0,066	11,2	6,62
4C	140	4,83	3,38	0,083	0,066	8,7	6,25
5A	180	5,18	3,76	0,083	0,066	8,37	3,23
5B	180	3,51	3,74	0,066	0,066	8,58	4,88
5C	180	3,40	3,16	0,066	0,05	6,7	7,79
6A	240	3,60	2,68	0,083	0,05	6,1	8,56
6B	240	2,95	2,90	0,066	0,05	11,6	3,24
6C	240	2,67	2,73	0,066	0,033	16,2	2,00
7A	300	2,88	2,6	0,066	0,05	40,8	8,29
7B	300	2,10	2,24	0,05	0,033	8,7	4,10
7C	300	2,64	2,07	0,05	0,033	25,2	3,58
8A	360	2,48	2,02	0,05	0,033	1,01	1,14
8B	360	2,63	1,96	0,05	0,033	4,1	1,57
8C	360	1,80	1,73	0,05	0,033	-	4,00

EK 6 – Wilke-Chang denklemi kullanılarak her bir kimyasalın difüzyon katsayılarının hesaplanması

Sıvılarda difüzyon katsayılarının hesaplanmasında teorik modeller pek başarılı değildir. Bundan dolayı literatürde pek çok korelasyon önerilmiştir. Bunlardan en uygun olanı Wilke - Chang denklemidir. Bu denklem Eş. 6.1 de görülmektedir.

$$D_{AB} = 1,17 \times 10^{-13} \frac{\sqrt{\Psi_B M_B} T}{\mu V_A^{0,6}} \quad (6.1)$$

Bu denklemde ;

D_{AB} :Seyreltik çözeltilerde difüzyon katsayısı, m²/s

M_B :Çözücünün moleküler ağırlığı, kg/kmol

T :Mutlak sıcaklık, K

V_A :Çözünen maddenin normal kaynama sıcaklığındaki molar hacmi, m³/kmol

μ :Çözeltinin viskozitesi, cp

Ψ_B :Çözücü B için birleşme parametresi

Deneylerde deiyonize su kullanıldığı için birleşme parametresi 2,6 dır.[28]

Her bir izleyicinin normal kaynama noktasında molar hacimleri:[28]

Diklorometan; CH₂Cl₂

$V_A = 0,0148 + 0,0037 \times 2 + 0,0248 \times 2 = 0,0718$ m³/kmol

$$D_{AB} = 1,17 \times 10^{-13} \frac{\sqrt{2,6 \times 18,02}}{0,75 \times 0,0718^{0,6}} 303 = 1,57 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{ s}$$

EK-6 (Devam) Wilke- Chang denklemi kullanılarak her bir kimyasalın difüzyon katsayılarının hesaplanması

1,2-Dikloroetan; $C_2H_4Cl_2$

$$V_A = 0,0148 \times 2 + 0,0037 \times 4 + 0,0248 \times 2 = 0,094 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$D_{AB} = 1,17 \times 10^{-13} \frac{\sqrt{2,6 \times 18,02}}{0,75 \times 0,094^{0,6}} 303 = 1,34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

1,1,1-Trikloroetan; $C_2H_3Cl_3$

$$V_A = 0,0148 \times 2 + 0,0037 \times 3 + 0,0248 \times 3 = 0,1151 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$D_{AB} = 1,17 \times 10^{-13} \frac{\sqrt{2,6 \times 18,02}}{0,75 \times 0,1151^{0,6}} 303 = 1,18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Kloroform; $CHCl_3$

$$V_A = 0,0148 + 0,0037 + 0,0248 \times 3 = 0,1262 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$D_{AB} = 1,17 \times 10^{-13} \frac{\sqrt{2,6 \times 18,02}}{0,75 \times 0,1262^{0,6}} 303 = 1,12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Karbontetraklorür; CCl_4

$$V_A = 0,0148 + 0,0248 \times 4 = 0,114 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$D_{AB} = 1,17 \times 10^{-13} \frac{\sqrt{2,6 \times 18,02}}{0,75 \times 0,114^{0,6}} 303 = 1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

EK –7 Penetrasyon mesafesinin belirlenebilmesi için gerekli değerler

Çizelge 7.1 Diklorometan izleyicisi için penetrasyon mesafesi için gerekli değerler

t_1 (s)	μ_1 (s)	L^* (cm)
90	10	0,017931
65	8	0,015136
50	6	0,013298
30	5	0,010024
18	4	0,007501
14	3	0,006649
12	2	0,00634

Çizelge 7.2 1-2,Dikloroetan izleyicisi için penetrasyon mesafesi için gerekli değerler

t_1 (s)	μ_1 (s)	L^* (cm)
60	10	0,006926
55	8	0,006715
42	6	0,005877
37	4	0,005627
33	4	0,005275
30	3	0,00509
25	2	0,004698
24	1,8	0,004615

Çizelge 7.3 1,1,1 trikloroetan izleyicisi için penetrasyon mesafesi için gerekli değerler

t_1 (s)	μ_1 (s)	L^* (cm)
72	13	0,045088
58	10	0,040668
54	7	0,040242
50	7	0,038492
48	6	0,038041
42	5	0,035705
35	5	0,032151
32	4	0,031061

EK-7(Devam) Penetrasyon mesafesinin belirlenebilmesi için gerekli değerler

Çizelge 7.4 Kloroform izleyicisi için penetrasyon mesafesi için gerekli değerler

t_1 (s)	μ_1 (s)	L^* (cm)
105	10	0,01598
95	8	0,015292
72	7	0,013218
50	5	0,010998
54	4	0,011593
42	4	0,010107
38	3	0,009699
32	2	0,00898

Çizelge 7.5 Karbontetraklorür izleyicisi için penetrasyon mesafesi için gerekli değerler

t_1 (s)	μ_1 (s)	L^* (cm)
57	10	0,033299
36	9	0,025239
28	7	0,022258
23	7	0,019429
20	6	0,018174
19	5	0,018174
17	4	0,017513
15	3	0,016826

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : HARBİLİ, Uğur
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 22.05.1983 İstanbul
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 229 4675
Faks :0 (312) 230 8434
e-mail : ugurharbili@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	2005
Lise	Ezine Çok. Programlı Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Yasyerli,N., Harbili, U. "Dynamic Analysis of Sorption of Volatile Organic Compounds in Water", Chem. Eng. Commun., 2007(Baskıda).

Kongreler

1. Harbili, U., Yasyerli,N.," Dynamic Analysis of Sorption of Volatile Organic Compounds in Water", Somer Sempozyumu, ODTÜ,Ankara, Mayıs 2007(Poster Sunumu)
2. Harbili, U., Alparada, B., Yaşyerli, N.,"Doğal Toprakta Etilbromür Adsorpsiyonunun İncelenmesi" İnönü Üniversitesi, Malatya, 23-27 Ağustos 2007(Sözlü Sunum)

Hobiler

Tiyatro, Gezi, Masa tenisi