

TOPRAK VE KAOLİNDE ETİL BROMÜRÜN ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Uğur HARBİLİ, Nail YAŞYERLİ ve Tuğba Ceren İSTEK

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Ankara
ugurharbili@gmail.com, yasyerli@gazi.edu.tr, cerenistek@hotmail.com

(Geliş/Received: 07.05.2009 ; Kabul/Accepted: 27.10.2009)

ÖZET

Bromlu uçucu organik bileşikler toprakta çevre problemi yaratan kirleticilerdir. Bu çalışmada etilbromürün kaolin ve toprak tabletlerindeki adsorpsiyonu tek taraflı tek tablet moment tekniğiyle incelenmiştir. Kaolin ve toprak tabletlerinde etilbromürün sıfırıncı momentlerinin analizinde tersinir adsorpsiyon gözlenmiştir. Gözenekli katılarda etilbromürün adsorpsiyon denge sabitleri puls tepki deneyleri için türetilen birinci mutlak moment ifadelerinin kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Toprak ve kaolin tabletlerinde etilbromürün adsorpsiyon denge sabitleri ($\rho_p K_i$) sırasıyla 3,81 ve 1,68 olarak bulunmuştur. Toprak tabletinde etilbromürün adsorpsiyon denge sabiti kaolin tabletine göre daha büyük çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Toprak kirliliği, adsorpsiyon, moment tekniği.

INVESTIGATION OF ADSORPTION OF ETHYL BROMIDE ON SOIL AND KAOLINITE

ABSTRACT

Brominated volatile organic compounds are pollutants creating environmental problem in soil. In this study, sorption of ethyl bromide in kaolinite and soil pellets were investigated by the one-sided single-pellet moment technique. Zeroth moments analysis of ethyl bromide on kaolinite and soil pellets showed the adsorption was reversible. Adsorption equilibrium constants of ethyl bromide in porous solids were calculated by the use of first absolute moment expressions derived for the pulse – response experiments. The adsorption equilibrium constants ($\rho_p K_i$) of ethyl bromide on soil and kaolinite pellets were found as 3.81 and 1.68, respectively. The adsorption equilibrium constant of ethyl bromide in soil pellet was found to be greater than that in kaolinite pellet.

Keywords: Soil pollution, adsorption, moment technique.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Canlıların yaşamlarını sürdürebilmesi için toprak vazgeçilmez bir kaynaktır. Bu nedenle toprak kirliliği birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Son yıllarda pek çok araştırmacı toprak kirliliği konusuna önem vermiştir [1–7]. Toprak yapısal olarak incelendiğinde katı maddeler, boşluklar ve bu boşlukları dolduran su ve havadan ibaret olduğu bilinmektedir. Katı maddeler inorganik ve organik olarak ikiye ayrılırlar. Mineral içerikli olan inorganik maddeler bütün hacmin yaklaşık % 45'ini, organik maddeler % 5'ini oluştururlar. Geriye kalan % 50 oranındaki boşluklar değişen oranlarda su ve hava ile doludur [8]. Önlem alınmadığı takdirde toprağın çabuk kirlenebileceği görül-

müştür. Toprak kirliliği konusunda araştırma yapmak için değişik metotlar denenmiştir [2,3,4,7,9,10]. Bu metotlardan en temel olanı etkin difüzyon ve adsorpsiyon parametrelerinin tespiti için bir gaz kromatografi tekniği geliştirilmesidir [9]. Bir başka grup araştırmacıda tablet içi adsorpsiyon denge ve hız parametrelerinin bulunması için tek tablet kromatografik tekniğini geliştirmişleridir [10]. Tek tablet puls tepki dinamik metodu ile gerek tek dağılımlı gerekse iki dağılımlı gözenekli katılarda etkin difüzyon, adsorpsiyon denge ve adsorpsiyon hız sabitleri gibi parametreler hızlı ve güvenilir şekilde bulunabilmektedir. Bu metodun en önemli avantajlarından biri az sayıda deney verilerinden birden fazla parametre elde edilmesidir [11]. Yapılan diğer bir çalışmada ise yine

dinamik tek tablet deneylerinden termal ve kütle difüzyon katsayıları elde edilmiştir [12]. McCoy ve ark. nemli gözenekli katıda gazların konvektif taşınımı için dört farklı model önermişlerdir. Bu modeller kapiler tüpler, gözenekli ve gözeneksiz tanecikler ve gözenekleri suyla dolmuş gözenekli tanecikleri kapsamaktadır [6]. Hantush ve ark. yatışkın doygun olmayan akış şartları altında iki bölgeci 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 aksel yöndeki difüzyonun daha büyük bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır [13]. Diğer bir çalışmada, bir nehir sisteminde yarı uçucu organik kirleticilerin farklı kompozisyon ve konsantrasyonlarda çalışmalar yapılmıştır [14].

Toprak kirliliği konusunda başka çalışmalarda yapılmıştır ve araştırmalar farklı yönlerde sürdürülmeye devam etmektedir. Manzoor ve ark. yaptıkları çalışmada, atık sularda, toprak ve yer altı sularındaki metallerin dağılımını ve seçilen metallerin bu üç alandaki kaynak tanımlamalarını yapmak için kullanılan değişik metallerin veri analizlerini belirlemişlerdir. Numuneler Pakistan'daki Hattar endüstri mevkiğindeki üç tekstil fabrikasından alınmıştır. Sonuçlar için atomik absorpsiyon spektrometresi kullanmışlardır. Üç bölge için elde ettikleri sonuçlar da metal içeriklerin öncelikli olarak toprakta sonra atık sularda en az da suda bulunduğunu saptamışlardır. Yapılan başka bir çalışmada dericilik atık suları ve Peshawar'daki diğer dericilik sanayine ait yer altı su ve toprak örnekleri Na, Ca, K, Mg, Fe, Mn, Cr, Co, Cd, Ni, Pb, ve Zn analizlerini AAS metodu ile yapmışlardır [1].

Yapılan çalışmalarda kullanılan dinamik analiz moment yöntemi birçok çalışmada kullanılmıştır ve sonuçların oldukça basit ve etkin bir biçimde elde edildiği görülmüştür. Moment yöntemi son yıllarda yapılan araştırmalarda görüldüğü gibi, organik kirleticilerin sudaki davranışının incelenmesinde [15,16], aktif karbonda hidrojenin depolanabilmesi için yürütülen çalışmada [17] ve aktif soda üzerinde yapılan çalışmalarda kullanılmıştır [18]. Ayrıca toprağın uçucu organik bileşikler ile kirlenmesi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir [3,4,5,7,11].

Literatür araştırmalarında görüldüğü gibi kullandığımız yöntem ile ülkemizde bulunan doğal toprakta herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle yaptığımız çalışma organik bir kirletici olan etil bromürün doğal toprakta adsorpsiyon davranışının incelenmesinin yanı sıra doğal kaolin kilindeki adsorpsiyon davranışlarıyla karşılaştırılması bakımından da önem taşımaktadır.

Yapılan bu çalışmada toprak kirliliği konusunda önemli bir yere sahip olan uçucu organik bileşiklerden etil bromürün Erzincan-Çayırılı bölgesine ait doğal

toprak ve Çanakkale-Çan bölgesine ait doğal kaolin kilindeki adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. YÖNTEM (METHOD)

Çalışılan sistem dinamik olmasından dolayı tablet ve tabletin üzerinde kalan boşluk için madde denklileri yatışkın olmayan durum için geliştirilmiştir. Elde edilen diferansiyel denklemlerin çözümleri moment tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir n. dereceden genel moment ifadesi aşağıdaki şekilde verilebilir.

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

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

$$m_0 = \int_0^{\infty} C_A(t) dt \quad (2)$$

Birinci mutlak moment (ortalama alıkonma süresi),

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} t C_A(t) dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt} \quad (3)$$

İkinci merkezi moment (varyans) ise şu şekildedir;

$$\mu_2 = \frac{m_2}{m_0} - \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C_A(t) dt}{\int_0^{\infty} C_A(t) dt} \quad (4)$$

Konsantrasyonun Laplace alanındaki çözümü ise aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$\bar{C}_A(s) = \int_0^{\infty} C_A e^{-st} dt \quad (5)$$

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

2.1. Sonlu Bir Tablet İçin Moment İfadeleri (Moment expressions for a finite pellet)

Bu çalışmada tek taraflı tek tablet adsorpsiyon hücresi kullanılmıştır [3,4,15]. Bu hücre, tablet üzerindeki odacıkta iyi karışım olması yönünde tasarlanmıştır. Bu odacık girişine uçucu organik bileşik enjekte edildikten sonra çıkış akımına yerleştirilen uygun

dedektör (TCD) yardımıyla konsantrasyonun zamanla değişimini veren pikler elde edilmiştir.

Teorik ifadeler izleyici, denge, tersinir ve tersinmez adsorpsiyon için moment tekniği kullanılarak daha önceki çalışmalarda türetilmiştir [3]. Tablette izleyici için maddenin korunum eşitliği şu şekilde verilebilir:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_p N_i \quad (6)$$

Burada N_i adsorpsiyon hızıdır ve denge, tersinir ve tersinmez adsorpsiyon için Tablo 1 'de verilmiştir. Bütün bu mekanizmalar lineer adsorpsiyon proseslerinde düşünülmüştür. Tek tablet hücre üzerinde bulunan odada izleyici için kütle korunumu eşitliği şu şekilde yazılabilir [3].

$$-FC_A + D_e \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=0} = V_t \frac{dC_A}{dt} \quad (7)$$

Sonlu uzunluktaki tablet için sınır ve başlangıç şartları [3];

$$t = 0 \quad ; \quad C_i = 0 \quad (8)$$

$$z = 0 \quad ; \quad C_i = C_A \quad (9)$$

$$z = L \quad ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (10)$$

$$t = 0 \quad ; \quad C_A = C_0 \quad (11)$$

Eşitlik (7) kullanılarak C_A 'nın Laplace alanındaki çözümü şu şekildedir:

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 \tau}{s\tau + 1} + \left(\frac{D_e A}{F} \right) \left(\frac{1}{s\tau + 1} \right) \frac{d\bar{C}_i}{dz} \Big|_{z=0} \quad (12)$$

Eşitlik (6) 'nın Eşitlik (8) ve Eşitlik (11) kullanılarak Laplace alanındaki çözümüyle \bar{C}_i ifadesi bulunur.

$$\bar{C}_i = -\bar{C}_A \frac{\sinh mL}{\cosh mL} \sinh mz + \bar{C}_A \cosh mz \quad (13)$$

Daha sonra Eşitlik (13) kullanılarak \bar{C}_A için aşağıdaki bağıntı bulunmuştur.

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 \tau}{\left(\frac{D_e A}{FL} \right) (mL) \tanh(mL) + s\tau + 1} \quad (14)$$

Tablo 1'deki m ifadesi farklı mekanizmalar için

tanımlanmıştır. τ , tabletin üstünde bulunan boşlukta gazın alıkonma süresidir ve şu şekilde verilebilir:

$$\tau = \frac{V_t}{F} \quad (15)$$

Bulunan \bar{C}_A ifadesinden moment tanımları kullanılarak moment ifadeleri bulunmuştur.

Tablo 1. Farklı mekanizmalar için adsorpsiyon bağıntıları (Adsorption relations for different mechanisms) [3]

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

2.3. Tersinir adsorpsiyon için momentler (Moments for reversible adsorption)

Tersinir adsorpsiyon için Tablo 1 ve Eşitlik (14) kullanılarak aşağıdaki moment ifadeleri elde edilmiştir[3].

$$m_0 = C_0 \tau \quad (16)$$

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_2} = \tau + \frac{AL}{F} (\varepsilon_p + \rho_p K_i) \quad (17)$$

Eşitlik (17)'de elde edilen denklemde bilinmeyen parametre sadece adsorpsiyon denge sabitidir.

2.3. Toprak Tabletinin Üzerinin Teflon Plaka ile Kapatılması Durumundaki Moment İfadeleri (Moment Expressions at Teflon Plate Placed over the Soil Pellet)

Yukarıda elde edilen tüm moment ifadeleri toprak hücresinde bulunan ölü hacim etkisini de kapsamaktadır. Bu nedenle ölü hacim etkisini ortadan kaldırmak için bir set deney de tabletin üzerinin gaz geçirgenliği olmayan teflon plakasıyla kapatılması ile gerçekleştirilmiştir. Toprak tabletinin üzerinin kapalı olması durumundaki moment ifadeleri üst odanın sürekli karıştırılmalı bir reaktör olduğu ve odada iyi bir karışımın olduğu düşünülerek çıkarılmıştır. Üst odada madde denkliği [3];

$$-FC_A = V_t \frac{dC_A}{dt} \quad (18)$$

Buradan Laplace alanındaki C_A ;

$$\bar{C}_A = \frac{C_0 V_t}{V_S + F} \quad (19)$$

Moment tanımlarından da yararlanılarak Eşitlik (19) 'a göre elde edilmiş moment ifadeleri [3] şu şekilde elde edilmiştir.

$$m_{0_t} = C_0 \tau \quad (20)$$

$$\mu_{1_t} = \tau \quad (21)$$

Elde edilen bu momentler yardımıyla düzeltilmiş moment ifadelerini bulmak mümkündür. Tabletin üstünün açık ve kapalı olma durumları için elde edilen moment ifadelerinin farkları alınarak sadece katı tablet için düzeltilmiş momentler bulunmuş olur. Deneysel çalışmalarda izleyicinin sisteme enjekte edildiği nokta ile adsorpsiyon hücresi ile dedektör arasındaki bağlantıların da deneysel birinci mutlak moment (sistemde alıkonma süresi) değerine ölü hacmin katkıları vardır. Deneylerin tabletin üstünün açık ve kapalı olarak yapılması ve momentlerin farklarının alınmasıyla ölü hacim etkileri bertaraf edilmiş olur. Bu nedenle analizlerde düzeltilmiş momentler kullanılmıştır.

Tersinir adsorpsiyon için düzeltilmiş moment ifadeleri;

$$m_{0_c} = \frac{m_0}{m_{0_t}} = 1 \quad (22)$$

$$\mu_{1_c} = \mu_1 - \mu_{1_t} = \frac{AL}{F} (\epsilon_p + \rho_p K_i) \quad (23)$$

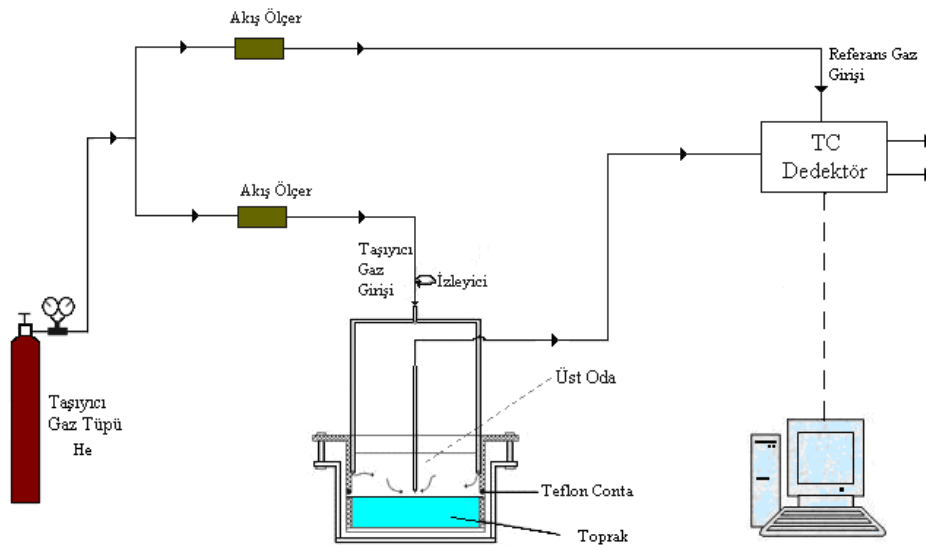
Eşitlik (23)'te μ_1 , yani düzeltilmiş birinci mutlak moment ifadesi ve $1/F$ arasındaki bağıntı lineerdir. Bu nedenle oluşturulan grafikten elde edilen eğim sayesinde adsorpsiyon denge sabiti $\rho_p K_i$ hesaplanabilir.

2.4. Kullanılan Numuneler ve Deneysel Sistemi (Sample Usages and Experimental System)

Toprakta uçucu organik bileşiklerin taşınımı ve adsorpsiyonu için tek taraflı tek tablet difüzyon hücresinde kromatografik puls-tepki dinamik deneyleri yapılmıştır. Üzerinde çalışılan numuneler Erzincan Çayırılı bölgesinden alınan doğal toprak ve Çanakkale Çan bölgesinden alınan doğal kaolin kilidir. Numunelerin kimyasal analizleri MTA tarafından yapılmıştır. Numuneler tablet yapımından önce öğütülüp elenmiş, nemini uçurmak üzere 100°C 'de yaklaşık bir gün etüvde tutulmuştur. Deneylerde 3cm çapında, 0,41cm boyunda silindir şeklinde tablet kullanılmıştır. Toprak tableti adsorpsiyon hücresine yerleştirilmiş ve adsorpsiyon hücresi de gaz kromatografi cihazının fırınına konarak deneye hazır hale getirilmiştir. Kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 1 de görülmektedir. Toprak ve kil tabletinin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla sorptometre (yüzey alanı ölçer) cihazında yüzey alanları ve civa porozimetresinde gözeneklilikleri belirlenmiştir. Doğal toprak numunesi için yüzey alanı 60,33 m²/g gözeneklilik ise 0,25 bulunmuştur. Doğal kaolin kilinde ise yüzey alanı 5,30 m²/g gözeneklilik ise 0,48 olarak bulunmuştur.

2.5. Adsorpsiyon Deneyleri (Adsorption Experiments)

Adsorpsiyon deneylerinde taşıyıcı gaz olarak kuru helyum, izleyici olarak etilbromür kullanılmıştır. Gaz kromatografinin referans hattı deney süresince 65



Şekil 1. Deneysel sistemi (Experimental system)

ml/dk akış hızında sabit tutulmuştur. Taşıyıcı gaz akış hızı ise 65 ml/dk ile 400 ml/dk arasında değiştirilmiştir. İstenilen deney şartları sağlandıktan sonra hücrenin içerisinde bulunan tabletin üst yüzeyinden geçen taşıyıcı gaz akımı (He) içine izleyici (etilbromür) enjeksiyon ile verilmiştir. İzleyici önceden ısıtılmış enjeksiyon yerine 1 µl hacminde şırınga ile verilmiştir. Konsantrasyonun zamana göre değişimini veren pikler veri aktarma kartı ve Peak Simple adlı paket bilgisayar programı yardımıyla değerlendirilmiştir. Ayrıca her bir farklı hız için deneyler tekrarlanarak deneysel hataların daha aza indirilmesi amaçlanmıştır.

Pikler elde edildikten sonra, sıfıncı moment ifadeleri kullanılarak toprak veya kil tabletine etilbromür izleyicisinin tersinir veya tersinmez adsorpsiyon mekanizmasına uyup uymadığı test edilmiştir. Bunun için tabletin üzerinin açık ve kapalı olması durumunda iki set deney yapılmıştır. Zamana karşı konsantrasyon pikleri bilgisayar programından elde edilmiştir. Yine aynı programdan yararlanarak piklerin altında kalan alanlar ölçülerek tabletin üzerinin açık ve kapalı olduğu durumlar için sıfıncı moment analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı akış hızlarında toprak tabletinin üstü açık olduğu durumda hesaplanan sıfıncı moment değerlerinin tabletin üstünün kapalı olduğu durumda hesaplanan sıfıncı moment değerlerine yakın olması bize tersinir adsorpsiyon olduğunun bir kanıtıdır. Deneyin yürütüldüğü şartlar Tablo 2 'de verilmiştir. Aynı şekilde kullanılan toprak ve kaolin numunelerinin kimyasal özellikleri de Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Deneysel Şartlar (Experimental Conditions)

İzleyici	İzleyici Hacmi, µl	Tablet Boyu, cm	Dedektör sıcaklığı, °C	Hücre Sıcaklığı, °C	Akım, mA
Etil bromür	1	0,41	100	40	100

Tablo 3. Kullanılan toprak ve kil numunelerinin bazı kimyasal özellikleri (Certain chemical properties for using soil and kaolinite)

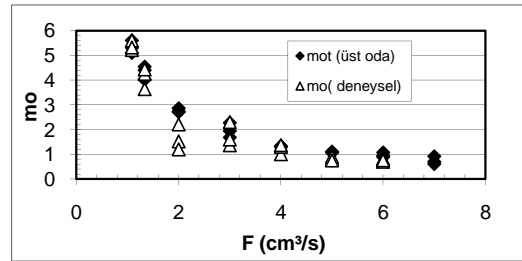
	Doğal Toprak	Doğal Kaolin
SiO ₂	% 19,5	% 69,9
CaO	% 26,95	% 0,1
MgO	% 4,10	% 0,1
Fe ₂ O ₃	% 3,65	% 0,4
Al ₂ O ₃	% 6,95	% 20,4
A.Za*	% 24,30	% 7,5

*A.Za: Ateşte Zaiyat

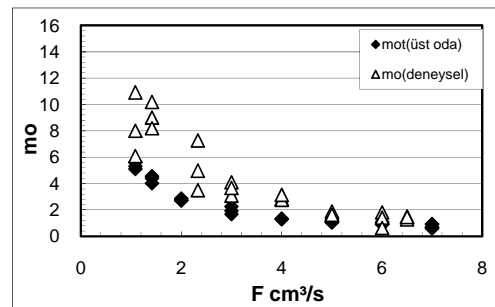
3. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Bu çalışmada etilbromürün adsorpsiyonu hem doğal toprakta hemde doğal kaolin kilinde incelenmiştir. Bu

incelemede tek taraflı tek tablet adsorpsiyon hücrelerinde moment tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte bir adsorpsiyon hücresi içerisine yerleştirilmiş olan toprak ve kil tableti üzerine etilbromür enjekte edilmiştir. Deney gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiş ve TC dedektör kullanılmıştır. Deneyler hem doğal toprakta hem de kaolin kilinde tabletin üzeri açık ve üzeri gaz geçirgenliği olmayan teflon plaka ile kapatılarak gerçekleştirilmiştir. Buradaki temel amaç tablet üstünde oluşan ölü hacim etkisini ortadan kaldırarak sadece tabletlerdeki olayları gözlemleyebilmektir. Öncelikli olarak toprak ve kil tabletinde üstü açık ve üstü kapalı sıfıncı moment analizleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda etilbromür izleyicisi için hem doğal toprak hem de kaolin kil tabletlerinin üstünün açık ve kapalı durumdaki deneysel sonuçlarının analizinde sıfıncı moment değerlerinin yüksek akış hızlarında birbirleriyle aynı değerlere ulaştıkları görülmüştür (Şekil 2-3). Bu durum etilbromür izleyicisinin doğal toprak ve doğal kaolin kilinde tersinir adsorplandığının kabul edilebileceğini göster-



Şekil 2. Etilbromürün doğal toprak tabletinde sıfıncı moment analizi (Zeroth moment analysis for ethyl bromide at natural soil pellet)



Şekil 3. Etilbromürün kaolin kilinde sıfıncı moment analizi (Zeroth moment analysis for ethyl bromide at kaolinite pellet)

mektedir. Özellikle Şekil 3'de düşük taşıyıcı gaz akış hızlarında tabletlerin üzerinin açık ve kapalı olması durumlarındaki sıfıncı moment değerleri birbirinden farklılık göstermektedir. Düşük akış hızlarında taşıyıcı gazın hücrenin üst boşluk kısmında yeterli sirkülasyon sağlayamaması sonucu bu sapmaların meydana gelebileceği düşünülmüştür. Ayrıca düşük gaz akış hızlarında gaz film direncinin oluşabileceğini de göz ardı etmemek gerekmektedir. Sıfıncı moment değerlerinden anlaşılacağı gibi gaz akış hızının 3 cm³/s'den büyük olmasıyla tekrarlanabilirlik

sağlanmaktadır. Yukarıda belirtilen nedenlerden Şekil 4 ve Şekil 5'deki analizler de etkilenmiştir. Bu şekillerdeki veri analizlerinde R^2 değerleri sırası ile 0,84 ve 0,89 olarak elde edilmiştir. Ayrıca daha önceki yaptığımız çalışmalarda [4] düşük gaz akış hızlarında bu durumun deneysel hata limitleri içinde olabileceği de belirtilmiştir.

Doğal toprak ve kaolin kilinde etilbromürün tersinir adsorplandığı belirlendikten sonra denge adsorpsiyon mekanizması için geliştirilmiş olan eşitlik (Eş. 23) yardımıyla bilinmeyen ifade olan adsorpsiyon denge sabiti, $\rho_p K_i$ hesaplanabilir. Düzletilmiş birinci mutlak moment değerlerine (μ_{1c}) karşılık $1/F$ grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi yardımıyla adsorpsiyon denge sabiti bulunabilir. ($1/F-\mu_{1c}$) grafikleri Şekil 4 ve Şekil 5 de görülmektedir.

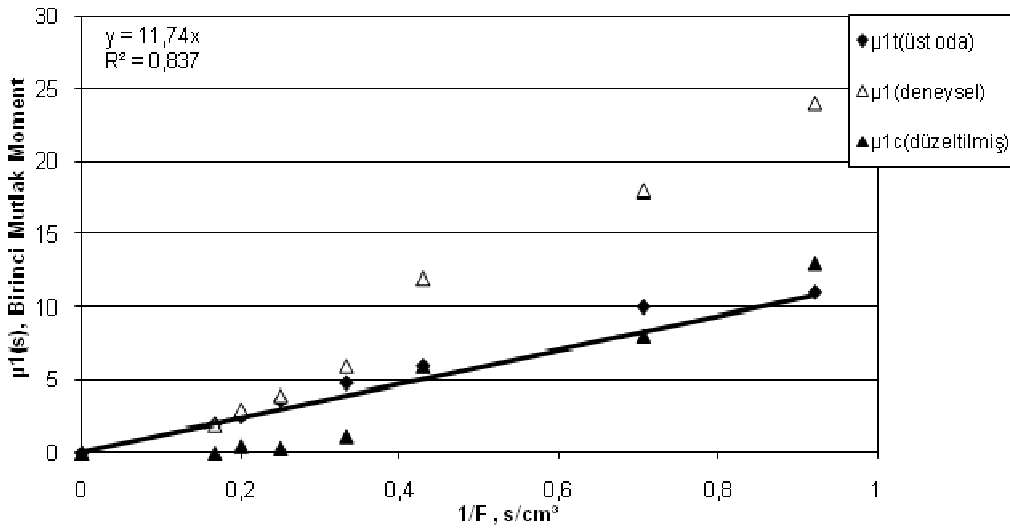
Şekil 4 ve 5'te çizilen grafiklerde doğal toprak için elde edilen eğim değeri 11,75 ($R^2=0,84$) ve kaolin kilinde elde edilen eğim 6,26 ($R^2=0,89$) olarak bulunmuştur. Bu eğim değerleri kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda etil bromürün doğal toprakta adsorpsiyon denge sabiti ($\rho_p K_i$) 3,81, kaolin kilinde ise adsorpsiyon denge sabiti ($\rho_p K_i$) 1,68 olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

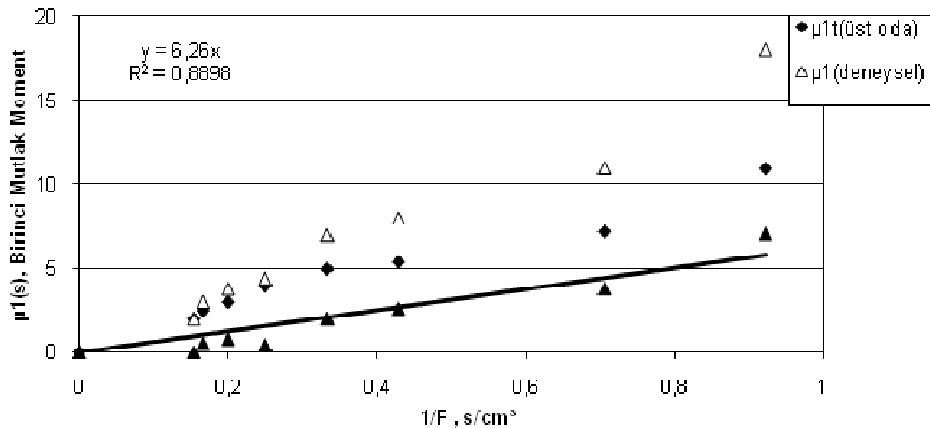
Yapılan bu çalışmada, etilbromür izleyicisinin hem doğal toprakta hem de doğal kaolin kilinde tersinir adsorplandığı görülmüştür. Ayrıca uçucu organik bir bileşik olan etilbromür izleyicisi kullanılarak doğal topraktaki ve doğal kaolin kilindeki adsorpsiyon denge sabitleri belirlenmiştir. Etilbromür izleyicisinin doğal topraktaki adsorpsiyon denge sabiti 3,81 kaolin kilindeki adsorpsiyon denge sabiti 1,68 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde çalışılan deneysel şartlarda etil bromür izleyicisinin doğal toprağa göre doğal kaolin kilinde daha az adsorplandığını söylemek mümkündür. Bunun sebebi olarak, toprak ve kaolin kilinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olması gösterilebilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Gazi Üniversitesi'ne Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında (BAP 2005-06/35 no'lu proje) bu çalışmaya kısmen maddi destek sağladığı için teşekkür ederiz.



Şekil 4. Etilbromürün doğal toprakta birinci mutlak moment analizi (First absolute moment analysis for ethyl bromide at natural soil pellet)



Şekil 5. Etilbromürün kaolin kilinde birinci mutlak moment analizi (First absolute moment analysis for ethyl bromide at kaolinite)

SEMBOLLER (SYMBOLS)

A	:Toprak tabletinin üst alanı, cm ²
C _A	:A maddesinin konsantrasyonu, kmol/m ³
\bar{C}_A	:C _A ifadesinin Laplace formu, s.kmol/m ³
F	:Gaz akış hızı, cm ³ /s
K _i	: Adsorpsiyon denge sabiti, cm ³ /g
L	:Toprak tabletinin boyu, cm
m ₀	:Toprak tabletinin üstü açık olduğu durumda sıfıncı moment
m _{0t}	:Toprak tabletinin üstü kapalı olduğu durumda sıfıncı moment
m _{0c}	: Düzeltilmiş sıfıncı moment
N _i	: Adsorpsiyon hızı, mol/g s
V _t	: Üst oda hacmi cm ³
ε _p	: Tablet gözenekliliği
μ ₁	:Toprak tabletinin üstü açık olduğu durumda birinci mutlak moment, s
μ _{1t}	:Toprak tabletinin üzerinin kapalı olduğu durumda birinci mutlak moment, s
μ _{1c}	: Düzeltilmiş birinci mutlak moment, s
ρ _p	: Tablet görünür yoğunluğu, g/cm ³
τ	: Alıkonma zamanı, s

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Manzoor, S., Shah, M.H., Shaheen, N., Khaliq, A., Jaffar, M. "Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater", **Journal of Hazardous Materials A**, Cilt137, 31-37 (2006).
- 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).
- Dogu, T., Yasyerli, N., Dogu, G., McCoy, B.J., Smith, J.M., "One-sided single-pellet technique for adsorption and intraparticle diffusion", **AICHE J.** 42: 516–523 (1996).
- Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., McCoy B.J., "Pulse-response study for the humidity effect on sorption of ethyl bromide on clays", **AICHE J.** 45:291–298. (1999).
- 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).
- 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).
- Unger, D. R., Thientu, T. L., Schaefer, C. E., D. Kosson, S., "Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils", **Environ. Sci. Technol.**, 30: 1081 (1996).
- Akalan, İ., **Toprak Bilgisi**, A.Ü.basım evi, 1058, Ankara, 1987.
- Schneider, P., Smith, J.M., "Adsorption rate constants from chromatography", **AICHE J.**, 14: 762–770 (1968).
- Dogu, G., Smith, J. M., "A dynamic method for catalyst diffusivities", **AICHE J.**, 21: 58–61 (1975).
- Cabbar, C., Toprakta ve gözenekli katılarda adsorpsiyon ve taşınımın tek tablet üzerinde dinamik analizi, Doktora Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Ens., 1992.
- Doğu, G., Cabbar, C., Doğu, T., "Termal and mass diffusivity from dynamic single pellet experiments", **Chem. Eng. Commun.**, 102: 149(1991).
- Hantush, M.M., Govindaraju, R.S., "The theoretical development and analytical solutions for transport of volatile organic compounds in dual – porosity soils", **Journal of Hydrology**, 279:18-42(2003).
- Parnis, C., Brooks, P., "Semi-volatile organic compounds in the Campaspe river system (Victoria, Australia)", **Water Res.**, 35:1861-1868 (2001).
- Yasyerli, N., "Dynamic analysis of sorption and dissolution of ethyl bromide at gas-water interface", **Chem. Engin. Process.**, 43:905-910 (2004).
- Yaşyerli, N., Harbili, U., "Dynamic analysis of sorption of volatile organic compounds in water", **Chem. Eng. Commun.**, 196:1, 68-79, 2009.
- Erdogan, F.O., Kopac, T., "Dynamic analysis of sorption of hydrogen in activated carbon", **International Journal of Hydrogen Energy**, 32:15, 3448-3456, (2007).
- Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T., "Single pellet reactor for the dynamic analysis of gas – solid reactions "reaction of SO₂ with activated soda"", **Chem. Eng.Sci.**, 51: 2201-9 (1996).