

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİTRATIN ÇEŞİTLİ TOPRAKLARDAKİ ADSORPSİYON
VE TAŞINIMININ İNCELENMESİ**

Tuba ÖZDEMİR

Tez Yöneticisi:
Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİTRATIN ÇEŞİTLİ TOPRAKLARDAKİ ADSORPSİYON VE TAŞINIMININ İNCELENMESİ

Tuba ÖZDEMİR

Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, 12.06.2006 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN

Üye: Prof. Dr. Dursun ÖZER

Üye: Prof. Dr. Ahmet ÖZER

Üye: Doç. Dr. Ahmet BAYSAR

Üye: Yrd. Doç. Dr. Arzu Y. DURSUN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirmesinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Cevdet AKOSMAN'a saygılarımı sunar sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği bölüm çalışanlarına teşekkür ederim. ICP analizleri ile yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi değerli hocam Doç. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Aileme desteklerinden dolayı sonsuz teşekkürler.

Tez çalışmasının finansal desteğini veren FÜBAP Kurumu ve çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLolar LİSTESİ	VIII
EKLERİN LİSTESİ	XI
SİMGELER	XII
KISALTMALAR	XIV
ÖZET	XV
ABSTRACT	XVII
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Toprağın Özellikleri	3
2.1.1. Toprağın Genel Yapısı	3
2.1.2. Toprağın Fiziksel Özellikleri	6
2.1.3. Toprağın Kimyasal Özellikleri	9
2.1.4. Topraklarda İyon Değişimi	11
2.1.4.1. Toprakta Katyon Değişimi	11
2.1.4.2. Toprakta Anyon Değişimi	15
2.2. Toprak-Çevre İlişkileri	16
2.2.1. Tarımsal Kökenli Atıklar	16
2.2.2. Endüstriyel Kökenli Atıklar	17
2.2.3. Kentsel Atıklar	19
2.2.4. Topraklarda Azotlu Bileşik Kirliliği	20
2.2.5. Nitratın Yeraltı Sularına Karışması ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	27
2.3. Adsorpsiyon	29
2.3.1. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon	33
2.3.1.1. Adsorpsiyon Teorileri	33
2.3.1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	37
2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	38
2.3.2.1. Langmuir İzotermi	40
2.3.2.2. Freundlich İzotermi	42
2.3.2.3. Brunauer-Emmett- Teller (BET) İzotermi	43
2.3.3. Adsorpsiyon Hızı ve Kinetik Parametreler	44

2.3.3.1. Termodinamik Parametreler	47
2.4. Nitratın Toprakta Taşınım ve Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar	48
3. DOLGULU (SABİT) YATAKLARDA TAŞINIM VE ADSORPSİYON EŞİTLİKLERİ	53
3.1. İdeal Dolgulu (Sabit) Yatak Adsorpsiyonu	53
3.2. Breakthrough Eğrileri	55
3.3. Sabit Yatak Modelleri	56
3.3.1. Adams Bohart Modeli	57
3.3.2. Thomas Modeli	58
3.3.3. Yoon-Nelson Modeli	59
3.3.2. Klark Modeli Modeli	59
4. MATERYAL VE METOT	61
4.1. Toprakların Deneysel Çalışma İçin Hazırlanması ve Toprak Analizleri	61
4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	61
4.3. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği	62
4.4. Dolgulu Kolon Çalışmalarında Kullanılan Düzenek	62
4.5. Deneysel Çalışma	62
4.5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları	62
4.5.2. Dolgulu Kolon Çalışmaları	63
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları	66
5.1.1. Karıştırma Süresinin Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	66
5. 1. 2. Çalkalama Hızının Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	66
5. 1. 3. Nitrat Başlangıç Konsantrasyonunun Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	68
5. 1. 4. Sıcaklığın Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	72
5. 1. 5. Nitrat Adsorpsiyon İzotermelerinin Elde Edilmesi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması	79
5.1.6. Termodinamik Parametrelerin Bulunması	85
5.1.7. Kinetik Parametrelerin Bulunması	91
5. 2. Dolgulu Kolon Çalışmaları	99
5.2.1. Sıvı Akış Hızının Etkisi	99
5.2.2. Yatak Yüksekliğinin Etkisi	101
5.2.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	101
5.2.4. Dolgulu Kolon Modelleme Çalışmaları	103
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107

KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ	116
EKLER	117

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Toprak tekstür sınıflarının saptanmasında kullanılan toprak tekstür üçgeni	9
Şekil 2.2. Bir kil kristalinin yapısı, kristalde dış ve iç yüzeyler	12
Şekil 2.3. Bazı kil örneklerinin yapısal özellikleri	14
Şekil 2.4. Azot Çevrimi	21
Şekil 2.5. Toprak oluşumunda rol oynayan bazı faktörlerin azot çevrimi ve depolanmasına etkisi	25
Şekil 2.6. Topraktaki azotun iki ana deposu ve bunların başlıca kaynakları	26
Şekil 2.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri;	
a) Aktiflenmemiş Kimyasal Adsorpsiyon,	
b) Aktiflenmiş Kimyasal Adsorpsiyon	32
Şekil 2.8. Bazı yüzey kompleksi örnekleri	34
Şekil 2.9. Sulu Fazda Adsorpsiyon Mekanizmaları	34
Şekil 2.10. Karakteristik adsorpsiyon izoterm şekilleri	39
Şekil 3.1. İdeal sabit yatak adsorpsiyonu için stokiometrik (denge) konsantrasyon önü	54
Şekil.3.2. Sabit yatakta adsorplanan maddenin konsantrasyon dağılımları.	
(a) Konsantrasyon-konum profilleri (b) breakthrough eğrisi	55
Şekil 4.1. Dolgulu Kolon Deney Düzenegi	63
Şekil 5.1. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitratın adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi ($C_o=100$ mg /L, $X_o=100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	67
Şekil 5.2. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda çalkalama hızının etkisi ($C_o=100$ mg/L, $X_o=100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	68
Şekil 5.3. Nitratın çeşitli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($T=25$ °C, $X_o=100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $d_p=0.60-0.35$ mm aralığı)	71
Şekil 5.4. Nitratın çeşitli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o=100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $d_p=1.18-0.6$ mm aralığı)	71
Şekil 5.5. Nitratın çeşitli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o=100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $d_p=2.36-1.18$ mm aralığı)	72

Şekil 5.6. Nitratın kum örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.6$ mm aralığı)	76
Şekil 5.7. Nitratın kireçli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.6$ mm aralığı)	76
Şekil 5.8. Nitratın killi toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.6$ mm aralığı)	77
Şekil 5.9. q_{den} değerlerinin çeşitli topraklarda partikül boyutu ile değişimi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=25$ mg/L)	77
Şekil 5.10. q_{den} değerlerinin çeşitli topraklarda partikül boyutu ile değişimi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	78
Şekil 5.11. q_{den} değerlerinin çeşitli topraklarda partikül boyutu ile değişimi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=500$ mg/L)	78
Şekil 5.12. Kum örneklerine nitrat adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	79
Şekil 5.13. Kireçli toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	80
Şekil 5.14. Killi toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	80
Şekil 5.15. Kum örneklerine nitrat adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	81
Şekil 5.16. Kireçli toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	82
Şekil 5.17. Killi toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	82
Şekil 5.18. Kum örnekleri üzerine nitratın adsorpsiyonunda $\ln K_o$ değerlerinin bulunması için çizilen q_{den} değerlerinin $\ln (q_{den}/C_{den})$ değerleri ile değişimi grafiği	86
Şekil 5.19. Kireçli toprak üzerine nitratın adsorpsiyonunda $\ln K_o$ değerlerinin bulunması için çizilen q_{den} değerlerinin $\ln (q_{den}/C_{den})$ değerleri ile değişimi grafiği	86

Şekil 5.20. Killi toprak üzerine nitratin adsorpsiyonunda $\ln K_o$ değerlerinin bulunması için çizilen q_{den} değerlerinin $\ln (q_{den}/C_{den})$ değerleri ile değişimi grafiği	87
Şekil 5.21. Kum örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_o$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi	87
Şekil 5.22. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_o$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi	88
Şekil 5.23. Killi toprak örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_o$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi	88
Şekil.5.24. Kum örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	92
Şekil.5.25. Kireçli toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	92
Şekil.5.26. Killi toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	93
Şekil.5.27. Kum örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	93
Şekil.5.28. Kireçli toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	94
Şekil.5.29. Killi toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model ($X_o=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)	94
Şekil 5.30. Kum üzerine nitrat adsorpsiyonunda akış hızının çıkış konsantrasyonuna etkisi ($L=30$ cm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	100
Şekil 5.31. Kireçli toprak üzerine nitrat adsorpsiyonunda akış hızının çıkış konsantrasyonuna etkisi ($L=30$ cm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	100
Şekil 5.32. Kum üzerine nitrat adsorpsiyonunda yatak yüksekliğinin çıkış konsantrasyonuna etkisi ($Q=30$ ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	101
Şekil 5.33. Kireçli toprak üzerine nitrat adsorpsiyonunda yatak yüksekliğinin çıkış konsantrasyonuna etkisi ($Q=30$ ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	102

Şekil 5.34. Kum üzerine nitrat adsorpsiyonunda nitrat giriş konsantrasyonunun nitrat çıkış konsantrasyonuna etkisi (L=30 cm, Q=30 ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	102
Şekil 5.35. Kireçli toprak üzerine nitrat adsorpsiyonunda nitrat giriş konsantrasyonunun nitrat çıkış konsantrasyonuna etkisi (L=30 cm, Q=30 ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)	103
Şekil E.1. Nitrat çalışma doğrusu	117

TABLÖLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Bazı sınıflandırma sistemlerine göre toprak parçacıklarının çap sınırları, 1 gram toprak içindeki sayıları ve yüzey alanları	7
Tablo 2. 2. Tipik bir turba ile mineral toprakların katyon değişim kapasiteleri	13
Tablo 2.3. Yerkürenin çeşitli kısımlarındaki azot miktarları	20
Tablo 2.4. Yağışlarla toprağa geçen azot miktarı	22
Tablo 2.5. İçme Suyu Standartları (TSE 266)	29
Tablo 2.6. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri	31
Tablo.4.1. Kum örneklerine ait elek analizi sonuçları	64
Tablo.4.2. Killi toprak örneklerine ait elek analizi sonuçları	64
Tablo.4.3. Kireçli toprak örneklerine ait elek analizi sonuçları	64
Tablo 4.4. Deneysel çalışmada kullanılan toprakların kimyasal özellikleri	65
Tablo 4.5. Deneysel çalışmada kullanılan toprakların fiziksel özellikleri	65
Tablo 5.1. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_p=0.60\text{-}0.35\text{ mm}$ aralığı)	69
Tablo 5.2. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_p=1.18\text{-}0.6\text{ mm}$ aralığı)	69
Tablo 5.3. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_p=1.18\text{-}0.6\text{ mm}$ aralığı)	70
Tablo 5.4. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o=25\text{ mg/L}$)	73
Tablo 5.5. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o=100\text{ mg/L}$)	73
Tablo 5.6. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o=500\text{ mg/L}$)	73
Tablo 5.7. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o=25\text{ mg/L}$)	74
Tablo 5.8. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o=100\text{ mg/L}$)	74

Tablo 5.9. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 500$ mg/L)	74
Tablo 5.10. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 25$ mg/L)	75
Tablo 5.11. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 100$ mg/L)	75
Tablo 5.12. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 500$ mg/L)	75
Tablo 5.13. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	84
Tablo 5.14. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	84
Tablo 5.15. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri	85
Tablo 5.16. Nitratın kum, kireçli toprak ve killi toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu prosesi için entalpi değişimi değerleri.	90
Tablo 5.17. Kum, kireçli toprak ve killi toprak örneklerinin nitratı adsorpsiyonuna ilişkin standart termodinamik denge sabiti (K_o), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o) ve entropi değişimi (ΔS^o) değerleri	91
Tablo.5.18. Kum örnekleri için farklı sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı)	96
Tablo.5.19. Kireçli toprak örnekleri için farklı sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı)	97
Tablo.5.20. Killi toprak örnekleri için farklı sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı)	98

Tablo.5.21. Kum örnekleri için farklı partikül boyut aralıklarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C)	99
Tablo.5.22. Kireçli toprak örnekleri için farklı partikül boyut aralıklarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C)	99
Tablo.5.23. Killi toprak örnekleri için farklı partikül boyut aralıklarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C)	99
Tablo 5.24. Kum ve kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda Adam-Bohart ve Yoon-Nelson Modellerine göre farklı akış hızlarında yatak sabitleri ($C_0= 100$ mg/L, $L=0.30$ m)	106
Tablo 5.25. Kum ve kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda Adam-Bohart ve Yoon-Nelson Modellerine göre farklı nitrat giriş konsantrasyonları için yatak sabitleri ($u_L= 3$ mg/L, $L=0.30$ m)	107

EKLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek-1. Nitrat Tayini	117
EK-2 Adsorpsiyon İzotermlerinden Yararlanarak Adsorpsiyon Sabitlerinin Hesaplanması	118
EK-3 Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması	119
EK-4 Pseudo I. ve II. Dereceden Kinetik Hız Sabitlerinin Hesaplanması	120

SİMGELER

a	: Eşitlik (2.25)'teki sabit
A_a, A_d	: Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyondaki Arrhenius sabiti
a_e, a_s	: Adsorplanan bileşenin çözelti ve katıdaki aktivite katsayıları
b	: Langmuir eşitliğinde adsorpsiyon denge sabiti ve Eşitlik (2.25)'teki sabit (L/mg)
c	: Eşitlik (2.30)'daki sabit
C, C_o, C_{den}	: Sırasıyla herhangi bir andaki, başlangıçtaki ve dengedeki madde konsantrasyonu (mg/L)
$C_{kırılma}$	: Limit çıkış konsantrasyonu
d	: Ortalama gözenek çapı (μm)
d_p	: Partikül boyut aralığı (cm)
D_L	: Eksenel difüzyon katsayısı
E_a, E_d	: Sırasıyla adsorpsiyonun ve desorpsiyonun aktivasyon enerjileri (kJ/mol)
k	: Boltzman sabiti
k_a	: Adams-Bohart hız sabiti (m^3/kg saat)
k_{ad}, k_d	: Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri
$k_{1,ads}$	: Pseudo I. Mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (L/dak)
$k_{2,ads}$	: Pseudo II. Mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)
K	: Adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)
K_c	: Kütle transfer katsayısı (1/dak.)
K_F	: Freundlich sabiti (mg/g)
K_o	: Standart termodinamik denge sabiti
K_R	: Boyutsuz ayırma sabiti faktörü
K_T	: Thomas hız sabiti (mL/mg dak.)
K_Y	: Lineer hız sabiti (Yoon-Nelson modeli için) (1/dak.)
L, L_B	: Yatak boyu (m)
m	: Molekül kütlesi
n	: Adsorplanan toplam madde miktarı, Freundlich izoterm sabiti
n_f, n_k	: Sırasıyla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonla tutulan madde miktarı
n_m	: Tek tabaka kapasitesi
N_o	: Dolgulu yatakta adsorpsiyon kapasitesi (Adams-Bohart modeli için) (mg/kg katı)
P, P^o	: Basınç

q, q_{den}	: Herhangi bir andaki ve dengedeki birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
Q	: Hacimsel akış hızı (mL/dak.)
Q^o	: Lagmuir adsorpsiyon sabiti (Maksimum adsorpsiyon kapasitesi) (mg/g)
r_{ad}, r_d	: Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları
R	: İdeal gaz sabiti
S_g	: Yüzey alanı (m ² /g)
S_o	: Çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin % tutulma olasılığı
S_s	: Hacime dayalı özgül yüzey (cm ⁻¹)
t	: Süre (dak.)
t_{ideal}	: $L_{ideal} < L_B$ ulaşmak için gerekli süre
$t_{kırlılma}$	: Breakthrough zamanı
$t_{1/2}$	: Adsorpsiyon için yarılanma süresi (dak), % 50 breakthrough için süre
T	: Mutlak sıcaklık (K)
u_L	: Sıvı akımının akış yönündeki çizgisel hızı
W	: Yataktaki kuru adsorbent miktarı (g)
X_o	: Kuru ağırlık olarak çözeltideki adsorbent derişimi (g/L)
V_{eff}	: Yatak çıkışından alınan sıvı miktarı (mL)
z	: Yatak girişinden itibaren mesafe
Z	: Moleküllerin birim zamanda birim yüzeye çarpma sayısı
ΔG^o	: Adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^o	: Adsorpsiyonun entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^o	: Adsorpsiyonun entropi değişimi (kJ/mol)
ϵ_b	: Yatak gözenekliliği
μ, μ_o	: Gazın kimyasal potansiyelleri
ρ	: Adsorbentin yoğunluğu (g/cm ³)
σ	: Yüzey yükü

KISALTMALAR

Ads.	: Adsorpsiyon
ADK	: Anyon değişim kapasitesi
Ç.H.	: Çalkalama Hızı
rpm	: devir/dak
%Ads.	: Adsorpsiyon verimi
L	: Litre
LUB	: Kullanılmamış yatak uzunluğu
WUB	: Kullanılmamış yatak ağırlığı
LES	: Denge bölgesi uzunluğu
WES	: Denge bölgesi ağırlığı

ÖZET

Doktora Tezi

NİTRATIN ÇEŞİTLİ TOPRAKLARDAKİ ADSORPSİYON VE TAŞINIMININ İNCELENMESİ

Tuba ÖZDEMİR

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2006, Sayfa : 138

Bu çalışmanın ilk kısmında nitratın çeşitli toprak (kumlu, kireçli ve killi) örnekleri üzerine adsorpsiyonu kesikli sistemde araştırılmış ve adsorpsiyon parametreleri bulunmuştur. Nitratın toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu, kesikli karıştırmalı kapta karıştırma süresi, karıştırma hızı, başlangıç nitrat konsantrasyonu, sıcaklık ve partikül boyutu fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Çalışılan tüm toprak örnekleri için adsorpsiyon denge süresi 2 saat ve optimum karıştırma hızı 100 rpm olarak bulunmuştur. Belirlenen süre ve optimum karıştırma hızında nitratın, toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda, başlangıç nitrat konsantrasyonunun (25-500 mg/L) adsorpsiyon hızına etkisi incelendiğinde, nitrat konsantrasyonundaki artışla sürücü gücün (ΔC) artmasının, r_{ad} , q_{den} ve % adsorpsiyon değerlerini arttırdığı belirlenmiştir. Adsorplanan nitrat miktarının killi toprak örneklerinde her üç partikül boyut aralığı için daha fazla olmakla beraber onu kireçli toprak ve kum takip etmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerine etkisini araştırmak için dört farklı sıcaklık değerinde (15, 25, 35 ve 45 °C) adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüş ve genel olarak, sıcaklık arttıkça dengede adsorplanan nitrat miktarı, adsorpsiyon ilk hızı ve % adsorpsiyon'un azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç, nitrat adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon içermediğini göstermektedir. Adsorbent boyutunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisini araştırmak üzere üç farklı boyut aralığındaki (2.36-1.18, 1.18-0.6 ve 0.6-0.36 mm) toprak örnekleriyle çalışılmış ve partikül boyutunun küçülmesi ile adsorpsiyon hızının arttığı gözlenilmiştir. Adsorpsiyonda küçük boyutlu partiküllerin

kullanılması birim adsorbent kütlesinin yüzey alanının artmasına dolayısıyla adsorpsiyon hızının artmasına neden oluşu beklenen bir sonuçtur.

Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanmasında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitlikleri kullanılmıştır. Kullanılan toprak örneklerinin tümünde nitrat adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeliyle iyi bir uyum sergilediği gözlenmiştir. Nitratın kum, kireçli toprak ve killi toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) farklı sıcaklık değerlerinde hesaplanmıştır. Her üç toprak örneği için de entalpi değerlerinin negatif oluşu prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece hız ifadeleri kullanılmış ve üç toprak örneği için de nitrat adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden hız denklemi ile daha iyi temsil edildiği belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında nitratın kum ve kireçli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu 25 °C sabit sıcaklıkta dolgulu kolonda yürütülmüştür. Dalgulu kolonda 10-60 ml/dak aralığındaki farklı sıvı akış hızlarında çalışılmış ve sıvı akış hızının artışıyla her iki toprak örneği için de nitrat adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. Yatak yüksekliğinin etkisi 15, 30, 45 ve 60 cm kolon yükseklikleri kullanılarak incelenmiştir. Kolon yüksekliği, diğer bir ifadeyle kullanılan adsorbent miktarı arttıkça her iki toprak örneği için de nitratın kolon çıkışında geciktiği ve dolayısıyla nitrat adsorpsiyonunun arttığı belirlenmiştir. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun etkisi 50, 100 ve 200 mg/L nitrat giriş konsantrasyonları için araştırılmıştır. Nitratın kolona giriş konsantrasyonunun adsorpsiyon hızı üzerine her iki toprak örneği için de fazla etkisi olmadığı bulunmuştur.

Dalgulu kolon çalışmalarından elde edilen veriler Adam-Bohart ve Yoon-Nelson sabit yatak modellerine uygulanarak yatak karakteristik parametreleri bulunmuştur. Adam-Bohart modeline göre yüksek akış hızlarında yatak performansının iyi olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca Yoon-Nelson modelinin nitratın dalgulu kolonda adsorpsiyonunda kireçli toprak örnekleri için daha iyi bir model eşitliği olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitrat, Toprak, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Dalgulu Kolon, Modelleme

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF ADSORPTION AND TRANSPORT OF NITRATE IN VARIOUS SOILS

Tuba ÖZDEMİR

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2006, Pages: 138

In the first part of the study, the adsorption of nitrate on the different soils (sand, loam and clay) was carried out in batch system and the adsorption parameters were found. The adsorption of nitrate onto soils was investigated as a function of contact time, mixing rate, initial nitrate concentration, temperature and particle size.

For all soil samples studied, the equilibrium time and optimum mixing rate were found to be 2 hours and 100 rpm, respectively. The effect of initial nitrate concentration on the nitrate adsorption was investigated by changing the concentration from 25 to 500 mg/L at optimum time and mixing rate at the temperatures between 15 and 45 °C. It was found that the values of r_{ad} , q_{den} and ads. % was increased with temperature due to the concentration driving force. The amount of nitrate adsorption increased in the order of clay>loam>sand for all particle sizes. The effect of temperature on the nitrate adsorption for all soil types was investigated at various temperatures (15, 25, 35 and 45 °C). It was observed that the adsorption rate decreased as the temperature increased. These results indicate that the adsorption process between nitrate and soils used was endothermic, and there was no chemical adsorption. Three different particle size intervals for all soils (2.36-1.18, 1.18-0.6 and 0.6-0.36 mm) were used to investigate the effect of particle size on the adsorption of nitrate. It was found that the adsorption rate increased with a decrease in particle size for all soils. This can be attributed to the larger surface area of small particles.

Langmiur and Freundlich adsorption isotherms were used for the analysis of adsorption data for all soils. From the isotherms, the Langmiur and Freundlich adsorption constants were determined. For all soils used, it was found that the adsorption of nitrate was consistence with Freundlich adsorption isotherm. Thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° , ΔS°) for adsorption of nitrate on sand, loam and clay samples were obtained at different temperatures. The entalpies of adsorption for all soil samples are negative indicating the adsorption process is exothermic. The pseudo first order and pseudo second order kinetic models were applied to the adsorption of nitrate on sand, loam and clay samples. The adsorption processes between nitrate and soils used were found to obey pseudo second order kinetic model.

In the second part of the study, the adsorption of nitrate on sand and loam samples was studied in a fixed bed at 25 °C. The effect of flow rate on adsorption was studied using various flow rates changing from 10 to 60 mL/min. It was found that the nitrate adsorption on both soil samples decreased with increasing flow rate. In order to examine the effect of bed height on the adsorption, the experiments were conducted at bed depths of 15, 30, 45 and 60 cm. It was observed that the amount of nitrate adsorbed on both soil samples in the bed increased with an increase in bed depth (i.e. increase in the amount of adsorbent). The initial nitrate concentrations of 50, 100 and 200 mg/L were used to investigate the effect of inlet concentration on nitrate adsorption. The results showed that nitrate inlet concentration on adsorption both soil samples was less effective.

Adams-Bohart and Yoon-Nelson models were applied to experimental data obtained from fixed bed to determine the characteristic bed parameters. Adams-Bohart model was found unsuitable for describing the performance of fixed bed at high flow rates. However, Yoon-Nelson model was found more suitable for describing nitrate adsorption on loam in fixed bed.

Key Words: Nitrate, Soil, Adsorption, Adsorption isotherms, Packed column, Modelling

1. GİRİŞ

Dünyadaki hızlı büyüme ve endüstrileşme çevre kirliliği sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Su kirliliği günümüzde karşılaşılan en önemli çevre kirliliklerinden birini oluşturmaktadır. Su kirliliğinin azaltılmasının ve su kaynaklarının korunmasının sağlanabilmesi için su kirleticilerinin kaynaklarının, yayılma mekanizmalarının ve etkilerinin bilinmesi gerekmektedir.

Endüstriyel deşarjlar, evsel atık sular, tarımsal ilaçlar ve gübre yeraltı ve yerüstü sularına karışarak kirlenmelerine neden olmaktadır. Endüstriyel faaliyetler dar alanları, tarımsal faaliyetler ise daha geniş alanları etkilemektedir. Bunun sonucu olarak tarımsal faaliyetler endüstriyel aktivitelere göre daha güç kontrol edilebilir çevre kirliliği nedeni olarak ortaya çıkmaktadır.

Yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesine yol açan tarımsal faaliyetler; tarımsal ilaçlar, gübre ve hayvansal atıkların doğrudan toprağa atılmasıdır. Bu maddeler, su ile toprakta yüzeye yakın bölgelere kolaylıkla taşınabilmekte ve önemli ölçüde kirliliğe sebep olmaktadır.

Yüzey ve yeraltı sularında kirliliğe neden olan parametrelerin başında sularda çözünmüş haldeki azot bileşikleridir. Çözünmüş azotun yeraltındaki en sık rastlanan formu nitrat (NO_3^-) olmakla birlikte, amonyum (NH_4^+), nitrit (NO_2^-), azot oksit (N_2O) ve organik azot şeklinde de bulunabilmektedir. Aerobik ortamlarda bulunan bakteriler amonyağı nitrit veya nitrat iyonu haline dönüştürürler. Nitrit iyonu ise oksijen gibi yükseltgen maddelerin bulunduğu ortamlarda kararsız olup hemen yükseltgenerek nitrat iyonu haline dönüşür. İçme sularında fazla miktarlarda bulunan nitrat insan sağlığını büyük oranda etkiler. Yüksek nitrat seviyesinin bebeklerde mavi bebek sendromu denilen hastalığa, yetişkinlerde ise bazı kanser türlerinin ortaya çıkmasına neden olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır (Yetiş ve Dilek, 1998; Haugen ve diğ., 2001).

Sulardaki nitrat kirliliğinin başlıca kaynakları şunlardır: (1) topraktaki organik maddelerin biyolojik olarak parçalanması, (2) tarımsal ilaç ve gübre kullanımı (3) evsel ve endüstriyel atık sular. Toprakta oluşan nitratın bitkiler tarafından tamamen tüketilmemesi durumunda kalan nitrat yağmur suları ile toprakta taşınarak hem yeryüzü ve hem de yeraltı sularını kirletmektedir. Diğer taraftan gerektiğinden fazla gübre kullanımı da toprağa dolayısıyla suya nitrat geçmesine sebep olmaktadır. Genellikle toprağa atılan azotun % 50-70'nin bitkiler tarafından kullanıldığı, % 2-20'sinin buharlaşma yoluyla havaya geçtiği, % 15-25'nin ise kil ve toprakta bulunan organik maddelerle birleştiği ve geriye kalan % 2-10'luk kısmının yüzey ve yeraltı sularına karıştığı bilinmektedir. Ancak toprakta biriken nitratın suya geçişini etkileyen pek çok faktör olduğundan bu değerler değişebilmektedir. Topraktaki nitrat yayınmasını

etkileyen faktörler başlıca: toprağın yapısı, bitkilerin azot ihtiyacı, topraktaki biyolojik parçalanma prosesinin hızı, sıcaklık, yağmur, gübre kullanım miktarı, toprağın su içeriği vb. olarak sıralanmaktadır (Yetiş ve Dilek, 1998; Antonopoulos ve Wyseure, 1998).

Toprağa atılan veya toprakta oluşan nitratin yeraltı sularına taşınması ve buradan da içme sularına karışması sonucu insan sağlığını büyük oranda etkilediği yapılan araştırmalar sonucu ortaya konulmuştur. Sıcaklık, su miktarı, toprak cinsi gibi birçok fiziksel faktör inorganik kirleticilerin toprak içerisindeki difüzyon ve taşınımını etkilemektedir. Bu nedenle inorganik kirleticilerin toprak üzerine adsorpsiyonunda çevresel faktörlerin etkisinin araştırılması gerekmektedir.

Literatürde, azotun transformasyonu, immobilizasyonu, nitrifikasyonu, bitki köklerindeki difüzyonu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur (Birkinshaw ve Ewen, 2000a; Birkinshaw ve Ewen, 2000b; Cerezo ve diğ., 2000; Forde, 2000; Helliwell ve diğ., 2001; Haag ve Kaupenjohann, 2001; Maeda ve diğ., 2003). Bununla birlikte nitratin topraktaki taşınımı (Eid ve diğ., 2000) ve arazide yapılan nitrat taşınımı modellenmesine ilişkin çalışmalar da (Antonopoulos ve Wyseure, 1998; Cui ve Zhuang 2000; Stagnitti ve diğ., 2001) gerçekleştirilmiştir. Oysaki nitratin toprak içerisindeki fiziksel taşınımı üzerine toprak cinsi, sıcaklık, su içerisindeki nitrat konsantrasyonu gibi parametrelerin detaylı olarak araştırılması gerekmektedir. Ayrıca nitratin adsorpsiyon ve taşınımının laboratuvar ölçekli dolgu kolonlarda araştırılması nitratin yeraltı sularına taşınma mekanizmasının aydınlatılmasında yardımcı olacaktır. Nitratin toprak içerisindeki yayınma ve taşınım mekanizmasının aydınlatılması, gübreleme ve sulama gibi işlemlerin daha kontrollü yapılmasına ışık tutacaktır. Ayrıca dolgu kolondaki nitrat taşınımının matematiksel modellenmesinin yapılması diğer inorganik kirleticilerin toprak ve toprak gibi adsorplayıcılar içerisindeki taşınımının simülasyon ve modellenmesine yardımcı olacaktır.

Bu çalışmada nitratin çeşitli topraklardaki adsorpsiyonunun sıcaklık, başlangıç nitrat konsantrasyonu, partikül boyutu ve çalkalama hızının fonksiyonu olarak incelenmesi, adsorpsiyon izotermelerinden faydalanılarak adsorpsiyon sabitlerinin ve adsorpsiyon prosesi için entalpi, Gibbs serbest enerjisi ve entropi değişimi değerlerinin bulunması amaçlanmıştır. Ayrıca çeşitli toprak türleri kullanılarak hazırlanan dolgu kolonlarda nitrat adsorpsiyon ve taşınımına nitrat başlangıç konsantrasyonu, sıvı akış hızı, kolon yüksekliği gibi parametrelerin etkisinin deneysel olarak araştırılması ve kolondaki taşınım eşitliklerinin türetilmesi, çözülmesi ve deneysel verilerle karşılaştırılması çalışmanın diğer bir amacını oluşturmaktadır.

Bu çalışma, FÜBAP tarafından 925 no'lu proje ile desteklenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Toprak ve Özellikleri

2.1.1. Toprağın Genel Yapısı

Toprak; inorganik ve organik maddelerden oluşan ve birçok biyolojik ve mekanik süreçler sonucunda meydana gelen doğal bir ortamdır. Dünyamız üzerindeki toprak tabakasının kalınlığı çok fazla değişmekle beraber, genel olarak en çok üç metre derinliğe gevşemiş ve ayrılmış yeryüzü tabakası “ toprak ” olarak kabul edilmektedir. Çünkü daha derinlerde, toprak oluşumunda önemli rolü olan biyolojik olaylar etkinliğini kaybetmekte, uygulama ve araştırma amaçları için bu derinlik yeterli görülmektedir (Çepel;1988).

Toprak bileşim ve yapı itibariyle çok büyük farklılıklara sahiptir. Bununla beraber, hemen her toprakta az veya çok miktarlarda bulunan bazı madde grupları vardır. Bu gruplar: inorganik madde, organik madde, toprak suyu ve toprak havasıdır. Toprak bu haliyle, sayısız bileşenlere sahip üç fazlı (katı, sıvı, gaz) bir heterojen sistem olarak düşünülebilir.

Katı fazda taşların ufalanmasından ve kimyasal ayrışmaya uğramasından meydana gelmiş inorganik madde ile bitki ve hayvan artıklarından meydana gelen organik madde bulunmaktadır. Toprağın sıvı fazı yahut toprak suyu hem katı, hem de gaz fazları ile denge halindedir. Gaz fazı aynı şekilde toprağın katı fazına bağlı olarak değişir.

Toprağın katı kısmı inorganik ve organik maddeden ibaret bir karışımdır.

a) İnorganik Madde Kısmı: Toprağın inorganik maddesi kimyasal bileşime ve tane büyüklüğüne bağlı olarak çok fazla değişir, buna rağmen toprakta tane büyüklüğüne göre taş, çakıl, kum, toz ve kil gibi bazı madde grupları ayırt edilir. Bütün mineral topraklar çeşitli büyüklükteki madde sınıflarının çok değişik oranlarındaki karışımından ibarettir.

Taş Kısmı: Toprağı oluşturan kayaların parçalanmış, ufalanmış şeklidir. Çakıl aynı nitelikte fakat daha küçük çaplı maddelerden ibarettir. Kum ve toz kısmı genel olarak taşı oluşturan minerallerin kısmen bölünmesinden oluşmuştur. Kil maddesi ise anataştaki minerallerin kimyasal ayrışmaya uğrayıp kısmen değişmesinden veya kimyasal ayrışma sonunda yeniden meydana gelen birtakım minerallerden meydana gelir. Bu yeni minerallere sonradan oluştukları için sekonder mineraller ismi verilir. Taşta bulunan orijinal maddelere ise primer mineraller denilmektedir. Böylece toprağın inorganik maddesi primer ve sekonder minerallerin karışımından ibarettir.

Kum Kısmı: Kum iri tanelerden oluşur. Taneciklerin biçimleri genellikle düzensizdir. Taneciklerin büyük oluşu ve düzensiz biçimleri sıkı istiflenmelerini engeller. Aralarında büyük boşluklar bırakırlar, böylece su ve hava kolayca sızar ve kolayca kururlar.

Toz (Silt) Kısmı: Toz hem kumdan hem de kilden farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Bu kısımdaki tanecikler kumdan daha küçük olduklarından sıkı istiflenmeleri kolaydır, aralarında kalan boşluklar da küçüktür, suyun ve havanın hareketini geciktirirler. Toza fazla oranda sahip topraklarda drenaj zorlukla olur.

Kil Kısmı: Kil maddesi esas itibariyle sekonder karakterde çok küçük boyutlu ($\phi < 0.002\text{mm}$) minerallerden oluşur. Kili, kum ve toz kısımlarından ayıran bazı kolloid özelliklerdir ki başlıcaları şunlardır: Kil minerallerini oluşturan kolloid boyutlardaki kristal yaprakçıkların arasında su tutulur. Şu halde, önemli oranlarda kilin bulunması, toprağa büyük bir su tutma gücü verir. Kil suyu absorplayınca hacmi artar, şişer; kuruyunca tekrar eski hacmini alır, büzülür. Bunu kil topraklarının kuruyunca çatlamasından görmek mümkündür. Kil belli oranda su ile birleşince plastiklik (hamurlanma) özelliği gösterir. Bu bakımdan kil, kum ve tozdan kesin olarak ayrılır. Kil, toprağı teşkil eden taneciklerin birbirini tutmasını (kohezyon) ve böylece bir takım topraklar oluşturmaları özelliğini verir. Kil nispeten küçük miktarlarda bulunduğu hallerde bile toprak yoğrulup bir biçim verildikten ve kurutulduktan sonra basınca karşı önemli bir direnç gösterir.

Kil, toprakta kısmen humus ile birleşmiş halde bulunur, o durumda humus maddesine mikroorganizmaların ayrıştırıcı etkilerine karşı büyük bir direnç sağlar; kısmen bağımsız agregatlar halinde olur ve kısmen de kum ve toz ile birleşmiştir. Böylece kaba ve ince toprak tanelerinin yapıştırılmasından meydana gelen parçacıklardan ibaret bir yapının oluşmasına imkân ve yapının değişmesi için toprağa bir yetenek verir. Kil, toprağın inorganik kısmının en fazla reaksiyona yeteneği olan kısmıdır. Çözeltilerden belirli maddeleri adsorpsiyon ile bağlamak gibi tipik kolloid özelliklere sahiptir.

b) Organik Madde Kısmı: Topraktaki organik madde ile kaynağını esas itibariyle bitkisel ve kısmen hayvansal artıklardan alan karbonlu bileşikler anlaşılır. Organik maddenin bulunması, toprağa bitkinin yetişme ortamı sıfatıyla özel karakterini verir. Topraklarda organik madde miktarı değişken özelliktedir. Bu miktar %1'in altına düşebildiği gibi turbalık topraklarında rastlandığı üzere katı maddenin % 85'e kadarki kısmını teşkil edebilir.

Toprağın organik maddesinde genel olarak iki madde grubu mevcuttur. Birinci grup kısmen dokusu korunmuş bitki artığı parçalarından, ikinci grup ise orijinal dokusunun bütün izlerini kaybetmiş, koyu renkli, amorf maddelerden ibarettir. Humus terimi ekseriyetle yalnız bu ikinci grup için kullanılır.

Kil hakkında söylenmiş olanların çoğu kolloid karakterdeki humus için de geçerlidir. Mesela fazla su almakla şişmek, kurumakla büzülme, adsorpsiyon kabiliyetine sahip olmak gibi özellikler humusta da vardır. Bu bakımdan kil gibi humus da toprağın en aktif kısmıdır. Humus toprağın mikrobiyolojik olayları için gereklidir ve nem ile birlikte toprak

mikroorganizmalarının hayat devrelerini tamamladıkları bir ortamdır. Humusun bulunması ve humusta yaşayan mikroorganizmalar, bir toprağı ana taştan ayıran başlıca karakterdir.

Toprağın sıvı fazı olan toprak suyu, toprakta bulunan organik ve çeşitli inorganik maddeleri (besin tuzları, birçok iyonlar) ekseriyetle küçük konsantrasyonlarda çözünmüş halde yahut kolloidal halde içeren bir karışımdır. Bu karışımda çözünmüş halde aynı zamanda toprak havasının bileşenleri de bulunur. Toprak suyunda çözünmüş madde konsantrasyonunun mevsimlere (kurak, nemli periyotlar) göre ve mahsulün alınmasından önce ve sonra değiştiğı gözlenmiştir.

Toprağın gaz fazı olan toprak havası, toprağın boşlukları içinde bulunur. Toprak havasının bileşimi aynı toprakta bile, mevsimlere ve kısmen hava şartlarına göre değişebilir. Serbest atmosferik havadan farklı olduğu başlıca hususlar şunlardır: Atmosferle temas halinde olmayan topraklarda toprak havası su buharı ile doymuş olur. Oksijen atmosfer havasına nazaran biraz düşük bir orandadır. Toprak havasının bileşiminde mevsimler içinde meydana gelen en önemli değişiklik karbondioksit miktarında olur. Toprakta mikrobiyolojik faaliyeti ayarlayan sıcaklık ve nem değişimleri karbondioksit miktarının azalıp artmasından sorumlu olan faktörlerdir. Havalanma dahi karbondioksitin oluşmasında bir paya sahiptir. Çünkü organik maddenin ayrışması aerobik yani hava oksijenine ihtiyaç duyan bir olaydır. Toprağın serbest havasından başka, toprak suyunda çözünmüş ve toprak kolloidleri ile birleşmiş hava da mevcuttur.

Mikrobiyolojik ayrışma ve köklerin solunumu ile CO₂ serbest hale geçer. Bu karbondioksit havaya karışmakla, fotosentez olaylarında kullanılıp tüketilen karbondioksiti telafi eden kaynaklardan birisidir. Bundan başka, toprak suyunda çözünmek suretiyle silikat minerallerinin ayrışmasını çabuklaştırır ve toprak oluşumunu hızlandırır.

Toprağın katı maddesi, boyutları çok değişebilen çeşitli tanelerden oluşur. Bu taneler bir araya geldikleri zaman aralarında bir takım boşluklar kalır ki bunlara “gözenek” denilir ve bunların tümü *toprağın gözenek hacmini* teşkil eder. Normal şartlarda bu hacim tüm toprak hacminin % 40-60’ı arasında değişir. Toprak suyu ve havası bu hacmi aralarında bölüşürler. Gözenek hacmi bir toprağın sabit karakteri olmayıp geçici yapısına bağlıdır. Mesela toprağı işlemek gözenek hacmini çoğalttığı halde çiğnemek azaltabilir. İşlenmiş tarla topraklarında gözenek hacmi, sürüldükten sonra en üst seviyededir. Yağışların tesiriyle toprak oturdukça bu hacim gitgide azalır. Yağmura karşılık don gözenek hacmini artırır (Irmak; 1972).

2.1.2. Toprağın Fiziksel Özellikleri

Toprak kompleks bir sistemdir. Toprağın su tutma kapasitesi, havalanması, geçirgenliği, bitki köklerinin toprağa nüfuzu, bitki besin maddelerinin toprakta tutulması, toprağın kuru ve ıslak iken basınca karşı gösterdiği direnci toprağın fiziksel özellikleri ile yakından ilgilidir. Toprağı hem bitki yetiştirme ortamı olarak hem de yol, baraj, bina inşaatı ve yapı malzemesi gibi çeşitli kullanım alanlarında değerlendirirken, fiziksel özelliklerinin detaylı şekilde belirlenmesi ve bu özelliklerinin ne oranda değiştirilebileceğinin saptanması gerekir. Toprağın fiziksel özellikleri; toprak bünyesi (dokusu, bileşimi), toprak yapısı (strüktürü), toprak havası, toprak rengi, toprak suyu ve toprak kıvamıdır.

Toprak, mikroskopik zerrelerden, çapları 10-50 cm arasında değişen kaya, taş, çakıl gibi parçalara kadar çeşitli boyutlardaki tanelerden oluşur. Toprağın su ve mineral maddeleri tutma kapasitesi, bu parçaların büyüklüğü ile yakından ilgilidir.

Fiziksel yönüyle incelendiğinde, toprakta primer (birincil) ve sekonder (ikincil) diye adlandırılan iki çeşit toprak taneciğinin bulunduğu görülür. Primer tanecikler toprak ana materyalinin parçalanma ve ayrışmasıyla oluşan, birbirine yapışmamış teksel şekilde bulunan ve toprağın bünyesine karşılık gelen kil, silt ve kum tanecikleridir. Sekonder toprak parçacıkları ise, doğal koşullar altında primer toprak taneciklerinin birbirine yapışması sonucu ortaya çıkan tanecik grubu veya kümeleridir. Toprağı oluşturan primer tanelerin 2 mm'den büyük olanları, çakıl ve taş olarak adlandırılır. Bunlar, toprağın iskelet kısmını oluşturur. Çapları 2 mm'den küçük olanlar ise toprak olarak kabul edilir. Toprak parçalarının büyüklüklerine göre gruplandırılmasıyla kil, silt (mil) ve kum gibi gruplar ortaya çıkar. Bu gruplara “toprak fraksiyonu” denilmektedir.

Toprak bünyesi, toprakta bulunan tanelerin büyüklük bakımından dağılışı ve oranlarını gösterir. Toprak bünyesinde kum, silt ve kilin nispi miktarları belirtilir. Toprakların fraksiyonlara ayrılmasında, değişik ölçüler kullanılmaktadır. Bazı sınıflandırma sistemleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Uluslararası sisteme göre, parçacık çapı, 2.0-0.02 mm arasında yer alan gruba kum denilmektedir. Bunlar, kaba/ orta/ ince kum şeklinde ayrılmaktadır. Kumların yüzde miktarları, genellikle, eleme ile tayin edilir. Çapları 0.02-0.002 mm arasında olan primer taneler silt (mil) olarak adlandırılır. Toprağın en ince kısmını killer oluşturur. Bunlar 0.002 mm'den küçük tane çapına sahiptir.

Tablo 2.1'de görüldüğü gibi mineral parçacıkların çapları küçüldükçe, 1 gram toprakta bulunan miktarları ve yüzey alanları büyük oranda artış göstermektedir. Yüzey alanlarındaki artış, toprakların besin maddelerini tutma güçlerini yükseltmektedir.

Kum tanecikleri düzensiz şekil ve boyutlara sahiptirler. Islandıkları zaman yapışkanlık ve plastiklik özelliği göstermezler. Bu kümelerin yoğun olarak bulunduğu topraklar çok yüksek

Tablo 2.1. Bazı sınıflandırma sistemlerine göre toprak parçacıklarının çap sınırları, 1 gram toprak içindeki parçacık sayıları ve yüzey alanları (Boşgelmez ve diğ., 2001).

Sınıflar	Parçacık Çapı (mm) ^a	Parçacık Çapı (mm) ^b	Parçacık Sayısı/g	Yüzey alanı (m ² /g)
Çok kaba kum	2.00 – 1.00		90	11
Kaba Kum	1.00 – 0.50	2.00 – 0.20	720	23
Orta Kum	0.50 – 0.25		5700	45
İnce Kum	0.25 – 0.10	0.20 – 0.02	46000	91
Çok ince kum	0.10 – 0.05		722000	227
Silt (mil)	0.05 -0.002	0.02 -0.002	5776000	454
Kil	0.002’den küçük	0.002’den küçük	90260853000	11342

a.ABD Tarım Bakanlığınca kabul edilen parçacık sınırları
b.Uluslar arası ölçülere göre kabul edilen parçacık sınırları

su geçirgenliğine sahiptirler ve kolay ısınırlar. Kum tanecikleri kimyasal olarak elektriki yük taşımazlar.

Silt tanecikleri, hem boyut hem de diğer özellikleri yönünden kum ve kil tanecikleri arasında yer alırlar. Silt tanecikleri bir kil filmi tabakası ile kaplandığında bir miktar plastiklik ve yapışkanlık yanında, su ve katyonları tutma özelliği gösterirler.

Toprağın en küçük boyuttaki tanecik bölümünü oluşturan kil tanecikleri, kolloidal özelliklere sahiptirler. Negatif elektrikselle yüküne sahip olduklarından, kimyasal olarak toprakların en aktif inorganik bölümünü oluştururlar. Yoğun kil kümelerini içeren topraklar, yüksek su tutma ve katyon değişim kapasitesine sahiptirler. Kil kümeleri ıslandığında yapışkan bir özellik kazanır ve yüksek plastiklik özelliği gösterirler.

Çoğunluğu kum gibi iri parçacıklardan oluşan topraklara “hafif topraklar” kil gibi küçük parçacıklardan oluşanlara da “ağır topraklar” denilmektedir. Hafif toprakların su geçirgenliği fazladır. Ağır toprakların su geçirgenliği ise düşüktür. Plastiklik ve yapışkanlık özellikleri fazla olduğu için ağır toprakların işlenmesi güçtür.

Toprağı oluşturan değişik boyuttaki taneciklerin, yani kum, silt ve kilin yüzde olarak niceliklerini saptamak için yapılan işleme *toprağın mekanik analizi* denilir. Bunun için öncelikle primer toprak taneciklerini birbirine bağlayan bağların kırılması yani toprağın dispers hale getirilmesi gerekir. Primer toprak taneciklerini birbirine bağlayan onları agregat (sekonder tanecikler) şekline getiren maddeler humus, Fe ve Al oksitler ile karbonatlardır. Bu bağları fiziksel olarak parçalayabilmek için toprak örneği bazı kimyasal işlemlerden geçirilir.

Taneciklerin birbirinden ayrılması işlemine genel olarak *dispersiyon* da denilir. Dispersiyon işleminden sonra farklı boyuttaki kümelerin niceliği saptanır.

Toprağın bünyesini belirlemede en yaygın kullanılan yöntem hidrometre yöntemidir. Sedimentasyon (çökeltme) tekniğine dayalı bu yöntem ile toprak bünyesinin saptanması kolay ve kısa sürelidir.

Toprağın içerdiği kil, silt ve kumun yüzde oranlarına göre tekstür/bünye sınıfları tespit edilir. Toprağın tekstür sınıfını belirlemek için Şekil 2.1'de gösterilen tekstür üçgeni (uluslararası toprak sınıflandırma üçgeni) kullanılır. Üçgenin kenarları üzerinde kil, silt ve kumun yüzde değerleri verilmiştir. Mekanik analiz sonucunda elde edilen kil, silt ve kum fraksiyonları üçgene uygulanır. Üç hattın kesişme noktasının düştüğü kısım, toprağın tekstür sınıfını gösterir. Örneğin, % 40 kum, % 40 silt ve % 20 kil içeren bir toprağın tekstür sınıfı tındır. Diğer bir örnek olarak % 15 kil, % 65 kum, % 20 silt içeren toprak verilebilir. Bu örnek, kumlu tındır. Topraklar, kumlu, tınlı ve killi olmak üzere üç gruba ayrılır. Bunlar da kendi aralarında 12 tekstür sınıfına bölünür: Kum, Tınlı kum, Kumlu tın, Tın, Siltli tın, Silt, Kumlu killi tın, Killi tın, Siltli killi tın, Kumlu kil, Siltli kil ve Kil.

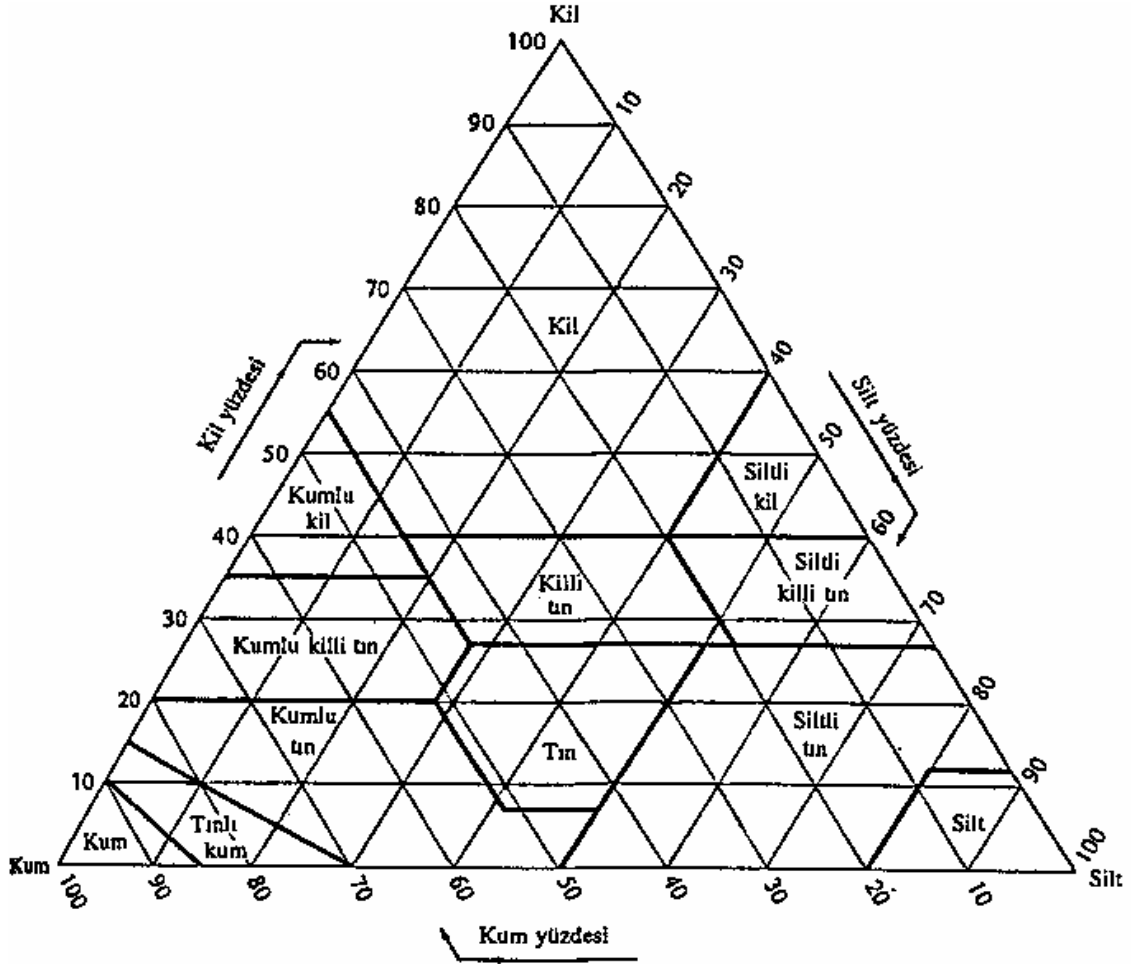
Bazı topraklar, önemli miktarda, taş/çakıl/kumlardan daha büyük olan malzemeleri içerebilir. Bu durumda, yukarıda belirtilen tekstür sınıflarına dahil edilebilirler. Örneğin, toprak hacminin % 20-50'si çakıl olan kumlu tınlı toprağa, çakıllı kumlu tınlı toprak denilmektedir.

Ana bünye topraklarının temel özellikleri üç başlık altında özetlenebilir:

Kumlu Topraklar: % 85'ten daha fazla kum içerir. Kuvars tanecikleri arasında başka mineral parçaları da yer alabilir. Toprak parçacıkları arasında, bağlılık çok azdır. Su tutma kapasitesi, çok düşüktür. Havalanması ve ısınması kolaydır. Besin maddeleri bakımından ise fakirdir. Yüzey toplamalarının küçük olması nedeniyle kimyasal ve fiziksel aktiviteleri önemli değildir; ancak, kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat ve çözünabilir maddeleri içermesi halinde, etkili olabilir. Kil bakımından fakir olan kumlu topraklarda orman bitkileri yetişebilir. Bu topraklara, organik gübre ve humus ilave edildiği zaman, verimli hale getirilmeleri mümkündür.

(Siltli) Tınlı Topraklar: Tane büyüklükleri bakımından kum toprakları ile kil toprakları arasında bulunur. Tın toprağı, kum, silt ve kil fraksiyonlarının yaklaşık olarak eşit oranlardaki karışımlarından meydana gelir. Fiziksel özellikleri, içerdiği kum miktarına ve mineral tipine; kimyasal özellikleri ise, kilin oranına ve türüne göre değişir. Genel olarak, geçirgenlik, su tutma kapasitesi ve besin madde içerikleri orta derecede olan topraklardır.

Killi Topraklar: Kil miktarı yüksek olan topraklardır. İlkbaharda yüksek oranda su içerdiği için çok yavaş ısınır; bu nedenle de, bitki yetişme devresi kısadır. Havalanma elverişsiz olduğundan, kök solunumu ve biyolojik aktiviteleri yetersizdir. Kil içerikleri % 35'den fazla



Şekil 2.1. Toprak tekstür sınıflarının saptanmasında kullanılan toprak tekstür üçgeni (Brady ve Weil, 1996).

olan ve özellikle iyi yapısal gelişim göstermeyen kil bünyeli topraklar, kötü fiziksel özellik gösterirler. Killi topraklar, besin maddelerince zengindir. Su tutma kapasitesi yüksek, su geçirgenliği ise azdır. Yıkanma kaybı çok düşüktür. Su geçirgenliği az olduğu için, birikmesine neden olur. Çoğunlukla, çayır ve mera olarak kullanılır. Kireç, humus, organik gübre verildiği zaman fiziksel özellikleri düzeltilebilir.

2.1.3. Toprağın Kimyasal Özellikleri

Topraktaki mineral maddelerin büyük bir çoğunluğunu 8 element oluşturmaktadır. Bu elementlerden oksijen negatif elektrik yüklü olup, gerek hacimsel ve gerekse ağırlık olarak en yaygın bulunan elementtir. Pozitif yüklü olan diğer 7 elementin topraklarda bulunuş sırası $Si > Al > Fe > Ca > K > Na > Mg$ şeklindedir. Bu elementlerden O, Si, Al ve Fe toprağın mineral bölümünün yaklaşık % 90'ını oluşturur. Yerkabuğunda bulunan diğer elementlerin konsantrasyonları % 1'den azdır.

Topraklar kendilerini oluşturan kayalar ve minerallerden kimyasal bileşim olarak farklılıklar gösterirler. Suda çözünebilir ayrışma ürünleri olan Ca, Mg, Na ve K' u az miktarlarda bulundururken, buna karşın Fe ve Al gibi zor çözünebilir elementleri daha fazla içerirler. Yine bazı topraklar, biyolojik birikimin bir sonucu olarak daha fazla C, N ve S içerirler.

Topraklarda % 10'dan az oranlarda olmasına karşın organik madde, toprağın kimyasal özellikleri üzerinde çok önemli özelliklere sahiptir. Toprak organik maddesi başlıca karbon, hidrojen, oksijen ve azot ile az miktarlarda kükürt ve diğer elementleri yapısında içermektedir. Kimi bitki besin maddelerini bünyesinde bulunduran organik fraksiyon, toprağın su tutma kapasitesi ve katyon değişim kapasitesini artırır ve toprakta agregasyon ve yapı gelişimini hızlandırır.

Toprağın kimyasal açıdan en aktif iki bölümü kil mineralleri ile organik maddedir. Bu iki materyal negatif elektrik yüküne sahiptirler ve bu bağlamda yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterirler.

Topraklarda ortaya çıkan fiziksel ve kimyasal olaylarda koloidal sistemin etkisi büyüktür. Kolloidler 50 °A (5 nm)'dan daha küçük çapa sahip kümelerdir. Kolloidlerin en önemli özellikleri, yüzey alanlarının çok fazla ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon ve absorpsiyon özelliklerinin yüksek olmasıdır.

Topraktaki primer taneciklerin birleşerek agregatları ve toprak yapısını oluşturmada en önemli etken, toprağın koloidal bölümüdür. Toprakta agregatların oluşumunu sağlayan üç grupta kolloid vardır. Bunlar; koloidal kil, koloidal demir ve alüminyum oksitler ve koloidal organik madde (humus)' dir.

Koloidal kil tanecikleri sahip oldukları adhezyon ve kohezyon özellikleri nedeniyle birbirlerine bağlanarak agregatları oluşturmaktadırlar. Kum ve silt tanecikleri ise bu özelliklere sahip olmadıkları için koloidal kille kaplanmış olmaları gerekmektedir.

Koloidal taneciklerin agregatları oluşturabilmeleri için öncelikle kümeleşmeleri gereklidir. Tanecikler arasındaki itme gücü, çekim gücünün altına düştüğünde birbirleriyle yakınlaşan taneler, aralarındaki çekim gücünün etkisiyle bir arada kalarak kümeleri oluştururlar. Agregat oluşumu ise kümeleşen tanelerin çeşitli bağlayıcı maddelerin yardımıyla çimentolaşması sonucunda gerçekleşir.

Koloidal kilin miktarı ve çeşidi, killer tarafından adsorbe edilmiş katyonların çeşidi ve toprak çözeltisinin içeriği agregat oluşumunu etkileyen faktörlerdir. Kalsiyum ve hidrojenle doymuş killer; sodyum, magnezyum ve potasyumla doymuş killere oranla daha iyi agregat oluşumu sağlamaktadırlar. Kil tanecikleri sade molekülleri dipol özellik gösteren su ve benzeri sıvılarla ıslatıldıklarında agregat oluşturmaktadırlar. Katyon ile kil tanesi arasındaki su moleküllerinin pozitif kutupları kil yüzeyine, negatif kutupları ise katyon yüzeyine gelerek, kil

tanesi ile katyon arasında bir bağ oluşturur. Ortamın suyu azaldıkça kil tanecikleri arasındaki bağ güçlenir ve sonuçta agregat oluşur.

Koloidal demir ve alüminyum oksitler (seskioksitler) agregat oluşumuna iki yoldan etki yaparlar. Kimi oksitler kümeleştirici etki yaparken, kimileri çimentolayıcı etki yapmaktadırlar. Koloidal demir oksitler, dehidrasyon sonucunda geri dönüşümsüz bir duruma gelirler. Bu özellik, başta lateritler olmak üzere, demir içerikleri yüksek topraklardaki dayanıklı agregatların oluşumuna neden olur.

Toprak agregatlarının oluşumunda en büyük etken, yavaş şekilde ayrışan organik maddelerdir. Organik maddelerin ayrışma ürünleri, bir taraftan mineral toprak tanelerini birbirine bağlarken, diğer taraftan toprağın hacim ağırlığını azaltıp boşluk miktarını artırarak, agregatlar içi ve agregatlar arası geçirgenliği sağlamaktadır. Toprak taneciklerini birbirine bağlayan maddeler humustan çok, humusun oluşumu sırasında açığa çıkan polisakkarit sakızlar, bazı yağlar, mumlar ve reçinelerdir.

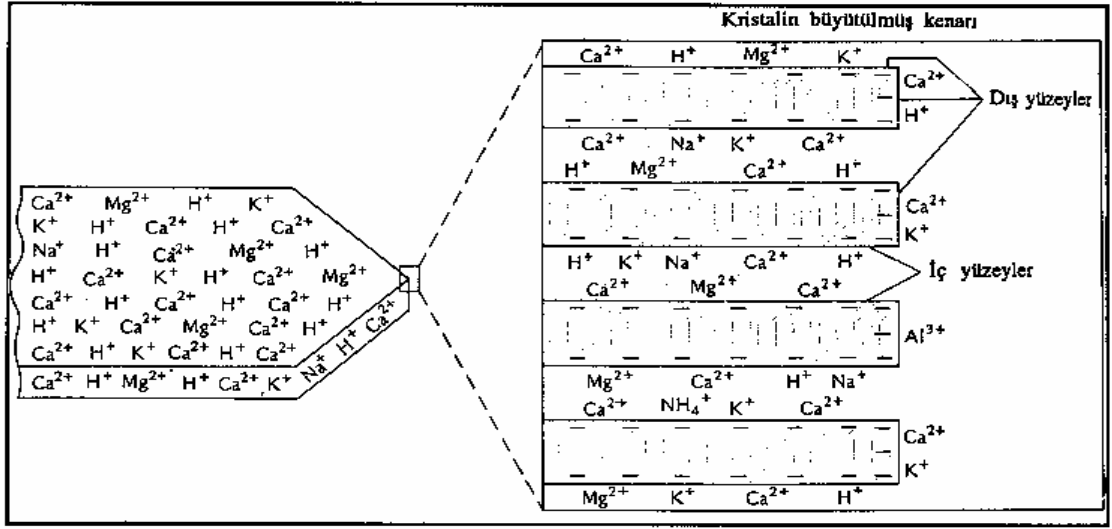
2.1.4. Topraklarda İyon Değişimi

2.1.4.1. Katyon Değişimi

Toprak kolloidleri, negatif elektrik yükü taşıdıkları için, topraktaki bazı katyonları tutar. Bu katyonlar, toprak kolloidlerinde ayrışma olmadan, diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilir. Toprakta en fazla bulunan değişebilir katyonlar, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} ve H^+ 'dir. Değişebilir katyonlarla toprak çözeltisi içinde bulunan katyonların yer değiştirmesine “katyon değişimi” adı verilir.

Geniş yüzeylere sahip olan mineral ve organik toprak partikülleri, temas ettikleri çözeltilerdeki iyonları ve gaz moleküllerini sınır yüzeylerinde adsorbe eder. İyonların adsorbe edilmesi, toprak reaksiyonu, bitki besin maddeleri, toprak yapısı üzerinde ve toprak profilinin meydana gelişinde çok önemli bir oynar. Toprak partikülleri tarafından adsorbe edilen katyonlar, değişim olayı ile çözeltiye tekrar geçebilir. Katyon değişim olayı, katı-sıvı fazları arasında gerçekleştiği için ortamda toprak suyunun bulunması gerekmektedir. İyonları adsorbe etme özelliğine sahip olan koloidal toprak taneciklerine “değişim kompleksleri” ya da “kolloid kompleksler” denilmektedir. Toprağın değişim komplekslerinden inorganik kaynaklı olanlarını kil mineralleri, organik kaynaklılarını ise humus oluşturur. Bir kil kristalinde dış ve iç yüzeyler, adsorbe edilmiş katyonların durumu Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

Tabaka biçimindeki yapıda, çok sayıda negatif yük ve adsorbe edilmiş olan katyonlar bulunmaktadır. Katyonların toprak kolloidleri tarafından tutulma oranları, ortamda bulunan katyonların sayısına ya da nispi miktarına, elektrik yüküne, katyonların ortamdaki aktivitesine ve hareket hızlarına bağlıdır. Hidrojen iyonlarının, kolloid yüzeylerince, diğer bazların yerine



Şekil 2.2. Bir kil kristalinin yapısı, kristalde dış ve iç yüzeyler (Brady ve Weil, 1996).

devamlı bir şekilde adsorbe edilmesi, killerin asidik özellik kazanmasına neden olur. Adsorplanan H^+ iyonlarının artışına paralel olarak, toprak çözeltisindeki H^+ iyonları da artar; buna bağlı olarak toprak çözeltisinin pH'sı düşer. Nemli bölgelerde, pH 'nın dengelenebilmesi için, topraklara belli miktarda kireç ilavesi yapılır. Asidik bir toprağa kireç verildiği zaman, kireçten açığa çıkan kalsiyum iyonları, hidrojen ve diğer bazlardan bir kısmının yerine geçer ve kil, kalsiyumca zenginleşirken hidrojen bakımından fakirleşir. Değişebilir hidrojenin azalmasıyla da pH yükselerek normal bir düzeye çıkar.

Bir toprağın adsorplayabileceği değişebilir katyonların toplam miktarı, Katyon Değişim Kapasitesi'ni gösterir. Katyon değişim kapasitesi (KDK), ekivalan birimiyle ya da miliekivalan/100 gr toprak olarak ifade edilir. Bir miliekivalan (me, meq), bir miligram hidrojen ile bağlanan veya onun yerine geçen diğer iyonun miktarı olarak tarif edilir.

Eğer bir kilin katyon değişim kapasitesi, 100 gr kilde 1 miliekivalan (1 me/100 gr) ise, bu kil, her 100 gramı ile 1 mg H^+ ya da buna eşdeğer miktarda herhangi bir iyonu adsorbe edebilecek yetenekte demektir. Değişebilir katyonların başında, kalsiyum gelmektedir. Kalsiyumun atom ağırlığı 40'tır ve iki pozitif yükü vardır; bu nedenle, 2 H^+ iyonuna eşdeğerdir. Buna göre, 1 mg H^+ iyonuyla yer değiştirmek için $40/2=20$ mg Ca^{2+} iyonuna ihtiyaç vardır.

Çeşitli maddelerin katyon değişim kapasiteleri, Tablo 2.2'de gösterilmiştir. Feldispat, kuvars, bazalt gibi maddelerin katyon değişim kapasiteleri çok düşüktür; zeolit ve organik materyalinki ise çok yüksektir. Montmorillonit ve vermikülinin KDK'si, diğer kil minerallerinden daha yüksektir. Çeşitli kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri arasındaki farklar, bu minerallerin sürekli elektrik yükleri ve genişleme özelliklerinin değişik olmasından

Tablo 2. 2. Tipik bir turba ile mineral toprakların katyon değişim kapasiteleri (Boşgelmez ve diğ., 2001).

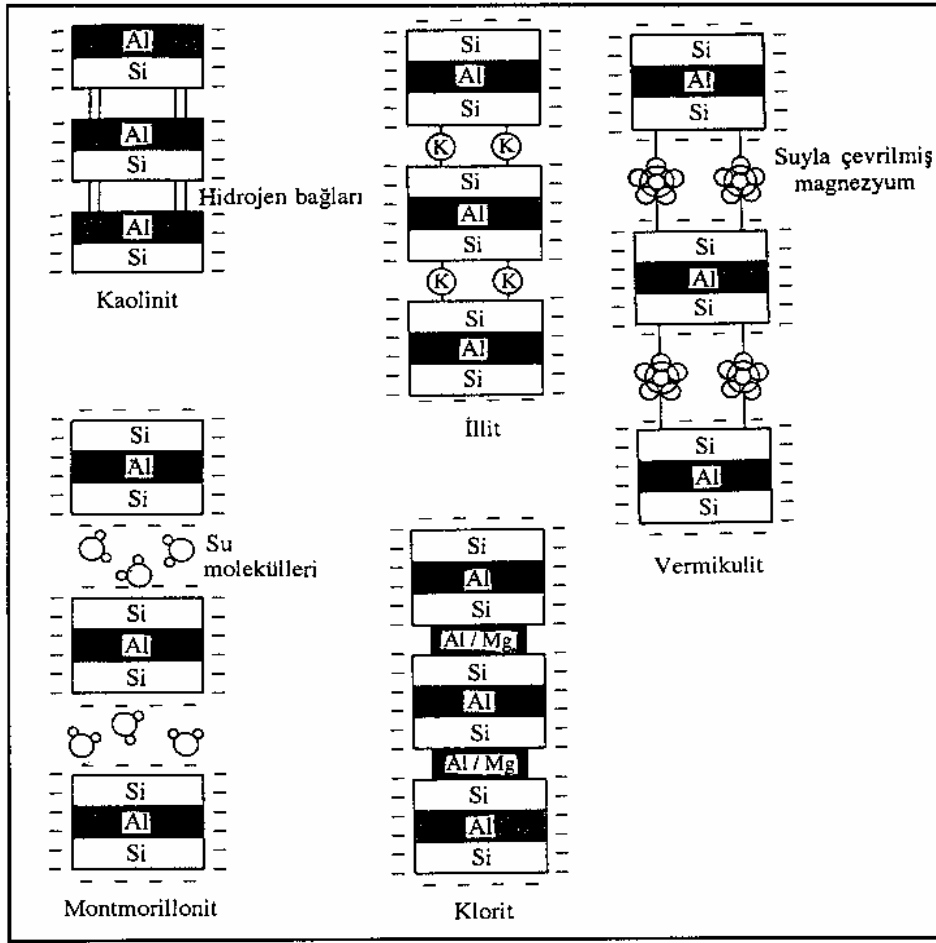
Materyal	Katyon Değişim Kapasitesi (me/100 gr kuru ağırlık)
Organik madde	150 - 500
Kaolinit	3 - 15
Halloysit	5 - 10
Hidrate Halloysit	40 - 50
İllit	10 - 40
Klorit	10 - 40
Montmorillonit	80 - 150
Vermikülit	100 - 150+
Allofan	25 - 70
Al ve Fe hidroksit	4
Feldispat	1 - 2
Kuvars	1 - 2
Bazalt	1 - 3
Zeolit	230 - 620

kaynaklanır. Killerde katyon değişim kapasitelerini tayin eden elektrik yükleri, bunların iç ve dış yüzey alanlarının büyüklüğüne bağlıdır. Montmorillonit ve vermikülit gibi genişleyebilen kil minerallerinin iç yüzey alanları, 600-800 m²/gr dır. Kaolinit gibi genişleyemeyen killerde ise katyonların tutulduğu dış yüzey alanları oldukça küçüktür (10-30 m²/gr). Kaolinitin esas katyon değişimi, yan yüzeylerde gerçekleştiği için katyon değişim kapasitesini yan yüzeylerin alanı tayin eder. İllitin yüzey alanı, 50-300 m²/ gr arasında değişir. şekil 2.3’de bazı kil örneklerinin yapısal özellikleri görölmektedir.

Silisik asit, demir ve alüminyum oksitlerin KDK’sı, oldukça düşüktür. Silisik asidin, pH 7’de, KDK’sı 11-34 me/100 gr toprak olarak belirlenmiştir.

Toprağın organik maddesinin katyon değişim kapasitesi, organik maddedeki karboksil (COOH⁻), hidroksil grupları ve ortamın pH’sı ile ilgilidir. pH değeri yükseldikçe, COOH⁻ ve OH⁻ gruplarından H⁺ iyonlarının dissosiyasyonu artar ve buna bağlı olarak organik maddenin katyon değişim kapasitesi yükselir. Organik maddelerin yüzey alanı, genişleyebilir kil minerallerine benzer (yaklaşık 700 m²/gr).

Toprak kolloidlerinde negatif yüklerin bir kısmı diğer katyonlar tarafından işgal edilebilir ya da bütün negatif yükler doyurulabilir. Bu kısımlar H⁺ iyonlarıyla işgal edilirse kolloidler doymamış demektir. Baz ve hidrojen doymuluk yüzdelerinin hesaplanması, Eşitlik 2.1 ve 2.2 kullanılarak yapılır.



Şekil 2.3. Bazı kil örneklerinin yapısal özellikleri (Boşgelmez ve diğ., 2001).

$$\text{Baz doygunluk yüzdesi} = \frac{\text{Miliekivalan değişebilir bazlar}}{\text{Kasyon değişim kapasitesi}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Hidrojen doygunluk yüzdesi} = \frac{\text{Miliekivalan değişebilir hidrojen}}{\text{Kasyon değişim kapasitesi}} \times 100 \quad (2.2)$$

Değişebilir Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ve Na^+ iyonları, toprağın değişebilir bazlarını oluşturur. Toprak gruplarının bazla doygunluk yüzdeleri büyük farklılık gösterir. Kurak ve yarı kurak bölgelerin toprakları, bazlarla % 100 doygun olabilir; buna karşın, yağışlı bölge topraklarında, fazla yıkanma ve H^+ 'nin neden olduğu baz değişimine bağlı olarak baz doygunluğu azalır, hidrojen doygunluğu artar.

Toprakların bazla doygunluğu ile pH arasında ilişki vardır. Topraklarda kirecin yıkanması sonucunda toprak pH'sı değişir. Yarı kurak bölge topraklarında değişebilir bazların artmasına karşılık değişebilir hidrojen miktarı azalır. Bazlarla doygunluk % 90'ın üstüne kadar çıkar. Bu topraklarda pH 7'nin üzerindedir. Kurak bölge topraklarında baz doygunluğu % 100'dür ve pH değeri de 8-10 arasında değişir.

2.1.4.2. Anyon Değişimi

Toprak kolloidlerinin çoğu, anyonları da adsorbe etmektedir. Adsorplanan bu anyonlar çözeltideki diğer anyonlarla ekivalan miktarda yer değiştirebilmektedir. Topraktaki anyon değişimi, katyon değişimine göre oldukça azdır. Bunun nedeni değişim komplekslerinin çoğunun negatif yüklü olmasıdır. Bununla birlikte bazı kil mineralleri, hidroksitler ve organik maddeler pozitif elektrik yüklü değişim alanlarına sahip olabilir. Anyon değişimiyle ilgili işlemlere ait bazı örnekler aşağıda gösterilmiştir:

1. Kil minerallerinin kırık yan yüzeylerinde bulunan alüminyum hidroksite ait OH^- iyonları pH'ın düşük olduğu koşullarda dissosiyasyon olabilir. Bu OH^- iyonları, çözeltideki SO_4^{2-} , HPO_4^- , H_2PO_4^- ve MoO_4^- gibi bazı anyonlarla yer değiştirebilir.
2. Alüminyum hidroksit gruplarına H^+ iyonlarının eklenmesiyle pozitif elektrik yüklü AlOH_2^+ ; teşekkül edebilir. Pozitif yüklü bu gruplar da, anyonları tutabilir.
3. Demir ve alüminyum hidroksitler yönünden zengin topraklarda ya da asidik topraklarda $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ gibi katyonların oluşumu artmaktadır. Buna göre pH değeri azaldıkça, başka bir anlatımla topraktaki asitlik arttıkça anyon tutulmasının artacağı söylenebilir.
4. Organik maddelerde bulunan $-\text{NH}-$ ve $-\text{NH}_2^+$ grupları H^+ iyonlarıyla birleşerek pozitif yüklü NH_2^+ ve NH_4^+ gruplarını oluştururlar. Bu gruplar da anyonları tutabilirler.

Anyonların toprakta adsorplanma sırası $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ şeklindedir.

Fosfat ve molibdat anyonları kolloid kompleksler tarafından diğer anyonlara göre daha sıkı tutulur. Değişim yoluyla çözeltiliye tekrar geçmeyen bu anyonlar zamanla zor çözünen bileşiklere dönüşür. Fosfat iyonları, alkali ortamda kalsiyum fosfat asit ortamdaysa alüminyum ya da demir fosfat bileşikleri halinde çöker. Bitkiler, bunlardan yararlanamaz. SO_4^{2-} anyonu zayıf olarak tutulur ve NO_3^- ve Cl^- iyonlarına göre daha zor yıkanır. NO_3^- ve Cl^- anyonları kolloid kompleksler tarafından zayıf bir şekilde tutulur ve bunların yıkanmaları hızlıdır.

2.2. Toprak-Çevre İlişkileri

Dünyanın pek çok ülkesinde daha fazla tarımsal ürün elde etmek için topraklara yoğun şekilde yapay gübre ve pestisid uygulanmaktadır. Bu uygulamalar toprakların doğal yapısını kaybettirmekte ve toprak üretim kalitesini düşürmektedir. Doğal çevrenin bir parçası olan topraklar çevredeki diğer unsurların kirlenmesinden de yoğun şekilde etkilenmektedir.

Topraklar birçok zararlı materyalin alıcısı durumundadırlar. Topraklarda kirliliğe neden olan ve “atık” adı verilen bu maddeler toprağa farklı kaynaklardan ulaşabilmektedirler. Bu kaynaklar; tarımsal, endüstriyel ya da kentsel kökenli olabilmektedirler.

2.2.1. Tarımsal Kökenli Atıklar

Çevre açısından tehlike oluşturan tarımsal atıkların başında inorganik gübreler ve pestisidler gelmektedir.

Tarımda en fazla kullanılan azotlu gübrelerden nitratlı (NO_3^-) veya nitrata dönüşebilen amonyum içeren gübrelerin drenajı iyi olan topraklarda kontrollü kullanılması gerekir. Çünkü bu iyon toprakta fazla tutunamamakta ve yeraltı sularına taşınmaktadır. Genel olarak yoğun tarım yapılmayan alanlarda daha düşük tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu alanlarda ise daha yüksek nitrat miktarlarına rastlanmaktadır. Tarım alanları dışında yüzey ya da yeraltı sularında tipik olarak 0 ila 10 mg/L düzeyinde nitrat bulunmaktadır (Yetiş ve Dilek, 1998; Tebbutt, 1998; Altınbaş ve diğ., 2004).

Sulardaki yoğun nitrat ve fosforun neden olduğu bir başka olay da ötrifikasyondur. Suların besin maddesi miktarındaki artışa paralel olarak artan alg ve suda yaşayan bitkilerin gelişimi suyun çözünmüş oksijen içeriğini azaltırken bulanıklılığını artırır ve sonuçta suyun kalitesi bozulur. Yüzey sularındaki azot miktarının artışına tarımsal uygulamalar yanında arıtılmamış kentsel ve endüstriyel atık suların bu sulara boşaltılması da neden olmaktadır. Asit yağmurları ve suda yaşayan mikroorganizmaların atmosferik azotu oluşturmaları da yüzey sularındaki toplam N miktarını artırabilmekte ve bu da sonuçta önemli çevre sorunlarına yol açmaktadır (Yalvaç ve Kumbur, 1998; Altınbaş ve diğ., 2004).

Topraklara ve çevreye zararlı etkileri olabilen bir diğer gübre çeşidi de fosforlu gübrelerdir. Fosforlu gübrelerin topraklarda aşırı kullanımı sonucu, önemli miktarda fosfor nehirlere ve göllere ulaşmaktadır. Fosfor elementi tüm canlılar için gerekli bir elementtir ve bunun herhangi bir toksik etkisi yoktur. Fosforun çevre ile ilgisi; su ortamlarındaki biyolojik aktiviteyi uyarmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey sularındaki alglerin ve su bitkilerinin gelişimi normalde az olan P miktarından dolayı sınırlı kalmaktadır. Atık su sistemlerinden, yüzey akışlarından veya yeraltı suyu etkisinden kaynaklanan yüksek P girdileri, ötrifikasyon

nedeniyle su ortamlarındaki biyomasın ekolojik olarak arzu edilmeyen sınırlara yükselmesine neden olmaktadır.

Tarımsal üretimde gübrelerden sonra en yoğun kullanılan bir başka kimyasal da zararlıların ve hastalıkların kontrolünde kullanılan pestisid (biyosid)'lerdir. Bu pestisidler; insektisidler (böcek öldürücüler), herbisidler (yabancı ot öldürücüler) ve fungusidler (mantar öldürücüler)'dir. Pestisidler doğaya tamamen yabancı maddeler olup yüksek dozlarda kullanıldıklarında doğadaki tüm canlılara zarar verebilmektedirler. Laboratuvarlarda hayvanlar üzerinde yapılan bazı çalışmalar yüksek dozdaki bazı pestisidlerin kansere, genetiksel değişimlere, sinir hastalıklarına ve hatta ölüme yol açtığı belirlenmiştir.

Pestisidlerin çoğu aromatik bileşiklerdir. Bunların kirletici potansiyelleri biyo yarayışlıklarına ve zehir etkilerine bağlı olarak değişmektedir. Pestisidlerin topraktaki kalıcılığı “yarı ömür” tanımı ile belirlenir. Bir pestisidin yarı-ömrü, belirli bir miktarının (başlangıç düzeyinin yarısı) ortadan kalkması veya diğer bileşiklere ayrışabilmesi için gereken zaman aralığıdır. Ancak bazı durumlarda ayrışma ürünleri özgün bileşik kadar veya ondan daha zararlı etkilere de sahip olabilmektedir.

Pestisidler toprağa uygulandıklarında değişik olaylarla ortamdan uzaklaşırlar veya ortamda kalabilirler. Metil bromür vb. fungusidler yüksek buhar basınçları nedeniyle, toprak gözeneklerine girerek mantarları doğrudan etkilerler. Yüksek buharlaşma basıncı önlem alınmayan koşullarda, toprak gözeneklerinden atmosfere doğru fungusidlerin yoğun bir hareketliliğine neden olur. Bu yolla pestisidler uygulama alanlarından çok uzaklara taşınabilirler.

Pestisidlerin bir çoğu topraktaki kil mineralleri ve organik madde tarafından tutulurlar. Tutulmayı artıran koşullar bu maddelerin topraktan yıkanmasını azaltmaktadır. Benzer şekilde topraklara uygulanan pestisidler kimyasal yapısına bağlı olarak kısa veya uzun bir sürede ayrışırlar. Bu ayrışma kimyasal veya biyolojik yolla olabilir (Altınbaş ve diğ., 2004).

2.2.2. Endüstriyel Kökenli Atıklar

Çeşitli endüstriyel aktiviteler sonucu ortaya çıkan atıklar da toprak ve çevre açısından tehlikeli sonuçlara neden olabilmektedirler. Bu atıklar gaz, sıvı ve katı şekillerde bulunabilirler.

Endüstriyel gaz atıklar; CO, CO₂, NO, NO₂ ve SO₂ vd.'dir. Bu gazlar, endüstride ve otomobillerde kullanılan fosil yakıtlarının yanması sonucu ortaya çıkmakta ve çevre üzerinde zararlı etki yapabilmektedirler.

Karbonmonoksit (CO), fosil yakıtın tam yanmaması sonucu oluşur. Bu gazın yaklaşık % 80'i otomobillerden kaynaklanmaktadır. Suda çözünebilen bir gaz olan CO, hemoglobin ile tepkimeye girerek CO-hemoglobini oluşturur ve bu da hayvanlara ve insanlara zararlı olup

insan ölümlerine yol açar. CO gazı, toprakla temas ettiğinde hızlı bir şekilde adsorbe olur veya bazı mikroorganizmalarca CO₂'e oksitlenir.

Karbondioksit (CO₂), organik maddenin aerobik koşullarda ayrışması ve bitki köklerinin solunumu sonucu doğal olarak ortaya çıkar. Atmosferdeki CO₂ miktarının artması sera etkisi yaratmaktadır. Endüstriyel gelişmeye bağlı olarak ve otomobillerde fosil yakıtlarının kullanımı atmosferdeki CO₂ miktarını artırır.

Atmosferdeki azot gazının (N₂) % 78 oranında bulunmasına karşın azot oksit gazları (N₂O, NO ve NO₂) çok düşük nicelikte bulunurlar. Normal koşullarda atmosferdeki N₂O miktarı 0.25 mg/L iken, endüstri devriminden sonra bu miktar 10 kattan daha fazla artmıştır. Atmosferdeki azot oksit içeriğinin artması asit yağmurları, küresel ısınma, ozon tabakasının delinmesi vb. çevre yönünden tehlikeli sonuçlara neden olmaktadır. Azot oksidin (N₂O), CO₂ ve CH₄'a oranla daha kuvvetli bir sera etkisi vardır. N₂O, topraklarda biyotik ve abiyotik yollarla oluşur. Tarım topraklarında azotlu gübrelerin kullanımına bağlı olarak N₂O gazı yayını (emisyona) olur. Bu topraklardaki azotun bir kısmı nitrifikasyon ve denitrifikasyon ile N₂O gazı olarak kaybolmaktadır. N₂O emisyonlarını azaltmada doğrudan yapılacak girişimler azotlu gübre kullanımında odaklanmalıdır. Azotlu gübrelerin yaklaşık %1'inin, N₂O olarak kaybolduğu tahmin edilmektedir. Özellikle yüksek nüfus oranlarına sahip bölgelerde artan gıda taleplerini karşılamak için azotlu gübre uygulamalarının artacağı ve buna paralel olarak da gübre kaynaklı N₂O emisyonlarının da yükseleceği düşünülmektedir.

Endüstriyel aktiviteler sonucu ortaya çıkan ve çevre kirliliğinde önemli bir payı olan diğer bir gaz da kükürtdioksit (SO₂)'dir. Bu aktiviteler atmosfere salınan SO₂ miktarının yılda 65 milyon ton olduğu ve Avrupa, Kuzey Amerika'nın doğusu ile Asya'nın bazı doğu bölümleri gibi endüstrileşmiş bölgelerde havadan 1 hektar toprağa yaklaşık 200 kg S'ün geçtiği tahmin edilmektedir. Kükürt gazları bitki gelişimi ve insan sağlığı açısından önemli zararlı etkilere sahiptir. Yüksek düzeyde SO₂ gazlarına maruz kalma bitkilerde yaprak kangrenlerine (nekrozlarına) neden olmakta ve yapraktaki stomaların tamamen açık olduğu durumlarda bu zararlı etki artmaktadır.

Havadaki S ve SO₂'nin oksidasyonu asit yağmurlarının oluşumuna neden olmaktadır. Normal koşullarda yağmur damlalarının pH'sı 4.5'tan daha düşük değerlerde olmaktadır. Bu asitler açık su yüzeylerinde ve diğer doğal ekosistemlerde biriktiği zaman bitkilere özellikle ormanlara önemli zararlar vermekte ve toprak ve yüzey sularının kimyasal özelliklerini değiştirerek bitkiler ile hayvanları olumsuz etkileyebilmektedir.

Endüstriyel sıvı atıklar; endüstriyel atık sular olup genelde hammadde işleyip endüstriye ana madde üreten işletmelerce atılır. Bu işletmeler kimya, demir-çelik, metal, kömür, petrol, kağıt, tekstil, besin ve tarım endüstrisine ait işlemlerdir. Belirli derecelerde

seyreltikten sonra atılan bu sulardaki kirletici maddeler ayrışması zor bileşikler içeriyorsa konsantrasyonları kabul edilen sınırlar içerisinde olsa bile ulaştıkları nehir, yol ve denizleri kirletmektedirler. Kirli atık suların içerisinde bulunabilen maddeler ise kolay ayrışabilir organik maddeler, zehirli gazlar, asitler ve bazlar, ağır metaller, nitrat ve nitritler, fosfatlar, klorür, sülfat, bor, siyanür ve zehirli organik bileşikler, petrol ve türevleri, fenoller, poliklor-naftalinler ve bifeniller, deterjanlar ve pestisidlerdir.

Endüstriyel katı atıklar; endüstrinin türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bu atıkların bir kısmı insan sağlığı açısından zararlı etkilere sahip olmayan kentsel katı atıkların içerisine dahil edilebilirler. Fakat zararlı endüstriyel katı atıklar içerisinde patlayıcı, toksik ve radyoaktif atıklar ile mezbaha et ve et kombinasyonlarında üretilen kokuşabilir atıklar önemli olup bu atıkların toplanma, uzaklaştırma ve yok edilmesi üreticilerin sorumluluğunda dikkatli bir şekilde yapılmalıdır (Altınbaş ve diğ., 2004).

2.2.3. Kentsel Atıklar

Kentsel atıkları, katı atıklar ve atık çamur şeklinde iki gruba ayırabiliriz.

Kentsel katı atıklar; hızlı nüfus artışı ve beraberinde getirdiği kentleşme olgusu ile birlikte şehirlerde gittikçe artan katı atıklar; evlerden çıkan çöpler, ticari ve endüstriyel işlevlerden, madencilik ve tarımla ilgili çalışmalardan ve su tasfiye tesislerinde ortaya çıkan atık maddelerdir. Katı atıklar kompostlaştırılarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Bunun yanında yakılarak veya arazilere düzenli depolanarak da çevreye zarar vermeden bertaraf edilebilmektedirler. Yakma yöntemi çok fazla tercih edilmemekle birlikte kompostlaştırma özellikle son yıllarda en gözde katı atık değerlendirme yöntemi olarak kullanılmaktadır.

Kompostlaştırmanın amacı cam, metal ve diğer inorganik materyallerin ayrılmasından sonra arta kalan organik maddenin biyokimyasal yolla oksitlenerek bir tür humus elde edilmesidir. Elde edilen kompost tarımda ve ormancılıkta toprakların organik madde ihtiyacını karşılamada kullanılmaktadır.

Atık çamur (arıtma çamuru); atık su arıtma tesislerinden çıkan ve genellikle katı ve çözünmüş organik ile inorganik materyallerden oluşan sıvı bir karışımdır. Arıtma çamurunun katı bölümü; biyolojik olarak durağan olmayıp bir dizi aerobik ve anaerobik işlemlerden sonra durağan hale gelmektedir. Arıtma çamurları önemli miktarlarda organik madde içermektedir. Bu nedenle bu maddeler toprak ıslah maddesi olarak kabul edilmekte ve kullanılmaktadır. Ancak arıtma çamurlarındaki inorganik ve organik maddeler çamurun tarım alanlarında kullanımını sınırlandırmaktadır. Arıtma çamurları kuru maddesinde % 5-75 organik madde, % 0.4-12 azot, % 0.5-5 fosfor, % 0.03-7 potasyum, % 0.05-3.5 magnezyum ve % 0.1-35 kalsiyum

İçermektedirler. Bunun yanında arıtma çamurları önemli miktarlarda ağır metalleri de içerebilmektedirler (Altınbaş ve diğ., 2004).

2.2.4. Topraklarda Azotlu Bileşik Kirliliği

Azot, atmosferdeki gazların hacim itibarıyla % 78'ini oluşturmaktadır. Bitkiler, atmosferde gaz halinde bulunan azottan doğrudan doğruya yararlanamaz. Azotun doğadaki en büyük deposu atmosfer olmakla birlikte litosfer, hidrosfer ve canlılarda da önemli miktarlarda azot bulunmaktadır (Tablo 2.3).

Toprağı meydana getiren ana kayaların yapısında hemen hemen bütün besin elementleri yer aldığı halde azot çok az bulunur. Özellikle, magmatik kayaların aşınması ve ayrışmasıyla toprağın fazla miktarda azot kazanması mümkün değildir. Çünkü bu kayaların yapısında çok az azot bulunur. Sedimenter kayalarsa daha fazla azot içerebilir.

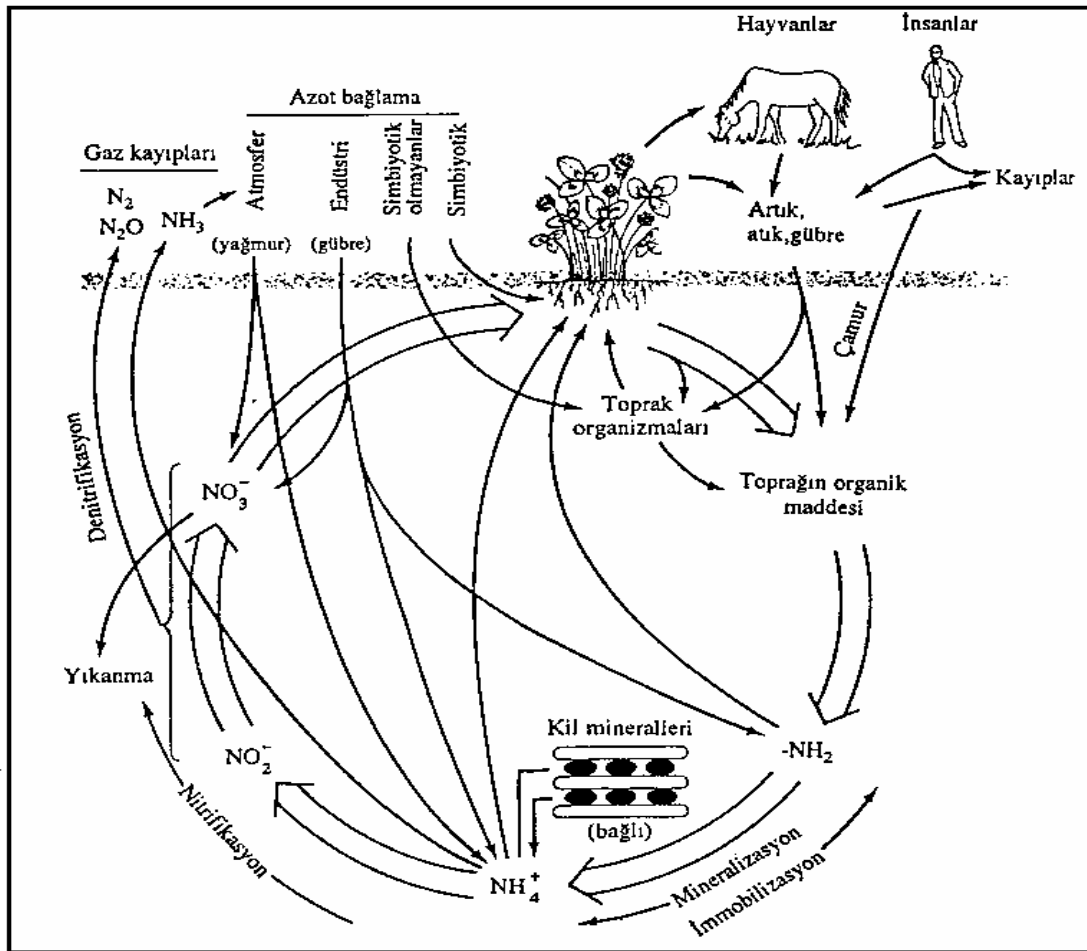
Azot atmosfer, toprak ve canlılar arasında sürekli dolaşan bir elementtir. Doğadaki azot çevrimi üzerinde birçok faktörün etkisi vardır. Bu faktörlerin ve işlevlerin bir kısmı fizikokimyasal ve bir kısmı da biyolojik kökenlidir. Doğadaki azot çevrimi Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Azot çevriminde birinci kademe atmosferdeki azotun toprağa geçişidir. Atmosferdeki azot çeşitli yollarla toprağa ulaşır. Azot bağlanmasını sağlayan işlevlerin en önemlisi bazı mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen “biyolojik azot fiksasyonu” dur. Bunun yanı sıra azot daha küçük miktarlarda biyolojik olmayan yollarla da toprağa geçebilir ki buna da “abiyotik azot fiksasyonu” adı verilir.

Tablo 2.3. Yerkürenin çeşitli kısımlarındaki azot miktarları (Boşgelmez ve diğ., 2001).

Yer	Azot formu	Miktar (ton)
Atmosfer	N ₂	3.92 x 10 ¹⁵
Atmosfer	N ₂ O	1.82 x 10 ⁹
Litosfer	Organik N	7.98 x 10 ¹⁴
Litosfer	İnorganik N	1.96 x 10 ¹⁴
Hidrosfer	Organik N	3.36 x 10 ¹¹
Hidrosfer	İnorganik N	9.94 x 10 ¹⁰
Toprak	Organik N	1.75 x 10 ¹¹
Toprak	İnorganik N	1.61 x 10 ¹¹
Kara Bitkileri		7.98 x 10 ⁹
Kara Hayvanları		2.10 x 10 ⁷
Deniz Bitkileri		1.96 x 10 ⁷
Deniz Hayvanları		1.96 x 10 ⁷

Atmosferde az miktarda N_2O gazı bulunmaktadır. Bu gaz, atmosferde elektrik deşarjı sırasında azot ve oksijen gazlarının birleşmesiyle teşekkül edebildiği gibi denitrifikasyonla da toprakta oluşarak atmosfere karışabilir. N_2O gazı, yağmur sularında çözünerek toprağa geçebilir. Ancak bu şekilde toprağa ulaşan azot miktarı fazla değildir.

Yağmur suları ve karda bulunan azot genel olarak amonyak ve nitrat şeklinde olduğu için bitkiler tarafından hızla kullanılır. Tropik bölgelerde, bu yolla toprağa geçen azot miktarı fazladır. Yağışlarla toprağa geçen azot miktarlarıyla ilgili bazı değerler Tablo 2.4'de verilmiştir. Ilıman bölgelerde yağışlarla toprağa geçen amonyak şeklindeki azot miktarı nitrat şeklindeki azot miktarından daima fazladır. Nitrat azotu Tablo 2.4'de gösterilen bölgelerde birbirine yakın değerler göstermektedir. Ancak amonyak azotu miktarları arasında belirgin ölçüde farklılık bulunmaktadır. Bu veriler dikkate alındığı takdirde nemli ılıman bölgelerde yılda her dekar araziye yağmur suları ve karla eklenen amonyak azotu miktarının 0.5 kg, nitrat azotu miktarının ise 0.2 kg olduğu söylenebilir.



Şekil 2.4. Azot Çevrimi (Boşgelmez ve diğ., 2001)

Tablo 2.4. Yağışlarla toprağa geçen azot miktarı (Boşgelmez ve diğ., 2001).

Yer	Gözlem yılları	Yağış	Amonyak-N (kg/dekar.yıl)	Nitrat-N (kg/dekar.yıl)
İngiltere	28	72	0.330	0.166
İsveç	1	81	0.415	0.162
Hollanda (Groningen)	-	69	0.862	0.182
Güney Afrika (Bloemfontein)	2	-	0.502	0.173
Kanada (Ottawa)	10	58	0.652	0.270
New York	1	73	0.456	0.086

Atmosferdeki elementel azotun toprağa geçişi büyük ölçüde bazı mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Toprak kullanımı; toprak sıcaklığı ve pH'sı, alınabilir P ve K miktarı, ağır metallerin miktarı, su akışı, bakteri etkinliği gibi faktörlere bağlıdır.

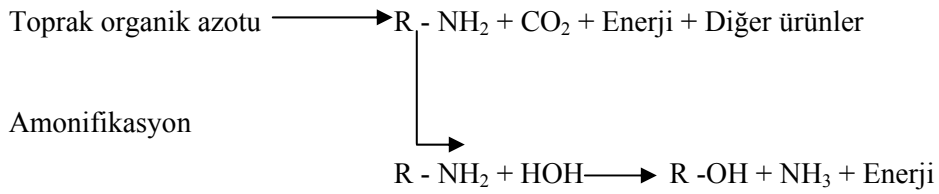
Tarım arazilerinde azot oluşum değeri oldukça düşüktür. Buna karşın, mera ve ormanlık alanlarda yüksektir. Su habitatlarında yaşayan bakterilerin gerçekleştirdiği azot oluşumu da oldukça fazladır. Biyolojik azot oluşumu serbest yaşayan bazı bakteriler, mavi-yeşil algler ve simbiyotik yaşayan bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Simbiyotik yaşayan bakteriler konukçu bitkilerin kökleri üzerinde yaşarlar ve köklerde nodül denilen yumruları oluşturarak nodül içinde azot oluşumu yaparlar.

Tarımsal açıdan önemi fazla olan azot gazının oluşumuna sebep olan bakteriler ise baklagil bitkileriyle (Leguminosae) birlikte yaşayan Rhizobium türleridir. Rhizobium türleri bazı baklagil bitkileriyle simbiyotik yaşam kurabilir. Yemelik baklagiller arasında bakla ve soyanın, yemlik baklagillerde ise Sesbania ve yoncanın ilk sıralarda yer aldığı görülmektedir. Rhizobium türlerinin etkinliği toprak sıcaklığı, pH, besin elementlerinin miktarı, toprak yapısı gibi faktörlere bağlıdır. Bakteri tarafından azot bağlanıp bitkiye verilinceye kadar bitkinin ihtiyacını karşılayabilecek miktarda azotun toprakta bulunması gerekir. Toprakta fazla miktarda mineral azot bulunması halinde ise bakteri azot ihtiyacını buradan karşılamayı tercih eder ve N₂ oluşumu gerçekleşmez. Bazı koşullarda ekilecek bitki ile simbiyotik yaşam kurabilecek Rhizobium türü toprak bulunmayabilir. Bu taktirde Rhizobium aşılması yapılır. Bu amaçla Rhizobium üretilmekte ve mikrobiyolojik gübre olarak satılmaktadır.

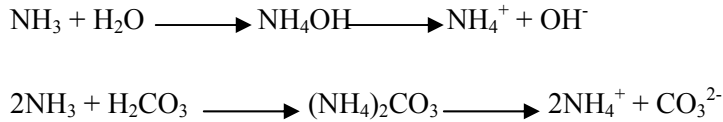
Biyolojik oluşumla organik formda toprağa geçen azot çeşitli reaksiyonlar sonucunda mineralize olur ve bitkilerin kolayca alabileceği forma dönüşür. Toprakta cereyan eden reaksiyonlar proteolisis (aminizasyon), amonifikasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyondur.

Toprakta heterotrof mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen reaksiyonlarla organik maddeler parçalanır ve amino azotu açığa çıkarır. Daha sonra bu amino azot indirgenerek NH_3 teşekkül eder. Organik maddeden 24-32 kg amino azotunu açığa çıkaran reaksiyona “proteolisis” amino azotunun amonyağa indirgenmesine ise “amonifikasyon” adı verilir. Söz konusu reaksiyonlar, aşağıdaki gibi gösterilebilir:

Proteolisis

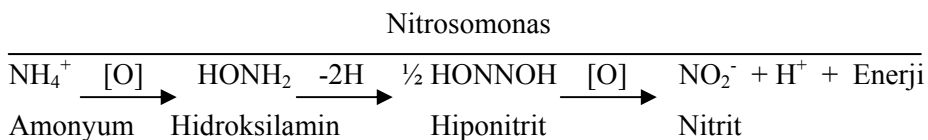


Her iki kademede de, enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji reaksiyonları gerçekleştiren mikroorganizmalar tarafından kullanılır. Amonifikasyonla oluşan amonyak toprak çözeltisinde, suda veya karbonik asitte çözündüğü zaman bitkilerin kolaylıkla alabildiği NH_4^+ iyonunu meydana getirir. Reaksiyonlar, aşağıda gösterildiği şekilde cereyan eder:



Amonifikasyonla teşekkül eden NH_3 'ün bir kısmı gaz halinde uçarak topraktan uzaklaşır. Amonyağın suda veya karbonik asitte çözünmesiyle oluşan NH_4^+ iyonları hem bitkiler tarafından hızla kullanılır hem de koşullara bağlı olarak mikrobiyolojik oksidasyona uğrayarak nitrit ve nitrat iyonları oluşturur. Bu olaya, “nitrifikasyon” adı verilir. Nitrifikasyon, iki kademeli bir reaksiyondur ve çeşitli mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Amonyak nitrite, nitrit ise nitrate yükseltgenir. Reaksiyonlar çok basit bir şekilde şöyle gösterilmiştir:

1. Kademe



2. Kademe

Nitrobakteri

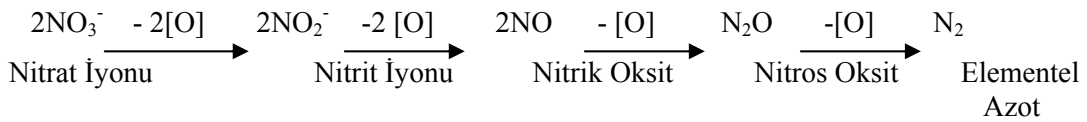


Nitrifikasyon, aerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilir. Bu nedenle, su altında kalan topraklarda, nitrifikasyon sınırlanır. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi nitrifikasyon bakterilerinin aktivasyonunda oksijenin yanı sıra toprak sıcaklığı, pH ve toprak suyu etkili olmaktadır.

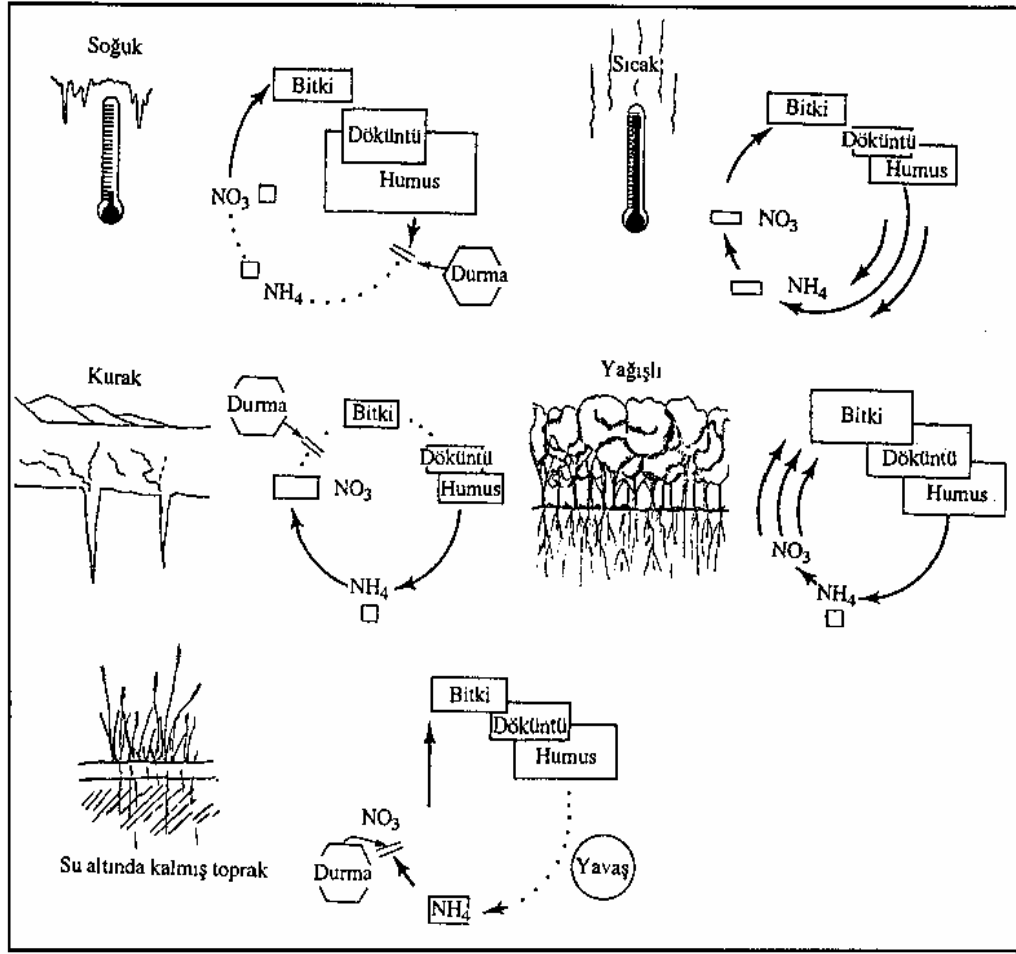
Toprak sıcaklığı ile nitrifikasyon hızı arasında çok yakın bir ilişki vardır. Nitrifikasyon bakterileri donmuş topraklarda aktivite gösteremez. Nitrifikasyon oranı, 10-30 °C sıcaklık sınırları içinde kademeli olarak artar. Ancak, 35 °C’nin üzerinde aktivite azalır.

Nitrifikasyon bakterileri, kaynağı ne olursa olsun topraktaki tüm NH_4^+ iyonlarını oksitleyerek NO_3^- iyonlarına dönüştürürler. Çoğu kez topraklara amonyumlu gübreler verilirse de bitkiler azotu NO_3^- formunda almak zorunda kalır.

Topraktaki bazı bakteri türleri NO_3^- ve NO_2^- iyonlarını indirgeyerek gaz formundaki NO , N_2O ve elementel N_2 ’yi açığa çıkarırlar. Bu reaksiyon serisine “denitrifikasyon“ adı verilir. Denitrifikasyon kademeleri, aşağıda gösterilen sıraya göre gerçekleşir:



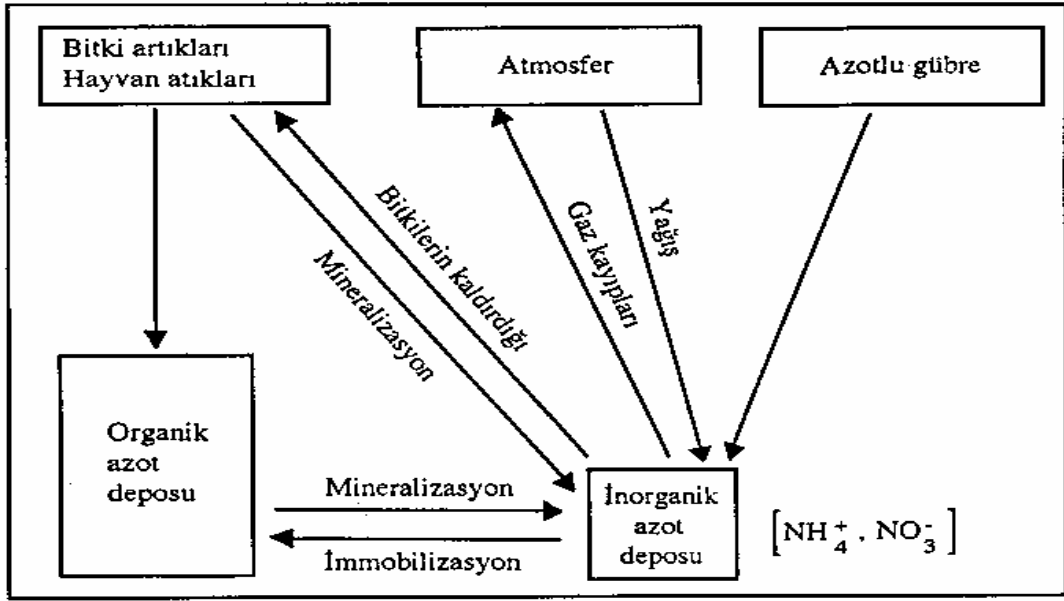
Denitrifikasyon bakterileri oksijen yetersizliği halinde oksijen yerine nitrati kullanabilir. Su altında kalan havasız topraklarda denitrifikasyonla teşekkül eden azot oksitler ve N_2 , atmosfere geçer ve toprakta azot kaybı gerçekleşir. Toprakta nitrat iyonunun fazlalığı toprak sıcaklığının yüksekliği, nem içeriği, nötr pH ve oksijen difüzyon oranının düşüklüğü denitrifikasyonu hızlandırır. İyi havalandırılan kumlu topraklarda denitrifikasyon oranı, killi topraklara göre çok daha azdır. Anaerobik koşulların etkisi altındaki bu topraklarda denitrifikasyon çok hızlı gerçekleşir.



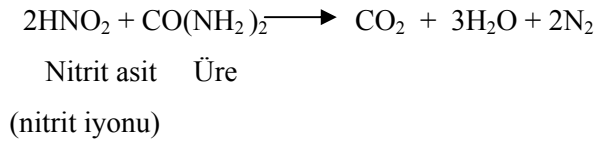
Şekil 2.5. Toprak oluşumunda rol oynayan bazı faktörlerin azot çevrimi ve depolanmasına etkisi (Boşgelmez ve diğ., 2001)

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi toprakta azotun en önemli kaynakları, organik maddeler ve mineral gübrelerdir. Organik maddelerin yapısında bulunan azot ve gübrelerle verilen organik azot, mineralizasyonla NH_4^+ ve NO_3^- iyonlarına dönüşür ve daha sonra bu iyonlar bitkiler tarafından alınır. Azot diğer besin elementlerinden farklı olarak topraktan çeşitli yollarla ayrılır. Bu nedenle NO_3^- iyonu toprakta tutulmadığı için çok kolay yıkanabilir. NH_4^+ iyonu ise kolloidlere bağlandığı için çok daha az oranda yıkanır. Özellikle, 2: 1 kristal yapıli killer fazla miktarda NH_4^+ adsorplarlar. Bağlanmış olan bu iyonu bitkiler kolayca alamaz.

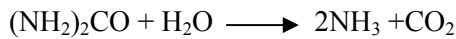
Topraktaki azotun azalmasında etkili olan yollardan biri de gaz halindeki azot kayıplarıdır. Gaz halindeki azot kayıpları çeşitli şekillerde ortaya çıkar. Bunlardan en önemlisi kimyasal indirgenme reaksiyonudur. Örneğin, hafif asidik toprak içerisindeki sulara bulunan nitritler belli amonyum tuzları, basit aminler ve karbonhidratlarla temas ettiği zaman gaz halinde azot çıkışına neden olur. Nitrit ile ürenin temasıyla oluşan reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 2.6. Topraktaki azotun iki ana deposu ve bunların başlıca kaynakları (Boşgelmez ve diğ., 2001).



Nitrifikasyonun hızlı cereyan ettiği ve bitkilerin gelişmesi için elverişli olan topraklarda dahi kimyasal indirgeme meydana gelir. Toprakta denitrifikasyon reaksiyonuyla azot oksitleri ve elementel N_2 gazları atmosfere geçmektedir. Gerek organik maddenin parçalanması sırasında gerekse ürenin parçalanmasıyla NH_3 gazı açığa çıkar. NH_3 hızlı bir şekilde, H^+ iyonu olarak NH_4^+ iyonunu oluşturur. Ancak bu sırada NH_3 'ün bir kısmı uçarak yitirilir. Reaksiyon, aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Azotlu gübrelerde NH_3 şeklinde azot kaybı değişik oranlarda gerçekleşir. Gübreler azot kaybına duyarlılık yönünden Üre > amonyum sülfat > amonyum nitrat şeklinde gruplandırılabilir. Bitkiler de atmosfere NH_3 salmaktadır. Diğer yandan, atmosferdeki NH_3 gazı, stomalar yoluyla bitkiler tarafından absorbe edilebilmektedir. NH_3 salınması veya absorpsiyonu atmosferdeki NH_3 miktarı, sıcaklık ve transpirasyon oranı gibi etmenlere bağlıdır.

Toprakta bitkiler tarafından alınabilir azotun diğer bir şekilde kaybı “immobilizasyon” olayıdır. Immobilizasyon mineral azotun mikroorganizmalar tarafından kullanılarak organik

forma dönüştürülmesidir. Bu olay geçici bir azot kaybı olarak düşünülebilir. Çünkü, mikroorganizmaların ölmesinden sonra bünyelerindeki organik maddeler toprağa karışır ve azot yeniden mineralize olabilir. Toprakta mineralizasyon ve immobilizasyon olayları aynı anda gerçekleşir. Net mineralizasyon ve immobilizasyon toprağa verilen organik materyalin C:N oranına bağlıdır. C:N oranı büyük olan organik materyalin parçalanması sırasında mikroorganizma ihtiyacı olan azotu bu organik maddeden karşılayamadığı için topraktaki mineral azotu kullanır. C:N oranı küçük ise parçalanan organik maddeden topraklarda dahi çıkan azot miktarı mikroorganizmaların kullandığı azot miktarından fazladır. Bu koşulda mineralizasyon söz konusudur (Boşgelmez ve diğ.; 2001, Altınbaş ve diğ., 2004; Brady ve Weil, 1996).

2.2.5. Nitratın Yeraltı Sularına Karışması ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Topraklar ve sular birçok zararlı materyalin alıcısı durumundadırlar. Bu kaynaklar tarımsal, endüstriyel ya da kentsel kökenli olabilmektedir.

Yeraltı sularının kirlilik parametrelerini büyük başlıklar altında toplamak mümkündür. Bu nedenlerden en önemlisi kentsel ve endüstriyel atıkların arıtılmadan su ortamlarına verilmesidir. Yeraltı suyu kalitesinde bozulmaya yol açan tarımsal faaliyetler; pestisit ve gübre kullanımı ile hayvansal atıkların doğrudan toprağa atılmasıdır. Derin olamayan akiferlere bu maddeler kolaylıkla taşınabilmekte ve önemli sonuçlara yol açmaktadır. Gübre kullanımı ve atıkların doğrudan çevreye verilmesi sonucu nitrat derişiminde artış olduğu görülmektedir.

Katı, sıvı ya da gaz atıklar çevreye verildikten sonra iklim durumuna, toprağın yapısına, atığın cinsine ve zamana bağlı olarak yeraltı sularına taşınır. Yeraltı suyunun kirlenmesinin en önemli nedenlerinden biri de aşırı çekimdir. Tarım ilaçları da son yıllarda kirlletici etmen olarak büyük önem kazanmıştır. Genelde bitki besin maddeleri ve tarımsal mücadele ilaçlarının suya karışması iki yolla olmaktadır. Birincisi yüzey sularının yeraltı sularına ve taban suyuna karışmaları ikincisi ise erozyondur. Her iki durumda da kirlilik lokal olarak sınırlanmakta ve suyun doğal çevrimine girerek diğer su kaynaklarına yayılmaktadır.

Akiferlerden izin verilen en büyük çekimlerden daha fazla su alınması da kirlenmeye yol açmaktadır. Özellikle deniz kıyısı bölgelerde aşırı çekim su basıncının düşmesine ve deniz suyunun kara içerisinde ilerlemesine neden olmaktadır. Bu yeraltı suları ile beslenen ya da nitrit veya nitrat içeriği yüksek evsel ya da endüstriyel atık su deşarjı yapılan yüzey sularında da nitrat kirliliği gözlenmektedir. Azot giderimi yapılmamış atık su deşarjları yüzey sularında nitrat kirliliğine yol açan diğer kaynaklardır. Noktasal kaynak biçiminde olan bu kirlletici unsurlar, yaygın karakterde olan tarımsal kaynaklı kirliliğe göre çok daha kolay önlenabilmekte ya da kontrol altına alınabilmektedir.

Yeraltı suyunun yükseltgen olduğu ortamlarda çözünmüş azotun kararlı şekli nitrat olmaktadır. Geçirgen ya da çatlaklı kayalarda bulunan ve pek derinde olmayan yeraltı suları çoğunlukla yüksek oksijen derişimi içerir. Böyle bir hidrojeolojik ortamda nitrat girdi alanından çok uzaklara taşınabilir (Yalvaç ve Kumbur, 1998).

İçme suları ile vücuda alınan nitrat bağırsak kanalında 4-12 saat içerisinde absorbe olur ve böbrek aracılığı ile vücuttan atılır. Bu mekanizmanın yanı sıra nitrat tükürük bezlerinde konsantre olabilir. Bunun sonucu ağız içerisindeki anaerobik ortamda nitrite indirgenir.

Nitratin toksikolojik etkisini üç aşamada incelemek mümkündür. Primer toksik etkisinde içme sularında nitrat derişimleri 50 mg NO₃⁻/L değerini aşması halinde yetişkinlerde bağırsak, sindirim ve idrar sistemlerinde iltihaplanmalar görülmektedir. Sekonder toksisite: içme sularında yüksek nitrat derişimi bebeklerde Methaemoglobinemi hastalığına neden olmaktadır. Altı aydan küçük bebeklerde mide asitleri oluşmamaktadır. Bu ortamda nitrat nitrite indirgenmekte ve sindirim sisteminde oluşan nitrit kandaki hemoglobinle reaksiyona girerek methemoglobin oluşmaktadır. Bu arada hemoglobinin içerdiği demir yükseltgenmekte ve böylece kandaki oksijen taşınım işlevini yitirmektedir. Bunun sonucu bebeklerde boğularak ölüme rastlanmaktadır. İlerleyen yaşlarda bu durum midedeki asiditenin artması sonucu ortadan kalkmaktadır. Tersiyer toksisite nitritlerin asit ortamında sekonder ve tersiyer aminler, alkil amonyum bazlar ve amidlerle reaksiyona girmeleri sonucunda ortaya çıkar. Bunun sonucunda nitrosaminler ve nitrosamidler oluşur. Son yıllarda yapılan araştırmalarla bu bileşiklerin kuvvetli kanserojen etkileri saptanmıştır. Yüksek nitrat içeren yeraltı sularında genellikle tuzluluk ve toplam sertlik parametreleri de yüksek bulunmaktadır. Nitrat konsantrasyonu dikey (profil) derinlik arttıkça azalma göstermektedir. Yeraltı sularında florid ile birlikte bulunan nitrat konsantrasyonları dental, kemik ve eklem deformasyonlarına neden olmaktadır.

Nitratin insan vücudunda, bakteriler tarafından nitrite indirgenmesi ve nitritin insan sağlığı için zararlı oluşu nedeniyle içme suyu standartlarında nitrat limiti tanımlanmaktadır. Ülkemizde geçerli olan içme suyu standartlarında (TSE 266) Tablo 2.5’de görüldüğü gibi nitrat için müsaade edilebilir maksimum değer 45 mg NO₃⁻/L olarak verilmektedir. Avrupa birliği 50 mg NO₃⁻/L’lik bir üst sınır getirirken ABD Çevre Koruma Örgütü EPA ise 45 mg NO₃⁻/L (=10 mg/L NO₃⁻-N)’yi üst sınır olarak tanımlamaktadır (Haugen ve diğ.; 2001). Dünya sağlık teşkilatı (WHO) da benzer şekilde 45 mg NO₃⁻/L (=10 mg /L NO₃⁻-N) sınır değerlerini öngörmektedir (Yetiş ve Dilek, 1998; Yalvaç ve Kumbur, 1998; Giritlioğlu, 1981).

Tablo 2.5. İçme Suyu Standartları (TSE 266)

Madde İsmi	Müsaade Edilen Değer (mg/L)	MaksimumDeğer (mg/L)
Renk	5	50
Bulanıklık	5	25
pH	7.0 – 8.5	6.5 – 9.2
Koku, Tat	Kokusuz	Kokusuz
Buharlaşma Kal.	500	1500
Demir (Fe ⁺²)	0.3	1.0
Mangan (Mn ⁺²)	01	0.5
Bakır (Cu ⁺²)	1.0	1.5
Çinko (Zn ⁺²)	5.0	15
Kalsiyum (Ca ⁺²)	75.0	200
Magnezyum (Mg ⁺²)	50.0	150
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	200	400
Klorür (Cl ⁻¹)	200	600
Bakiye Klor	0.1	0.5
Fenolik Maddeler	-	0.002
Mg+Na ₂ SO ₄	500	1000
Alkil Benzen Sülfat	0.5	1.0
Zehirli Maddeler		
Kurşun (Pb ⁺²)	-	0.05
Selenyum (Se)	-	0.01
Arsenik (As)	-	0.05
Krom (Cr ⁺⁶)	-	0.02
Siyanür (CN)	-	0.01
Sağlığa Etki Eden Maddeler		
Florür (F ⁻¹)	1.0	1.5
Nitrat (NO ₃ ⁻)	-	45
Kirlenmeyi Belirleyen Maddeler		
Topraktaki Organik Madde	3.5	-
Nitrit (NO ₂ ⁻¹)	-	-
Amonyak (NH ₃)	-	-

2.3. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına “adsorpsiyon” adı verilmektedir. Katı yüzeyinde tutunan maddeye “adsorplanmış madde”, katıya ise “adsorbent, adsorban” veya “adsorplayıcı madde” denir. Katıda tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise “desorpsiyon” denir. Adsorpsiyon ilk olarak gazlar için 1773 'te Scheele tarafından, çözeltiler için de 1785 yılında Lowitz tarafından gözlenmiştir. Günümüzde birçok doğal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde adsorpsiyonun önemli bir işlem olduğu bilinmektedir (Weber, 1972; Sarıkaya, 1993; Aksu, 1998).

Adsorpsiyon prosesi sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olması durumunda adsorpsiyon olayının serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG , negatif değere sahiptir. Diğer taraftan gaz ve sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS 'de negatif işaretli olur. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin negatif işaretli olması durumunda:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.3)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) negatif işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisi -20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucu oluşan tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucu meydana gelen tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon durumunda atom, molekül veya iyon şeklinde adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon durumunda ise taneciklerle yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de bir kovalent bağ oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olayları genellikle ekzotermik olduğu halde bazı kimyasal adsorpsiyon olayları endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani mono moleküler olabildiği halde fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı olabildiği gibi çok tabakalı, diğer bir deyişle multi moleküler olabilmektedir (Sarıkaya, 1993).

Bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama kapasitesine sahiptir. İyi bilinen adsorbanlardan bazıları geniş bir gözenek yüzeyine sahip olan toz halindeki platin, aktif karbon, killer, zeolitler, silika jel, aktif alümina ve bazı özel seramikler olarak sıralanabilir. Bu adsorbentler ile kirletici unsur olarak ortamda bulunan gazlar ve sıvılar ya da çözünmüş haldeki katılar uzaklaştırılabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon;

- Çözünmüş maddelerin katılar tarafından adsorpsiyonu,
 - Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon
 - Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon
- olmak üzere üçe ayrılabilir.

Çözeltilerden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı-sıvı sistemi için iki belirgin özellikten birinin veya ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar:

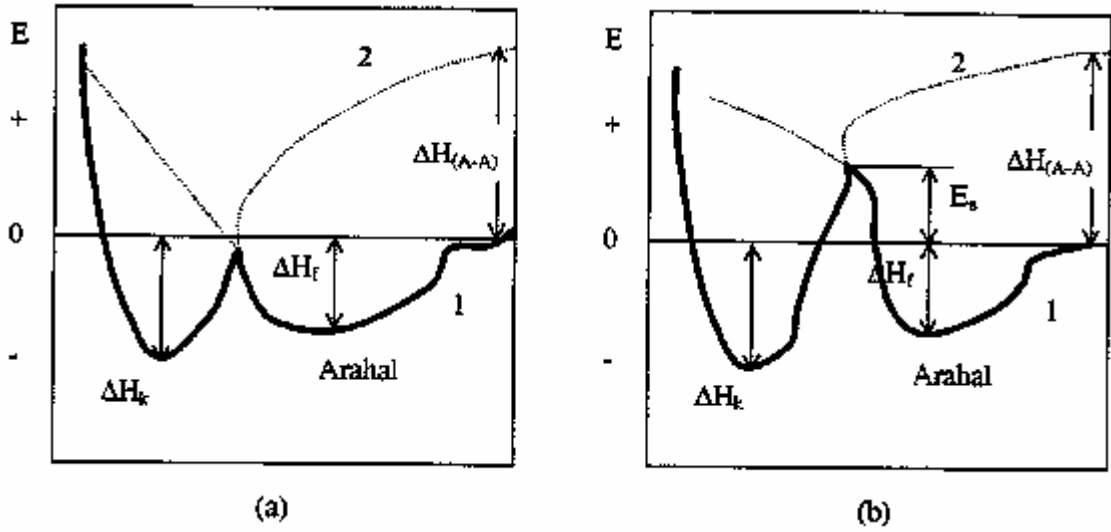
1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana etkenin her biri değişen mertebelerde etkili olabilir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde adsorbe olacağı yüzeye hareket ederken daha isteksiz davranacaktır. Bunun tersine bir hidrofobik madde, sulu çözeltiden daha fazla adsorbe olacaktır. Organik kirleticilerin çoğunun hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içeren molekül yapıları vardır. Bu durumda molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı da çözelti fazında kalmaya meyilli olur. Katı maddenin çözünene karşı ilgisi ise çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır (Berkem ve Baykut, 1980). Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel farklar Tablo 2.6'da özetlenmiştir (Ruthven, 1984).

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorpsiyon yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 2.7 a ve b'de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Şekil 2.7.a aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 2.7.b ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 2.7. a ve b'deki 1 yolu izlenerek meydana gelen kimyasal

Tablo 2.6. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri (Ruthven, 1984).

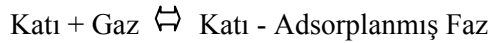
Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısının iki veya üçte biridir.	Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Önemli ölçüde seçicidir.
Tek veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorplanan maddeler disosiasyona uğramaz.	Adsorplanan maddeler disosiyeye olabilir.
Düşük sıcaklıkta etkindir.	Geniş sıcaklık aralığında olur.
Hızlı, aktiflenmemiş ve reversibildir.	Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibildir.
Adsorplayıcı polarize olduğundan elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferi ile yüzey ve adsorplayıcı arasında kimyasal bağlar oluşur.



Şekil 2.7. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri; a) Aktiflenmemiş Kimyasal Adsorpsiyon, b) Aktiflenmiş Kimyasal Adsorpsiyon (Sarıkaya, 1993).

adsorpsiyon, 2 yolu izlenerek de gerçekleşebilir. Ancak 2 yolunun izlenmesi için adsorplanan bir A_2 molekülünün yüzeye temas sağlamadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denkleminde ayrışmış olması gerekir (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi,



şeklinde düşünülebilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli, gazın $\mu_a = \mu^0 + RT \ln(P/P^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırasıyla,

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(P/P^0) \quad (2.4)$$

$$\ln(P/P^0) = (\mu - \mu^0)/RT = \Delta G^0/RT \quad (2.5)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(P/P^0) = -RT \ln K \quad (2.6)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada ΔG^0 adsorpsiyon serbest entalpisini gösterir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K = 1/(P/P^0)$ ilişkisi vardır. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile,

$$(\partial \ln K / \partial T)_n = -(\partial \ln P / \partial T)_n = \Delta H^\circ / RT^2 = q_{iz} / RT^2 \quad (2.7)$$

şeklindeki Van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH° adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

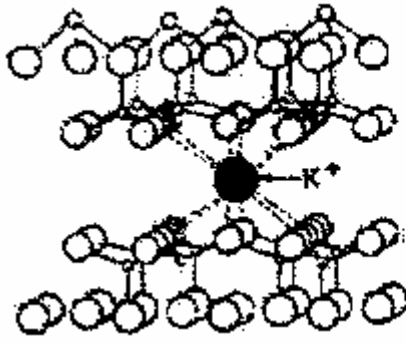
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.8)$$

2.3.1. Sulu Çözeltilerde Adsorpsiyon

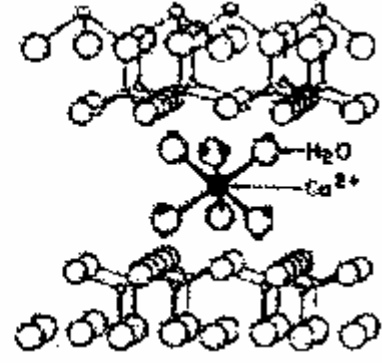
2.3.1.1. Adsorpsiyon Teorileri

Şayet bir fonksiyonel yüzey grubu çözünmüş bir molekül veya iyon ile kararlı bir moleküler birim oluşturmak üzere reaksiyona girerse bir yüzey kompleksi meydana gelmiş demektir. Bu tür reaksiyonlar yüzey kompleksleşmesi olarak adlandırılır. Şayet bağlanan molekül ve iyon ile yüzey fonksiyonel grubu arasında hiç su molekülü bulunmuyorsa bu tip kompleksler iç küre kompleksleridir (inner-sphere complexes). Bu iki grup arasında en az bir su molekülü bulunuyorsa, bu tür komplekslerde dış küre kompleksleri (outer-sphere complexes) olarak adlandırılır. Genel bir kural olarak dış küre kompleksleri elektrostatik bağlanma mekanizmalarını kapsar ve gerek iyonik gerekse kovalent bağlı olan iç küre komplekslerinden daha az kararlıdır. Bazı durumlarda iç küre komplekslerinin iyonik ve kovalent bağların bir kombinasyonu şeklinde oluşması mümkündür. Şekil 2.8'de bu yüzey kompleksleri için bazı örnekler görülmektedir. Bir katı partikül yüzeyinde adsorpsiyon, Şekil 2.9'da görülen üç mekanizmayla meydana gelebilir. Başlıca üç tip adsorbe olmuş tanecikten söz edilebilir. Bunlar iç küre kompleksleri, dış küre kompleksleri ve diffüz iyon sürüsü şeklinde adsorpsiyondur. İç küre komplekslerinin oluşumu esasen iyonik bir olayken, diğer iki oluşum elektrostatik karakterlidir. İç küre komplekslerinin oluşumundaki kovalent bağlanma yüzey grubunun ve kompleksleşen iyonun elektron konfigürasyonu ile ilişkili olduğundan bu tür adsorpsiyon bir spesifik adsorpsiyon olarak düşünülür. Diğer adsorpsiyon şekilleri de spesifik olmayan adsorpsiyon olarak adlandırılır. Ayrıca iç küre kompleksi şeklinde adsorbe olmuş iyonlar kolayca iyon değişimine iştirak etmezler. Buna karşın dış küre komplekslerinde ve diffüz iyon sürülerinde kolayca iyon değişimi söz konusudur (Sposito, 1989).

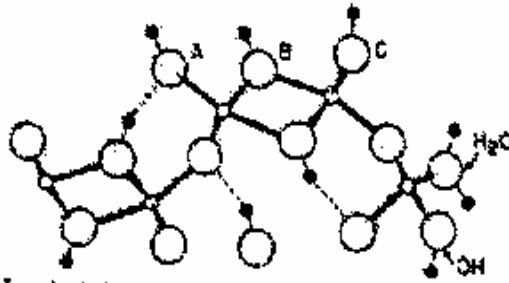
Yüzey Yükleri: Katı partikül yüzeyleri iki temel prensibe göre elektriksel yükler oluşturur. Bunlar, katıyı oluşturan minerallerdeki farklı yüklü iyonlar arasında izomortik yer değişimi sonucu ve yüzey fonksiyonel grupları ile çözeltideki iyonlar arası reaksiyonlar sonucu



İç küre yüzey kompleksi: Vermikülite K^+ adsorpsiyonu

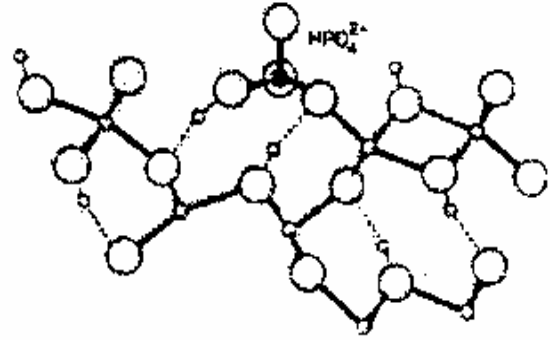


Dış küre yüzey kompleksi: Montmorillonite $Ca(H_2O)_6^{2+}$ adsorpsiyonu



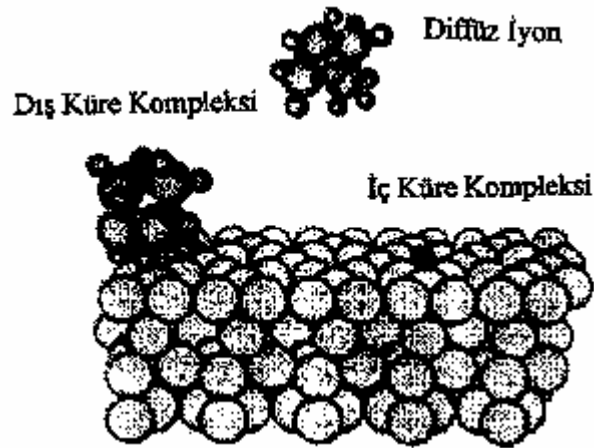
Lewis Asit Bölgeleri

Jeotitin yüzey hidroksilleri ve Lewis asit Bölgeleri



İç küre yüzey kompleksi: Jeotite HPO_4^{2-} adsorpsiyonu

Şekil 2.8. Bazı yüzey kompleksi örnekleri (Sposito, 1989)



Şekil 2.9. Sulu Fazda Adsorpsiyon Mekanizmaları (Sposito, 1989)

oluşurlar. Bu yollarla oluşan elektriksel yükler genellikle birim miktar katı ağırlığı başına yük mol miktarı olarak ifade edilir ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Dört farklı orijinli yüzey yükünden söz etmek mümkündür. Bunlar yüzeydeki net toplam partikül yükünü (σ_p) oluşturur. Net toplam partikül yükü, önemli bir parametre olup, katının kimyasal özelliklerine bağlı olarak pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Net toplam yüzey yükünü oluşturan dört faktörden ilki, sürekli yapısal yüküdür (σ_o). Bu yükler minerallerdeki izomorfik yer değişmelerinden oluşur. Diğer bir yük türü olan net proton yükü (σ_H), yüzey fonksiyonel grupları tarafından kompleks bağlı proton ve hidroksil mol sayıları arasındaki farka eşittir.

$$\sigma_H = q_H - q_{OH} \quad (2.9)$$

Burada; q_i yüzey tarafından kompleks bağlı i türünün mol sayısıdır. Ancak diffüz proton yükü, σ_H içinde değerlendirilmez.

σ_o ve σ_H toplamına intrinsik yüzey yükü denir. Katı partikülleri intrinsik yüzey yükünün yanında iç küre kompleks yüklerini (σ_{is}) ve dış küre kompleks yüklerini (σ_{os}) taşır. σ_{is} , H^+ ve OH^- dışındaki iyonların oluşturduğu iç küre komplekslerinin yükleridir. Benzer olarak σ_{os} , H^+ ve OH^- dışındaki iyonların oluşturduğu dış küre komplekslerinin yükleridir. Bu yükler seçimli iyon ölçüm yöntemleriyle belirlenebilir. Böylece net toplam partikül yükü

$$\sigma_p = \sigma_o + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (2.10)$$

şeklinde dir. Ayrıca yüzey kompleksleriyle ilgili olmayan elektriksel yükler vardır. Bu yükler diffüz iyon sürüsünden kaynaklanır ve bir yük dengesi oluşturur. Bu yük, her bir diffüz iyonun bireysel yükleri toplamına eşit olan ve nötrallite şartını sağlamak üzere σ_p ile dengede olan efektif yüküdür (σ_D).

$$\sigma_p + \sigma_D = 0 \quad (2.11)$$

Sıfır Yük Noktaları: Başlıca önemli üç tane sıfır yük noktası vardır. En genel olan sıfır yük noktası net toplam partikül yükünün sıfır olduğu ($\sigma_p=0$) pH noktasıdır (PZC). Bu pH noktasında diffüz iyon sürüsü içerisinde adsorbe olmuş iyonların oluşturduğu hiçbir net yük yoktur. Bu şartın olduğu pH değeri deneysel olarak bir elektriksel alan uygulandığında partiküllerin hareket etmediği pH değerinin belirlenmesiyle (elektroforetik mobilite ölçümleri) veya bir süspansiyonda çökmenin meydana geldiği pH değeri belirlenerek (flokulasyon

ölçümleri) saptanabilir. Serbestçe hareket eden adsorbe olmuş iyonların olmayışı ve partiküller arası çekme kuvvetleri koagülasyon etkisini meydana getirir .

Diğer bir önemli sıfır yük noktası, sıfır proton yükü noktası (PZNPC) olup σ_p 'ın sıfır olduğu pH noktasıdır. PZNPC'ye analog olarak sıfır net yük noktası (PZNC) tanımlanabilir. PZNC, σ_p dışındaki net adsorbe olmuş iyon yüklerinin kaybolduğu pH noktasıdır. Şayet q_+ ve q_- sırasıyla adsorbe olmuş katyon ve anyon yükleriyse, PZNC noktasında $q_+=q_-$ 'dir. Diğer bir deyişle PZNC noktasında iç küre ve dış küre kompleks yükleriyle diffüz iyon sürüsü yüklerinin toplamı sıfırdır (Sposito, 1989).

Anyon Adsorpsiyonu: Bazı önemli polimerik olmayan ve adsorptif özelliğe sahip anyonlar $B(OH)_4^-$, CO_3^{2-} , HCO_3^- , COO^- , NO_3^- , aromatik halka- O^- (fenolat), H_3SiO_4 , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , Cl^- , MoO_4^{2-} ve $HMoO_4^-$ 'dir. Çok fazla önemli olmamakla birlikte bu listeye F^- , HS^- , AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, SeO_4^{2-} , $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} anyonları da ilave edilebilir. Bu anyonlar metal katyonları gibi yüzey kompleksleri oluşturarak ve diffüz iyon sürüsü şeklinde adsorbe olurlar. Anyonların dış küre yüzey kompleksleri, yüzey metal katyonlarına veya proton almış hidroksil veya amino gruplarına bağlanmak suretiyle meydana gelir. A^{L-} bir anyonu göstermek üzere dış küre komplekslerinin oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.



Burada; S katı adsorbenti gösterir. Eşitliklerin sağ tarafındaki reaksiyon ürünleri, pozitif yüzey grupları ile kompleksleşmiş anyon arasına bir su molekülü yerleşmiş gibi anlaşılabilir. Anyonların iç küre yüzey kompleksleşmesi tabii veya sonradan oluşmuş Lewis asit bölgelerine bağlanmadan ibarettir. Bu bağlanmanın mekanizması hidroksil ligand değişimi ile açıklanabilir. Sonradan oluşmuş bir Lewis asit bölgesiyle bir anyonun reaksiyonu:



şeklinde dir. Şayet Lewis asit bölgeleri halihazırda mevcutsa veya A anyonunun konsantrasyonu çok büyükse protonasyon kademesi olan ilk reaksiyonun gerçekleşmesi gerekmez. Genellikle ligand değişimi PZNPC noktası altındaki pH'larda gerçekleşir.

Cl^- , NO_3^- , SeO_4^{2-} ve bir miktar da HS^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- gibi anyonların esasen dış küre kompleks türleri ve diffüz iyon sürüsü şeklinde adsorplandığı düşünülür. Bu düşünceye, bu iyonların kolayca iyon değişimine uğrayabilen türler oluşturması sebebiyle varılabilir. Ayrıca bu iyonlar adsorplandığında bir negatif yüzey yoğunluğu sergilerler. Negatif adsorpsiyon, sadece diffüz iyon sürüsünde bulunan türlerde meydana gelebilir.

Anyon adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi, şayet adsorplanan anyon önemli ölçüde protone olmuyorsa katı partiküldeki net proton yükünün değişimiyle direkt ilişkilidir. Artan pH ile net proton yükündeki azalma, adsorplanan anyonun katı partikülünden uzaklaşmasına neden olur. Bu durum PZNPC'nin üstündeki pH'larda gerçekleşir. Ancak bazı durumlarda eğer bir anyonik tür PZNPC'nin üzerindeki bir pH' da protone oluyorsa, yüzey negatif olmasına rağmen adsorpsiyonun vuku bulması mümkündür. Benzer şekilde bir anyonik türün protonasyonu PZNPC'den çok daha küçük bir pH değerinde meydana geliyorsa bu türün adsorbe olması doğaldır (Sposito, 1989).

2.3.1.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorplanan maddenin farklı türleri için bir adsorbentin adsorpsiyon tercihi; bağlama bölgesinin özellikleri (fonksiyonel gruplar, yapı, yüzey özellikleri), adsorplanan maddenin özellikleri (konsantrasyon, iyonik yapı ya da standart redüksiyon potansiyeli) ve çözeltinin kimyası (pH, iyonik kuvvet) gibi faktörlere bağlı olabilmektedir. (Harward ve diğ., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

Adsorbentin Özellikleri: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması ve partikül boyutunun küçük olması adsorpsiyon verimini artırır (Harward ve diğ., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri: Lundelius Kuralı gereği, genellikle çözünenin sıvılardaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon hızı arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer. Herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu çözünenin cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanırlar (Harward ve diğ., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

pH Etkisi: Genelde yapısı basit bileşikler, nötral durumda en az adsorbe olur. Hidronyum veya hidroksil iyonları çok kuvvetli adsorbe olduklarından diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenir (Harward ve diğ., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçimindedir. Bunun sonucu olarak azalan sıcaklıklarda adsorpsiyon veriminin genel olarak arttığı gözlenmişse de, artan sıcaklıklarda da verimin arttığı durumlar da oluşmaktadır (Harward ve diğ., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural, polar bir çözünenin ortamdaki daha polar bir evreyi tercih edeceğidir (Harward ve diğ., 1964; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

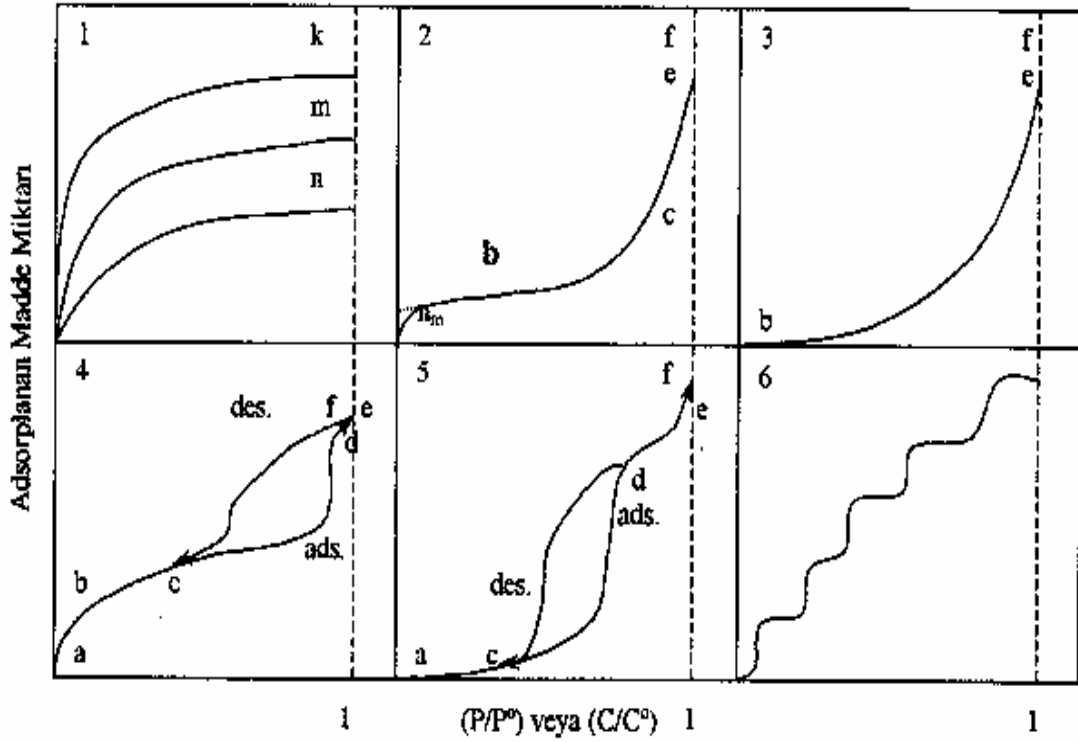
2.3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Aynı şekilde basınç sabit tutulduğunda elde edilen bağıntı adsorpsiyon izobarı, hacim sabit tutulduğunda ise adsorpsiyon izokarı adını alır. Tipik adsorpsiyon izotermi Şekil 2.10'da görülmektedir. Bunlar daha çok gaz fazındaki adsorpsiyon için geçerlidir. Şekildeki P/P° bağıl denge basıncını, C/C° bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermi P/P° yerine P denge basıncı, C/C° yerine denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir (Baysal, 1956; Sarıkaya, 1993).

Bu karakteristik izoterm tipleri daha yakından incelenerek izotermi arasındaki farklar anlaşılabilir. Bu altı karakteristik adsorpsiyon tipi arasındaki farklar aşağıda özetlenmiştir .

1 numaralı adsorpsiyon izotermindeki k , m ve n eğrileri monomoleküler kimyasal adsorpsiyonu karakterize etmektedir. İkisi arasındaki temel fark adsorpsiyonu gerçekleştiren katının gözeneklilik farkından ileri gelmektedir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon m eğrisine ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine uyar. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olur. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözenekler monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olur. Bu nedenle mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi kalitatif olarak birbirine benzerken kantitatif olarak farklıdır. Çözelti ortamında elde edilen adsorpsiyon izotermi genellikle k , n ve m eğrilerine benzemektedir.

Adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 2 numaralı eğriye uyar. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermi b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından (nm) tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden, ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.



Şekil 2.10. Karakteristik adsorpsiyon izoterm şekilleri (Baysal, 1956; Sarıkaya, 1993).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi şekildeki 3 numaralı duruma uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu tip izotermi tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi şekildeki 4 nolu hale uyar. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının farklı yollar izlemesi olayı adsorpsiyon histerisiz olarak adlandırılır. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin, geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca da kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de parçası boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izoterminden de tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunabilir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 5 numaralı eğriye benzer. Eğrinin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra, cd boyunca kılcal

yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Basamaklı olan 6. numaralı izoterm tipine nadiren rastlanır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Çeşitli araştırmacılar bazı kabuller yaparak deneysel verilerle uyum içerisinde olan bazı izoterm eşitlikleri geliştirmişlerdir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddenin özelliklerine göre bir adsorpsiyon olayı için bu eşitliklerden biri yada bir kaç diğelerine göre daha uygun olmaktadır. Bu izoterm denklemlerinden en yaygın olarak bilinenleri Langmuir, Freundlich ve Bruneuer-Emmet-Teller (BET) izotermi leridir (Sarıkaya, 1993).

2.3.2.1. Langmuir İzotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözelti ortamında adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe “Langmuir eşitliği” denir. Langmuir eşitliği türetilirken şu kabuller yapılmıştır (Baysal, 1956; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984).

1. Adsorplanan tabaka monomoleküler bir tabakadır ,
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir, yani bir dt zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, katı yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir ,
3. Adsorpsiyon hızı gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı da monomoleküler halde örtülü yüzeyle orantılıdır,
4. Adsorplanan moleküller bileşenlerine ayrılmazlar.

Bu kabuller doğrultusunda, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek langmuir denklemi elde edilebilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları sırasıyla,

$$r_{ad} = k_{ad}(1-\theta)P = S_o Z = S_o(2\pi mkt)^{-1/2}(1-\theta)P = A_a \exp(-E_a/RT) \quad (2.17)$$

$$r_d = k_d \theta = [(ln2)/t_{1/2} \theta] = [A_d \exp(-E_d/RT)] \theta = (ln2/t_o)[\exp(-E_d/RT)] \theta \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; adsorpsiyon hızındaki k_{ad} , adsorpsiyon hız sabitini; $(1-\theta)$, çıplak yüzey kesrini; S_o , çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin yüzeyde tutulma olasılığını; Z , moleküllerin birim zamanda birim yüzeye çarpma sayısını; k , boltzman sabitini; m , moleküllerin kütesini; t , zamanı; P , gazın basıncını; A_a , adsorpsiyondaki Arhenius sabitini; E_a , adsorpsiyon için aktivasyon enerjisini; R , üniversal gaz sabitini; T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. Desorpsiyon hızındaki k_d , desorpsiyon hız sabitini; θ örtülü yüzey kesrini; A_d

desorpsiyon için Arrhenius sabitini; $E_d = -\Delta H_b$, desorpsiyon için aktivasyon enerjisini; $t_{1/2}$, birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi yürüyen desorpsiyon için yarılanma süresini; t_0 , ise adsorplanan tanecik ile katı yüzey arasında kurulu bağların titreşim frekansı ile hemen hemen aynı olan bir niceliği gösterir. Kimyasal adsorpsiyon için $t_0 = 10^{-14}$ s olarak verilmiştir (Sarıkaya, 1993).

Gaz fazdan katıya adsorpsiyonda; denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan sırayla şunlar yazılabilir.

$$r_{ad} = r_d \quad (2.19)$$

$$k_{ad}(1-\theta)P = k_d\theta \quad (2.20)$$

$$\theta = k_{ad}P / (k_d + k_{ad}P) = bP / (1 + bP) \quad (2.21)$$

Langmuir izoterm modelinde maksimum adsorpsiyonun adsorbent yüzeyinde tutulan moleküllerin doymuş tek bir tabakasına karşın olduğu ve sabit yüzey enerjisinin varlığı kabul edilmektedir.

Gazlar için türetilen Langmuir izotermi sıvılar için aşağıdaki gibi yazılır:

$$q_{den} = \frac{Q^0 b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (2.22)$$

Burada;

q_{den} : Birim adsorbent miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g katı)

C_{den} : Denge de çözeltide kalan adsorplanan derişimi (mg/L)

b : Enerji (adsorpsiyon net entalpisi) ile ilgili bir sabit (adsorpsiyon denge sabiti)

Q^0 : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Langmuir denkleminin doğrusal şekli ise aşağıdaki gibidir:

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b Q^0 C_{den}} \quad (2.23)$$

(2.23) eşitliğinin grafiğe geçirilmesi ile Langmuir adsorpsiyon sabitleri hesaplanabilir. Buna göre, $1/q_{den}$ 'e karşı $1/C_{den}$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$, eğimi $1/bQ^0$ 'ı verir.

Langmuir tipi adsorpsiyon izotermelerinde, izoterm şekli boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi K_R şeklinde yazılabilir. K_R değeri, adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği açısından fikir verir .

$$K_R = 1/(1 + bC_o) \quad (2.24)$$

Burada C_o adsorplananın başlangıç konsantrasyonudur. Bu eşitliğe göre hesaplanan K_R değerleri, aşağıda verilen sonuçlara işaret eder:

- $0 < K_R < 1$ ise, proses gerçekleşebilir.
- $K_R = 0$ ise, proses tersinmezdir .
- $K_R = 1$ ise, izoterm lineer tiptedir .
- $K_R > 1$ ise, proses gerçekleştirilemez (Harward ve diğ., 1964; Weber, 1972; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

2.3.2.2. Freundlich İzotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon olayları için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından,

$$n = aC^b \quad (2.25)$$

şeklinde bir eşitlik önerilmiştir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denklemi'nin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırayla a ve b sabitleri bulunur. Çözelti ortamında adsorpsiyon için türetilen bu denklem konsantrasyon yerine basınç alınarak gaz veya buhar fazı için de kullanılabilir.

İyonik katılardaki adsorpsiyon olaylarında gözlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin konsantrasyonunu sıfıra indirgeyerek yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutulan madde miktarı (n_k), çözeltinin konsantrasyonuna paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyon ile tutulan madde miktarı toplamı (n_f) olmak üzere adsorpsiyonun herhangi bir t anında tutulan toplam madde miktarı (n),

$$n = n_k + n_f \quad (2.26)$$

olur. Bu durumda Freundlich denklemi,

$$\ln(n-n_k) = \ln a + b \ln C \quad (2.27)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon izoterminin $C=0$ iken sahip olduğu maksimum yükseklik kimyasal adsorpsiyon (n_k), daha sonraki artmalar, fiziksel adsorpsiyon (n_f) olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan iyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanı gibi bazı fiziksel özelliklere geçilebilir.

Bu model Langmuir eşitliğinde enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsü (q)'nın bir fonksiyonu olarak değiştiği (adsorpsiyon ısısındaki değişmelere bağlı olarak heterojen yüzey enerjileri için) özel bir durumu ifade eder. Sıvılar için Freundlich eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_{\text{den}} = K_F C_{\text{den}}^{1/n} \quad (2.28)$$

Burada;

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir .

Freundlich eşitliğinin doğrusallaştırılmış formu aşağıdaki gibidir:

$$\ln q_{\text{den}} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{\text{den}} \quad (2.29)$$

$\ln q_{\text{den}}$ ' e karşı $\ln C_{\text{den}}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise K_F değeri bulunur. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı Freundlich modeli Langmuir modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır (Harward ve diğ., 1964; Weber, 1972; Hassler, 1974; Oğuz, 1986).

2.3.2.3. Brunauer-Emmett- Teller (BET) İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen eşitlik,

$$\frac{P/P^0}{n(1 - P/P^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P^0} \quad (2.30)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik bağıl denge basıncı yerine bağıl denge konsantrasyonu yazılarak çözelti ortamındaki adsorpsiyon olayları için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiği zaman $0.05 < P/P^0 < 0.35$ aralığında bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğim ve kaymasından faydalanılarak tek tabaka kapasitesi (n_m) ve c sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/RT] \quad (2.31)$$

olarak verilmektedir. Burada q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L diğer tabakaların yoğunlaşma ısısını gösterir ve bu ikisinin farkı da net adsorpsiyon ısısını verir. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğu zaman q_1 çok büyük ve q_L sabit olacağından son bağıntı uyarınca c sabiti de büyük bir değer alacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/n_m$ 'i verir (Adamson, 1967; Sarıkaya, 1993).

2.3.3. Adsorpsiyon Hızı ve Kinetik Parametreler

Bir kesikli adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$r_{ad} = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{X_0} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (2.32)$$

Burada;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan /g adsorbent-dak)

t : Zaman (dak)

X_0 : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g adsorbent/L çözelti)

C : Adsorplanan bileşenin herhangi bir t anında çözeltideki konsantrasyonu (mg/L) ,

q : Herhangi bir t anında birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan miktar (mg/g adsorbent) olup aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur.

$$q = \frac{C_0 - C}{X_0} \quad (2.33)$$

Burada C_0 adsorplanan bileşenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)' dur.

Diğer taraftan q değerlerinin zamanla değişimi verileri yardımıyla çizilen grafikten, $t=0$ anında çizilen teğetin eğiminden ilk adsorpsiyon hızı belirlenir.

$$r_{ad}|_0 = \left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} \quad (2.34)$$

Adsorpsiyon verimi ise adsorbentin dengedeki adsorpladığı adsorplanan bileşen miktarının başlangıç konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 2.35).

$$\%Ads. = \frac{q_{den} X_o}{C_o} \times 100 \quad (2.35)$$

Burada q_{den} dengede birim ağırlıktaki adsorbentin adsorpladığı adsorplanan miktarı (mg/g adsorbent)'dir.

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon mekanizmasının ortaya konulması ve kütle transferi ve adsorpsiyon hızı prosesi gibi potansiyel hız kontrol basamaklarının belirlenmesi için deneysel verilere uygulanan birçok kinetik ifade geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılan ifadeler aşağıda verilmiştir.

Pseudo 1. Mertebe Adsorpsiyon Hız İfadesi: Lagergren tarafından çıkarılan ve katı-sıvı faz sistemlerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan pseudo 1. mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} (q_{den} - q) \quad (2.36)$$

Bu eşitliğin,

$t=0$ için, $q=0$

$t=t$ için, $q=q$

sınır şartlarında integrali alırsa,

$$\ln \left(\frac{q_{den}}{q_{den} - q} \right) = k_{1,ad} t \quad (2.37)$$

eşitliği elde edilir. Burada;

q_{den} : Adsorplanan bileşenin dengedeki miktarı (mg/g),
 $k_{1,ad}$: Pseudo birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (1/dak.)

(2.37) eşitliği yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\ln(q_{den} - q) = \ln(q_{den}) - k_{1,ad} t \quad (2.38)$$

(2.38) eşitliği kullanılarak birinci mertebeden hız sabitleri, $\ln(q_{den} - q)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilerek hesaplanır. Çizilen doğrunun eğimi $-k_{1,ad}$ 'ye, kayma noktası ise $\ln(q_{den})$ 'e eşittir.

Pseudo II. Mertebe Adsorpsiyon Hız İfadesi: Eğer adsorpsiyon hızı ikinci mertebendense, pseudo ikinci mertebeden kinetik hız ifadesi,

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} (q_{den} - q)^2 \quad (2.39)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $k_{2,ad}$ Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg-dak.)' dir .

(2.39) eşitliği,

$$\frac{dq}{(q_{den} - q)^2} = k_{2,ad} dt \quad (2.40)$$

olarak yazılabilir. Pseudo birinci mertebeden hız ifadesinin integrali alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{1}{(q_{den} - q)} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad} t \quad (2.41)$$

(2.41) eşitliğindeki q için,

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{t}{q_{den}}} \quad (2.42)$$

ifadesi elde edilir. (2.42) eşitliği yeniden düzenlenerek,

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (2.43)$$

şeklinde yazılabilir.

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, (2.43) eşitliğinden yararlanılarak, t/q değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten çizilen doğrunun eğimi $1/q_{den}$ 'i, y eksenini, kesim noktası $1/(k_{2,ad} \cdot q_{den}^2)$ 'i verir (Aksu ve Gülen, 2002; Chu, 2002 Aksu ve Kabasakal, 2004).

2.3.4. Termodinamik Parametreler

Entalpi değişimi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler sistemin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ve mümkün olup olamayacağının bir ölçüsüdür. Bu termodinamik parametreler denge sabiti yardımıyla bulunur.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Eşitlik (2.44)'de sunulan Van't Hoff bağıntısı ile verilir.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.44)$$

(2.44) denkleminin integrali alındığında, (2.45) denklemi elde edilir ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti değerleri proses (adsorpsiyon) entalpisini hesaplamak amacıyla kullanılır.

$$\ln K = \ln K' - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.45)$$

Eşitlik (2.45)'e göre, $\ln K$ 'ya karşı $(1/T)$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi belirlenir .

Prosesin Gibbs serbest enerjisi değişimi,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2.46)$$

eşitliğinden, entropi değişimi ise (2.8) eşitliği yardımıyla bulunur.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2.8)$$

Entalpi değişiminin pozitif işaretli olması prosesin endotermik olduğunu, negatif işaretli olması da prosesin ekzotermik olduğunu gösterir. Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olacağını ifade etmektedir (Aksu ve Kabasakal, 2004).

2.4. Nitratın Toprakta Taşınım ve Adsorpsiyonu ile ilgili Çalışmalar

Nitratın topraklardaki adsorpsiyonu ile ilgili literatürdeki çalışmalar başlıca; nitratın çeşitli topraklardaki adsorpsiyonunun kesikli sistemlerde incelenerek adsorpsiyon kapasitesi ve dengesinin belirlenmesi, iyon değiştirme kapasitelerinin araştırılması, açık arazide yapılan nitrat adsorpsiyonu ve taşınımının modellenmesi çalışmaları ve laboratuarda dolgulu kolon çalışmaları konusunda yoğunlaşmıştır.

Topraklara gübre amacıyla atılan nitrat iyonları hem bitkiler için bir besin ve hem de birçok toprak çeşidinde adsorplanmadan yeraltı sularına karışmasından dolayı kirlilik kaynaklarından birisidir. Nitrat adsorpsiyonunun genellikle tropikal ve volkanik topraklarda gerçekleştiği yapılan birçok çalışma ile belirlenmiştir (Singh ve Kanehiro, 1969; Kinjo ve Pratt, 1971; Schalscha ve diğ., 1974; Espinoza ve diğ., 1975; Gillman ve Sinclair, 1987; Quafoku ve diğ., 2000). Bu topraklarda nitrat adsorpsiyonunun gerçekleşmesinin nedenleri arasında toprakların asidik karakterli ve anyon değişim kapasitelerinin (ADK) yüksek olmaları olarak gösterilmektedir.

Toprak üzerine adsorplanan nitrat miktarının genellikle toprağın kimyasal yapısı, pH, iyonik kuvvet ve nitrat konsantrasyonuna bağlı olduğu yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır (Parker ve diğ., 1979; Sposito, 1989; Bellini ve diğ., 1996; Katou ve diğ., 1996). Singh ve Kanehiro (1969) amorf ve kaolinitik killerdeki nitrat adsorpsiyonunda kullanılan elektrolit çözeltinin pH'sının azalmasıyla nitrat adsorpsiyonunun arttığını bulmuşlardır. Nitrat adsorpsiyonunun kaolinitik kil toprağına oranla amorf kil toprağında daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Nitrat adsorpsiyonunun elektrostatik ve Van der Waals kuvvetlerine bağlı olduğunu ve bunun sonucu olarak da pH artışıyla adsorpsiyonun azaldığı sonucuna vardılar. Ayrıca nitrat adsorpsiyonunun Freundlich eşitliğine uyduğunu belirlemişlerdir.

Nitratın topraklardaki adsorpsiyonunu etkileyen önemli parametrelerden birisi de nitrat konsantrasyonudur. Black ve Waring (1976) yaptıkları bir çalışmada nitrat konsantrasyonu ile

adsorpsiyonun arttığını gözlemlemişlerdir. Black ve Waring (1979) yaptıkları diğer bir çalışmada ise dört büyük toprak grubundan (krasnozem, kırmızı toprak, ksantozem, podzolik) 300 cm'ye kadar olan derinliklerden alınan topraklarda klor ve sülfatın yanında nitrat adsorpsiyonunu da incelemişlerdir. Bu dört toprak grubu içerisinde ortalama nitrat adsorpsiyonunun krasnozem, ksantozem, kırmızı toprak ve podzolik sırasına göre azaldığını belirlediler. Nitrat adsorpsiyon kapasitesinin organik madde, semektit mineralleri, hidroksi alüminyum, yüzey alanı ve pH'daki değişikliklere bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

Ryan ve diğ. (2001) kahve bitkisi yetiştirilen iki farklı bölgenin killi toprakları ile yaptıkları çalışmalarda dört metre derinlikteki nitrat adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Önemli düzeyde nitrat adsorpsiyonu görülen bölgedeki toprağın alüminyum zengini allofan kil içeriği sergilediğini, önemsiz düzeyde adsorpsiyona sahip bölgedeki toprakların ise daha fazla havalandırılmış silisyum zengini allofan ve halloysit kil mineral içeriğine sahip olduğunu belirlediler. Akkurt ve diğ. (2002) sulara bulunan nitratin adsorpsiyonla uzaklaştırılması amacıyla yaptıkları çalışmada silikatlardan oluşan sepiyoliti kullanmışlardır. Bu çalışmada sepiyolitinin nitrati adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Öztürk ve Bektaş (2004) sulu çözeltilerden nitrati gidermek için sepiolit, HCl ile aktifleştirilmiş sepiolit, curuf ve toz aktif karbonu adsorbent olarak kullandıkları çalışmada curufun nitrat gidermede bir etkisinin olmadığını görmüşlerdir. Curuf haricinde diğer adsorbentlerle etkileşim süresi, pH ve adsorbent miktarının adsorpsiyonla nitrat giderimi üzerine etkilerini inceleyip ve toz aktif karbon hariç diğer adsorbentler için pH değerinin nitrat adsorpsiyonuna önemli bir etkisi olmadığını bulmuşlardır. Adsorbent dozajındaki artışın nitrat adsorpsiyonunu artırdığını belirlemişlerdir. Langmuir izoterm sabitleri için izoterm sabitlerinin negatif değerlerde çıkması nedeniyle adsorpsiyon prosesini açıklamada bu modelin yetersiz olduğunu ve Freundlich modelinin adsorpsiyon prosesine uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyonun ikinci mertebeden hız kinetiğine uyduğunu ve HCl ile aktifleştirilmiş sepiolitinin nitrat gidermede etkin olduğunu bulmuşlardır.

Topraklarda nitrat adsorpsiyonu ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişki yapılan birçok çalışmada ortaya konmuştur. Sumner (1993, 1995) ise yaptığı çalışmalarda anyon değişim kapasitesinin düşürülmesiyle adsorplanan nitrat miktarının azaldığını bulmuştur. Eick ve diğ. (1999) nitrat adsorpsiyonunun toprak yüzey yükü özellikleri ilişkisini araştırdıkları çalışmada demir oksitlerin net negatif yükü azaltma kabiliyetine sahip olmasından dolayı az miktarda demir oksit ilavesinin bile anyon adsorpsiyonunu arttırdığını ve toprakların sıfır net yük noktasını (PZNC) önemli derecede etkilediğini bulmuşlardır. Eid ve diğ. (2000) nitratin kumlu toprakta elektrokimyasal taşınması üzerine yaptıkları çalışmada elektro-kinetik prosesin

nitratı anoda yakın kısımlarda alıkoyduğunu ve etkin bir şekilde topladığını bulmuşlardır. Ayrıca nitratın hareketinin pH değişimi ile önemli ölçüde etkilendiğini gözlemlemişlerdir.

Sulak alanlarda karşılaşılan organik azotun (amonyak, amonyum ve nitrat) bozunma mekanizmasının belirlenmesi sulak alan restorasyonu ve çevresel özellik için önemlidir. Bu amaçla Ma ve diğ. (1999) toprak kolonlarında ürenin amonyum ve nitrate dönüşümünü ve bunların taşınımı modellemek üzere bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada bir pirinç arazisinden alınan sulu toprakla doldurulmuş laboratuvar ölçekli kolonlarda ürenin NH_4^+ ve NO_3^- dönüşümünü ve oluşan bu iyonların taşınımını incelemişlerdir. Deneyler sırasında sulak alan şartlarına uygun olacak şekilde kolonun üst kısmında 2 cm'lik su tabakası oluşturmuşlardır. Adsorpsiyon izotermelerini kesikli sistem çalışmaları ile belirlemişlerdir. Deneysel verilerinin Freundlich eşitliği ile iyi bir uyum sergilediğini belirlemişlerdir. Ayrıca dolgu kolon için difüzyon eşitlikleri türetmiş ve bunları çözümleyerek model çalışmalarını yürütmüşlerdir. Model eşitliklerinin deneysel verilere büyük oranda uyduğunu belirlemişlerdir.

Kowalenko ve Yu (1995) 18 toprak örneğinde nitrat adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Toprak örneklerini su ve 2 M KCl sulu çözelti ile ayrı ayrı ekstrakte ederek toprakta bulunabilecek nitrat miktarlarını tayin ettikten sonra adsorpsiyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Nitrat başlangıç konsantrasyonu artışıyla adsorpsiyonunun arttığını gözlemlemişlerdir.

Phillips (2001) bataklık şartlarını kullanarak topraktaki nitrat taşınımını araştırmıştır. Bunun için iki farklı toprak örneğini kullanarak laboratuvarda 21 gün süreyle bataklık şartlarına simule etmiş ve bu topraklardaki amonyum azotunun difüzyon ve konvektif taşınımını incelemiştir. Difüzyon çalışmalarında lateritik karakterli kırmızı bir toprak (krasnozem) ve sulak bir alandan alınan organik yüzey materyali kullanmıştır. KNO_3 'ün hazırlanan topraklar içine yada dışına difüzyon akısını Fick kanunu kullanılarak 21 gün süreyle hesaplamıştır. Bataklaşmanın krasnozemdeki amonyum azotun miktarını arttırdığını belirlemiş ve bu durumu indirgeyici şartlar altında çözünebilir mangan (Mn) ve demir (Fe) ile amonyum azotunun yer değiştirmesine bağlamıştır. Tam tersine bataklaşmanın sulak alan toprağındaki amonyum azotunun boşluk suyundaki yoğunluğunu azalttığını bulmuş ve bu durumun amonyum azotunun yeni oluşturulan değişim sitelerinden kaynaklandığını belirlemiştir. Kolon liçing çalışmalarını ise 21 gün süreyle bataklık haline getirilmiş ve bataklaşmamış örnekler üzerinde yürütmüştür. Bataklaşmış örneklerde yüzeye uygulanan amonyum azotunun alıkonmasının bataklaşmamış örneklerle karşılaştırdığında daha büyük olduğunu bulmuştur. Bu artışın bataklaşmış şartlar altında oluşan katyon değişim kapasitesindeki artışa bağlı olduğunu öne sürmüştür.

Tindall ve diğ. (1994) doymamış gözenekli ortamlarda nitrat taşınımı ve dönüşüm işlemlerini incelemişlerdir. Bu amaçla kum ve kil yapılı olmak üzere iki farklı tarımsal toprak arazisi üzerinde doymamış şartlarda denitrifikasyon ve nitrat taşınımına toprak yapısının, akış

hızının ve bitkilerin etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla 4 farklı toprağa kalsiyum nitrat gübresi ilave ederek çalışmalarını yürütmüşlerdir. Topraklardan ikisine ekilen bitki köklerini günlük olarak sulayarak 10, 20 ve 30 cm derinlikte ölçümler almışlardır. Bu çalışmada hem kumda hem de kilde yüzeye uygulanan nitrat azotunun liçing kaybının büyük oranda olduğunu bulmuşlardır. Ekim yapılmamış topraklarda ise uygulanan nitratin neredeyse hepsinin 10 gün içerisinde 30 cm derinliğe kadar taşındığını belirlemişlerdir. Denitrifikasyonla oluşan nitrat azotu kaybının ekilmemiş kum örneklerinde % 2' den fazla olmadığını ve genelde % 1'den az olduğunu bulmuşlardır. Doymamış şartlar altında kilin yüksek nem içeriğine rağmen nitrifikasyonun çok düşük olduğunu ve kilin nitratı adsorplama meyli gösterdiğini bulmuşlardır.

Maeda ve diğ. (2003) üç farklı azotlu gübre kullanarak yaptıkları arazi çalışmalarında ansidollere uygulanan kimyasal gübrelerdeki aşırı azotun önemli nitrat liçine sebep olduğunu ve kompost uygulamasının daha fazla ürün verdiğini ancak daha uzun dönemlerde kimyasal olarak gübrelenen alanlardaki gibi aynı nitrat liçi seviyesine ulaşabileceğini belirlemişlerdir.

Sadeghi ve Kunishi (1991) bozulmamış bir toprağın iç kısmında mikrobiyal gelişimi destekleyen bir karbon kaynağının varlığında ve yokluğunda nitratin yanal taşınımı ve kaybolması üzerine yaptıkları bir çalışmada nitrat azalması için uygun şartlar altında karbon içeren nitrat çözeltisi puls şeklinde toprağa verdikten sonra suya ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada % 4 ile % 72 aralığında nitrat kaybı olduğunu belirlemişlerdir. Bu kaybın denitrifikasyon yoluyla olabileceğini öne sürmüşlerdir. Çıkış suyu hızı ve nitrat konsantrasyon değerlerini tek yönlü bir konvektif modele uygulamışlardır. Model yardımıyla dispersiyon katsayısı ve nitrat gecikme oranı sabiti için de değerler elde edilmiştir. Nitrat kaybının 2.75/gün nitrat kaybı hızıyla % 53'den % 72'ye yükseldiğini belirlemişlerdir.

Son yapılan çalışmalar, geliştirilen model ve yöntemlerin çoğunlukla topraktaki besleyicilerin topraktaki liçini açıklamada yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu çalışmalarda yeraltı suyunun yüzeye uygulanan kimyasallarla kirlendiğini göz ardı edilmekte ve suda çözünen maddelerin konsantrasyonları yüksek tahmin edilmektedir. Bu aldatıcı sonuçlar öncelikle toprak yapısını göz önüne almamaktan ve toprak bileşenleri, su ve çözünmüş madde arasındaki dengesizlikten kaynaklanmaktadır. Bu düşünceden hareketle Stagnitti ve diğ. (2001). topraklarda çözünmüş madde taşınımının modellenmesini yaparak ADR (denge taşınım modeli) ve TRM (dengede olmayan taşınım modeli - iki bölgeli model) modellerinin performanslarını değerlendirmişlerdir. Killi toprağın hakim olduğu bir tarım arazisinde 25 ayrı kuyudan oluşan çoklu bir numune sızma sistemi oluşturmuş ve toprak heterojenliğinin besin maddelerinin (NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-}) taşınımına etkisini incelemişlerdir. Bu iki model karşılaştırıldığında ADR modelinin deneysel verilerin çözünmüş madde konsantrasyonları ve süzülme hızında önemli ölçüde heterojenlik sergilemesine rağmen iyi bir performans gösterdiğini belirlemişlerdir.

Antonopoulos ve Wyseure (1998) kömür işletmeciliğinin yapıldığı bir yerden alınan restore edilmiş bir toprak ve bozulmamış bir toprak katmanı ile yaptıkları çalışmada su ve azotun topraktaki dinamik davranışını araştırmışlardır. Her iki toprağa da aynı deneysel işlemi uygulayarak su ve azot dinamik davranışını Galerkin sonlu elemanlar metoduna dayalı tek boyutlu bir model ile açıklamaya çalışmışlardır. Topraktaki su içeriği ve azot simülasyonlarını iki haftalık su içeriği ve düzensiz inorganik azot ölçümleri ile karşılaştırdıklarında simülasyon süresi boyunca ölçülen ve simüle edilen su içeriği dağılımı değerleri arasında iyi bir uyum olduğunu belirlemişlerdir. Bu arada 10 cm derinlikte özellikle sonbahar döneminde simülasyonun o kadar da iyi olmadığını gözlemlemişlerdir.

3. DOLGULU (SABİT) KOLONLARDA TAŞINIM VE ADSORPSİYON EŞİTLİKLERİ

3.1. İdeal Dolgulu (Sabit) Yatak Adsorpsiyonu

Dolgulu (sabit) yataklarda adsorpsiyon işleminde yatağın doygunluk noktasına ulaşmasına kadar çıkış akımında çözünen bileşenin konsantrasyonu “0”dır. Daha sonra çıkış akımında çözünenin konsantrasyonu artmaya başlar. Adsorpsiyon esnasında akışkanla katı arasında ani adsorpsiyon dengesi meydana gelir. Stokiyometrik adsorpsiyon önu olarak tanımlanan bu olay yatak boyunca keskin bir şekilde devam eder (Şekil 3.1). Bu olay ideal sabit yatak adsorpsiyonu olarak adlandırılır. İdeal bir sabit yatak adsorpsiyonu için aşağıdaki kabuller yapılır:

1. Yatağı oluşturan katı partiküller için dış ve iç kütle transfer etkileri çok düşüktür.
2. Piston akış vardır.
3. Eksenel difüzyon ihmal edilir.
4. Adsorplanan bileşenin yataktaki başlangıç konsantrasyonu sıfırdır.
5. Adsorpsiyon izotermi yatak girişinde başlar.

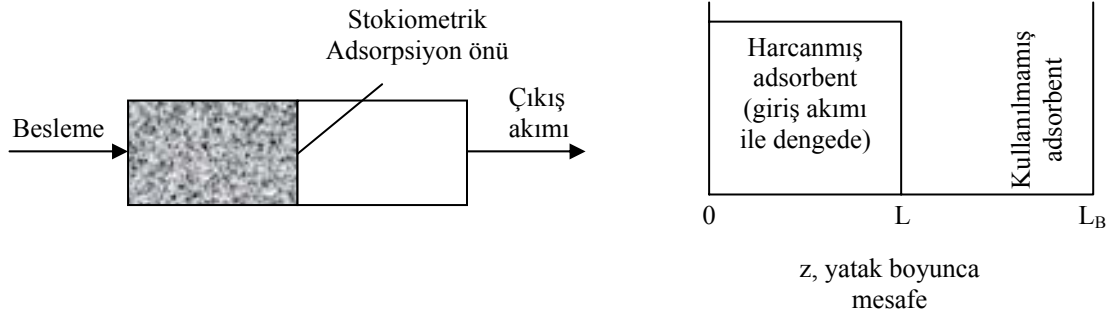
Sabit yatakta başlangıçta adsorplanan bileşen içermeyen adsorbent için belli bir zaman sonra staokiyometrik adsorpsiyon önu yatak çıkışına doğru kayar ve çözünen bileşenin konsantrasyonu çıkış akımında artmaya başlayarak daha fazla adsorpsiyonun mümkün olmadığı bir anda adsorpsiyon sonlanır. Bu olay kırılma noktası ve elde edilen eğri de ideal breakthrough eğrisi olarak adlandırılır. Bu durumda yatakta kullanılan ve kullanılmayan katının oluşturduğu iki bölge oluşur.

İdeal bir sabit yatak adsorpsiyonu için konsantrasyon önu olan L noktası (Şekil 3.1.) kütle dengesi ve denge adsorpsiyon izoterminden bulunur. Dengede, adsorplanan bileşenin katıdaki konsantrasyonu ile akışkan faz içerisinde konsantrasyonu arasındaki ilişki $q_{den} = f(c_{den})$ olarak tanımlanır. Kütle dengesinden ideal sabit yatak adsorpsiyonu için aşağıdaki eşitlik türetilir:

$$QC_o t_{ideal} = \frac{q_{den} W L_{ideal}}{L_B} \quad (3.1)$$

Burada;

- Q : Hacimsel akış hızı
 C_o : Giriş konsantrasyonu
 t_{ideal} : $L_{ideal} < L_B$ ulaşmak için gerekli süre



Şekil 3.1. İdeal sabit yatak adsorpsiyonu için stokiyometrik (denge) konsantrasyon önu

q_{den} : Katının birim kütlesi başına dengede adsorplanan miktar

W : Yataktaki toplam adsorbent miktarı

L_B : Yatak boyu

Eşit. 3.1, stokiyometri (denge) ve kullanılmayan yatak uzunlukları cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$L_{ideal} = LES = \left(\frac{QCt_{ideal}}{qW} \right) L_B \quad (3.2)$$

$$LUB = L_B - LES \quad (3.3)$$

$$WES = W \left(\frac{LES}{L_B} \right) \quad (3.4)$$

$$WUB = W - WES \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde;

LUB : kullanılmamış yatak uzunluğu

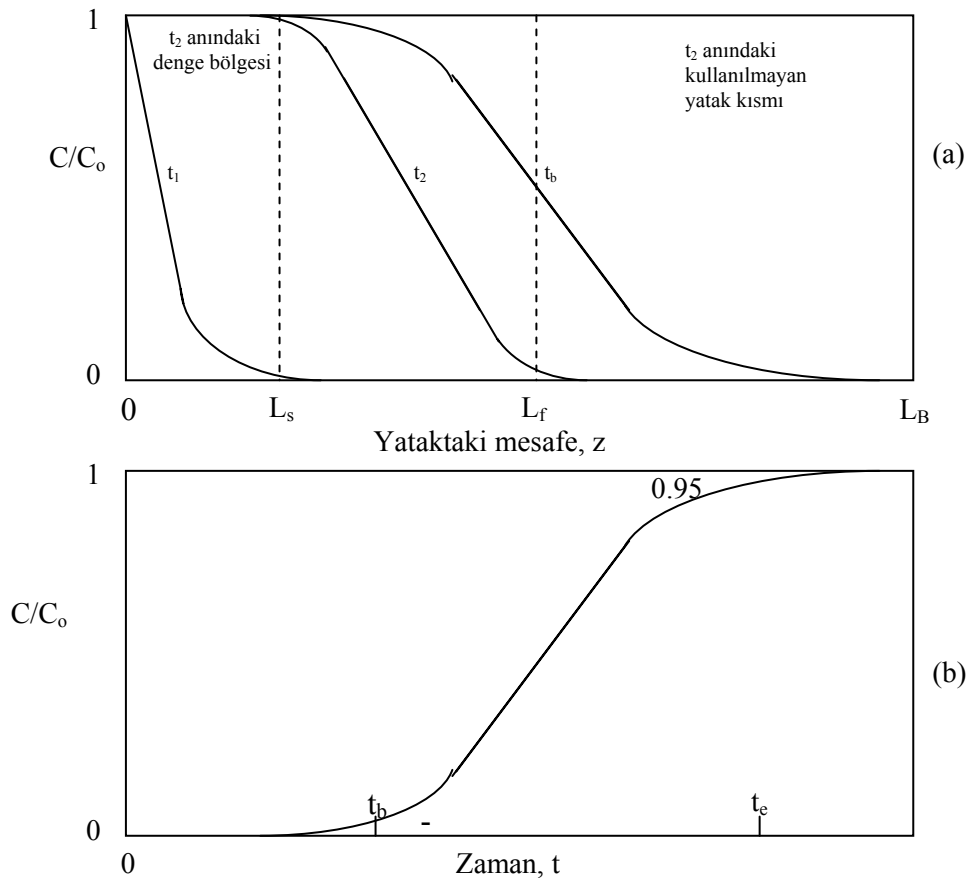
WUB : Kullanılmamış yatak ağırlığı

LES : Denge bölgesi uzunluğu

WES : Denge bölgesi ağırlığı

3.2. Breakthrough Eğrileri

Gerçek bir sabit yatak adsorpsiyonunda ise Eşitlik 3.1'in türetilmesinde kullanılan kabuller yeterli değildir. Gerçek sabit yatak adsorpsiyonunda dış ve iç taşınım dirençleri ile eksenel difüzyon etkisi önemlidir. Sabit yataklarda akışkan ve katı fazdaki bileşen konsantrasyonları hem zamanla ve hem de yataktaki konumla değişir. Sabit bir yatak adsorpsiyonunda tipik konsantrasyon profilleri ve breakthrough eğrisi Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2'den de görüldüğü gibi sabit yataktaki adsorpsiyon işleminde başlangıçta kütle transferi ve adsorpsiyon yatağın girişinde ve girişe yakın bölgede gerçekleşir. Şayet başlangıçta katı faz adsorplanan bileşen içermiyorsa akışkan konsantrasyonu yatak çıkışına ulaşmadan konumla üstel olarak aniden sıfıra düşer. Bu eğri yataktaki kütle transfer bölgesinin zamanla ileriye doğru kaymasından dolayı S şeklini alır ve zaman ilerledikçe yataktaki bütün noktalara doygunluk noktasına yaklaşır (Şekil 3.2.a). Şekil.3.2.b.'deki breakthrough eğrisi ise genel olarak adsorbent yatağın kullanılabilecek kapasitesini gösterir.



Şekil.3.2. Sabit yatakta adsorplanan maddenin konsantrasyon dağılımları. (a) Konsantrasyon-konum profilleri (b) breakthrough eğrisi

Breakthrough eğrisinin (Şekil 3.2.b) altında kalan alan toplam adsorplanan madde miktarını verir (maksimum kolon kapasitesi). Eğrinin altında kalan alan çözünen bileşenin katıda adsorplanan miktarı (q) ile zaman (t) arasında çizilen grafiğin altında kalan alan ile bulunur. Kolonda toplam adsorplanan miktar ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur (Aksu ve Gören, 2004):

$$q_{\text{toplam}} = \frac{(Q)(\text{Alan})}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_0^{t_i} q dt \quad (3.6)$$

Kolona beslenen toplam çözünen madde miktarı ise;

$$m_{\text{toplam}} = \frac{C_o Q_{\text{toplam}}}{1000} \quad (3.7)$$

eşitliğinden bulunur.

3.3. Sabit Yatak Modelleri

Sabit yataklarda akışkan fazdan katı faza adsorpsiyonda adsorplanan bileşene ait diferansiyel kütle dengesi eşitlikleri zamana ve konuma bağlı olarak türetilir. Adsorplanan bileşenin sıvı fazdaki tek boyutlu kütle dengesi eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + u_L \frac{\partial C}{\partial z} + r_{ad} \quad (3.8)$$

Burada;

C : Adsorplanan bileşenin sıvıdaki konsantrasyonu

ε_b : Yatak gözenekliliği

u_L : Sıvı akımının akış yönündeki çizgisel hızı

D_L : Eksenel difüzyon katsayısı

z : Yatak girişinden itibaren mesafe

r_{ad} : adsorpsiyon hızı olup aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$r_{ad} = (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.9)$$

Burada; q birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan bileşenin miktarıdır. Adsorpsiyon hızı adsorpsiyon sisteminin mekanizmasına bağlıdır. Bu mekanizma sıvı akımından katı yüzeyine gerçekleşen kütle transferi, partikül içi difüzyon ve kimyasal reaksiyon gibi parametreler tarafından kontrol edilebilir. Bundan dolayı adsorpsiyonun hızının matematiksel ifadesi taşınım eşitliğine (Eşitlik 3.8) dahil edilmelidir. Ayrıca adsorpsiyon izotermi eşitliği de genel taşınım eşitliğinde yer almalıdır. Böylece sabit yatak eşitliği daha kompleks hale gelir ve nümerik olarak çözümlenmesi gerekir.

Sabit yatakta çoğu durumda aksel difüzyon ihmal edilir. Bu durumda (3.8) eşitliğindeki aksel difüzyon terimi olan birinci terim ihmal edilir. Böylece (3.8) eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$u_L \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (3.10)$$

Eşit (3.10) temel alınarak sulardaki kirleticilerin sabit yatak kullanılarak giderilmesi için bir çok model geliştirilmiştir. Bu modellerin en çok kullanılanları aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Adams-Bohart Modeli

Sabit yatakta $\ln(C/C_0)$ ile t arasındaki ilişkiyi ilk defa Bohart ve Adams (1920) klorürün kok üzerine adsorpsiyonuna uygulayarak türetmişlerdir. Bu eşitlik daha sonra birçok adsorpsiyon sistemine başarıyla uygulanmıştır (Texier ve diğ., 2002; Wolborska, 1989; Guibal ve diğ., 1995; Aksu ve Gönen, 2004; Sarin ve diğ., 2005)

Bu modelde yataktaki adsorpsiyon hızı aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır.

$$\frac{dq}{dt} = -k_a qC \quad (3.11)$$

Kütle transfer hızı ise;

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{k_a}{u_L} qC \quad (3.12)$$

eşitliği ile ifade edilmiştir.

Bu kabuller yapılarak yatak performansının ortaya konulması için aşağıdaki eşitlik geliştirilmiştir:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = \ln(e^{k_a N_o L / u_L} - 1) - k_a C_o t \quad (3.13)$$

Burada;

- k_a : Hız sabiti (m³/kg saat)
 N_o : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/kg katı)
 u_L : Lineer sıvı hızı (m/saat)
 L : Yatak boyu (m)

Eşit. (3.13)' ün lineer formu ise aşağıdaki yazılabilir:

$$t = \frac{N_o L}{C_o u_L} - \frac{1}{k_a} \ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) \quad (3.14)$$

Bu eşitlik kullanılarak $\ln(C/C_o)$ ile t arasında çizilen doğrunun kaymasından N_o , eğiminden ise k_a değerleri bulunabilir. Bu eşitlik eğrinin $C < 0.5C_o$ kısmı için uygulanmaktadır.

3.3.2. Thomas Modeli

Bu model kolon performansını ortaya koymak için geliştirilmiş ve en yaygın olarak kullanılan modeldir. Bu modelde adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir izotermi kullanılmıştır. Ayrıca bu modelde adsorpsiyon hızının pseudo ikinci mertebeye uyduğu ve adsorpsiyonun partikül içi kütle transferi etkisinde olduğu kabul edilmektedir. Thomas modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_T}{Q}(Q^o W - C_o V_{eff})\right)} \quad (3.15)$$

Burada;

- C_o : Giriş sıvısı konsantrasyonu (mg/L)
 C : Çıkış sıvısı konsantrasyonu (mg/L)
 K_T : Thomas hız sabiti (mL/mg dak.)
 Q : Hacimsel akış hızı (mL/dak.)
 Q^o : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Langmuir sabiti) (mg/g)
 W : Yataktaki kuru adsorbent miktarı (g)

V_{eff} : Yatak çıkışından alınan sıvı miktarı (mL)

3.3.3. Yoon-Nelson Modeli

Yoon ve Nelson (1984) tarafından ilk defa gazların ve buharların aktif kömür üzerine uygulanmasıyla türetilmiş ve bazı adsorpsiyon sistemlerine uygulanmıştır (Tsai ve diğ., 2000; Rozada ve diğ., 2000; Aksu ve Gönen, 2004; Rozada ve diğ., 2006). Adsorbent, adsorplanan bileşen ve yatak fiziksel özellikleri ile ilgili bilgi gerektirmeyen model eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) = K_Y t - t_{1/2} K_Y \quad (3.16)$$

Burada;

K_Y : Lineer hız sabiti (1/dak.)

$t_{1/2}$: Çıkış konsantrasyonunun (C) giriş konsantrasyonunun (C_o) yarısına eşit olduğu süre (dak.)

3.3.4. Klark Modeli

Bu model Clark (1987) tarafından türetilmiş olup Freundlich izotermi eşitliği ve kütle transfer ifadesini içermektedir.

$$u_L \frac{dC}{dz} = K_c (C - C_{den}) \quad (3.17)$$

Burada K_c kütle transfer katsayısı (1/dak.)'dır. Bu eşitliğin çözümünden aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\left(\frac{C_o^{n-1}}{1 + [(C_o^{n-1}/C_{kurılma}^{n-1} - 1)e^{rt_{kurılma}}]e^{-rt}} \right)^{1/n-1} = C \quad (3.18)$$

veya

$$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{1/n-1} \quad (3.19)$$

Burada;

$$A = \left(\frac{C_o^{n-1}}{C_{kırılma}^{n-1}} \right) \quad (3.20)$$

ve

$$R(n-1)=r \text{ ve } R = \frac{k_{Cl}}{U_o} U_L \quad (3.21)$$

olarak tanımlanır. Bu eşitliklerde;

n : Freundlich sabiti

$C_{kırılma}$: Limit çıkış konsantrasyonu

$t_{kırılma}$: Breakthrough zamanı

Bu eşitliklerde A ve r değerleri non-lineer regresyon analizi ile bulunabilir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Toprakların Deneysel Çalışma İçin Hazırlanması ve Toprak Analizleri

Adsorpsiyon çalışmaları için kil bünyeli toprak Elazığ ili Kartaltepe, kum bünyeli toprak Baltaş-Ortatepe, kireçli toprak ise Kireç Ocağı mevkiinden alındı. Bütün toprak örnekleri açık havada 2-3 gün bekletilerek kurumaları sağlandı. Kil bünyeli topraklar birbirine yapışmış parçalar halinde olduğundan elenebilmesi için bir porselen havanda dövüldü. Toprak örnekleri eleme işlemine tabi tutularak 2.36-1.18 mm, 1.18-0.60 mm ve 0.60-0.36 mm arası partikül boyutundaki fraksiyonlar deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere plastik kaplarda saklandı. Kum, killi ve kireçli topraklara ait elek analizi verileri sırasıyla Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de verilmiştir.

Toprakların fiziksel ve kimyasal analizleri çeşitli yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Toprakların pH’sı potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir. Toprakların bünye analizleri Bouyoucus hidrometre metodu ile tayin edilmiştir. Toplam organik madde modifiye Walkley-Black yöntemiyle, toplam azot Kjeldahl yöntemi ve kimyasal bileşimler Perkin Elmer Optima 2000 ICP cihazı ve alev fotometre ve magnezyum EDTA (versanat) titrasyon metodu ile, kation değişim kapasiteleri sodyum asetat metodu ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan topraklara ait kimyasal özellikler Tablo 4.4’te verilmiştir. Fiziksel analiz olarak, yoğunluk, gözeneklilik, spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı tayinleri yapılmıştır. Yoğunluk, toplam gözeneklilik hacmi, spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları F. Ü Kimya Mühendisliği Bölümünde Micromeritics ASAP 2020 yüzey alanı ve Porozimetri cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan toprakların fiziksel özellikleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Stok KNO_3 (Potasyum Nitrat) Çözeltisi (1000 ppm): Stok potasyum nitrat çözeltisi 1000 mg/L (ppm) olacak şekilde, analitik saflıktaki kimyasalından (MERCK) 1.631 gr. tartılıp, saf su içerisinde çözüldükten sonra 1000 ml’ye tamamlanmıştır. Bu stok çözeltiden deneylerde kullanılmak üzere istenen konsantrasyonlara uygun olacak şekilde seyreltme yapılmıştır.

HCl Çözeltisi (1 N): 80 ml. saf suya 80 ml. % 37’lik HCl yavaşça döküldü ve daha sonra üzerine 800 ml. saf su ile ilave edilerek hazırlandı.

Stok $\text{NO}_3\text{-N}$ (Nitrat azotu) Çözeltisi (100 ppm): Analitik saflıkta (MERCK) susuz potasyum nitrattan (KNO_3) 721.8 mg. tartılıp saf su içinde çözüldükten sonra 1000 ml.’ye tamamlandı.

Standart $\text{NO}_3\text{-N}$ (Nitrat azotu) Çözeltisi (10 ppm): Hazırlanan stok KNO_3 çözeltisinden 100 ml. alınıp saf suyla 1000 ml.’ye tamamlandı.

4. 3. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları kesikli düzende çalışan adsorpsiyon kaplarında yürütülmüştür. Adsorpsiyon kabı olarak, 150 ml'lik erlenler kullanılmıştır. Çözelti ve toprak örneği içeren erlenlerin çalkalama işlemi için sabit karıştırma hızı ve sabit sıcaklığın sağlandığı bir hava ısıtılmalı çalkalayıcı kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra erlenlerdeki çözeltiler Schleicher&Schuell marka 589/3 nolu ($\varnothing=125$ mm) süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek analize hazırlanmıştır.

4.4. Dolgulu Kolon Çalışmalarında Kullanılan Düzenek

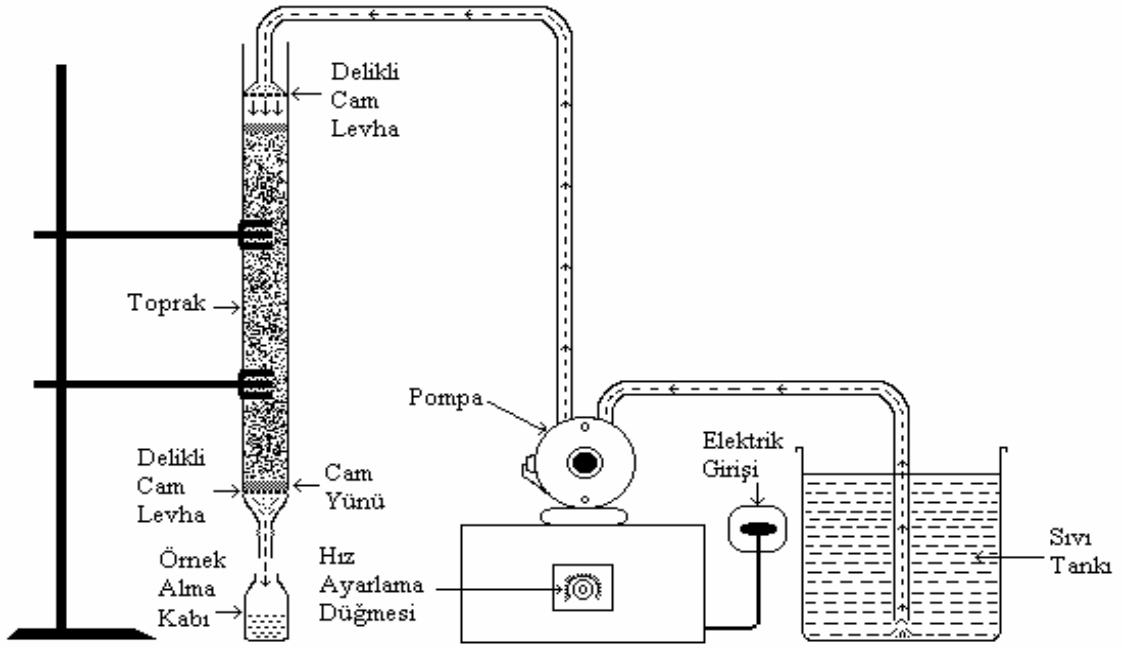
Dolgulu kolon çalışmasında Şekil 4.1'de görülen düzenek kullanılmıştır. Dolgulu kolon olarak camdan yapılmış 70 cm boyunda ve 3 cm çapında bir cam boru kullanılmıştır. Bir spor yardımıyla sabitlenerek cam kolonun dik durması sağlanmıştır. Düzenekte istenen akış hızında çözelti akışını sağlamak için hız ayarlı bir pompa kullanılmıştır. Pompanın çekiş ucu çözeltinin olduğu kaba daldırılmış diğer ucu ise kolonun üst kısmına yerleştirilmiştir. Kolonun alt kısmında bir örnek alma kabı bulunmaktadır.

4. 5. Deneysel Çalışma

4.5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları farklı konsantrasyonlarda nitrat içeren 50 ml'lik çözeltilere 5 gr toprak örneği ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Erlenlerin ağızları adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını engellemek amacıyla plastik kapaklarla sıkı bir şekilde kapatılarak çalkalayıcıya konulmuştur. Daha sonra değişik sürelerde yürütülen çalkalama işlemi sonunda çözeltiler süzme işlemine tabi tutularak toprak örnekleri üzerine adsorplanan nitrat miktarları belirlemek üzere analiz edilmiştir. Adsorpsiyon ortamında adsorplanmayan nitrat derişimi mg/L cinsinden spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu amaçla J. P. Selecta marka 2005 model UV Spektrofotometre kullanılmıştır. Sulu çözeltilerdeki nitratın tayin yöntemi ile ilgili bilgi EK-1'de verilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında nitratın kum, killi toprak ve kireçli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda, çalkalama hızı, başlangıç nitrat konsantrasyonunun, sıcaklığın ve partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 25-500 mg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda nitrat çözeltileri kullanılarak 15-45 °C aralığında farklı sıcaklıklarda ve 2.36-1.18 mm, 1.18-0.60 mm ve 0.60-0.35 mm aralığındaki boyutlara sahip toprak örnekleri için deneyler yürütülmüştür. Çalkalama hızının etkisi 25-120 rpm arasında değişen çalkalama hızlarında incelenmiştir.



Şekil 4.1. Dolgulu Kolon Deney Düzenegi

4.5.2. Dolgulu Kolon Çalışmaları

Dolgulu kolon çalışmalarında kolonun alt kısmında yer alan delikli cam levhanın üzerine cam yünü yerleştirildikten sonra toprak örneği belli yüksekliğe kadar doldurulup bir sopa yardımıyla sıkıştırılmıştır. Bu toprak tabakasının üzerine tekrar cam yünü konulmuş ve bunun üzerine de delikli cam levha yerleştirilmiştir. Çözeltinin sabit debide akışını sağlayan pompa çalıştırılıp, istenen debide akış sağlandıktan sonra pompanın çekiş ucu derişimi bilinen nitrat çözeltisine daldırılırken aynı anda kronometreye basılmış ve çeşitli zaman aralıklarında 3'er ml'lik örnekler alınmıştır. Alınan örneklerdeki nitrat derişimi J. P. Selecta marka 2005 model UV Spektrofotometre kullanılarak mg/L cinsinden belirlenmiştir.

Dolgulu kolon çalışmalarında 1.18-0.60 mm boyut aralığındaki kum ve kireçli toprak örnekleri kullanılarak 25°C sabit sıcaklıkta nitrat adsorpsiyon hızı üzerine sıvı akış hızının, yatak yüksekliğinin, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 50, 100, 200 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında nitrat çözeltileri ve 10-60 ml/dak. aralığında akış hızları kullanılmıştır. Yatak yükseklikleri ise; 15 cm (161.389 gr kum, 102 gr kireçli toprak), 30 cm (322.778 gr kum, 204 gr kireçli toprak), 45 cm (484.167 gr kum, 306 gr kireçli toprak), 60 cm (645.556 gr kum, 408 gr kireçli toprak) olarak kullanılmıştır.

Tablo.4.1. Kum örneklerine ait elek analizi sonuçları

Elek açıklığı		Elek üzerinde kalan miktar (gr)	Elek üzerinde kalan miktar (%)
mesh	mm		
8-16	2.36 - 1.18	94.54	9.58
16-30	1.18 - 0.60	353.07	35.78
30-42	0.60- 0.36	286.37	29.01
42-60	0.35 - 0.25	102.78	10.42
60-tava	< 0.25	150.33	15.21

Tablo 4.2. Killi toprak örneklerine ait elek analizi sonuçları

Elek açıklığı		Elek üzerinde kalan miktar (gr)	Elek üzerinde kalan miktar (%)
mesh	mm		
4-8	4.70 - 2.36	70.36	6.99
8-16	2.36 - 1.18	280.60	27.86
16-30	1.18 - 0.60	259.25	25.74
30-42	0.60- 0.36	123.80	12.29
42-60	0.35 - 0.25	50.46	5.01
60-tava	< 0.25	222.69	22.11

Tablo 4.3. Kireçli toprak örneklerine ait elek analizi sonuçları

Elek açıklığı		Elek üzerinde kalan miktar (gr)	Elek üzerinde kalan miktar (%)
mesh	mm		
>4	>4.70	174.46	17.21
4-8	4.70 - 2.36	177.49	17.50
8-16	2.36 - 1.18	162.52	16.03
16-30	1.18 - 0.60	165.36	16.31
30-42	0.60 - 0.36	93.39	9.21
42-60	0.36 - 0.25	42.47	4.19
60-tava	< 0.25	198.27	19.55

Tablo 4.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan toprakların kimyasal özellikleri

Toprak Cinsi	Bünye Bileşimi, %			Kimyasal Bileşim, %								Organik Madde %	Toplam Azot %	Tuz (mmhos/cm)	K.D.K (me/100gr)
	Kum %	Kil %	Mil %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Kızdırma Kaybı				
Kum	98.2	1.44	0.36	68.57	9.97	5.96	4.85	0.0017	0.0019	3.77	6.87	0.193	0.02	0.18	6.48
Kireçli toprak	52.6	23.5	23.9	31.53	8.52	4.28	30.84	0.0018	0.0034	3.45	21.37	0.989	0.06	0.37	30.13
Killi toprak	8.48	75.0	16.52	73.04	12.14	3.53	1.25	0.0069	0.0081	5.78	4.25	0.844	0.07	0.31	57.10

Tablo 4.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan toprakların fiziksel özellikleri

Fiziksel özellikler	Kum			Kireçli toprak			Killi toprak		
	0.6-0.36 mm	1.18-0.6 mm	2.36-1.18 mm	0.6-0.36 mm	1.18-0.6 mm	2.36-1.18 mm	0.6-0.36 mm	1.18-0.6 mm	2.36-1.18 mm
Yığın yoğunluğu, ρ , g/cm ³	1.40	1.47	1.50	0.93	0.92	0.91	0.86	0.88	0.90
Yüzey alanı, S _g , m ² /g	5.22	4.08	4.07	14.33	14.01	15.17	65.64	70.34	71.74
Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	0.0105	0.0077	0.0083	0.0276	0.0286	0.0291	0.0767	0.0847	0.0956
Ortalama gözenek çapı, d, μ m	0.008	0.00767	0.00822	0.00766	0.00784	0.00767	0.00467	0.00480	0.00533

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmaların ilk kısmında, nitratın çeşitli toprak türleri üzerine kesikli sistem adsorpsiyonu, çalkalama süresi, çalkalama hızı, başlangıç nitrat konsantrasyonu, toprak cinsi, partikül büyüklüğü ve sıcaklığın fonksiyonu olarak kesikli bir sistemde incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilere Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri uygunluğu araştırılarak izoterm sabitleri belirlenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak nitratın topraklar üzerine adsorpsiyonu prosesinin kinetik ve termodinamik parametreleri hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında ise nitratın topraktaki taşınım ve adsorpsiyonu dolgulu kolonda gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda kolon yüksekliği, toprak cinsi, nitrat başlangıç konsantrasyonu ve sıvı akış hızı gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca deneysel verilerin çeşitli yatak modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

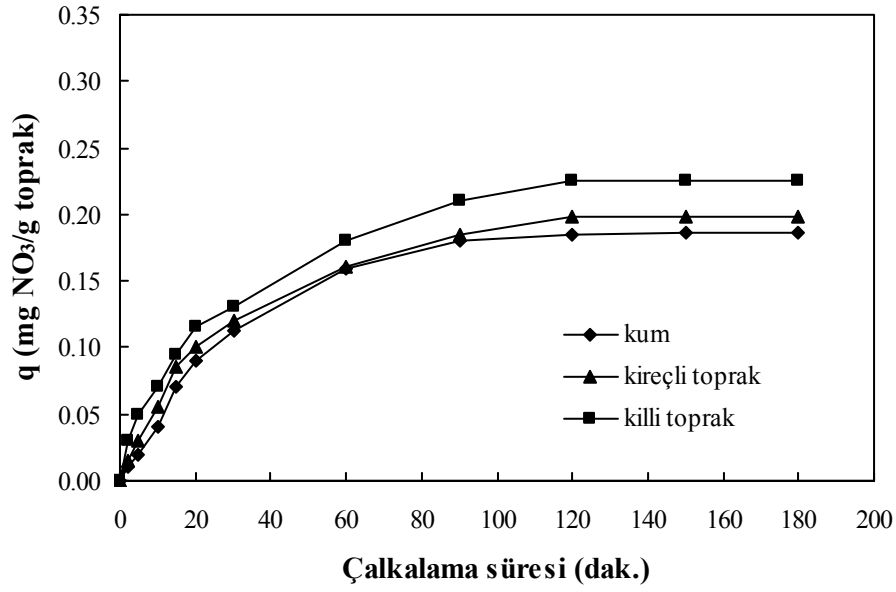
5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

5.1.1. Çalkalama Süresinin Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Çalkalama işlemi (temas süresi) adsorplanan maddenin çözültiden katıya taşınarak katı üzerinde adsorplanması için önemli parametrelerden birisidir. Bu amaçla nitratın toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi sabit sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarında incelendi. Örnek olarak çalkalama süresinin nitrat adsorpsiyonuna etkisi, 1.18-0.60 mm boyut aralığındaki toprak örnekleri ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki nitrat çözeltisi kullanılarak 25 °C sıcaklık 100 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilen çalışma için Şekil.5.1’de verilmiştir. Beklenildiği gibi bütün toprak örnekleri için belirli bir süre sonunda nitrat adsorpsiyonu sabit kalmaktadır. Bu durum katı-sıvı arasındaki dengenin oluştuğu süreyi göstermektedir. Bu süre bütün deney şartlarında yaklaşık 2 saat olarak bulunmuştur. Böylece adsorpsiyon çalışmalarında 2 saatlik süreler sonundaki değerler denge değerleri olarak alınmıştır.

5. 1. 2. Çalkalama Hızının Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

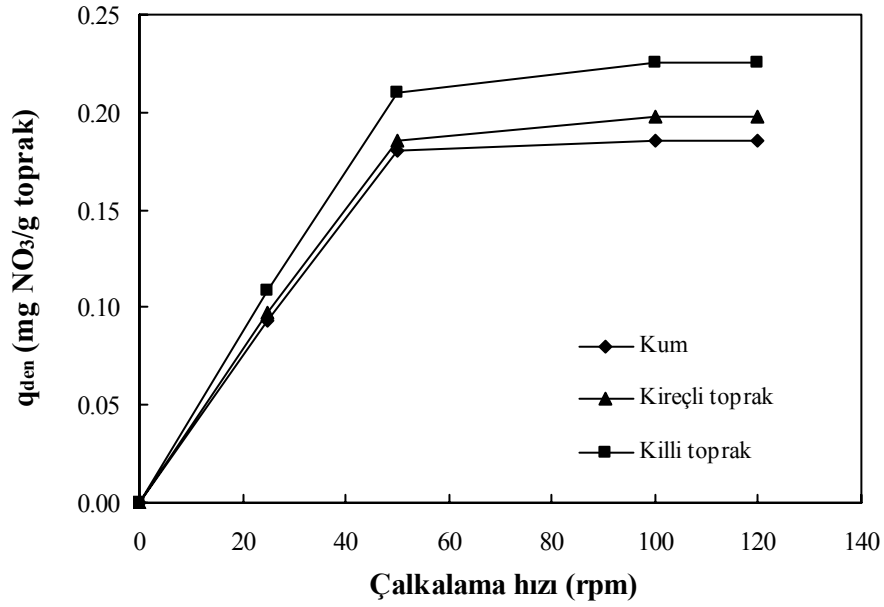
Çalkalama hızının nitrat adsorpsiyonu üzerine etkisi farklı toprak örnekleri için Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü her üç örnekte de adsorpsiyon işlemi 100 rpm çalkalama hızına kadar artmakta ve daha sonra fazla değişmemektedir. Adsorplanan bileşenler önce akışkan ortamından katı yüzeyine taşınırlar ve buradan da katı gözeneklerinde adsorplanırlar. Bu olayda adsorbent ile bunu çevreleyen akışkan ortamından adsorplanan bileşenler arasındaki kütle transferi önemli rol oynar. Dolayısıyla çalkalama hızının artması ile



Şekil 5.1. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitratın adsorpsiyonunda çalkalama süresinin etkisi ($C_o=100$ mg /L, $X_o= 100$ g/L, $T=25$ °C, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)

sıvı-katı ara yüzeyindeki kütle transfer direnci azalmış olmaktadır. Bu durum 100 rpm çalkalama hızından sonra çözeltiden katı yüzeyine adsorplanan madde için kütle transfer direnci etkisinin azaldığını göstermektedir. Böylece bütün adsorpsiyon çalışmaları 100 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.2'den de görüldüğü üzere nitratın bütün toprak örneklerinde birim katı başına adsorpsiyonu oldukça düşük değerlerdedir. Sulu çözeltilerden katılara adsorpsiyonda adsorplanan madde cinsi, katı cinsi ve katı yapısı önemli rol oynamaktadır. Toprağın kimyasal açıdan aktif maddeleri kil mineralleri ve organik maddelerdir. Kil mineralleri negatif elektrik yüküne sahiptirler ve bundan dolayı katyonları adsorplamada yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Ancak anyonları adsorplama kapasiteleri nispeten düşüktür. Literatürde birçok çalışmada kil mineralleri yüksek olan topraklarda nitrat adsorpsiyonunun yüksek olduğu belirlenmiştir (Singh ve Kanahiro, 1969; Black ve Waring, 1976; Black ve Waring, 1979; Eick ve diğ., 1999; Mikolajkow, 2003). Diğer taraftan deneylerde kullanılan topraklar hem bazik karakterli ve hem de düşük organik madde oranına sahip olup bundan dolayı kullanılan topraklarda nitratın adsorpsiyonu düşük olmuştur (Tablo 4.4), ayrıca nitrat adsorpsiyonu killi toprak örneklerinde daha fazla olup bunu sırasıyla kireçli toprak ve kum örnekleri takip etmektedir (Şekil 5.2). Bunun nedeni killi toprakta kil minerallerinin diğer topraklara göre daha fazla (Tablo 4.4) olmasıdır. Ayrıca killi toprağın gözeneklilik ve spesifik yüzey alanının diğer topraklara göre yüksek olması da nitrat adsorpsiyonunun killi toprakta fazla olmasına sebep olabilir (Tablo 4.5).



Şekil 5.2. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda çalkalama hızının etkisi ($C_0 = 100$ mg/L, $X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı)

5. 1. 3. Nitrat Başlangıç Konsantrasyonunun Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Adsorplanan maddenin yüksek başlangıç konsantrasyonu sulu çözelti ile katı arasındaki kütle transfer direnci etkisini ortadan kaldırmak ve dolayısıyla adsorpsiyon derecesini arttırmak için önemli bir parametredir. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisi 0.60-0.36 mm, 1.18-0.60 mm ve 2.36-1.18 mm boyut aralıklarındaki her üç toprak örneği için 25-500 mg/L aralığında değişen farklı nitrat başlangıç konsantrasyonu değerlerinde incelenmiştir. Nitrat başlangıç konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilen katıda adsorplanan nitrat denge konsantrasyonu değerleri, q_{den} , ilk adsorpsiyon hızları, r_{ad} ve % adsorplanan nitrat değerleri Tablo 5.1-5.3’de verilmiştir. Bu tablolardan da görüldüğü gibi başlangıç nitrat konsantrasyonunun artmasıyla nitratin katıdaki denge konsantrasyonu, ilk adsorpsiyon hızları ve % adsorpsiyon derecesi değerleri her üç toprak örneği için bütün boyutlarda artmaktadır. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun artmasıyla sürücü güç (ΔC) artmakta ve dolayısıyla nitratin toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu artış göstermektedir. Ayrıca q_{den} , r_{ad} ve % adsorpsiyon değerleri killi toprak örneklerinde daha fazla olmakla beraber onu kireçli toprak ve kum takip etmektedir. Nitratin sıvıdaki denge konsantrasyonu, C_{den} , ile katıya adsorplanan denge konsantrasyonu değerleri, q_{den} , arasındaki ilişki Şekil 5.3-5.5’te verilmiştir. Nitrat denge konsantrasyonunun artmasıyla nitratin dengede adsorplanan miktarının her üç toprak örneği için bütün boyutlarda artış gösterdiği bu şekillerden görülmektedir.

Tablo 5.1. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T=25°C, d_p =0.60-0.35 mm aralığı)

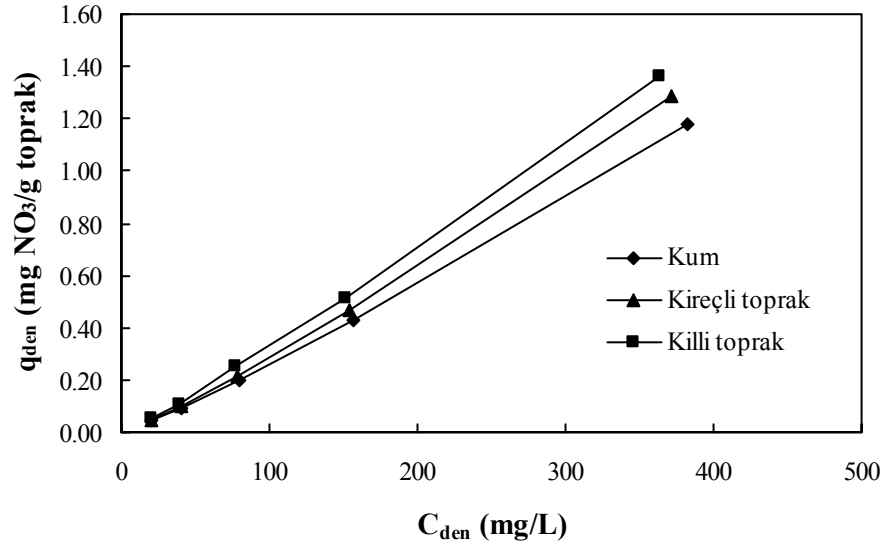
	Kum			Kireçli toprak			Killi toprak		
C _o (mg/L)	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.
25	0.87	0.043	17.10	0.90	0.047	18.80	1.10	0.050	19.96
50	2.0	0.092	18.40	2.17	0.098	19.60	2.30	0.110	21.90
100	4.07	0.196	19.61	4.20	0.218	21.79	4.33	0.235	23.50
200	8.33	0.431	21.55	9.0	0.464	23.20	9.33	0.491	24.55
500	23.33	1.178	23.60	24.33	1.290	25.80	26.0	1.359	27.20

Tablo 5.2. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T=25 °C, d_p =1.18-0.6 mm aralığı)

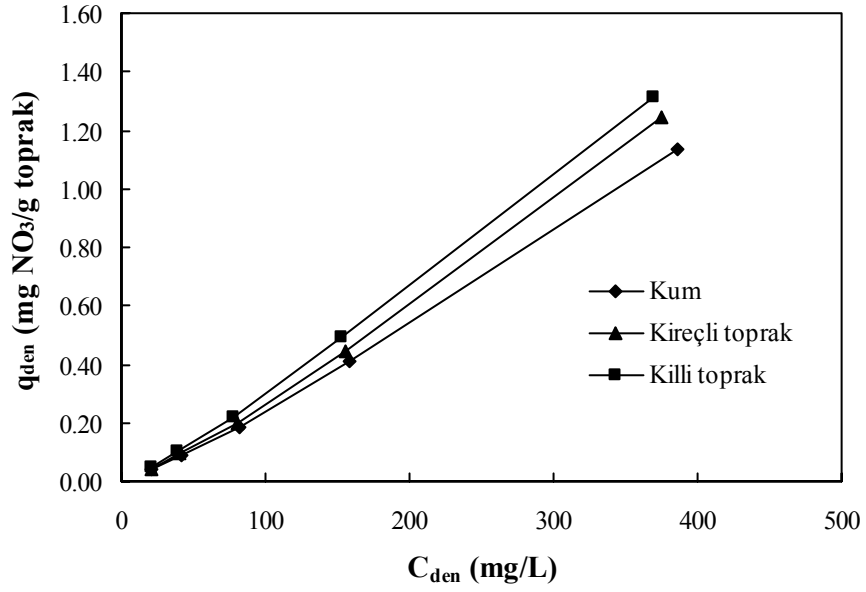
	Kum			Kireçli toprak			Killi toprak		
C _o (mg/L)	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak))	q _{den} (mg/g)	% Ads.
25	0.77	0.040	15.98	0.90	0.044	17.60	1.01	0.047	18.90
50	1.83	0.087	17.39	2.0	0.094	18.70	2.17	0.105	20.95
100	3.73	0.186	18.60	3.53	0.198	19.80	4.0	0.225	22.50
200	7.63	0.412	20.60	8.33	0.444	22.20	8.67	0.472	23.60
500	21.67	1.132	22.60	22.70	1.245	24.90	24.17	1.310	26.20

Tablo 5.3. Çeşitli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda, nitrat başlangıç konsantrasyonunun etkisi (T=25 °C, d_p =2.36-1.18 mm aralığı)

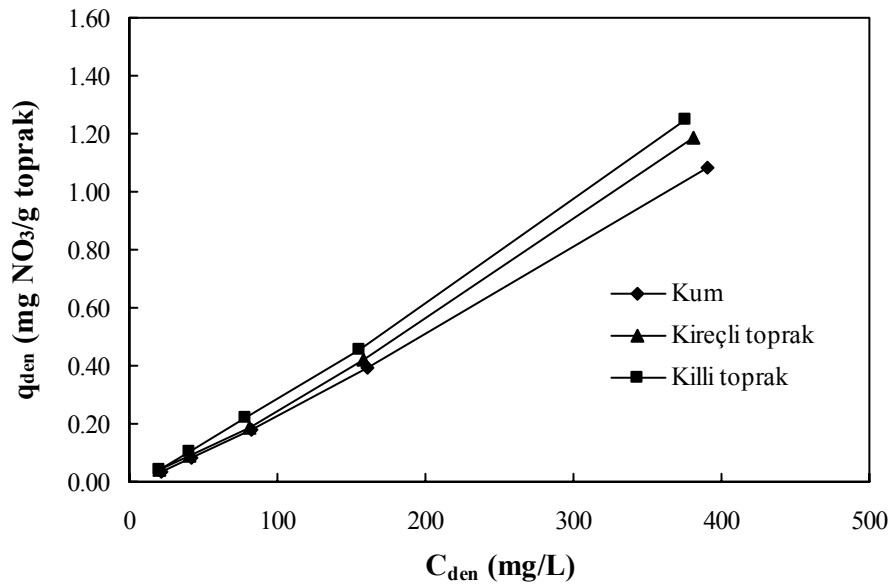
	Kum			Kireçli toprak			Killi toprak		
C ₀ (mg/L)	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.	r _{ad} x 10 ³ (mg/g.dak)	q _{den} (mg/g)	% Ads.
25	0.68	0.038	15.15	0.83	0.042	16.80	0.94	0.045	17.80
50	1.67	0.083	16.60	1.80	0.088	17.60	2.0	0.100	20.00
100	3.37	0.176	17.60	3.20	0.189	18.88	3.70	0.214	21.39
200	7.0	0.394	19.70	7.70	0.420	21.00	8.10	0.450	22.50
500	20.0	1.086	21.70	21.0	1.184	23.70	22.30	1.249	25.00



Şekil 5.3. Nitratın çeşitli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $d_p = 0.60-0.35$ mm aralığı)



Şekil 5.4. Nitratın çeşitli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $d_p = 1.18-0.6$ mm aralığı)



Şekil 5.5. Nitratın çeşitli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $d_p = 2.36-1.18$ mm aralığı)

5. 1. 4. Sıcaklığın Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

25-500 mg/L aralığında başlangıç nitrat konsantrasyonlarına sahip çözeltiler kullanılarak 15 °C, 25 °C, 35 °C ve 45 °C sabit sıcaklıklarda nitratın toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu çalışmaları yürütülmüştür. Tablo 5.4-5.12’de değişik başlangıç nitrat konsantrasyonları için sırasıyla farklı boyutlardaki kum, kireçli toprak ve killi toprak örnekleri için dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan nitrat miktarları ve % adsorplanan nitrat değerleri verilmiştir. Tablolardan genel olarak, sıcaklık arttıkça dengede adsorplanan nitrat miktarlarının bütün başlangıç nitrat konsantrasyonları ve tanecik boyutları için üç toprak örneğinde de azaldığı gözlenmektedir. q_{den} değerlerinin sıcaklıkla azalması, nitrat adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon içermediğini belirtmektedir.

Şekil 5.6-5.8’de ise 1.18-0.60 mm partikül boyut aralığındaki kum, kireçli toprak ve killi toprak örneklerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi sıcaklık nitratın denge adsorpsiyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Bütün nitrat başlangıç konsantrasyonları için her üç toprak örneğinde de denge nitrat konsantrasyonu değerleri sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Sıcaklığın nitrat adsorpsiyonuna etkisinin yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 5.6-5.8). Böylece sıcaklığın artmasıyla sulu çözeltideki nitrat iyonlarının katı yüzeyindeki adsorpsiyonu azalmakta ve nitrat iyonları sulu çözeltide kalma yönünde eğilim göstermektedir. Literatürde nitratın toprak üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tablo 5.4. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 25$ mg/L)

	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	1.03	0.047	18.82	0.87	0.043	17.10	0.44	0.029	11.62	0.17	0.200	8.00
1.18-0.60	0.80	0.038	15.20	0.77	0.040	15.98	0.37	0.027	10.60	0.13	0.018	7.08
2.36-1.18	0.73	0.035	13.80	0.68	0.038	15.15	0.29	0.024	9.60	0.10	0.015	6.02

Tablo 5.5. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 100$ mg/L)

	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	4.63	0.213	21.28	4.07	0.196	19.61	2.33	0.141	14.11	0.12	0.107	10.71
1.18-0.60	3.67	0.199	19.94	3.73	0.186	18.60	2.0	0.131	13.10	0.83	0.096	9.60
2.36-1.18	2.90	0.184	18.42	3.37	0.176	17.60	1.67	0.121	12.10	0.47	0.085	8.50

Tablo 5.6. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 500$ mg/L)

	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	23.33	1.260	25.19	23.33	1.778	23.60	15.0	0.902	18.03	9.33	0.730	14.60
1.18-0.60	18.10	1.249	24.98	21.67	1.132	22.60	13.33	0.851	17.01	7.50	0.675	13.50
2.36-1.18	23.0	1.168	23.25	20.0	1.086	21.70	11.67	0.800	16.00	9.0	0.620	12.40

Tablo 5.7. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 25$ mg/L)

	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	1.03	0.051	20.43	0.90	0.047	18.80	0.57	0.033	13.22	0.35	0.027	10.60
1.18-0.60	0.87	0.046	18.40	0.90	0.044	17.60	0.47	0.031	12.22	0.19	0.022	8.72
2.36-1.18	0.80	0.039	15.66	0.83	0.042	16.80	0.40	0.028	11.22	0.14	0.019	7.56

Tablo 5.8. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 100$ mg/L)

	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	4.77	0.225	22.48	4.20	0.218	21.79	2.67	0.153	15.31	1.53	0.119	11.91
1.18-0.60	3.83	0.219	21.85	3.53	0.198	19.80	2.33	0.143	14.30	1.07	0.108	10.80
2.36-1.18	3.33	0.205	20.51	3.20	0.189	18.88	2.0	0.133	13.32	0.70	0.097	9.70

Tablo 5.9. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_o = 500$ mg/L)

	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	27.0	1.361	27.21	24.33	1.290	25.80	16.67	1.001	20.01	10.93	0.832	16.63
1.18-0.60	22.0	1.373	27.45	22.70	1.245	24.90	16.67	0.950	19.00	10.83	0.775	15.49
2.36-1.18	28.0	1.310	26.20	21.0	1.184	23.70	15.0	0.900	18.00	8.93	0.720	14.40

Tablo 5.10. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_0=25$ mg/L)

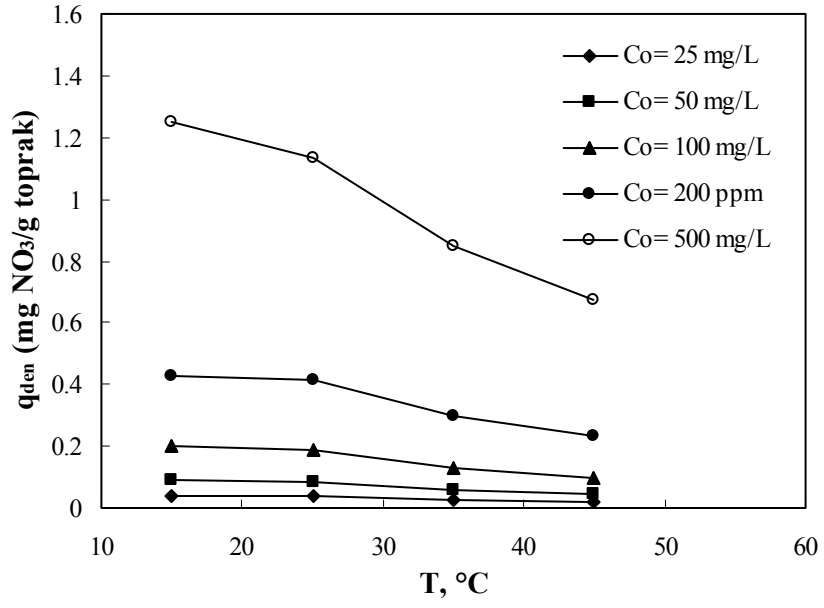
	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	1.23	0.054	21.62	1.10	0.050	19.96	0.63	0.036	14.21	0.43	0.029	11.60
1.18-0.60	0.97	0.048	19.20	1.01	0.047	18.90	0.54	0.033	13.22	0.29	0.024	9.72
2.36-1.18	0.87	0.042	16.60	0.94	0.045	17.80	0.47	0.031	12.22	0.18	0.022	8.60

Tablo 5.11. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_0=100$ mg/L)

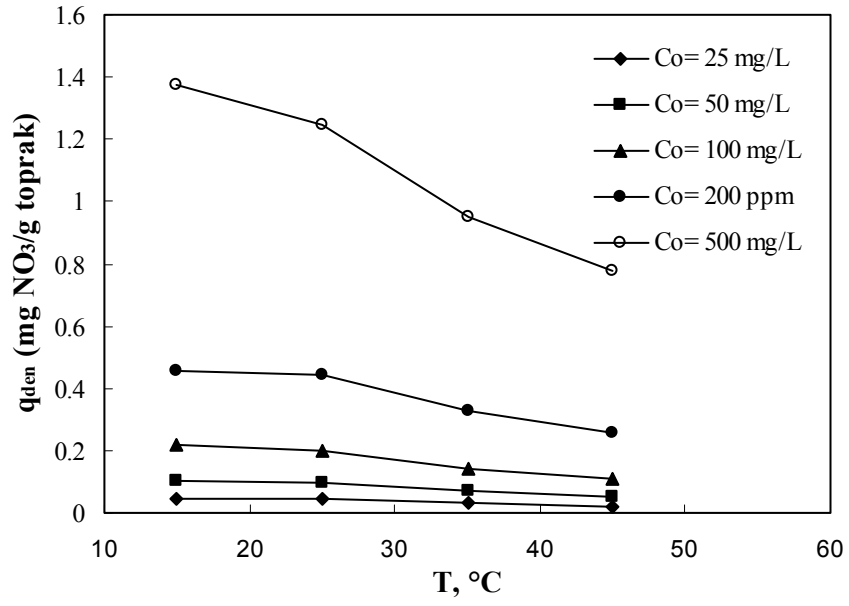
	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	4.90	0.242	24.18	4.33	0.235	23.50	3.0	0.170	17.02	1.87	0.136	13.61
1.18-0.60	4.0	0.232	23.15	4.0	0.225	22.50	2.67	0.160	16.00	1.50	0.125	12.50
2.36-1.18	3.70	0.221	22.10	3.70	0.214	21.39	2.33	0.150	15.00	0.80	0.114	11.40

Tablo 5.12. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerleri ve partikül boyut aralıkları için r_{ad} , q_{den} ve % Ads. değerleri ($C_0=500$ mg/L)

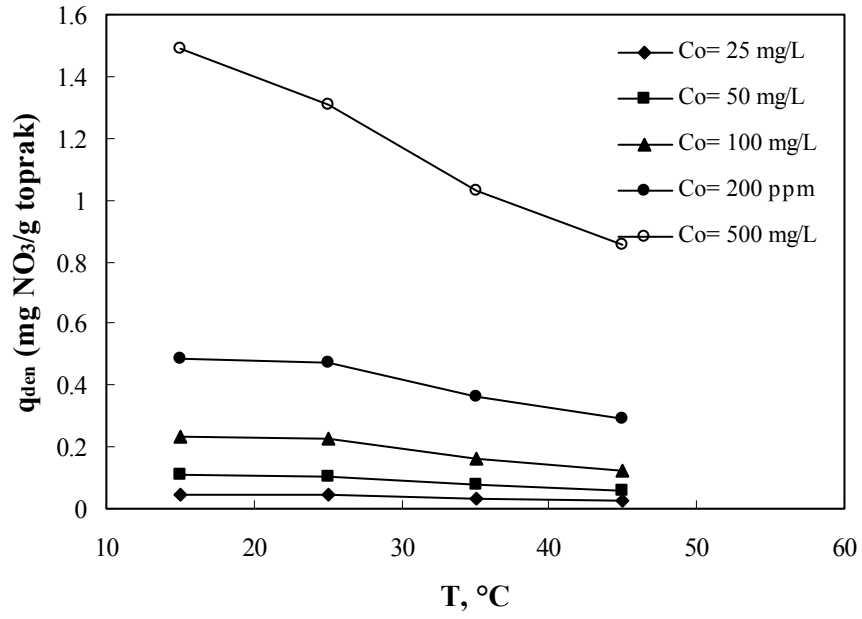
	15°C			25°C			35°C			45°C		
d_p (mm)	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.	$r_{ad} \times 10^3$ (mg/g.dak)	q_{den} (mg/g)	% Ads.
0.60-0.36	28.70	1.440	28.80	26.0	1.359	27.20	18.33	1.081	21.61	15.27	0.910	18.20
1.18-0.60	22.70	1.490	29.80	24.17	1.310	26.20	18.33	1.035	20.61	12.50	0.853	17.06
2.36-1.18	30.30	1.510	30.20	22.30	1.249	25.00	16.67	0.980	19.60	10.67	0.800	16.00



Şekil 5.6. Nitratın kum örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $d_p = 1.18-0.6$ mm aralığı)

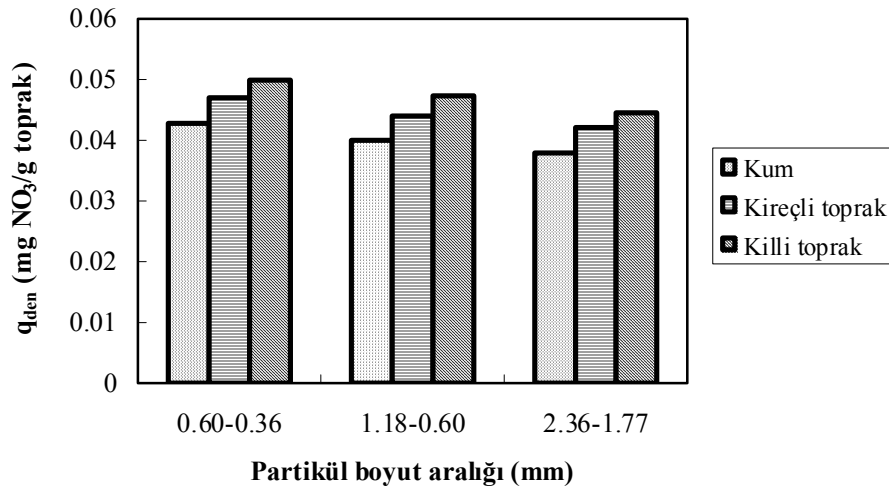


Şekil 5.7. Nitratın kireçli toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $d_p = 1.18-0.6$ mm aralığı)

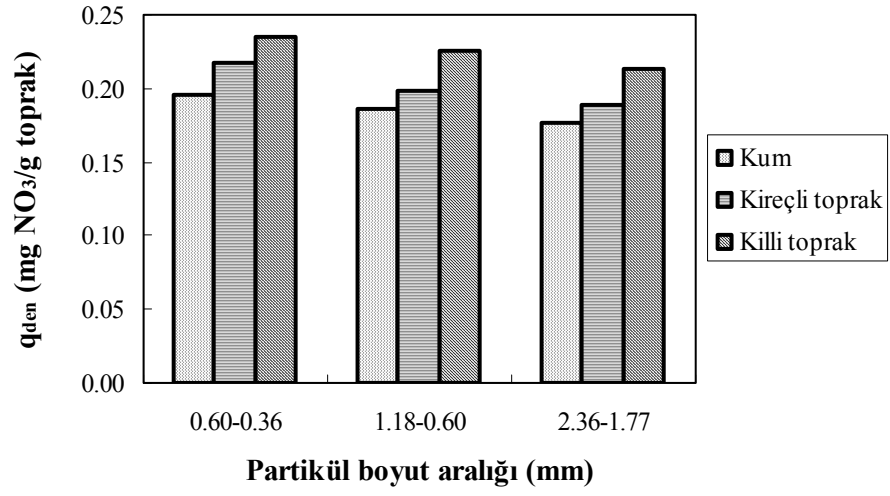


Şekil 5.8. Nitratın killi toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ($X_o = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $d_p = 1.18-0.6$ mm aralığı)

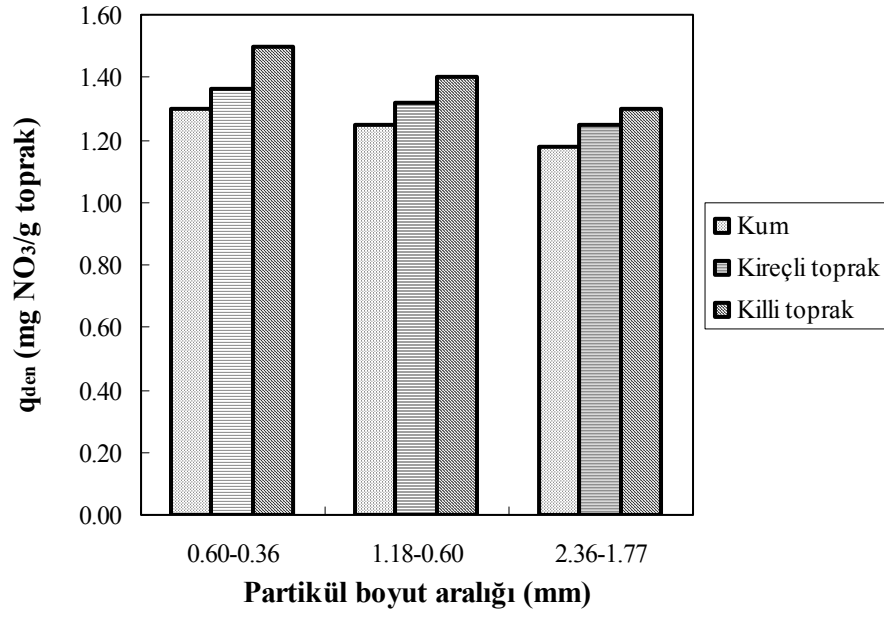
Şekil 5.9-5.11’de farklı başlangıç konsantrasyonları için 25°C’de q_{den} değerlerinin 0.60-0.36 mm, 1.18-0.60 mm ve 2.36-1.18 mm olmak üzere üç partikül boyut aralığı ile değişimi verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi her üç toprak örneği için bütün başlangıç nitrat konsantrasyonlarında nitratın denge konsantrasyonu değerleri toprak boyutu artışıyla azalmaktadır. Buna partikül büyüklüğü arttıkça yüzey alanlarının azalmasının neden olduğu söylenebilir (Brady ve Weill, 1996).



Şekil 5.9. q_{den} değerlerinin çeşitli topraklarda partikül boyutu ile değişimi ($X_o = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, T=25 °C, $C_o = 25$ mg/L)



Şekil 5.10. q_{den} değerlerinin çeşitli topraklarda partikül boyutu ile değişimi ($X_o = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $C_o = 100$ mg/L)

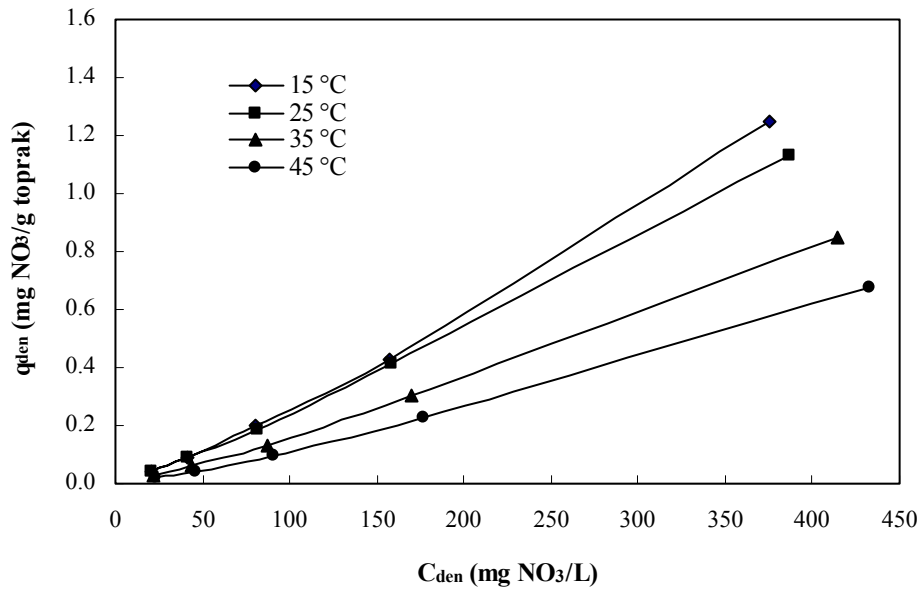


Şekil 5.11. q_{den} değerlerinin çeşitli topraklarda partikül boyutu ile değişimi ($X_o = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $C_o = 500$ mg/L)

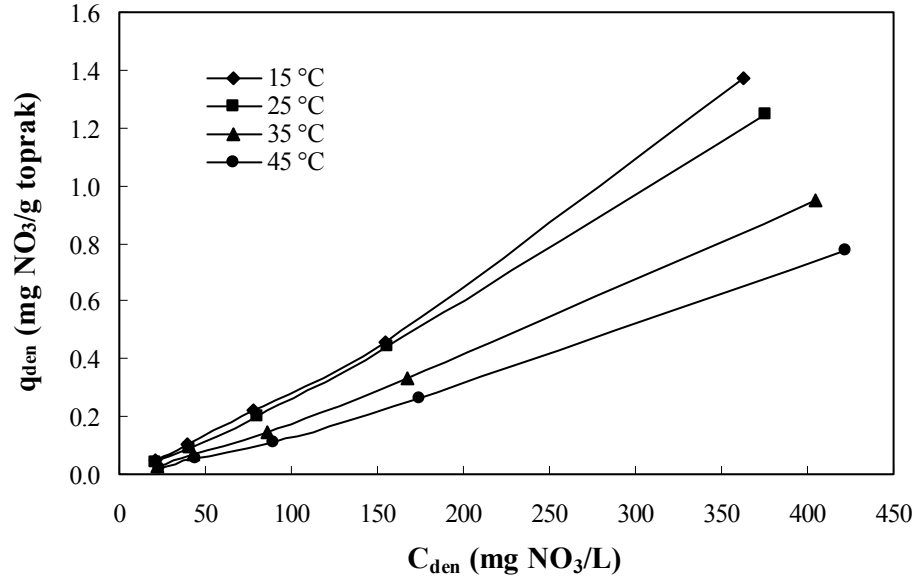
5.1.5. Nitrat Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Bulunması

Çalışmanın bu kısmında kesikli adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Sabit sıcaklıkta nitratin dengedeki adsorplanan miktarı, q_{den} , ile nitratin sıvı fazdaki denge konsantrasyonu, C_{den} , değerleri kullanılarak elde edilen grafikler yardımıyla deneysel verilerin adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır.

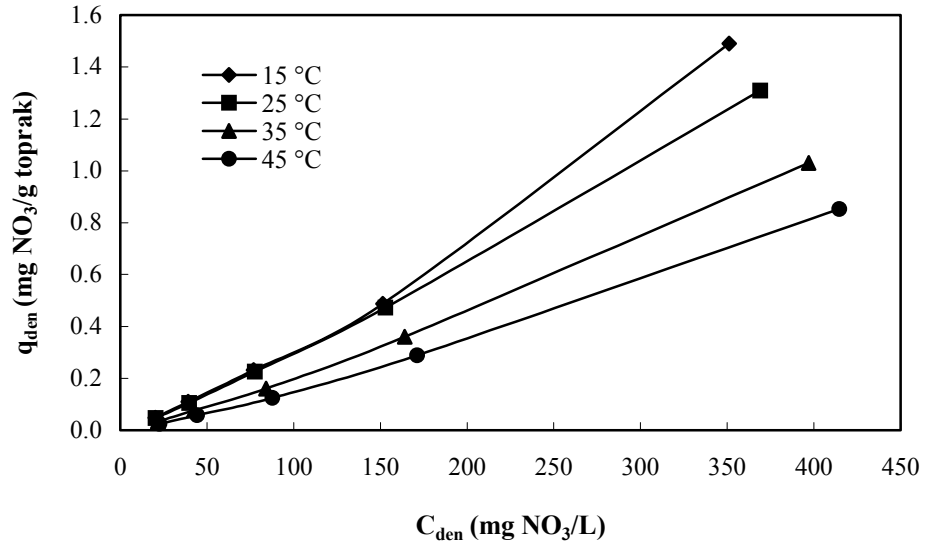
Deneysel verilerin hangi tip adsorpsiyon izotermi ile uygunluk gösterdiğine öncelikle q_{den} ile C_{den} değerleri arasındaki grafiğin şekline göre karar verilir. Çalışılan üç toprak örneği için farklı sıcaklıklarda elde edilen C_{den} - q_{den} grafikleri Şekil 5.12-5.14’de verilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi eğrilerin şekli 3. tip adsorpsiyon izotermine uymaktadır (Şekil 2.11). Bu tip adsorpsiyon izotermine genellikle gözeneksiz katılardaki adsorpsiyonda rastlanmaktadır (Coulson ve Richardson, 1991). Çalışılan toprak örneklerinin gözenekliliklerinin oldukça düşük olmasından dolayı bu tip adsorpsiyon izotermi ile uygunluk içerisinde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla çalışılan şartlarda her toprak örneğinde de elde edilen deneysel veriler Langmuir izotermine uymamaktadır. Ayrıca Langmuir eşitliğinin lineer formu olan (2.23) eşitliği yardımıyla Langmuir izoterm çalışması yapılmış ve sabitlerinin negatif değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde nitratin toprak üzerine adsorpsiyonunda benzer sonuçlar Singh ve Kanehiro (1969) ve Quafoku ve diğ. (2000) tarafından da elde edilmiştir.



Şekil 5.12. Kum örneklerine nitrat adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_0=100$ g/L, $\dot{C}.H.=100$ rpm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)

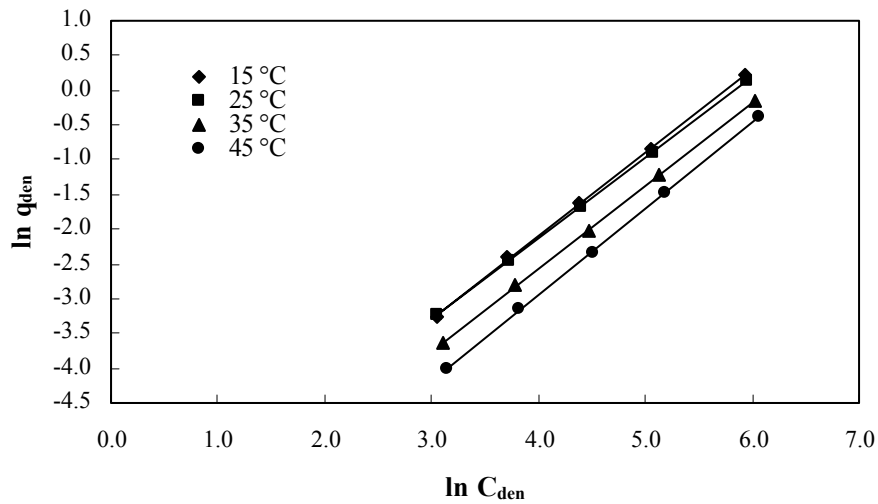


Şekil 5.13. Kireçli toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $d_p = 1.18\text{-}0.60$ mm aralığı)

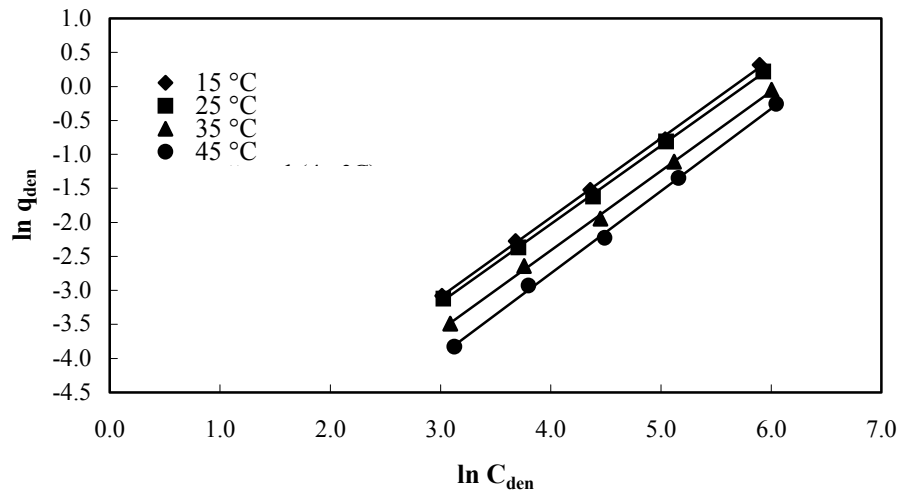


Şekil 5.14. Killi toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda denge konsantrasyonları arasındaki ilişki ($X_o = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $d_p = 1.18\text{-}0.60$ mm aralığı)

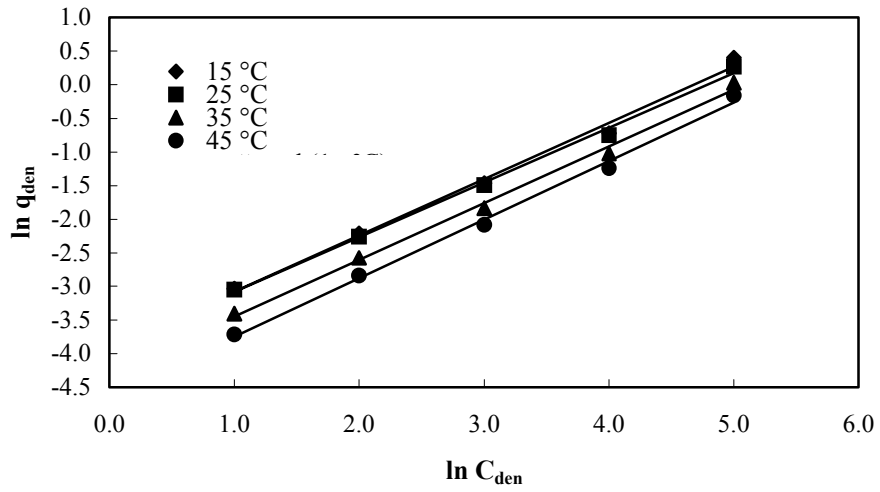
Deneysel verilerin Freundlich izotermine uygulanıp izoterm sabitlerinin bulunması için Eşitlik 2.28'in lineer formu olan Eşitlik 2.29 kullanılmıştır. Kum, killi toprak ve kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden Freundlich izotermi çizilmiştir. Bu izotermi örnek olarak her üç toprak örneğinin 1.18-0.60 mm partikül boyut aralığındaki sonuçları Şekil 5.15-5.17'de verilmiştir. Elde edilen doğruların eğim ve kaymasından Freundlich sabitleri olan K_F ve n değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde bütün deneysel verilere Freundlich izotermi uygulanmış ve elde edilen sabitler Tablo 5.13-5.15'de verilmiştir. Tablolardan görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren K_F değerleri oldukça düşüktür ve bütün toprak örnekleri için sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Tablolardan çıkan diğer bir sonuç ise K_F değerlerinin killi topraklarda daha yüksek olmasıdır. Bu durum nitratın kullanılan topraklardaki adsorpsiyon kapasitesinin kum<kireçli toprak<killi toprak sırasında arttığını göstermektedir. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerlerinin ise çalışılan sıcaklıklarda bütün toprak örnekleri için 1'den küçük ve artan sıcaklıkla birlikte azalış göstermekte olduğu tespit edilmiştir. n değerlerinin 1'den küçük olması nitratın çalışılan topraklar üzerine adsorpsiyonunun ilgisinin fazla olmadığını göstermektedir. Buda nitrat ve toprak örnekleri arasındaki etkileşim derecesinin sıcaklıkla azaldığını ifade etmektedir. Literatürde benzer sonuçlar Li ve arkadaşları (2000) tarafından da elde edilmiştir. Tablolardan da görüldüğü gibi n değerleri killi topraklarda daha yüksek çıkmıştır. Bu durum nitratın kullanılan topraklardaki adsorpsiyon şiddetinin kum<kireçli toprak<killi toprak sırasında arttığını göstermektedir.



Şekil 5.15. Kum örneklerine nitrat adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (X₀= 100 g/L, Ç.H.=100 rpm, d_p=1.18-0.60 mm aralığı)



Şekil 5.16. Kireçli toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı)



Şekil 5.17. Killi toprak örneklerine nitrat adsorpsiyonunda Freundlich eşitliğine göre elde edilen adsorpsiyon izotermi ($X_0 = 100$ g/L, $\dot{C}.H. = 100$ rpm, $d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı)

Tablo 5.13. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

	$d_p = 0.60-0.36$ mm aralığı			$d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı			$d_p = 2.36-1.18$ mm aralığı		
T, °C	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
15	0.00157	0.8857	0.9999	0.00101	0.8323	0.9993	0.00087	0.8260	0.9994
25	0.00086	0.7937	0.9926	0.00121	0.8704	0.9999	0.00112	0.8681	0.9999
35	0.00076	0.8501	0.9999	0.00067	0.8427	0.9999	0.00057	0.8317	0.9997
45	0.00043	0.8129	0.9997	0.00037	0.8068	0.9998	0.00028	0.7885	0.9997

Tablo 5.14. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

	$d_p = 0.60-0.36$ mm aralığı			$d_p = 1.18-0.60$ mm aralığı			$d_p = 2.36-1.18$ mm aralığı		
T, °C	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
15	0.00178	0.8898	0.9994	0.00137	0.8573	0.9992	0.00107	0.8338	0.9978
25	0.00147	0.8742	0.9998	0.00131	0.8666	0.9996	0.00124	0.8692	0.9996
35	0.00093	0.8609	0.9992	0.00083	0.8549	0.9991	0.00068	0.8385	0.9996
45	0.00065	0.8484	0.9988	0.00050	0.8249	0.9987	0.00036	0.7991	0.9996

Tablo 5.15. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi sabitleri

	$d_p = 0.60\text{-}0.36 \text{ mm aralığı}$			$d_p = 1.18\text{-}0.60 \text{ mm aralığı}$			$d_p = 2.36\text{-}1.18 \text{ mm aralığı}$		
T, °C	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
15	0.00188	0.8868	0.9998	0.00137	0.8443	0.9986	0.00098	0.8024	0.9975
25	0.00169	0.8821	0.9999	0.00156	0.8783	0.9998	0.00145	0.8770	0.9997
35	0.00099	0.8548	0.9997	0.00089	0.8497	0.9997	0.00074	0.8349	0.9998
45	0.00072	0.8442	0.9996	0.00056	0.8235	0.9996	0.00042	0.8004	0.9998

5.1.6. Termodinamik Parametrelerin Bulunması

Nitratin çeşitli topraklar üzerine adsorpsiyonundaki termodinamik parametreler Eşitlik 2.45'de verilen denge sabitinin sıcaklıkla değişen verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlik 2.45'de verilen sabit termodinamik denge sabitidir. Adsorpsiyon prosesleri için genellikle Lanmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen b sabiti (Eşitlik 2.23) termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılır. Ancak yapılan izoterm çalışmalarında nitratin toprak üzerine adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uymadığı gözlenmiştir. Bu durumlarda genel olarak standart termodinamik denge sabiti (K_o) kullanılır (Khan ve Singh, 1987). Adsorpsiyon prosesi için standart termodinamik denge sabiti, K_o aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$K_o = \frac{q_{den}}{C_{den}} \frac{a_s}{a_e} \quad (5.1)$$

Burada; a_s ve a_e adsorplanan bileşenlerin sırasıyla katı ve çözeltideki aktivite katsayılarıdır.

Seyreltik çözeltilerde aktivite katsayıları oranını 1'e eşittir. Çözeltideki çözünen bileşenin konsantrasyonu 0'a yaklaştıkça aktivite katsayıları 1'e yaklaşır. Böylece (5.1) eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

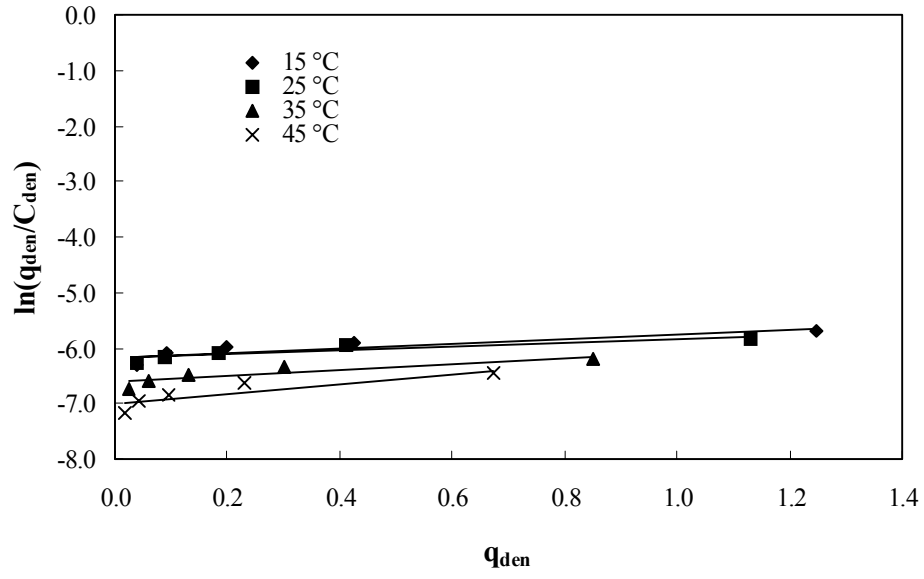
$$\lim_{q_{den} \rightarrow 0} \frac{q_{den}}{C_{den}} = K_o \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'nin lineer formu olan $\ln(q_{den}/C_{den})$ değerlerinin q_{den} 'e karşı grafiğe geçirilip $q_{den}=0$ 'a extrapole edilmesiyle K_o değerleri bulunabilir.

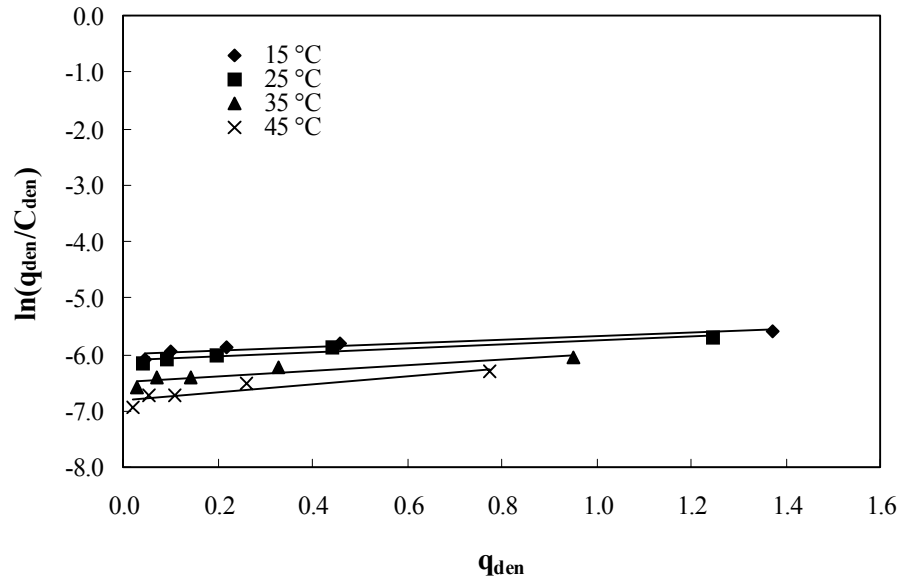
Şekil 5.18-5.20'de sırasıyla kum, kireçli toprak ve killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda $q_{den}-\ln(q_{den}/C_{den})$ grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerdeki doğruların kaymasından $\ln K_o$ değerleri hesaplanmıştır. Standart termodinamik denge sabiti K_o ile sıcaklık arasındaki lineer ilişki Van't Hoff eşitliği ile verilmektedir:

$$\ln K_o = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5.3)$$

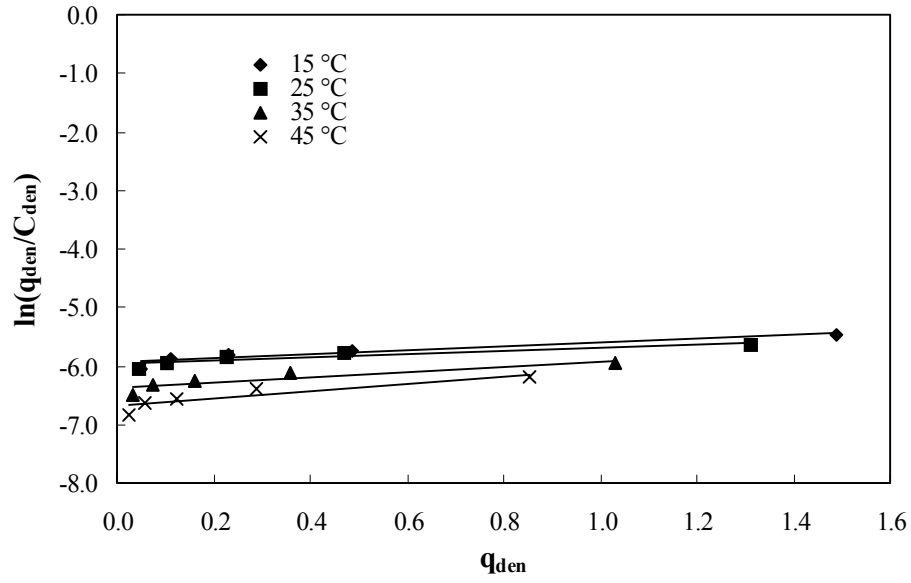
Bu eşitlik yardımıyla $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_o$ değerlerinin grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların (Şekil 5.21-5.23) eğiminden adsorpsiyon ısı (ΔH°) ve kaymasından adsorpsiyon



Şekil 5.18. Kum örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonunda $\ln K_o$ değerlerinin bulunması için çizilen q_{den} değerlerinin $\ln (q_{den}/C_{den})$ değerleri ile değişimi

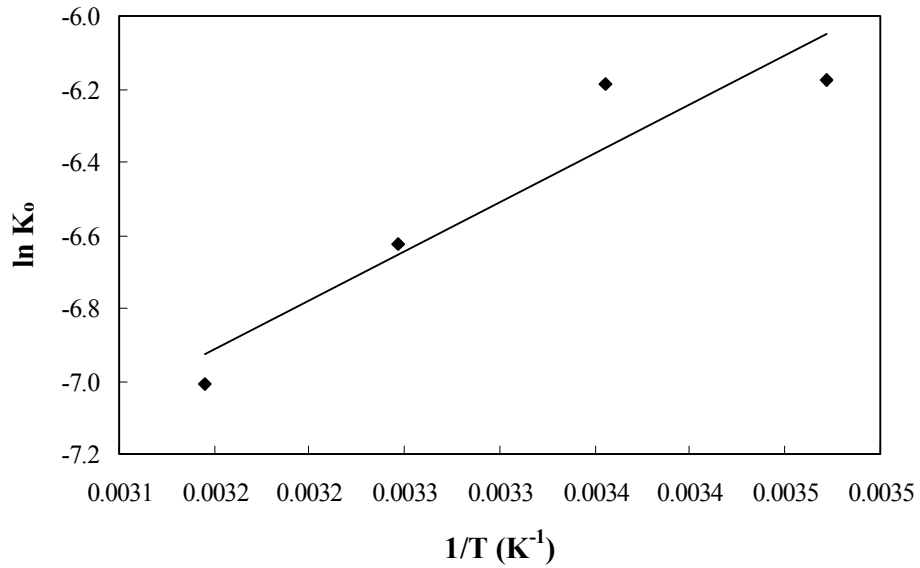


Şekil 5.19. Kireçli toprak üzerine nitratin adsorpsiyonunda $\ln K_o$ değerlerinin bulunması için çizilen q_{den} değerlerinin $\ln (q_{den}/C_{den})$ değerleri ile değişimi

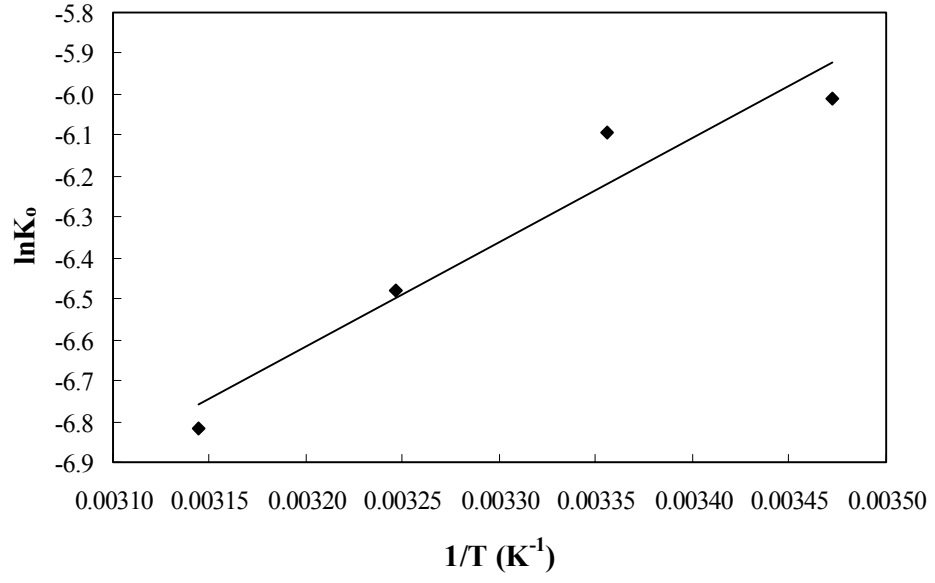


Şekil 5.20. Killi toprak üzerine nitratin adsorpsiyonunda $\ln K_o$ değerlerinin bulunması için çizilen q_{den} değerlerinin $\ln (q_{den}/C_{den})$ değerleri ile değişimi grafiği

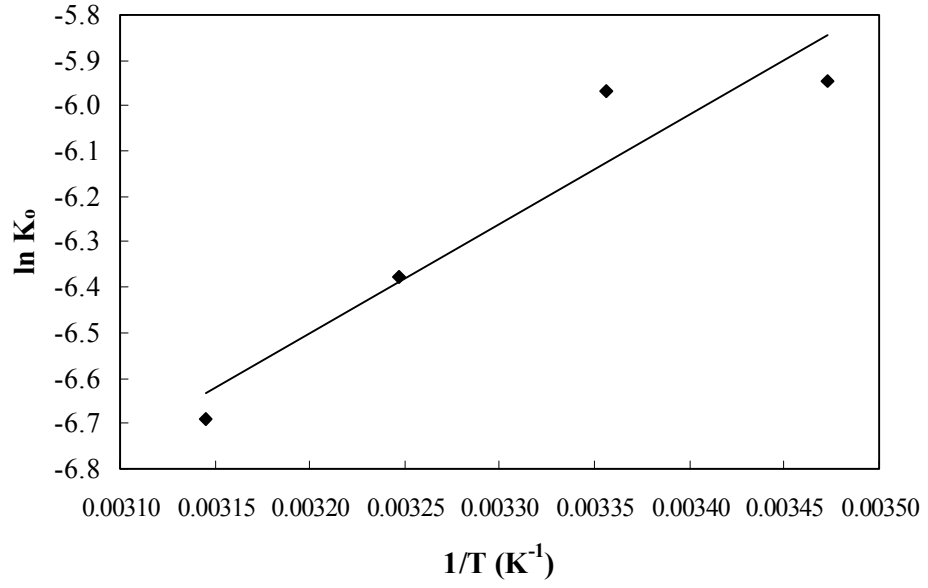
entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi, (ΔG°) değerleri ise (2.8) eşitliği kullanılarak bulunmuştur. Nitratin kum, kireçli toprak ve killi topraklar üzerine adsorpsiyonu prosesine ait entalpi değişimi (ΔH°) değerleri Tablo 5.16’da verilmiştir. Entalpi değişim işaretinin bütün örneklerde negatif olması prosesin ekzotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin azalacağını göstermektedir.



Şekil 5.21. Kum örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_o$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.22. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_o$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.23. Killi toprak örnekleri üzerine nitratin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_o$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirildiği her sıcaklık (15, 25, 35 ve 45 °C) için, prosesin Gibbs serbest enerji değişimi, entropi değişimi ve standart termodinamik denge sabiti değerleri Tablo 5.17’de sunulmuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklarda, Gibbs serbest enerji değişiminin pozitif işaretli olduğu görülmektedir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin pozitif işaretli olması, prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olamayacağını ifade etmektedir. Burada kullanılan toprakların negatif yüklü olmalarından dolayı anyonları (nitrat) adsorplama kapasiteleri oldukça düşüktür. Nitratın toprak üzerindeki tutunmalarında adsorpsiyonla birlikte iyon değişiminin de gerçekleşmesinden dolayı ΔG° değerlerinin pozitif çıktığı söylenebilir.

Tablo 5.16. Nitratın kum, kireçli toprak ve killi toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu prosesi için entalpi değişimi değerleri.

Toprak Cinsi	ΔH° (kJ/mol)
Kum	-22.19
Kireçli toprak	-21.19
Killi toprak	-20.02

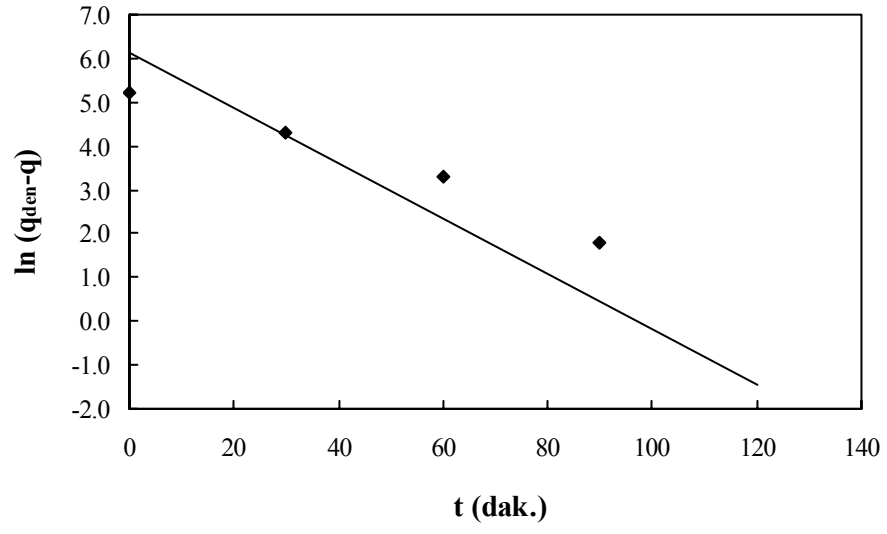
Tablo 5.17. Kum, kireçli toprak ve killi toprak örneklerinin nitrati adsorpsiyonuna ilişkin standart termodinamik denge sabiti (K_o), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri

	Kum			Kireçli Toprak			Killi Toprak		
T, °C	$K_o \times 10^3$	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	$K_o \times 10^3$	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)	$K_o \times 10^3$	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
15	2.09	14.78	-0.13	2.45	14.39	-0.12	2.62	14.23	-0.12
25	2.06	15.33	-0.13	2.25	15.10	-0.12	2.56	14.79	-0.12
35	1.33	16.97	-0.13	1.54	16.59	-0.12	1.70	16.33	-0.12
45	0.91	18.53	-0.13	1.10	18.02	-0.12	1.24	17.69	-0.12

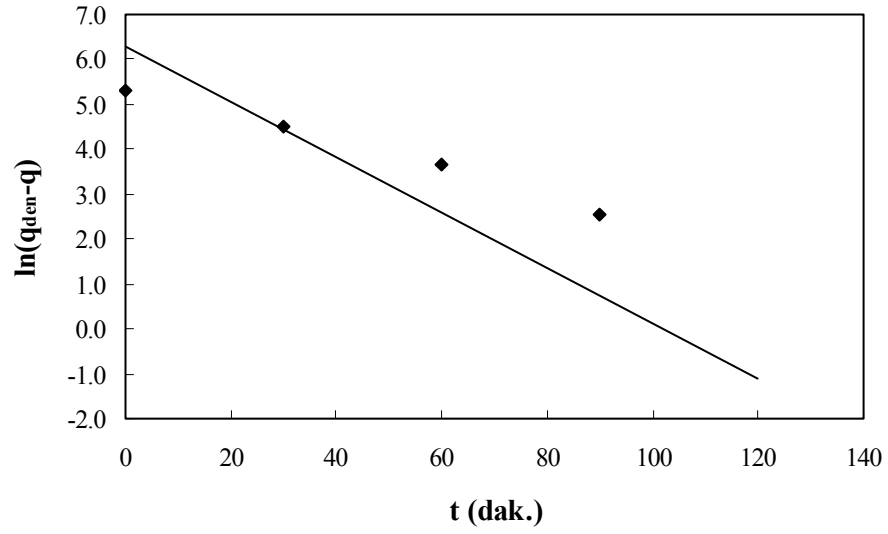
Tablo 5.17’de verilen ΔS° değerlerinin işaretini negatif olması, adsorpsiyon süresince adsorbent–çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğinin azaldığını göstermektedir. Bu çalışmada entropi değişiminin negatif işaretli olması, adsorpsiyon prosesi boyunca kullanılan adsorbentin yapısında önemli değişikliklerin meydana gelmediğini göstermektedir.

5.1.7. Kinetik Parametrelerin Bulunması

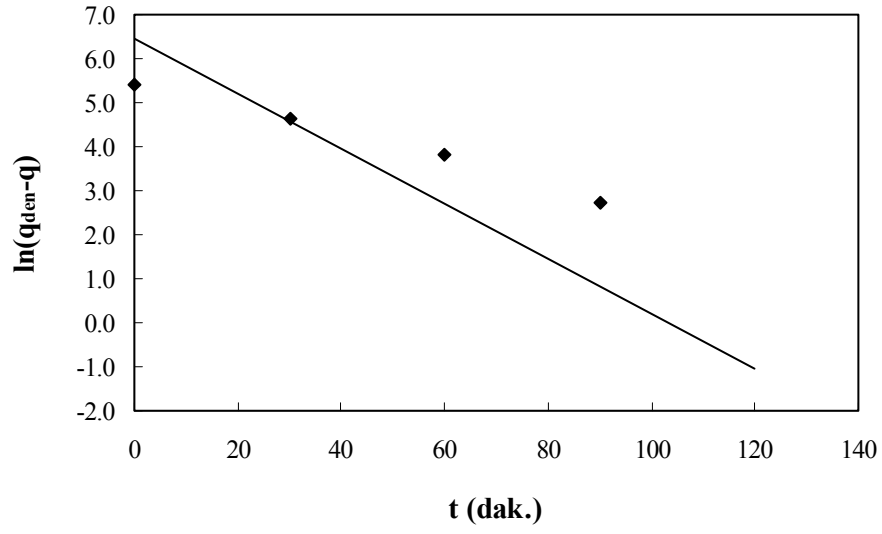
Nitratın kum, killi toprak ve kireçli toprak üzerine adsorpsiyonunda, Eşitlik 2.38 yardımıyla pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{1,ad}$), korelasyon katsayıları ve $q_{den,h}$ değerleri bulunmuştur. t değerlerine karşı $\ln(q_{den}-q)$ değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 5.24-5.26) çizilen doğrularının eğim ve kaymasından hız sabiti ($k_{1,ad}$) ve $q_{den,h}$ değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 2.43 yardımıyla pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{2,ad}$), korelasyon katsayıları ve $q_{den,h}$ değerleri bulunmuştur. t değerlerine karşı t/q değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 5.27-5.29) çizilen doğrularının eğim ve kaymasından hız sabiti ($k_{2,ad}$) ve $q_{den,h}$ değerleri hesaplanmıştır. Tablo 5.18-5.20’de 25-500 mg/L arasında değişen başlangıç nitrat konsantrasyonu ile 15 °C, 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarında 1.18-0.60 mm tanecik boyut aralığındaki sırasıyla kum, kireçli ve killi toprak örnekleri için ($k_{1,ad}$), ($k_{2,ad}$), deneysel q_{den} ve teorik $q_{den,h}$ değerleri ile korelasyon katsayıları bir arada verilmiştir. Tablolardan da görüldüğü üzere deneysel veriler çoğunlukla pseudo ikinci dereceden hız ifadesine, pseudo birinci dereceden hız ifadesine göre daha büyük uyumluluk göstermiştir ve oldukça yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Ancak 45 °C’de kum örneklerinde 25, 50 ve 100 ppm değerlerinde kireçli toprak örneklerinde ise 25, 50 ppm değerlerinde ikinci dereceden hız ifadesine ait korelasyon katsayıları birinci dereceden hız ifadesine ait korelasyon katsayılarına göre oldukça düşüktür. İdeal şartlarda deneysel olarak bulunan q_{den} değerlerinin, teorik olarak hesaplanan $q_{den,h}$ değerlerine pseudo ikinci dereceden hız modelinde daha yakın olduğu görülmektedir. Tablo 5.21-5.23’te 100 mg/L başlangıç nitrat konsantrasyonu için 25 °C sıcaklıkta 0.60-0.36 mm, 1.18-0.60 mm ve 2.36-1.18 mm olmak üzere üç partikül boyut aralığındaki kum, kireçli ve killi toprak örnekleri için ($k_{1,ad}$), ($k_{2,ad}$), deneysel q_{den} ve teorik $q_{den,h}$ değerleri ile korelasyon katsayıları bir arada verilmiştir. Tablolardan da görüldüğü gibi üç toprak örneğinde de üç boyut aralığında ideal şartlarda deneysel olarak bulunan q_{den} değerlerinin, teorik olarak hesaplanan $q_{den,h}$ değerlerine pseudo ikinci dereceden hız modelinde daha yakın olduğu, ikinci dereceden hız ifadesine ait korelasyon katsayılarının birinci dereceden hız ifadesine ait korelasyon katsayılarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Boyut artışıyla adsorpsiyon hız sabitlerinin azaldığı bu tablolardan anlaşılmaktadır. Sonuç olarak üç toprak örneği için de nitrat adsorpsiyonunu pseudo ikinci dereceden hız denkleminin temsil ettiği söylenebilir.



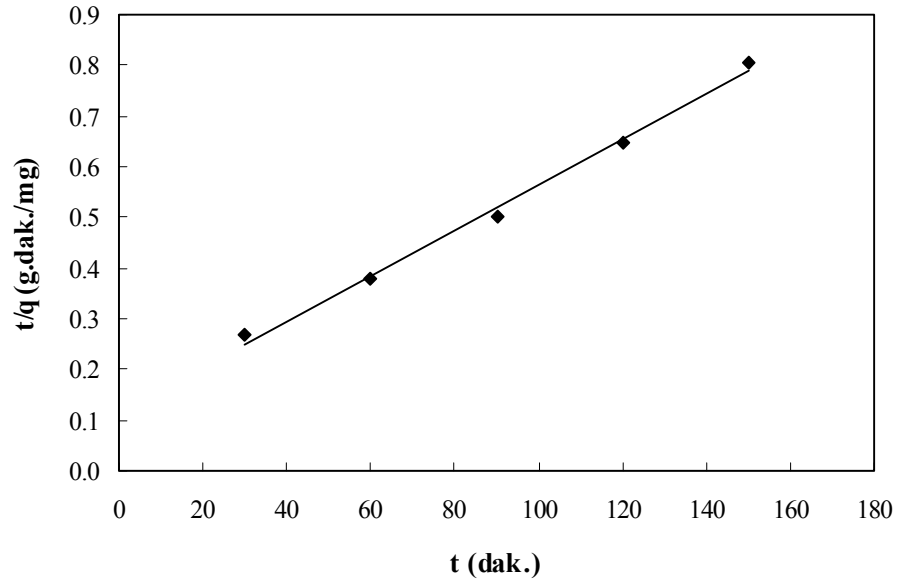
Şekil.5.24. Kum örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model ($X_o = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)



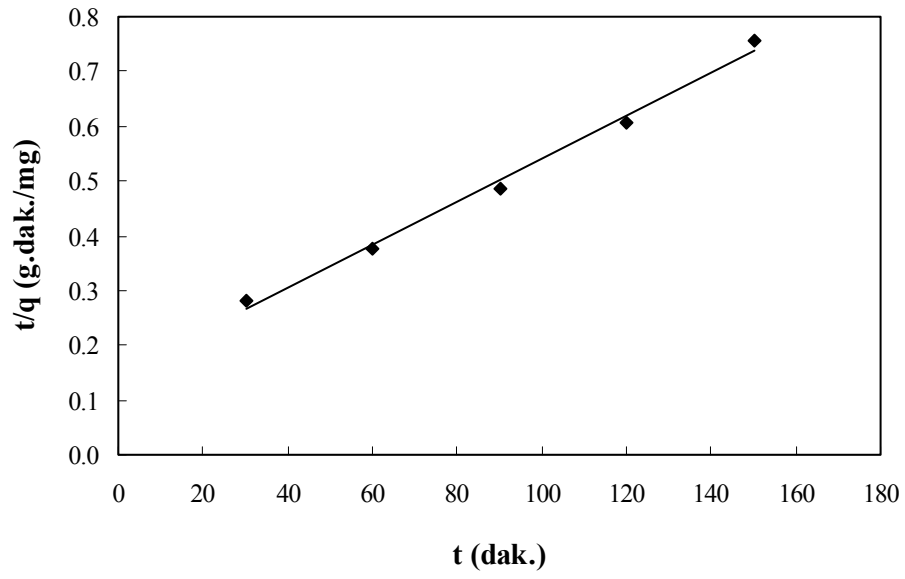
Şekil.5.25. Kireçli toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model ($X_o = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $C_o=100$ mg/L)



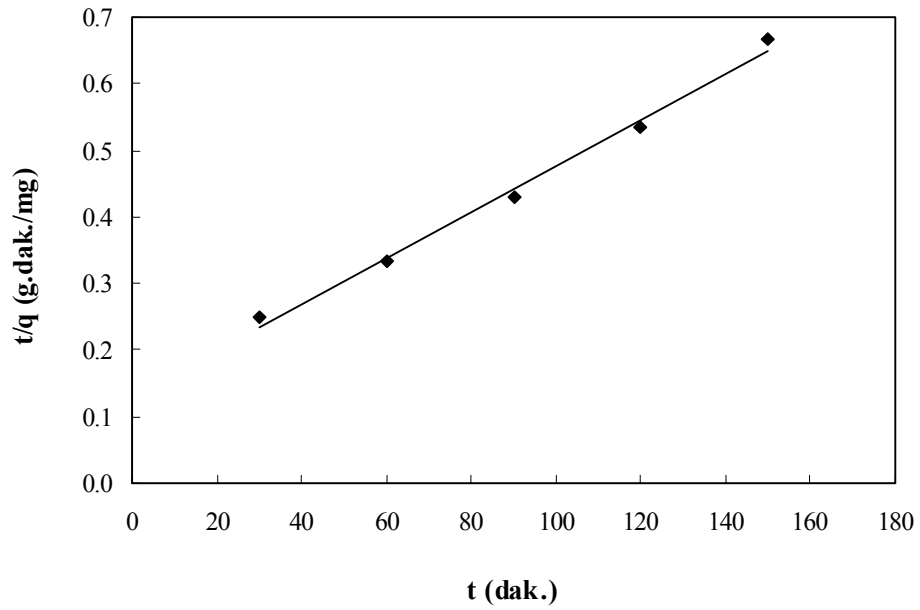
Şekil.5.26. Killi toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model ($X_o = 100$ g/L, $\text{Ç.H.} = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $C_o = 100$ mg/L)



Şekil.5.27. Kum örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model ($X_o = 100$ g/L, $\text{Ç.H.} = 100$ rpm, $T = 25$ °C, $C_o = 100$ mg/L)



Şekil.5.28. Kireçli toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model ($X_0 = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $C_0=100$ mg/L)



Şekil.5.29. Killi toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model ($X_0 = 100$ g/L, Ç.H.=100 rpm, $T=25$ °C, $C_0=100$ mg/L)

Tablo.5.18 Kum örnekleri için farklı sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($d_p=1.18\text{-}0.60$ mm aralığı)

Sıcaklık (°C)	C_o (ppm)	q_{den} (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak.)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2
15	25	0.038	4.95	0.066	0.8512	8.54	0.045	0.9957
	50	0.091	3.96	0.126	0.9027	2.96	0.111	0.9966
	100	0.199	4.31	0.356	0.8162	0.86	0.263	0.9926
	200	0.425	5.0	0.796	0.8175	0.57	0.526	0.9867
	500	1.249	5.20	3.095	0.7536	0.07	2.000	0.9756
25	25	0.040	5.30	0.072	0.9203	7.26	0.049	0.9907
	50	0.087	5.64	0.174	0.8537	4.23	0.102	0.9973
	100	0.186	6.33	0.452	0.8588	1.75	0.222	0.9938
	200	0.412	6.75	1.275	0.7957	0.56	0.526	0.9916
	500	1.132	7.35	4.119	0.7553	0.23	1.429	0.9939
35	25	0.027	6.75	0.083	0.8539	4.29	0.039	0.9205
	50	0.061	5.41	0.151	0.8156	1.69	0.091	0.9632
	100	0.131	6.08	0.361	0.8342	1.03	0.185	0.9665
	200	0.300	6.03	0.868	0.7937	0.45	0.417	0.9788
	500	0.851	5.76	2.117	0.8489	0.19	1.111	0.9721
45	25	0.018	5.94	0.054	0.8436	0.24	0.086	0.1063
	50	0.043	5.18	0.122	0.7883	0.02	0.435	0.0287
	100	0.096	5.87	0.299	0.8099	0.16	0.270	0.4363
	200	0.231	6.29	0.804	0.7550	0.23	0.417	0.8681
	500	0.675	5.62	1.841	0.8319	0.07	1.250	0.8098

Tablo.5.19. Kireçli toprak örnekleri için farklı sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)

Sıcaklık (°C)	C_o (ppm)	q_{den} (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak.)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2
15	25	0.046	5.18	0.097	0.8382	4.56	0.059	0.9930
	50	0.103	3.94	0.160	0.8335	2.02	0.130	0.9939
	100	0.219	3.71	0.325	0.8448	0.79	0.286	0.9922
	200	0.459	4.58	0.818	0.8372	0.44	0.588	0.9903
	500	1.373	4.63	2.808	0.7795	0.09	2.000	0.9896
25	25	0.044	5.48	0.078	0.9398	8.01	0.052	0.9936
	50	0.094	5.69	0.187	0.8576	4.18	0.109	0.9975
	100	0.198	6.17	0.549	0.7927	1.03	0.256	0.9916
	200	0.444	4.88	0.789	0.9056	0.54	0.556	0.9931
	500	1.245	7.51	4.811	0.7686	0.17	1.667	0.9897
35	25	0.031	4.97	0.065	0.8554	4.16	0.043	0.9794
	50	0.071	5.07	0.154	0.8506	1.65	0.103	0.9625
	100	0.143	6.15	0.387	0.8391	1.17	0.192	0.9773
	200	0.330	6.13	0.964	0.7970	0.44	0.455	0.9826
	500	0.950	6.86	3.222	0.7821	0.20	1.250	0.9886
45	25	0.022	5.83	0.073	0.7655	0.53	0.069	0.4380
	50	0.054	5.34	0.149	0.7985	0.26	0.156	0.4193
	100	0.108	5.96	0.333	0.8181	0.28	0.238	0.6580
	200	0.260	4.88	0.605	0.8402	0.19	0.476	0.8742
	500	0.775	5.64	2.060	0.8208	0.11	1.250	0.9554

Tablo.5.20. Killi toprak örnekleri için farklı sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)

Sıcaklık (°C)	C_0 (ppm)	q_{den} (mg/g)	$k_{1,ad} \times 10^2$ (1/dak)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad} \times 10^4$ (g/mg.dak.)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2
15	25	0.048	5.23	0.086	0.8754	6.98	0.057	0.9948
	50	0.110	3.87	0.176	0.7820	1.71	0.141	0.9799
	100	0.232	4.42	0.408	0.7717	0.79	0.303	0.9736
	200	0.487	5.07	0.970	0.7995	0.42	0.625	0.9819
	500	1.490	3.75	2.410	0.8407	0.09	2.000	0.9879
25	25	0.047	5.30	0.083	0.8987	8.13	0.055	0.9971
	50	0.105	4.68	0.161	0.9135	3.31	0.123	0.9972
	100	0.225	6.26	0.646	0.7856	0.87	0.294	0.9918
	200	0.472	6.84	1.454	0.7941	0.53	0.588	0.9891
	500	1.310	5.99	3.172	0.8374	0.18	1.667	0.9906
35	25	0.033	5.11	0.065	0.8982	5.42	0.044	0.9769
	50	0.076	5.57	0.181	0.8318	2.02	0.104	0.9750
	100	0.160	5.39	0.341	0.9011	1.07	0.213	0.9792
	200	0.360	6.98	1.465	0.7223	0.32	0.526	0.9846
	500	1.031	5.85	2.518	0.8394	0.23	1.250	0.9893
45	25	0.024	5.99	0.072	0.8114	2.72	0.041	0.8737
	50	0.059	5.41	0.156	0.8083	0.68	0.116	0.7624
	100	0.125	6.15	0.383	0.8342	0.49	0.217	0.8697
	200	0.289	4.86	0.703	0.8050	0.15	0.556	0.8965
	500	0.853	5.73	2.242	0.8292	0.13	1.250	0.9632

Tablo.5.21. Kum örnekleri için farklı partikül boyut aralıklarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C)

d_p (mm)	q_{den} (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/dak)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad}$ (g/mg.dak.)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2
0.60-0.36	0.196	0.0590	0.407	0.887	0.000181	0.233	0.9952
1.18-0.60	0.186	0.0633	0.452	0.8588	0.000175	0.222	0.9938
2.36-1.18	0.176	0.0624	0.443	0.8429	0.000456	0.115	0.9984

Tablo.5.22. Kireçli toprak örnekleri için farklı partikül boyut aralıklarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C)

d_p (mm)	q_{den} (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/dak)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad}$ (g/mg.dak.)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2
0.60-0.36	0.218	0.0580	0.506	0.8321	0.000120	0.270	0.9948
1.18-0.60	0.198	0.0617	0.549	0.7927	0.000103	0.256	0.9916
2.36-1.18	0.189	0.0509	0.391	0.8523	0.000294	0.133	0.9970

Tablo.5.23. Killi toprak örnekleri için farklı partikül boyut aralıklarında elde edilen Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitlerinin ve deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C)

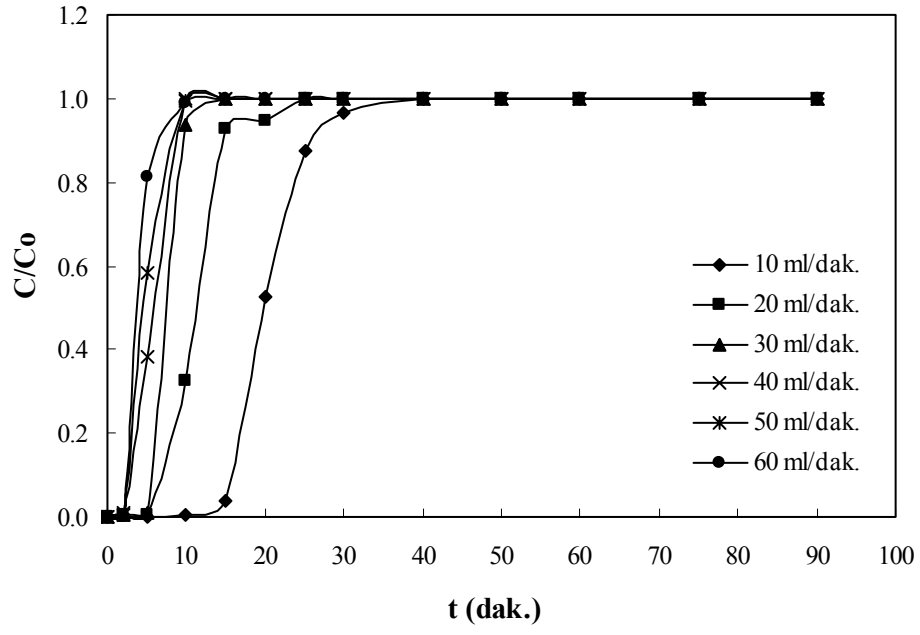
d_p (mm)	q_{den} (mg/g)	$k_{1,ad}$ (1/dak)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2	$k_{2,ad}$ (g/mg.dak.)	$q_{den,h}$ (mg/g)	R^2
0.60-0.36	0.235	0.0629	0.663	0.7888	0.000098	0.294	0.9936
1.18-0.60	0.225	0.0626	0.646	0.7856	0.000087	0.294	0.9918
2.36-1.18	0.214	0.0622	0.624	0.7824	0.000373	0.135	0.9982

5.2. Dolgulu Kolon Çalışmaları

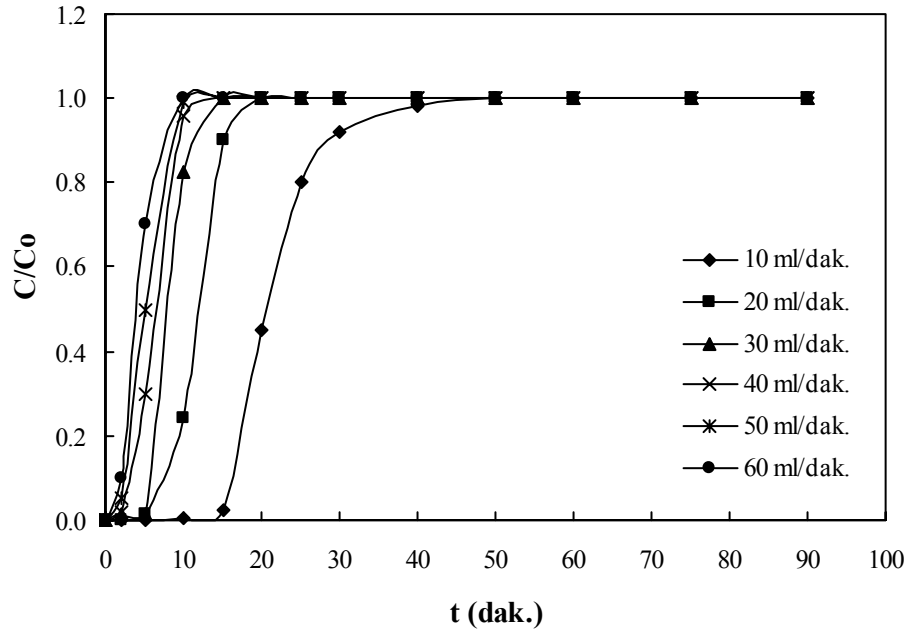
Çalışmanın bu kısmında nitratın kum ve kireçli toprakları üzerine adsorpsiyonu ve taşınımı bu topraklardan hazırlanan dolgulu (sabit) kolonda incelenmiştir. 1.18-0.6 mm boyut aralığındaki toprak örneklerinden hazırlanan kolonda deneysel çalışmalar 25 °C sabit sıcaklıkta sıvı akış hızı, kolon yüksekliği ve başlangıç nitrat konsantrasyonu etkisini araştırmak üzere yürütülmüştür. Ayrıca elde edilen deneysel verilerin çeşitli sabit yatak modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

5.2.1. Sıvı Akış Hızının Etkisi

Sıvı akış hızının etkisinin nitrat adsorpsiyon hızına etkisi kum ve kireçli toprak örnekleri için 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda nitrat çözeltisi kullanılarak, 30 cm yatak yüksekliğinde 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 ml/dak. akış hızlarında 90 dak.'ya kadar belirli aralıklarla örnekler alınarak incelenmiştir. Çeşitli zaman aralıklarında okunan nitrat konsantrasyon değerleri (C) başlangıç konsantrasyonlarına (C_0) karşı oranlanıp zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.30-5.31'de kum ve kireçli toprak örnekleri üzerine nitratın adsorpsiyonunda konsantrasyon oranlarının (C/C_0) zamanla değişimleri verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi adsorpsiyonun ilk anlarında bütün akış hızlarında nitratın tamamı kolonda kullanılan toprak örnekleri tarafından adsorplanmaktadır. Daha sonra bütün akış hızları için zamanla kolon çıkışında nitrat konsantrasyonu artmaya başlamaktadır. Bu olay tipik bir dolgulu kolon adsorpsiyon karakteristiğidir (breakthrough eğrisi). Nitratın kolon çıkışındaki görülme anı akış hızına bağlı olup bu süre akış hızı arttıkça azalmaktadır. Diğer taraftan çıkış akımındaki nitrat konsantrasyonu değerleri akış hızı artışıyla zamanla artış göstermektedir. Nitratın bütün akış hızlarında kolon çıkışındaki konsantrasyon artışının kireçli toprağa göre daha kısa sürelerde gerçekleşmesinin nitratın kum üzerine adsorpsiyonunun daha düşük olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.30-5.31).



Şekil 5.30. Kum üzerine nitrat adsorpsiyonunda akış hızının çıkış konsantrasyonuna etkisi ($L=30$ cm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)



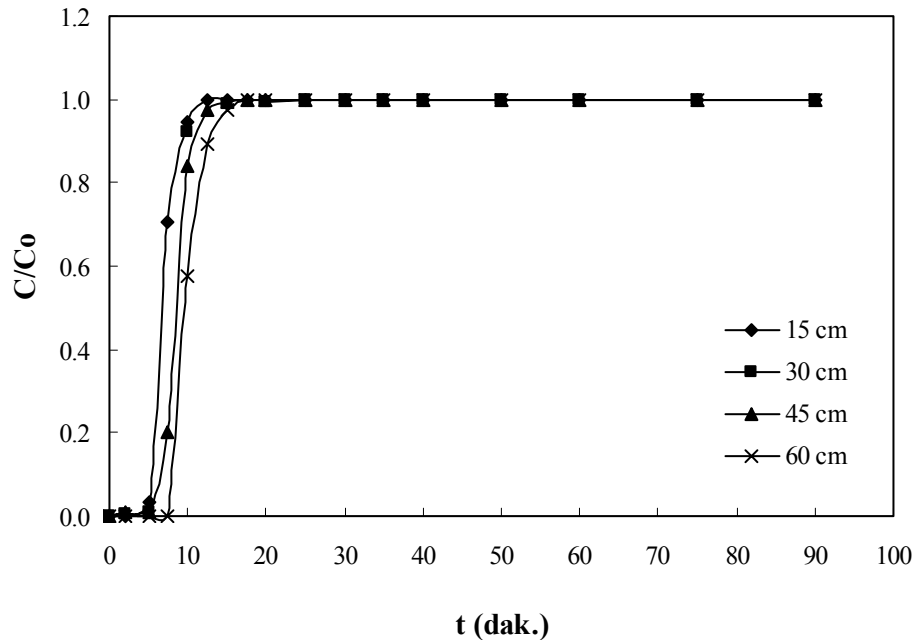
Şekil 5.31. Kireçli toprak üzerine nitrat adsorpsiyonunda akış hızının çıkış konsantrasyonuna etkisi ($L=30$ cm, $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)

5.2.2. Yatak Yüksekliğinin Etkisi

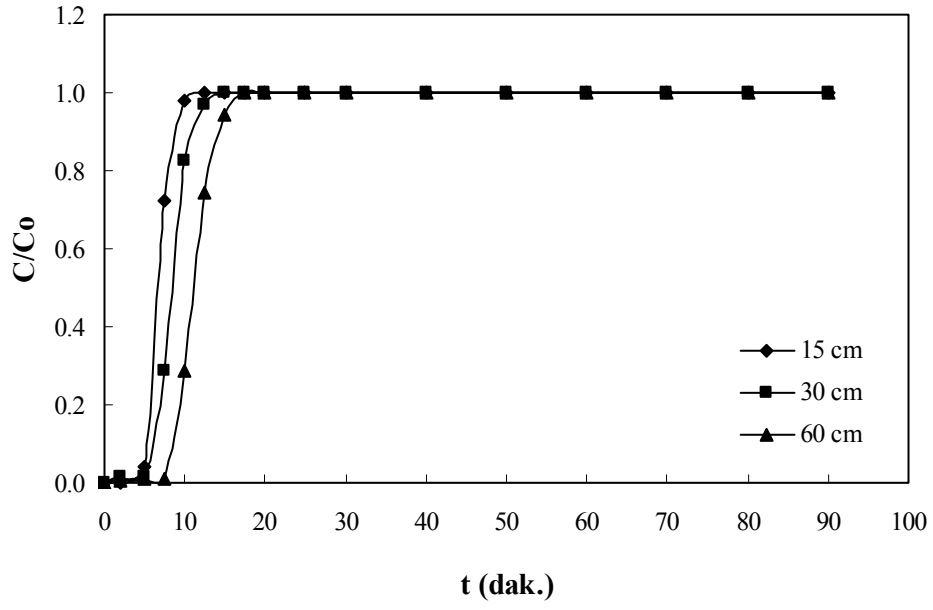
Yatak yüksekliğinin nitrat adsorpsiyon hızı üzerine etkisi kum ve kireçli toprak örnekleri için 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda nitrat çözeltisi kullanılarak 30 ml/dak.'lık akış hızında 15, 30, 45 ve 60 cm yatak yüksekliğinde 90 dak.'ya kadar belirli aralıklarla örnekler alınarak incelenmiştir. Çeşitli zaman aralıklarında okunan nitrat konsantrasyon değerleri (C) başlangıç konsantrasyonlarına (C_0) karşı oranlanıp zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.32-5.33). Şekillerden de görüldüğü gibi iki toprak örneği için de kolon yüksekliği, diğer bir ifadeyle kullanılan adsorbent miktarı arttıkça nitratin çıkışı gecikmektedir. Bu durum katı miktarı arttıkça nitrat adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir.

5.2.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

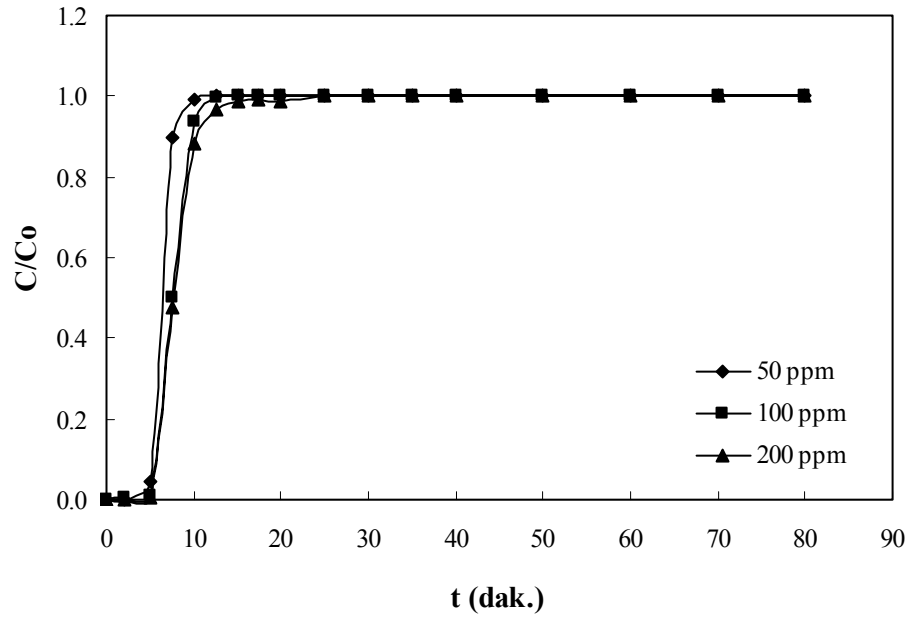
Başlangıç nitrat konsantrasyonunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisi kum ve kireçli toprak örnekleri için 50, 100 ve 200 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında nitrat çözeltisi kullanılarak 30 cm yatak yüksekliğinde 30 ml/dak.'lık akış hızında 80 dak.'ya kadar belirli aralıklarla örnekler alınarak incelenmiştir. Çeşitli zaman aralıklarında okunan nitrat konsantrasyon değerleri (C) başlangıç konsantrasyonlarına (C_0) karşı oranlanıp zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.34-5.35). Nitrat giriş konsantrasyonunun artışıyla nitrat çıkış konsantrasyonunda fazla bir değişme olmamaktadır.



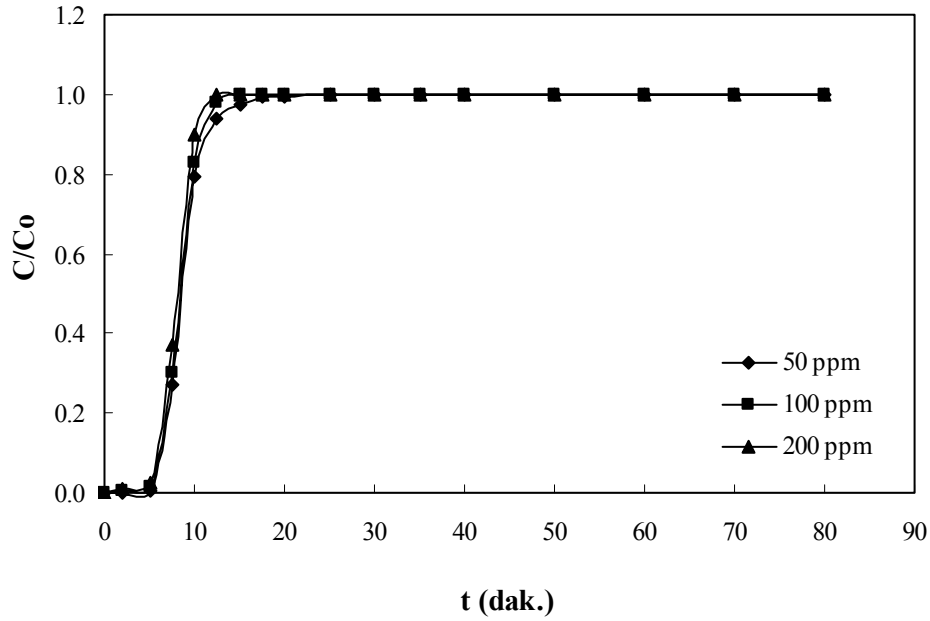
Şekil 5.32. Kum üzerine nitrat adsorpsiyonunda yatak yüksekliğinin çıkış konsantrasyonuna etkisi (Q=30 ml/dak., d_p =1.18-0.60 mm aralığı)



Şekil 5.33. Kireçli toprak üzerine nitrat adsorpsiyonunda yatak yüksekliğinin çıkış konsantrasyonuna etkisi ($Q=30$ ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)



Şekil 5.34. Kum üzerine nitrat adsorpsiyonunda nitrat giriş konsantrasyonunun nitrat çıkış konsantrasyonuna etkisi ($L=30$ cm, $Q=30$ ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)



Şekil 5.35. Kireçli toprak üzerine nitrat adsorpsiyonunda nitrat giriş konsantrasyonunun nitrat çıkış konsantrasyonuna etkisi ($L=30$ cm, $Q=30$ ml/dak., $d_p=1.18-0.60$ mm aralığı)

5.2.4. Dolgulu Kolon Modelleme Çalışmaları

Dolgulu kolonda elde edilen deneysel veriler Adam-Bohart (Eşit. 3.13) ve Yoon-Nelson (Eşit. 3.16) sabit yatak modellerine uygulanarak model parametreleri bulunmuştur. Model parametrelerinin bulunmasında non-lineer tahmin metodu kullanılmıştır. Nitratin kum ve kireçli topraklar üzerine adsorpsiyonunda Adam-Bohart ve Yoon-Nelson model parametreleri Tablo 5.24-5.25'te sunulmuştur.

Adams-Bohart modeli sabit yataktaki adsorpsiyonun ilk anları için uygulanan bir modeldir. Bu model uygulanırken $\ln(C/C_0)$ değerlerinin 0.5 olduğu ana kadar olan kısmının t ile grafiği çizilmiştir. Şekillerden de (Şekil 5.30-5.35) görüldüğü üzere eğrilerin bu kısmı genellikle lineerdir. Bundan dolayı Adams-Bohart eşitliğinin lineer formu olan Eşit. 3.14 kullanılarak, k_a ve N_0 değerleri bulunmuştur. Kinetik parametre (k_a) değerleri akış hızından etkilenmekte olup akış hızı arttıkça her iki toprak örneği içinde genellikle artmaktadır (Tablo 5.24). Bu artış nitratin kolondaki her iki toprak türü üzerine adsorpsiyonunun ilk anlarında sıvıdan katıya kütle transfer etkisinde olduğunu göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi veya doyumluk konsantrasyonu olarak adlandırılan N_0 değerleri her iki toprak türü için de akış hızıyla genelde bir azalma eğilimi göstermektedir (Tablo 5.24). Bu sonuçlar yüksek akış hızlarında yatak performansının iyi olmadığını göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde bazı araştırmacılar

tarafından organik ve inorganik bileşenlerin çeşitli katılara dolgulu yataktaki adsorpsiyonunda da gözlenmiştir (Aksu ve Gönen, 2004; Sarin ve diğ., 2005).

Her iki toprak örneği için k_a değerleri nitratın kolona giriş konsantrasyonunun artışıyla azalırken N_0 değerleri de azalmaktadır (Tablo 5.25). Bu durum nitratın giriş konsantrasyonu artışıyla yataktaki doygunluk noktasına kısa sürede ulaşıldığını göstermektedir.

Yoon ve Nelson modeline göre hesaplanan parametreler de akış hızı ve nitrat giriş konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Tablo 5.24 ve 5.25'te görülmektedir. Tablo 5.24'te görüldüğü gibi her iki toprak örneği içinde K_Y değerleri akış hızı ile artarken $t_{1/2}$ değerleri ise azalmaktadır. Hesaplanan $(t_{1/2})_{\text{teor}}$ değerleri kum örnekleri için deneysel $(t_{1/2})_{\text{den}}$ değerlerden sapma gösterirken kireçli topraklar için oldukça uyumlu gözükmektedir. Böylece Yoon-Nelson modeli nitratın dolgulu kolonda adsorpsiyonunda kireçli toprak örnekleri için iyi bir model eşitliği olabilir.

Tablo 5.24. Kum ve kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda Adam-Bohart ve Yoon-Nelson Modellerine göre farklı akış hızlarında yatak sabitleri ($C_o=100$ mg/L, $L=0.30$ m)

	Kum					Kireçli Toprak				
Q (mL/dak.)	$k_a \times 10^2$ (L/mg.dak)	N_o (mg/L)	K_Y (1/dak.)	$(t_{1/2})_{teo.}$ (dak.)	$(t_{1/2})_{den.}$ (dak.)	$k_a \times 10^2$ (L/mg.dak)	N_o (mg/L)	K_Y (1/dak.)	$(t_{1/2})_{teo.}$ (dak.)	$(t_{1/2})_{den.}$ (dak.)
10	0.40	104.90	0.35	34.01	19.50	0.50	103.50	0.33	24.0	21.00
20	2.38	26.90	0.54	21.24	12.50	0.55	123.04	0.66	11.7	12.00
30	2.72	95.70	0.65	17.03	7.50	1.21	113.57	0.74	8.5	8.00
40	1.08	119.40	0.89	11.82	6.10	0.92	97.32	0.88	6.3	6.00
50	2.38	101.20	1.36	8.9	5.00	0.76	140.49	0.94	5.1	5.00
60	4.75	89.10	1.70	7.8	4.20	2.99	78.56	1.29	3.9	3.10

Tablo 5.25. Kum ve kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda Adam-Bohart ve Yoon-Nelson Modellerine göre farklı nitrat giriş konsantrasyonları için yatak sabitleri ($u_L = 3 \text{ mg/L}$, $L=0.30 \text{ m}$)

	Kum					Kireçli Toprak				
C_o (mg/L)	$k_a \times 10^2$ (L/mg.dak)	N_o (mg/L)	K_Y (1/dak.)	$(t_{1/2})_{teo.}$ (dak.)	$(t_{1/2})_{den.}$ (dak.)	$k_a \times 10^2$ (L/mg.dak)	N_o (mg/L)	K_Y (1/dak.)	$(t_{1/2})_{teo.}$ (dak.)	$(t_{1/2})_{den.}$ (dak.)
50	4.90	190.60	0.78	13.36	6.00	1.39	266.91	0.72	9.00	8.50
100	2.72	95.70	0.65	17.03	7.50	2.70	95.70	0.74	8.50	8.10
200	1.57	44.45	0.64	19.50	6.70	0.35	70.83	0.65	9.79	7.90

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada nitratın kesikli sistemdeki adsorpsiyonu kumlu, kireçli ve killi toprak örnekleri üzerine incelenmiş ve adsorpsiyon parametreleri bulunmuştur. Dolgulu kolon çalışmalarında ise kum ve kireçli toprak örneklerinden hazırlanan kolonlarda nitratın adsorpsiyonu incelenerek yatak performansı araştırılmıştır.

Kesikli karıştırılmalı kaplarda nitratın kullanılan toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda karıştırma süresi, karıştırma hızı, başlangıç nitrat konsantrasyonu, sıcaklık ve partikül boyutunun etkisi incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

Nitratın çalışılan bütün toprak örnekleri üzerine adsorpsiyon dereceleri kum, kireçli ve killi topraklar için sırasıyla en fazla % 25.19, % 27.45 ve % 30.2 olarak bulunmuştur. Bu durum nitratın kullanılan topraklar üzerine adsorpsiyonunun fazla kuvvetli olmadığını göstermektedir. Toprağın kimyasal açıdan aktif maddeleri kil mineralleri ve organik maddelerdir. Kil mineralleri negatif elektrik yüküne sahip olmalarından dolayı katyonları adsorplamada yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Ayrıca anyonları adsorplama kapasiteleri nispeten düşüktür. Hem bu nedenle ve hem de deneylerde kullanılan toprakların hem bazik karakterli ve hem de düşük organik madde oranına sahip olmalarından dolayı kullanılan topraklarda nitratın adsorpsiyonu düşük olmuştur. Diğer taraftan killi toprakta kil minerallerinin diğer topraklara göre fazla olması nitrat adsorpsiyonunun killi toprakta yüksek olmasına sebep olduğu söylenebilir.

- Çalışılan tüm toprak örnekleri için adsorpsiyon denge süresi 2 saat ve optimum karıştırma hızı 100 rpm olarak bulunmuştur.
- Optimum karıştırma hızında nitratın toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonunda, başlangıç nitrat konsantrasyonunun adsorpsiyon hızına etkisi incelendiğinde, nitrat konsantrasyonundaki artış sürücü gücün (ΔC) artmasına ve dolayısıyla nitratın adsorpsiyon derecesinin artış göstermesine sebep olmuştur. Bu artış killi toprak örneklerinde daha fazla olmakla beraber onu kireçli toprak ve kum takip etmektedir.
- Sıcaklığın nitrat adsorpsiyonu hızı üzerine etkisi dört farklı sıcaklıkta (15, 25, 35 ve 45 °C) incelenmiş ve sıcaklık artışıyla nitratın kullanılan toprak örnekleri üzerine adsorplanma miktarının azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla sulu çözeltideki nitrat iyonlarının katı yüzeyindeki adsorpsiyonu azalmakta ve sulu çözeltide kalma yönünde eğilim göstermektedir. Bu sonuç kum, kireçli ve killi toprak örnekleri ile nitrat arasındaki adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon içermediğini göstermektedir.
- Toprak boyutunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisi üç farklı boyut aralığındaki (2.36-1.18, 1.18-0.6 ve 0.6-0.36 mm) toprak örnekleri kullanılarak araştırılmış ve partikül boyutunun

küçülmesi ile adsorpsiyon hızının arttığı gözlenilmiştir. Adsorpsiyonda küçük partiküllerin kullanılması birim adsorbent kütlesinin yüzey alanının artmasına dolayısıyla adsorpsiyon hızının artmasına neden oluşu beklenen bir sonuçtur.

- Deneysel verilere Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanmış ve kullanılan toprak örneklerinin tümünde nitrat adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon modeline uymadığı ancak Freundlich adsorpsiyon modeliyle uyum sergilediği gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren K_F değerlerinin tüm toprak örnekleri için oldukça düşük olduğu ve bütün toprak örnekleri için sıcaklık artışıyla azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerlerinin ise çalışılan sıcaklıklarda bütün toprak örnekleri için 1'den küçük ve artan sıcaklıkla birlikte azalış göstermekte olduğu tespit edilmiştir. n değerlerinin 1'den küçük olması nitratın çalışılan topraklar üzerine adsorpsiyonunun ilgisinin fazla olmadığını göstermektedir. Buda nitrat ve toprak örnekleri arasındaki etkileşim derecesinin sıcaklıkla azaldığını ifade etmektedir.
- Nitratın kullanılan topraklar üzerine adsorpsiyonundaki termodinamik parametreler termodinamik denge sabitinin (K_o) sıcaklıkla değişen verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Nitratın kum, kireçli ve killi topraklar üzerine adsorpsiyonu prosesine ait adsorpsiyon entalpisi (ΔH°) değerleri sırasıyla -22.19, -21.19 ve -20.02 kJ/mol olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon entalpisi işaretinin bütün örneklerde negatif olması prosesin ekzotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin azalacağını göstermektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda, Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG°) pozitif işaretli olduğu gözlenmiştir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin pozitif işaretli olması nitratın kullanılan toprak örnekleri üzerine adsorpsiyonu prosesinin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olamayacağını ifade etmektedir. Entropi değişimi (ΔS°) değerlerinin işaretinin negatif olması, adsorpsiyon süresince adsorbent-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğinin azaldığını göstermektedir. Bu çalışmada entropi değişiminin negatif işaretli olması, adsorpsiyon prosesi boyunca kullanılan adsorbentin yapısında önemli değişikliklerin meydana gelmediğini göstermektedir.
- Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece hız ifadeleri kullanılmış ve üç toprak örneği için de nitrat adsorpsiyonunun pseudo ikinci dereceden hız denkleminin temsil ettiği belirlenmiştir.

Dolgu kolon çalışmalarında kum ve kireçli toprak örnekleri ile hazırlanan kolonlarda nitratın adsorpsiyonu üzerine akış hızı, yatak yüksekliği ve nitrat giriş konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

- 10-60 ml/dak. arasında değişen sıvı akış hızlarında çalışılarak nitratın dolgulu kolonda adsorpsiyonu araştırılmış ve kum için bütün akış hızlarında kolon çıkışındaki nitrat konsantrasyon artışının kireçli toprağa göre daha kısa sürelerde gerçekleştiği gözlenmiştir.
- Yatak yüksekliğinin etkisi incelendiğinde nitrat adsorpsiyonun iki toprak örneği için de kolon yüksekliği, diğer bir ifadeyle kullanılan adsorbent miktarı arttıkça nitratın çıkışını geciktirdiği gözlenmiş ve bu durumun katı miktarı arttıkça nitrat adsorpsiyonunun arttırmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
- Başlangıç nitrat konsantrasyonunun adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelendiğinde her iki toprak örneği için nitrat giriş konsantrasyonunun artışıyla nitrat çıkış konsantrasyonunda fazla bir değişme olmadığı belirlenmiştir.
- Dalgulu kolonda elde edilen deneysel veriler Adam-Bohart ve Yoon-Nelson sabit yatak modellerine uygulanarak model parametreleri bulunmuştur. Adams-Bohart modelindeki kinetik parametre (k_a) değerlerinin akış hızından etkilenmekte olduğu, akış hızı arttıkça her iki toprak örneği içinde arttığı belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi veya doyumluk konsantrasyonu olarak adlandırılan N_0 değerlerinin her iki toprak türü için de akış hızıyla genelde bir azalma eğilimi gösterdiği, bu nedenle yüksek akış hızlarında yatak performansının iyi olmadığı gözlenmiştir. Her iki toprak örneği için k_a değerleri nitratın kolona giriş konsantrasyonunun artışıyla azalırken N_0 değerleri de azalmış olup bu durum nitratın giriş konsantrasyonu artışıyla yataktaki doyumluk noktasına kısa sürede ulaşıldığını göstermiştir.
- Yoon ve Nelson modeli kinetik parametresi (K_Y) değerleri her iki toprak örneği içinde akış hızı ile artış, %50 breakthrough zamanı ($t_{1/2}$) değerlerinin ise azalma gösterdiği gözlenmiştir.. Hesaplanan $(t_{1/2})_{\text{teor}}$ değerlerinin kum örnekleri için deneysel $(t_{1/2})_{\text{den}}$ değerlerinden sapma gösterirken kireçli topraklar için oldukça uyumlu olduğu gözlenmiştir. Böylece Yoon-Nelson modeli nitratın dolgulu kolonda adsorpsiyonunda kireçli toprak örnekleri için iyi bir model eşitliği olabileceği saptanmıştır.

Sonuç olarak, çeşitli sebeplerle toprağa karışan nitrat iyonları sular tarafından toprak içerisinde taşınırken bir miktar toprak üzerine adsorplanmaktadır. En fazla adsorpsiyon killi toprak üzerinde olmaktadır. Bunu sırasıyla kireçli toprak ve kum takip etmektedir. Böylece Toprağa atılan nitrat iyonlarının büyük bir kısmı toprak içerisinde sular tarafından taşınarak yer altı sularına karışıp kirliliğe neden olabilir.

Çalışmanın daha ileriki aşamalarında farklı bölgelerdeki tarımsal arazi topraklarından alınan örnekler üzerine nitrat adsorpsiyonu çalışmaları hem kesikli sistemde ve hem de dolgulu kolonda yürütülebilir. Ayrıca dolgulu kolonda eksenel difüzyon etkisi göz önünde bulundurularak modelleme çalışmaları yapıp model parametrelerinin yatak performansı üzerine etkileri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Adamson, A. W., 1967, Physical Chemistry of surface, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York.
- Akkurt, F., Alıcılar, A. ve Şendil, O., 2002, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 17 (4), 83-91.
- Aksu, Z., 1998, Biosorption of the heavy metals by microalgae in batch and continuous systems, in algae for wastewater treatment, eds. Y-S Wong and N. F. Y. Tam, Springer-Verlag and Landes Bioscience, pp. 37-53.
- Aksu, Z. and Gönen, F., 2004, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Process Biochem, 39, 599-613.
- Aksu, Z. and Gülen, H., 2002, Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction, 38, 161-173.
- Aksu, Z. and Kabasakal, E., 2004; Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, Separation and Purification Technology, 35, 223-240.
- Altınbaş, Ü., Okur, B. ve Delibacak, S., 2004, Toprak Bilimi, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 557, İzmir, 355 s.
- Antonopoulos, V.Z. and Wyseure, G.C.L., 1998, “Modelling of water and nitrogen dynamics on an undisturbed soil and a restored soil after open-cast mining”, Agricultural Water Management, 37, 21-40.
- Baysal, B., Modern Kolloidler, 1956, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul.
- Bellini, G., Sumner, Radcliff M. E. and Qafoku, N. P., 1996, Anion transport through columns of highly weathered acid soil: Adsorption and retardation, Soil Sci. Soc. Am. J. 60, 132-137.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 42, İstanbul, 1111 s.
- Birkinshaw, S.J. and Ewen, J., 2000a, “ Nitrogen transformation component for shetran catchment nitrate transport modelling”, Journal of Hydrology, 230, 1-17.

- Birkinshaw, S.J. and Ewen, J., 2000b, “Modelling nitrate transport in the slapton wood catchment using shetran”, 230, 18-33.
- Black, A. S. and Waring, S. A., 1976, Nitrate leaching and adsorption in a Krasnozem from Redland Bay, Qld. III. Effect of nitrate concentration on adsorption and movement in soil columns, Aust. J. Soil Res., 14, 185-189.
- Black, A. S. and Waring, S. A., 1979, Adsorption of nitrate, chloride and sulfate by some highly weathered soils from South-east Queensland, Aust. J. Soil Res., 17, 271-282.
- Bohart, G. and Adams, E. Q., 1920, Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine, J Am. Chem. Soc., 47, 44-523.
- Boşgelmez, A. ve Boşgelmez, İ., Savaşçı, F., Paslı, N., 2001, Ekoloji II Toprak, Başkent Klişe Matbaacılık, 1nd baskı, Ankara, s 1054.
- Brady, N. C. and Weil, R. R., 1996, The Nature and Properties of soils, Eleventh Edition, U.S.A., p 740.
- Cerezo, M., Flors, U., Legaz, F. and Agustin, P.G., 2000, “Characterization of the low affinity transport system for NO₃⁻ uptake by citrus roots”, Plant Science, 160, 95-104.
- Chu, K. H., 2002, Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials, B90, 77-95.
- Clark, R.M., 1987, “Evaluating the cost and performance of eld-scale granular activated carbon systems”, Environ Sci. Technol., 21, 573-580.
- Cui, J. and Zhuang, J., 2000, “Solute transport in cinnamon soil: measurement and simulation using stochastic models”. Agricultural Water Management , 46, 43-53.
- Çepel, N., 1988, Toprak İlmı, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, No: 389, s 288.
- Eick, M. J., Brady, W. D. and Lynch, C. K., 1999, Charge Properties and Nitrate Adsorption of Some Acid Southeastern Soils, J. Environ. Qual. 28, 138-144.
- Eid, N., Elshorbagy, W., Larson, D. and Slack D., 2000, “Electro-migration of nitrate in sandy soil”, Journal of Hazardous Materials, 79, 133-149.

- Espinoza, W., Gast, R. G. and Adams, Jr., 1975, Charge characteristics and nitrate retention by two Andepts from South-central Chile, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 842-846.
- Forde, B.G., 2000, "Nitrate transporters in plant: structure, function, regulation", *Biochimica et Biophysica Acta*, 1465, 219-235.
- Gillman, G. P. and Sinclair, D. F., 1987, The grouping the soils with similar charge properties as a basis for agrotechnology transfer, *Aust. J. Soil Res.* 25, 275-285.
- Giritlioğlu T., 1981, Eskişehir- Porsuk İçme Suyu Projesi Su Kalitesi İncelemesi, İller Bankası Yayınları, Yayın No:30, 17-26.
- Guibal, E., Lorenzelli, R., Vincent, T. and L. P. Cloirce, 1995, Application of silica gel to metal ion sorption: static and dynamic removal of uranyl ions, *Environ. Technol.* 16, 14-101.
- Irmak, A., 1972, Toprak İlmî, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, No: 184, İstanbul, s 299.
- Katou, H., Clothier, B. E. and Gren, S. R., 1996, Anion transport Involving Competitive Adsorption During Transient Water Flow in an Anisidol, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 1368-1375.
- Kinjo, T. and Pratt, P. F., 1971, Nitrate adsorption, I. In some acid soils of Mexico and South America, *Soil Science Soc. Proc.* 35, 722-725.
- Haag, D. and Kaupenjohann, M., 2001, "Landscape fate of nitrate fluxes and emissions in Central Europe A critical review of concepts, data, and models for transport and retention", *Agriculture Ecosystem and Environment*, 86, 1-21.
- Harward, D. O. and Trapnel, B. M. W., 1964, *Chemisorption*, Butter Worths, 2nd Edition, U.S.A., 390 p.
- Hassler, J. W., 1974, *Purification With Activated Carbon*, Chemical Publishing Co., U.S.A., 390 p.
- Haugen, K.S, Semmens, M.J. and Novak, P.J., 2001, "A novel in situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater", *Water Research*, 3806, 1-10.

- Helliwell, R.C., Ferrier, R.C. and Kernan, M.R., 2001, “ Interaction of nitrogen deposition and land use on soil and water quality in Scotland: issues of spatial variability and scale”, *The Science of the Total Environment*, 265, 51-63.
- Khan, A.A. and Singh, R.P., 1987, “Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms”, *Journal of Colloidal Sci.*, 24(1), 33-42.
- Kowalenko, C. G. and Yu, S., 1995, Assessment of nitrate adsorption in soils by extraction, equilibration and column-leaching methods, *Canadian Journal of Science*, 76, 49-57.
- Li, K., Torello, W. A. And Xing, B., 2000, Retention of organic and inorganic chemicals by the drainage/supply piping material, *Environmental Pollution*, 108, 397-403.
- Ma, L., Lindau, C. W., Hongprayoon, C., Burhan, W., Jang, B. C., Patrick, W. H. and Selim, H. M., 1999, Modelling Urea, Ammonium, and Nitrate Transport and Transformations in Flooded Soil Columns, *Soil Science*, 164 (2), 123-132
- Maeda, M., Bingzi, Z., Ozaki, Y. and Yoneyama, T., 2003, “ Nitrate leaching in an Andisol treated with different types of fertilizers”, *Environmental Pollution*, 121, 477-487.
- Mikolajkow, J., 2003, “Laboratory methods of estimating the retardation factor of migrating mineral nitrogen compounds in shallow groundwater”, *Geological Quarterly*, 47(1), 91-96.
- Oğuz, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, No: 13, Ankara, 202 s.
- Öztürk, N. ve Bektaş, T. E., 2004, Nitrate Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto Various Materials, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 155-162.
- Parker, J. C., Zelazny, L. W., Samparath, S. and Harri, W. G., 1979, Critical Evaluation of the Extension of the Zero Point of Charge (ZPC) Theory to Soil Systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 668-674.
- Phillips, I. J., 2001, Nitrogen and Phosphorus Transport in soil Using Simulated Waterlogged Conditions, 32, 821-842.
- Qafoku, N. P., Sumner, M. E. and Radcliffe, D. E., 2000, Anion Transport in Columns of Varying Charge Subsoils: Nitrate and Chloride, *J. Environ. Qual.* 29, 484-493.

- Richardson, J. F. and Coulson, J. M., 1991, Chemical Engineering, Pergamon Pres, Fourth Edition, p 925.
- Rozada, F., Otero, M., Garcia, A. I. and Moran, A., Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres, Dyes and Pigments, 2006, baskıda, 1-10.
- Ruthven, D., M., 1984, Principles of Adsorption and adsorption process, John Wiley and Sons, 29-31, New York.
- Ryan M. C., Graham, G. R. and Rudolph, D. L., 2001, Contrasting Nitrate Adsorption of Two Coffee Plantations in Costa Rica, J. Enviro. Qual. 30, 1848-1852.
- Sadeghi, A. M. and Kunishi, H. M., 1991, Simulation of One-Dimensional Nitrate Transport Through Soil and Concomitant Nitrate Dimunation, Soil Science, 152 (5), 333-339.
- Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitapevi, 633-653, Ankara.
- Sarin, V., Singh, T. S. and Pant, K. K., 2005, Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark, Biosource Technology, baskıda, 2-8.
- Singh, B. P. and Kanehiro, Y., 1969, Adsorption of nitrate in amorphous and kaolinitic Hawaiian soils, Soil Science Soc. Am. Proc. 33, 681-683.
- Schalscha, E. B., Pratt, P. F. and Pratt, Domecq, T. C., 1974, Nitrate adsorption by some volcanic-ash soils of southern Chile, Soc. Sci. Soc. Am. J. 38, 44-45.
- Sposito, G., 1989, The Chemistr of Soils, Oxford University Pres, New York.
- Stagnitti, F., Ling, L., Barry, A., Allinson, G., Parlange, J.Y. and Steenhuis, Lakshmanan, E., 2001, “Modelling solute transport in structed soils: Performance Evaluation of the ADR and TRM models”, Mathematical and Computer Modelling, 34, 433-440.
- Summer, M. E., 1993, Sodic soils: New perspectives, Aust. J. Soil Res., 31, 683-750.
- Tebbutt, T.H.Y., 1998, Principles of Water Quality Control-Fifth Edition, Butterworth-Heinmann Publishing, 279 p.

- Texier, A.C., Andres, Y., Faur-Brasquet, C. and LeCloirec, P., 2002, Fixed-bed study for lanthanid ions removal from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas Aeruginosa*: experimental data and modelization, *ProcessBiochem*, 47, 44-523.
- Tindall, J. A., Petrusak, R. L. and McMahon, P. B., 1995, Nitrate Transport and Transformation Processes in unsaturated Porous Media, *Journal of Hydrology*, 169, 51-54.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Ho, C. Y. and Chen, L. Y., 2000, Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-Dichloro-1-fluoroethane on granular activated carbon and activated carbon fiber, *Seperation Science and Technology*, 35(10), 1635-1650.
- Van Der Meeren P., Van Der Delen J. and Baert, L., 1989, Monolayer Adsorption of Phosphate and Phospholipids on to Goethite, *Colloids and Surfaces*, 42, 9-22.
- Weber, J. R., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*: Wiley-Interscience, U.S.A., 640 p.
- Wolborska, A., 1989, Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution, *Water Res.*, 23, 85-91.
- Yalvaç, M. ve Kumbur, H., 1998, “İçel ili sahil yerleşim beldelerinde içme ve kullanma sularında nitrat, nitrit, deterjan ve fosfat düzeylerinin ve kaynaklarının araştırılması”, *Kayseri I. Atık Su Sempozyumu*, 406-412.
- Yetiş, Ü. ve Dilek, F.B., 1998, “Su kaynaklarında kirlenme”, *Yerel Yönetimler Araştırma ve Eğitim Merkezi Kentsel Hizmetler Dizisi /2* , 1-5.
- Yoon, Y.H. and Nelson, J.H., 1990, “Application of gas adsorption kinetics. I. Theoretical model for respirator cartridge service life”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45, 509.

ÖZGEÇMİŞ

06.09.1974’de Malatya’da doğan Tuba ÖZDEMİR ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Elazığ’da tamamlamıştır. 1995 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olmuş ve aynı yıl bu bölümde yüksek lisansa başlamıştır. 1997 yılında yüksek lisans öğrenimini bitirmiştir. 1999 yılında Doktora eğitimine başlamış ve halen doktora eğitimine devam etmektedir.

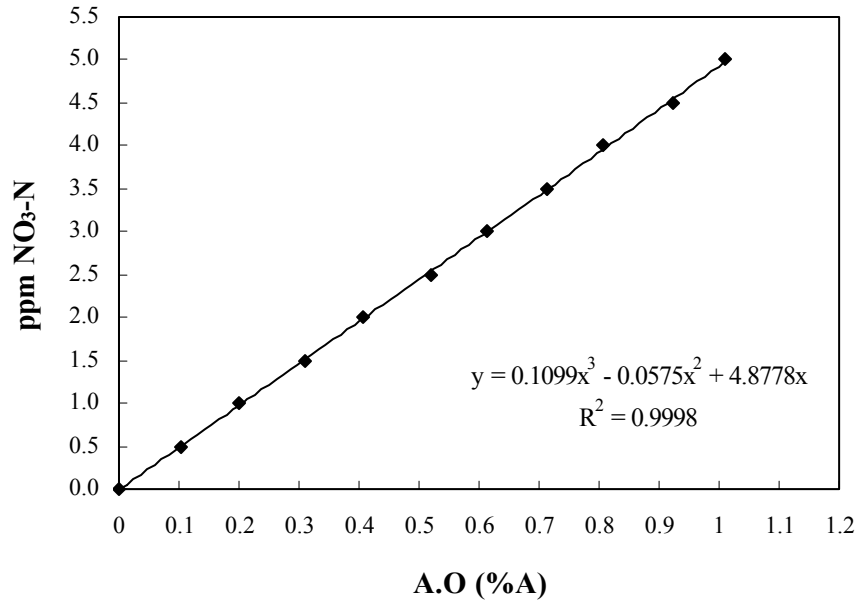
EKLER

EK-1 Nitrat Tayini

Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan nitrat derişimi tayini sulu çözeltilerdeki NO₃-N nitrat azotunun bir UV Spektrofotometre 220 nm dalga boyunda okunup NO₃'e çevrilmesi ile bulunur. Analiz yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

Hazırlamış olduğumuz 10 ppm'lik standart nitrat azotu çözeltisinden sırasıyla 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 ppm NO₃-N içeren çözeltiler oluşturacak şekilde standardımızdan çözelti çekip 50 ml'lik balon jojelere konulur ve saf suyla 50 ml'ye tamamlanır. Üzerine 1 N HCl'den 1 ml'te ilave edilir 15 dakika sonra okumalar yapılır. Okunan değer 4.43 ile çarpılarak NO₃'e dönüştürülür.

Farklı derişimlerdeki Nitrat çözeltilerinin 220 nm'de verdiği adsorbans değerlerinden yararlanarak, Şekil 1.E'deki nitrat çalışma doğrusu elde edilmiştir.



Şekil E.1. Nitrat çalışma doğrusu

EK-2 Adsorpsiyon İzotermelerinden Yararlanarak Adsorpsiyon Sabitlerinin Hesaplanması

Langmuir adsorpsiyon sabitlerinin belirlenmesi için 25 °C’de 1.18-0.60 mm partikül boyutuna sahip killi toprak örneğine nitrat adsorpsiyonu için elde edilen C_{den} ve q_{den} değerleri ($1/C_{den} - 1/q_{den}$) şeklinde grafiğe geçirilmiş ve doğru denklemi aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$1/C_{den} = 439.02 \cdot 1/q_{den} - 0.8955$$

Eşitlik (2.23)’e göre, $1/C_{den} - 1/q_{den}$ doğrusunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/(KQ^\circ)$ ve $1/Q^\circ$ değerlerini vermektedir. Buna göre;

$$1/Q^\circ = -0.8955$$

$$Q^\circ = -1.12 \text{ mg/g ve}$$

$$1/KQ^\circ = 439.02$$

$$K = -0.0020$$

olarak hesaplanır.

Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin belirlenmesinde Eşitlik (2.29) kullanılmıştır. $\ln q_{den}$ ’e karşı $\ln C_{den}$ grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktaları belirlenmiştir. Bu doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/n$ ve $\ln K_F$ değerlerini vermektedir. Buna göre 25° C’de 1.18-0.60 mm partikül boyutuna sahip killi toprak örneğine nitrat adsorpsiyonu için çizilen ve Şekil 5.15’te verilmiş olan Freundlich izoterminin denklemi aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$\ln q_{den} = 1.1385 \ln C_{den} - 6.4601$$

Buna göre;

$$1/n = 1.1385 \text{ ise } n = 0.8783$$

ve

$$\ln K_F = -6.4601 \text{ ise } K_F = 0.00156$$

olarak bulunmuştur.

EK-3 Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Eşitlik 5.1 ile 5.2’de açıklanan ve Eşitlik 5.2’nin lineer formu olan $\ln(q_{\text{den}}/C_{\text{den}})$ değerlerinin q_{den} ’e karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların kaymasından $\ln K_o$ değerleri bulunur. $\ln K_o$ değerlerinin $1/T$ (K^{-1}) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta H^\circ/R$ değerleri bulunduktan sonra Eşitlik 2.46’dan ΔG° , Eşitlik 2.8’den ΔS° değerleri hesaplanır. Aşağıda killi toprak örneğine ait termodinamik parametrelerin hesaplanması verilmiştir.

Şekil 5.20’deki grafikteki doğru denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\ln(q_{\text{den}}/C_{\text{den}}) = 0.273 - 5.9693 \times q_{\text{den}}$$

$$\ln K_o = -5.9693 \text{ (25°C için)}$$

$$K_o = 0.0026$$

Bulunan $\ln K_o$ değerleri $1/T$ ’ye karşı grafiğe geçirilerek çizilen grafikteki (Şekil 5.23) doğru denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\ln K_o = 2407.6 - 14.20 \times 1/T$$

Buna göre entalpi hesabı:

$$-\Delta H^\circ/R = 2407.6$$

Burada,

$$R = \text{İdeal gaz sabiti (8.314 J/molK)}$$

olarak ifade edilmiştir.

$$-\Delta H^\circ = -2407.6 \times 8.314/1000 = 20.02 \text{ kJ/mol}$$

Eşitlik (2.46)’dan faydalananak Gibbs serbest entalpi değişimi aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

$$T = 298 \text{ K}$$

$$1/T = 1/298 = 0.0034 \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -8.314 \times 0.0034 \times (-5.9693) / 1000$$

$$\Delta G^\circ = 14.79 \text{ kJ/molK}$$

Eşitlik (2.8)’den faydalananak entropi değişiminin hesabı aşağıda sunulmuştur:

$$\Delta S^\circ = (-20.02 - 14.79)/298$$

$$\Delta S^\circ = -0.117 \text{ kJ/molK olarak bulunur.}$$

EK-4 Pseudo I. ve II. Dereceden Kinetik Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Pseudo I. dereceden hız ifadesi olarak Eşitlik 2.38’de sunulan denklem uyarınca ve nitratın kum örneklerine adsorpsiyonunda, Şekil.5.24’te çizilen doğrunun denklemi aşağıda sunulmuştur.

$$\log(q_{\text{den}}-q) = 2.6555 - 0.0275 t$$

Buna göre,

$$k_{1,\text{ad}} = 0.0275 \times 2.303 = 0.0633 \text{ (L/dak.)}$$

$$q_{\text{den,h}} = 10^{2.6555} = 0.4524 \text{ mg/g}$$

olarak hesaplanmıştır.

Pseudo II. dereceden hız ifadesi olarak Eşitlik 2.43’de sunulan denklem uyarınca ve nitratın kum örneklerine adsorpsiyonunda, Şekil.5.27’de çizilen doğrunun denklemi aşağıda sunulmuştur.

$$t / q = 0.0045 t + 0.1158$$

Buna göre,

$$q_{\text{den,h}} = 1/0.0045 = 0.2222 \text{ mg/g}$$

$$k_{2,\text{ad}} = 1 / ((0.2222)^2 \times 0.1158) = 0.00017 \text{ (g/mg.dak.)}$$

olarak hesaplanmıştır.