

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

85014

**ÇOK-BİLEŞENLİ SIVI HİDROKARBON İLE
KİRLENMİŞ TOPRAKTA AKIŞKAN FAZ
TAŞINIMININ DENEYSEL VE SAYISAL
MODELLEME İLE İNCELENMESİ**

İnşaat Yük. Müh. Ali Sait GÜLLÜ

**F.B.E.İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı Hidrolik Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

**Tez Savunma Tarihi : 28 Haziran 1999
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet YÜCEL (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Olcay TÜNAY (İTÜ)
: Prof. Dr. Halil ÖNDER (ODTÜ)**

M. Y. J.
Önder

**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

85014

İSTANBUL, 1999

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ, SORUN TANITIMI, GENEL DURUM.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	7
1.3 Genel Tekrar.....	8
1.3.1 Giriş.....	8
1.3.2 Laboratuvar kolonlarında doymamış akım.....	8
1.3.3 Çok bileşenli sıvı hidrokarbon ile kirlenmiş topraklarda sızma.....	14
1.3.3.1 Topraktaki kalan doygunluk.....	15
1.3.3.2 Denge durumunda fazlar arası taşınım.....	17
1.3.3.3 Dengede olmayan kütle taşınması.....	20
1.3.4 Çok bileşenli sıvı hidrokarbon ayrışması.....	22
1.3.5 Toprak buhar ekstraksiyonu.....	24
1.4 Özet.....	29
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
2.1 Toprak Kolonlarının Hazırlanışı.....	30
2.2 Kolonların Su ile Doygunluğa Getirilmesi.....	33
2.3 Sızma Deneyleri.....	34
2.4 Doymamış Toprak Kolonlarında Sızma Deney Düzenegi.....	34
2.4.1 Aletler.....	35
2.4.2 Materyaller.....	35
2.4.3 Deney prosedürü.....	36
2.5 Toprak Buhar Ekstraksiyon Deneyleri.....	38
2.5.1 Materyaller.....	38
2.5.2 Deney işlemleri.....	38
2.6 Örneklerin Analizi.....	40
3. SAYISAL SİMÜLASYON MODELİ.....	43
3.1 Modelin Gelişimi.....	43

4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	47
4.1	Doymamış Toprak Kolonlarında Alıkonan ÇBSH'dan Çözünmüş Bileşenlerin Akışkan Faz Taşınmalarının İncelenmesi.....	47
4.1.1	Deney sonuçları.....	48
4.2	Çok Bileşenli Sıvı Hidrokarbonun Uzun Vadeli Sızmasının Sayısal Modellemesi.....	54
4.2.1	Sayısal modelleme sonuçları.....	55
4.3	Toprak Havalandırması Sırasında Yeraltı Suyu Sızıntı Özelliklerinin Deneysel ve Sayısal Model ile İncelenmesi.....	60
4.3.1	Sayısal model simülasyonları.....	62
4.3.2	Deney sonuçları.....	69
4.3.3	Tartışma.....	76
4.3.4	Özet.....	84
4.4	Toprak Havalandırmasının Ardından Yeraltı Suyu Sızıntı Özelliklerinin Sayısal Model ile Belirlenmesi.....	85
4.4.1	Genel bilgi ve teori.....	87
4.3	Model Simülasyonu.....	91
4.4	Özet ve Kararlar.....	94
5.	GENEL DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER.....	97
5.1	Özet.....	97
5.2	Öneriler.....	99
	KAYNAKLAR.....	100
	EKLER.....	105
	EK-I.....	105
	EK-II.....	108
	ÖZGEÇMİŞ.....	111

SİMGE LİSTESİ

A	enine kesit alanı [L^2]
B	sabit = $S_e'' K_s$
B_I	sabit = Denklem 3.7'de parantez içindeki terim [1]
B_k	biyolojik kayıplar [M/T]
c	sudaki kirletici konsantrasyonu [M/L^3]
c_{max}	kimyasal dengede akışkan faz konsantrasyonu [M/L^3]
C_k	suda bulunan k konsantrasyonu [M/L^3]
c_{sat}	denge konsantrasyonu [M/L^3]
C_i	havadaki i gazının çönlüğü [M/L^3]
D_L	z yönünde dispersiyon katsayısı [L^2/T]
f	suyun hızı [L/T]
F	kirletici akısı [M/L^2]
g	yerçekimi ivmesi [L/T^2]
G_k	sudaki k bileşiğinin konsantrasyonu [M/L^3]
H	geçirgen ortam yükü [L]
H_{hc}^k	saf bileşen üzerindeki buhar konsantrasyonu [M/L^3]
H_{hs}^k	hava-su dağılım katsayısı [$M/L^3 / M/L^3$]
H_{ht}^k	toprak-su dağılım katsayısı [$M/M / M/L^3$]
I_k	ÇBSH fazındaki k konsantrasyonu [M/L^3]
k	Henry sabiti
k_s	toprak sorpsiyon dağılım katsayısı [$M/M / M/L^3$]
K	hidrolik iletkenlik [L/T]
K_d	toprak dağılım katsayısı [$M/M / M/L^3$]
K_D	Darcy sabiti [L^3T/M]
K_s	doymuş hidrolik iletkenlik [L/T]
L	kolon uzunluğu [L]
m	ÇBSH'dan suya kütle transferi [M/L^3]
m_k	ÇBSH de bulunan k nın toplam molü [1]
m_T	ÇBSH nin toplam molü [1]

M_{kh}	k nın havadaki kütlesi [M]
M_{ks}	k nın sudaki kütlesi [M]
M_{kt}	k nın topraktaki kütlesi [M]
MW_i	i nin molekül ağırlığı [M]
n	empirik toprak parametresi [1]
NC	ÇBSH'de ki bileşik sayısı [1]
P_c	kapiler basınç [M/LT ²]
P_i	i bileşiğinin buhar basıncı [M/LT ²]
P_i^o	saf sıvı buhar basıncı [M/LT ²]
P_F	kolon çıkış basıncı [M/LT ²]
P_I	kolon giriş basıncı [M/LT ²]
Q_a	hava akış hızı [L ³ /T]
Q_f	sıvı akış hızı [L ³ /T]
Q_w	su akım hızı [L ³ /T]
r	radyal koordinat [L]
r_1	bir gözenekte su-ÇBSH aralığına olan radyal uzaklık [L]
r_2	bir gözenekte toprak-su aralığına olan radyal uzaklık [L]
Rd	geciktirme katsayısı [1]
R	evrensel gaz katsayısı [ML ² /T ²]
S	matris emme yükü [L]
S_e	hava giriş emişi [L]
S_g	gözenekli ortamda benzin doygunluğu [1]
S_k	sorbe edilmiş k konsantrasyonları [M/M]
S_w	gözenekli ortamda su doygunluğu [1]
t	zaman [T]
$\bar{t}$	ölçeklendirilmiş zaman [1]
$t_{.99}$	$c(r_2)/c_{\max}$ 'ın 0.99 a ulaşması için gerekli zaman [T]
T	sıcaklık [1]
v	ortalama gözenek su hızı [L/T]
V	hacim değişim faktörü [L ³]
V_g	gaz tarafından tutulan hacim [L ³]

V_h	sistemdeki havanın hacmi [L^3]
V_c	sistemdeki ÇBSH'nin hacmi [L^3]
V_s	sistemdeki suyun hacmi [L^3]
W_i	benzinin başlangıç kütlesi [M]
W_t	toprağın kütlesi [M]
X_i	i bileşiğinin mol kesiri [1]
z	düşey yükseklik [L]
α	kütle transferi katsayısı [$1/T$]
κ	birinci dereceden azalma terimi
ω_k	k 'nın moleküler ağırlığı [M]
Ψ	ıslanma fazındaki su basıncı [M/LT^2]
ρ	r_2/r_1 oranı [1]
ρ_g	benzinin yoğunluğu [M/L^3]
ρ_b	toprak yoğunluğu [M/L^3]
ρ_w	suyun yoğunluğu [M/L^3]
σ	sıfır dereceden üretim terimi [$M/L^3 T$]
T	ölçeklendirilmiş havalandırma zamanı [1]
θ	hacimsel miktarı

KISALTMA LİSTESİ

ÇBSH	Çok bileşenli sıvı hidrokarbon
B	Benzen
BEN	Benzen
T	Toluen
TOL	Toluen
E	Etil-benzen
EBEN	Etil-benzen
M	m-ksilen
Mxyl	m-ksilen
O	o-ksilen
Oxyl	o-ksilen
N	naftalin
Naphth	naftalin

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Hidrokarbonların toprak içerisinde taşınımında ve katı, sıvı, ve gaz fazlarına dağılımında rol oynayan süreçler.....	3
Şekil 1.2 Benzinin yeraltına sızması.....	4
Şekil 1.3 Emiş miktarına bağlı kolondaki seviye değişimi.....	13
Şekil 2.1 Doymamış toprak kolonlarında sızıntı deney düzeneği.....	31
Şekil 2.2 Toprak doldurma düzeneği.....	32
Şekil 2.3 İkili akım deney şeması.....	39
Şekil 4.1 Benzen çıkış konsantrasyon seviyeleri.....	50
Şekil 4.2 O-ksilen çıkış konsantrasyon seviyeleri.....	51
Şekil 4.3 Sistemde yalnızca su akımının var olduğu durumdaki model sonuçları.....	58
Şekil 4.4 2.7 ml/saat hava akımı sağlandığında elde edilen model sonuçları.....	59
Şekil 4.5a Havalandırma olduğu durumda elde edilen model sonuçları	65
Şekil 4.5b Havalandırma olduğu durumda elde edilen model sonuçları, yarı logaritmik ölçek.....	66
Şekil 4.6a Su boşaltmasının model simülasyonu.....	67
Şekil 4.6b Su-boşaltma model simülasyonu, yarı logaritmik ölçek.....	68
Şekil 4.7a İkili akım deney sonuçları.....	70
Şekil 4.7b Yarı-logaritmik ölçekte ikili akım deney sonuçları.....	71
Şekil 4.8 Elde Edilen Kütle Fraksiyonları.....	74
Şekil 4.9 Teflon kapak kullanıldığında elde edilen deney sonuçları.....	77
Şekil 4.10 Benzen ve toluen için deney ve model sonuçlarının karşılaştırılması.....	78
Şekil 4.11 Model ve deney sonuçlarının karşılaştırılması, etil-benzen, o-ksilen ve naftalin.....	82
Şekil 4.12 Kirlenmiş toprağın buhar ekstraksiyonu.....	86
Şekil 4.13 Üç akışkan arasındaki ideal boşluk ve model'deki boşluk....	89
Şekil 4.14 Geliştirilen model için boşluğun su doygunluğunun zaman ile değişimi.....	92
Şekil 4.15 Havalandırılmış topraktaki sıvı faz konsantrasyonlarının model simülasyonu.....	95

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Toprak ve akışkan karakteristikleri	36
Çizelge 2.2 Toprak kolonlarının karakterizasyonu	37
Çizelge 2.3 Kumun Özellikleri	40
Çizelge 2.4 Gaz kromatografi çalışma koşulları	42
Çizelge 4.1 Kapalı denge ve kolon çıkış BTEX konsantrasyonları	49
Çizelge 4.2 Model girdileri	56
Çizelge 4.3 Sistemden benzen ve toluen kütle uzaklaşma oranı	60
Çizelge 5.2. Başlangıç doygunluk ve uygulanan hava akım miktarı	72
Çizelge 5.3. İkili akım deneylerinden hesaplanan başlangıç kütle fraksiyonları	72



ÖZET

Çok bileşenli, hareketsiz sıvı hidrokarbonların topraktan sızması incelenmiştir. Üç akışkan faz (hava, su, benzin) arasında, doymamış bölgedeki koşulları simule etmek için toprak kolon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında, sızıntı örnekleri toplanmış ve örnekler uçucu bileşenler için analiz edilmiştir. Ölçülen benzen, toluen, etil-benzen, m-p-ksilen, o-ksilen (BTEX) ve naftalin (N) derişimleri kapalı denge ölçümlerinde bulunan seviyelere benzer bulunmuştur. Fazlar arasında denge durumu kabul edilerek sızıntı davranışı nümerik olarak modellenmiştir. Hava ve su akımının olduğu durumda sızıntının toprak kolonlarında davranışını belirlemek için deneysel bir düzenek hazırlanmıştır. Bu deneyler sırasında, havalandırılmış topraktan çıkış su örnekleri toplanmış ve analiz edilmiştir. Bu deneyler aynı zamanda topraktan kirleticilerin arındırılma sonuçlarını da vermektedir. Kimyasal denge olduğu varsayımına dayalı olarak geliştirilen nümerik model, deney sonuçları ile karşılaştırıldığında, BTEX ve N bileşenlerinin taşınmasının nümerik simulasyonunun yapılabileceği ortaya çıkmıştır. Bileşen derişimleri düşük seviyelere indikçe, model ile deneysel sonuçların biraz farklılaştığı gözlenmiş, nedenin de seçilen benzin ile hava arasındaki taşınım hızı olduğu düşünülmüştür.

ABSTRACT

Leachate from soils containing an immobile, multi-component, non-aqueous phase liquid was investigated. Soil column experiments, conducted w/soil containing three fluid phases, air, water, gasoline, were designed to simulate conditions in the unsaturated zone. During experiment, flow leachate was collected analyzed for volatile constituents. Measured concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, m & p-xylene, o-xylene & naphthalene (BTEX & N) in leachate were equal to batch equilibrium measurements. Leaching process was simulated using a numerical model assuming equilibrium partitioning between phases. An experimental technique was developed in which soil columns were subjected to simultaneous flow of air & water. During this process, effluent water samples were collected & analyzed allowing the soil venting process to be continually monitored, as well as, providing a direct measure of the level of remediation achieved. modelling the selective transport observed in experiments indicating that the majority of BTEX & N removal could be simulated acceptably using a chemical equilibrium based approach. As constituents were reduced to very low concentrations, some deviation between the model & data were observed; rate limited transport between gasoline & air is suggested as a likely explanation.

1. GİRİŞ, SORUN TANITIMI, GENEL DURUM

1.1 Giriş

Hava, su ve toprak yeryüzündeki yaşamın vazgeçilmez unsurları olarak önemli birer doğal kaynaktırlar. Her üçüde suyun yerküredeki oluşumunu, değişimini ve hareketini tanımlayan *hidrolik döngü* çerçevesinde birbirleriyle yakından ilgilidir. Birisinde oluşan olumlu yada olumsuz herhangi bir değişiklik doğrudan veya dolaylı yoldan bir diğerini etkilemektedir. Örneğin zararlı bir kimyasal maddeyle kirlenmiş olan toprak, kirleticilerin buharlaşması yoluyla hava kirliliğine, yıkanması yoluyla hem yüzey hem de yeraltı suyu kirliliğine neden olabilmektedir.

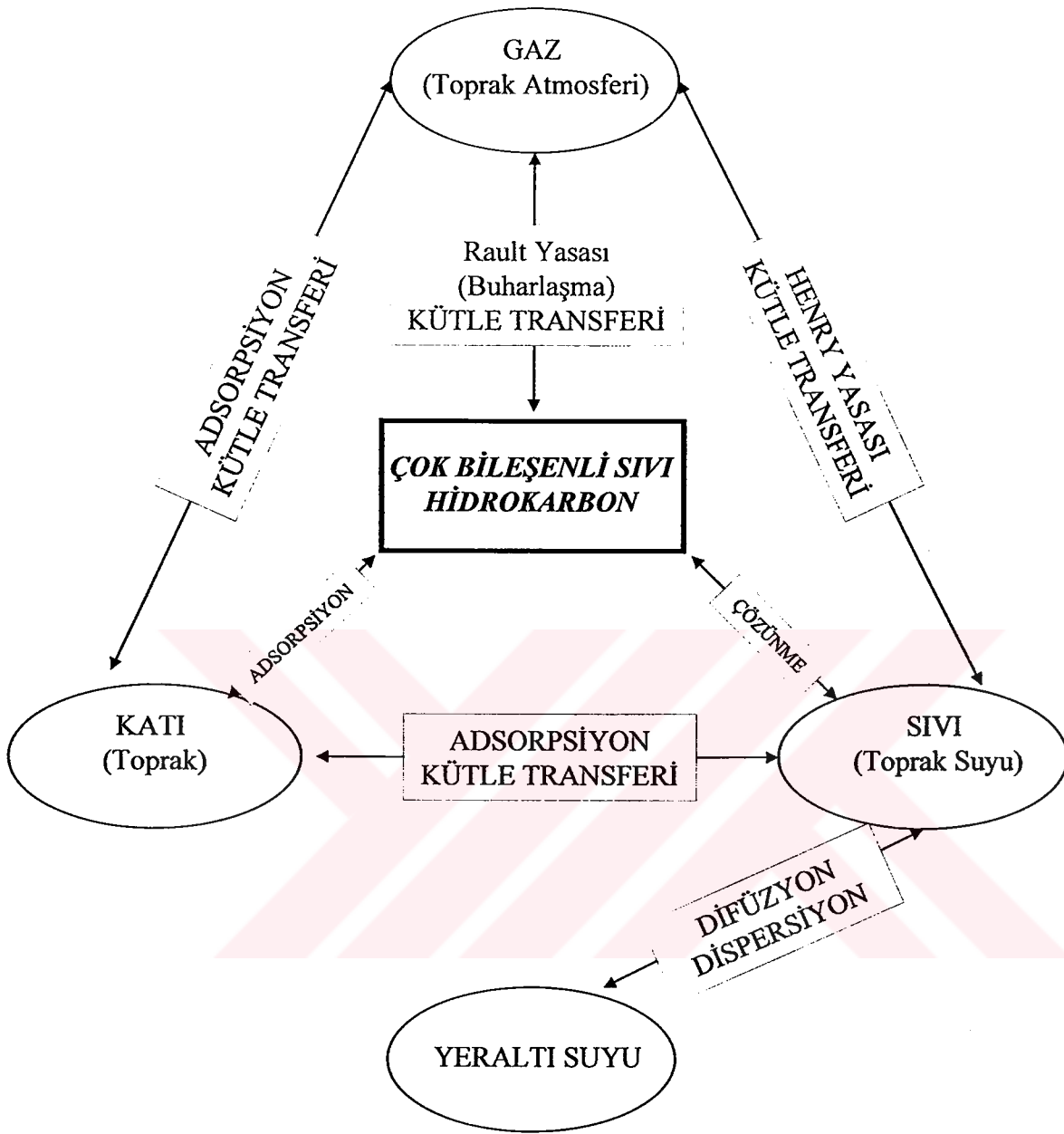
Toprak hidrolojik bir yaklaşımla, katı, sıvı ve gaz fazlarının bileşiminden oluşan *üç-fazlı dağılgan bir gözenekli sistem* olarak tanımlanabilir. Toprağın kirleticilerle kirlenmesinin söz konusu olması halinde bu fazlara bir dördüncüsü olarak kirletici fazı da ilave edilebilir. Toprak suyunda çözünen kirletici, sızıntı suyu denilen toprak suyu ile birlikte *adveksiyon*, *difüzyon* ve *dispersiyon* yoluyla topraktan yıkanabilirler. Aynı zamanda buharlaşarak toprak havası içerisinde difüzyon yoluyla atmosfere taşınabilir. Çözünmüş ve buhar halindeki kirletici toprak havası ile suyu arasında kütle transferine maruz kalabildiği gibi taşınımı esnasında topraktaki katı yüzeyler üzerinde, özelliklede organik madde tarafından adsorbe edilebilir. Sonuç olarak, toprak sistemi içerisinde kirletici katı (absorbe), sıvı (suda çözülmüş) ve gaz (buhar) fazları halinde dağılabilir. Bu fazların herbirindeki kirletici kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara uğrayarak değişime uğrayabilir veya topraktan uzaklaştırılabilir; sıvı fazdaki kirletici yıkanma yoluyla yüzey veya yeraltı suyuna taşınabilir; ve gaz fazındaki kirletici buharlaşma yoluyla atmosfere taşınabilir. Dolayısıyla, *yıkanma*, *buharlaşma* ve *biyokimyasal reaksiyon* topraktaki kirletici kütlesinin yok olmasına yol açan üç temel kayıp yolunu oluştururlar.

Kirleticiler (katı veya sıvı) toprak yüzeyinde veya belirli bir derinlikte gerek uzaklaştırmak amacıyla bilinçli olarak gerekse kaza ve benzeri nedenlerden ötürü istem dışı olarak yer

alabilirler. Kirleticilerin toprak içersinde bulunmasıyla kirleticilerle toprak arasında reaksiyonlar başlar. Toprak ve kirletici ilişkilerinde üç temel bileşen dikkate alınmalıdır. Bunlar, (1) kirleticiler (gaz halinde veya toprak suyunda çözünmüş veya çözünmeyip ayrı bir faz oluşturan iyonlar ve moleküller), (2) katı yüzeyler (mineral, organik ve amorf toprak tanecikleri), (3) toprak suyu. Kirletici-toprak ilişkilerinde sözü edilen fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler kirleticilerin bu üç bileşen arasında kütle transferine yol açmaktadır. Organik kirleticileri temsilen hidrokarbonların toprak içersinde katı, sıvı ve gaz fazlarına dağılımında rol oynayan süreçler şematik olarak Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

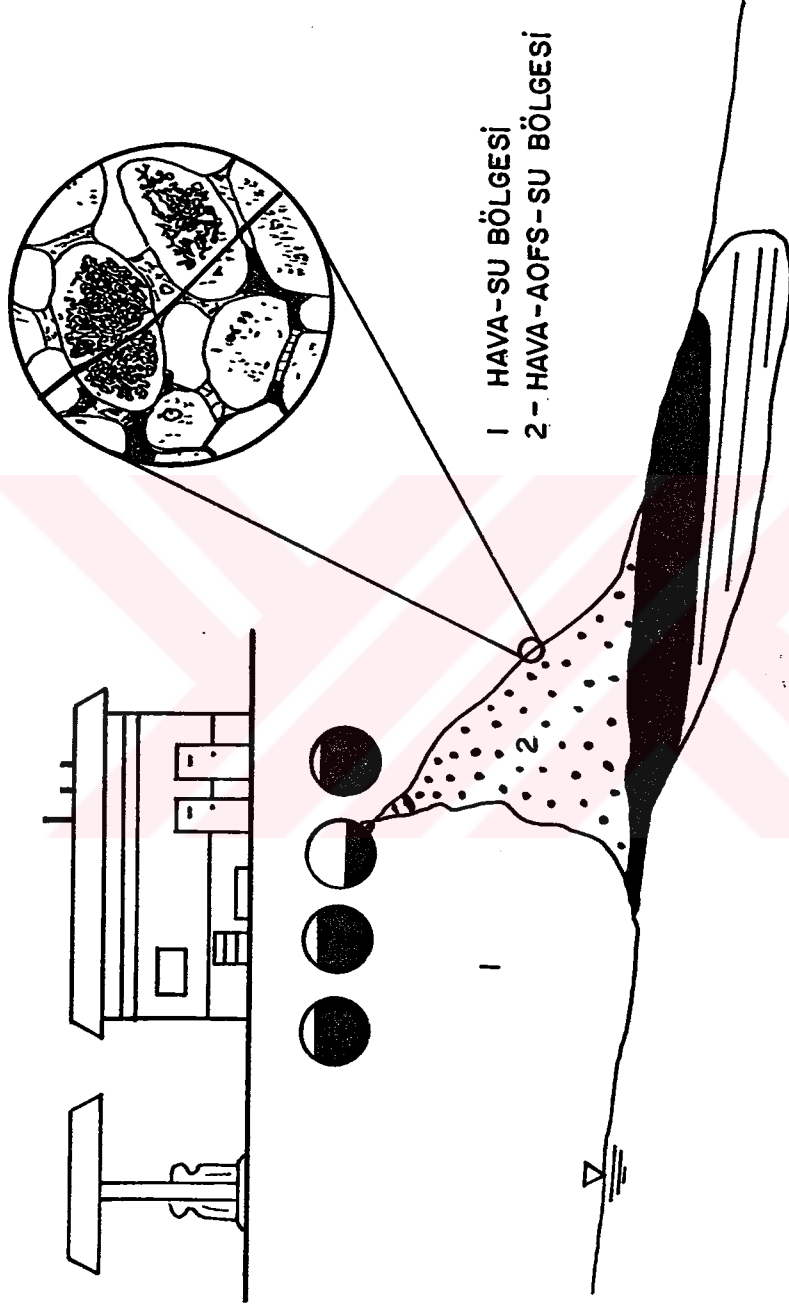
Hidrokarbon kirliliği en yaygın olarak karşılaşılan toprak kirliliği türlerinden bir tanesidir. Hidrojen bağı grupları olmayan veya polarite özelliği az olan hidrokarbonlar ve halojenli hidrokarbonlar gibi kirleticilerin suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Sudaki çözünürlükleri oldukça az olan bu tehlikeli atık sıvılar, kasten veya bilmeden yeraltı ortamına bırakıldıklarında karmaşık bir sorunlar bütünü oluştururlar. Çevresel açıdan önem taşıyan bu sıvılara örnek olarak benzen gibi tek bileşenli organik sıvılar ya da benzin ve fuel-oil gibi çok-bileşenli sıvılar gösterilebilir. Bu tür sıvılar, sızıntı yapan yeraltı depolarından, boru sistemlerinden ya da yüzey döküntülerinden yeraltına geçebilir. Yeraltı ortamına bırakılan bu sıvılar, gaz, sıvı veya yağ fazı gibi değişik fazlarda bulunabilir. Bu tip sıvılar, havalandırma bölgesindeki geçirimli tabakalardan akar ve buradan potansiyel olarak yeraltı su yüzeyine ya da doymuş bölgeye ulaşabilir (Şekil 1.2). Bu sıvıların çözünmeyen kısmı doymamış bölgede buharlaşarak gaz fazında hareket edebilir. Suda ki çözünürlüğü az olan sıvı suya göreceli yoğunluğuna bağlı olarak, yeraltı su yüzeyinin üzerinde yüzebilir ya da suya doymuş bölgede aşağı doğru bataabilir. Her iki durumda da sıvının bir kısmı, yeraltı su yüzeyinin üzerinde yani havalandırma bölgesinde hareketsiz kalacak ve yıllarca yeraltı suyu kirlenmesine katkıda bulunacaktır.

Toprak alıcı ortam olarak düşünüldüğünde, toprak kirliliği yüzey ve yeraltı suyu için uzun süreli kirlilik kaynağı oluşturması bakımından ayrı bir önem arz etmektedir. Bir anlamda toprağın özümleme kapasitesi olarak tanımlanabilecek kirlilik depolama (tampon) kapasitesi, depolanan kirleticileri zaman içersinde tekrar geri salma özelliğinden ötürü uzun dönemde kirletici kaynağı gibi davranmasına yol açacaktır.



Şekil 1.1 Çok bileşenli bir sıvı hidrokarbon'nun toprak içerisinde taşınımında ve katı, sıvı ve gaz fazlarında dağılımında rol oynayan süreçler

KAYNAK BÖLGESİ



Şekil 1.2 Benzinin yeraltına sızması

Hareketsiz konumdaki bu tip kirletici sıvı'nın tekil bileşenleri, toprak parçacıklarına adsorbe olabildikleri gibi doymamış bölgede bulunan su gibi sıvılara da karışabilirler. Yerçekimi, kapiler ve moleküler gerilmeler etkisiyle toprak zemin içine süzülen suya sızıntı adı verilir ve eğer bu sızıntı kirli ise kullanabilir bir su kaynağını bozarak doymuş bölgedeki yeraltı suyu kirlenmesini artırabilir. Sızıntıdaki kirletici konsantrasyonları, zamanla azalma gösterirler. Bu azalmanın ne kadar olacağı, kirleticinin özelliklerine ve fazlar arası ayrışmanın dengede olup olmamasına ya da fazlar arası kütle taşınması hızına bağlıdır. Suda çözünürlüğü az olan çok bileşenli bir hidrokarbon sızıntısının yeraltı suyu kirlenmesine ne kadar uzun süre devam edeceğini değerlendirmek için ilk andaki sızıntı miktarını ve bileşenlerinin ne hızda yok olduğunu bilmek önemlidir.

Bir sızıntının ardından toprağın tampon kapasitesinden ötürü doymamış bölgede hareketsiz kalan kirleticiye genellikle *artık* ya da *yakalanmış sıvı* adı verilir. Kapiler güçlerin etkilerine ve doymamış bölgede üç farklı akışkan fazının bulunmasına bağlı olarak, artık kirleticilerin temizlenmesi için mekanik pompalama yöntemlerinin kullanımı etkili değildir. Bu tür yeraltı kirleticilerine yönelik temizleme teknikleri gelişme aşamasındadır. Havanın su ile birlikte bulunduğu toprağın doymamış bölgesinde tutulan hidrokarbon ile kirlenmiş olan toprağın temizlenmesi için kullanılan bir tekniğin, aynı zamanda sızıntıdaki hidrokarbon bileşenlerinin konsantrasyonlarını da azaltması gerekmektedir; böylece kirleticilerin yeraltı suyuna uzun vadedeki olumsuz etkisi azalacaktır.

Doymamış bölgede bulunan hidrokarbon artıklarının temizlenmesini amaçlayan bir teknik, *toprak buharı ekstraksiyonu* ya da *toprak havalandırılması*dır. Bu yöntem buharlaşabilen organik kirleticileri hava ventilasyonu yoluyla topraktan uzaklaştırma esasına dayanmaktadır. Son yıllarda akaryakıt ve solventler gibi uçucu organik bileşiklerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Toprak buharı ekstraksiyonu, uçucu kirleticilerin temizlenmesi amacıyla, kısmen doymuş toprağın içinden hava akımı geçirilmesini içermektedir. Yöntem kirlenmiş toprakta açılan enjeksiyon ve ekstraksiyon kuyuları yardımıyla havanın sirkülasyonunun sağlanması ve sirkülasyon sırasında buharlaşan kirleticilerin tutulması şeklinde uygulanmaktadır. Dolayısıyla sistemin performansı topraktaki buhar taşınımı mekanizmaları tarafından

yeterli düzeyde anlaşılmamaktadır. Bu çalışmada detayları ile anlatılacak olan, toprak kolonunun içine çok bileşenli sıvı hidrokarbon (ÇBSH) vererek bu sıvının topraktaki özelliklerinin incelenmesi üzerine bir modelleme çalışması yapmak ve havalandırılmış topraktaki sızıntı özelliklerini deneysel olarak incelemek, bu teknik ile ulaşılacak toprağın ÇBSH'dan arındırma düzeyinin kontrollü bir değerlendirmesini sağlayacaktır. Benzin gibi çok-bileşikli sıvılar bu duruma daha da bir karmaşıklık eklemektedir. Bu da, toprak buharı ekstraksiyonunun sızıntıdaki bileşik konsantrasyonlarının azaltılmasında ne kadar geçerli bir yol olduğu hakkındaki belirsizliği artırmaktadır. Bu çalışmanın amaçlarından biri olan, toprak havalandırılmasının, bir ÇBSH karışımında bulunan hafif ve yüksek oranda uçucu bileşiklerle ağır ve yarı-uçucu bileşiklerinin konsantrasyonlarını azaltma kapasitesi bugüne kadar yapılan çalışmalarda henüz gösterilmemiştir.

Bu çalışmada yukarıda kısaca sözü edilen bazı konulara yönelik bir araştırma yürütülmüştür. Temel amacı toprak havalandırılmasının zararlı kirleticilerin topraktan uzaklaştırılmasında etkinliğini değerlendirme olan bu çalışma, temizleme çabalarının verimini daha iyi anlamak amacıyla hem havalandırılmış hem de havalandırılmamış topraklarda oluşan sızıntılardaki kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılması üzerinde yoğunlaşmıştır. Bir kirletici karışımının toprak havalandırılması işlemi ile ne ölçüde artılacağını incelemek için, ülkemizde de belli bölgelerde acilen çözülmesi gereken bir yeraltı suyu kirliliği problemi haline gelmiş olan çok-bileşenli bir hidrokarbon kirleticisi, yani benzin kullanılmıştır. Bu konulara yönelerek, benzinle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde toprak havalandırılmasının arıtım verimliliğini araştırmak, bu tekniğin

daha iyi bir temizleme yöntemi olarak kabul edilebilirliğini artıracak ya da ulaşılabilir amaçların gerçekleştirilmesi için sınırlarını tanımlayacaktır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın esas amacı, toprak buhar ekstraksiyon tekniği uygulamasının öncesini, uygulama anı ve sonrasını kapsayan çeşitli koşullar altında, bir miktar ÇBSH ile kirlenmiş topraklarda akışkan faz taşınması özelliklerini incelemektir. Benzinle kirlenmiş topraklarda oluşan sızıntılardaki bileşenlerin konsantrasyonlarını incelemek, bir temizleme yöntemi olarak toprak havalandırılmasının yararlarının daha iyi anlaşılmasını sağlayacaktır. Daha ayrıntılı amaçlara yönelik olarak, sızıntıdaki konsantrasyonların toprakta geriye kalan benzin ile kimyasal dengede olup olmadığı ya da bu işlemi tanımlamak için dengede olmayan fazlar arası bir transfer modeline gereksinim duyulup duyulmadığı araştırılmıştır. Bir başka amaç da toprak havalandırılmasının, sızıntıdaki konsantrasyonları yönetmeliklerde yer alan kabul edilebilir düzeylere indirme kapasitesini belirlemektir.

Bu çalışma dört aşamada yürütülmüş ve her aşamanın sonucu detaylı olarak Bölüm 4 de sunulmuştur.

Çalışmanın ilk aşamasında benzinle kirlenmiş bir topraktaki benzen, toluen, etilbenzen m&p-ksilen ve o-ksilen (BTEX) bileşiklerinin akışkan fazdaki taşınmaları incelenmiştir. Doymamış su akımını sağlayabilecek toprak kolonları geliştirilmiş ve toprakta doyma noktasında tutulan hareketsiz benzinin, hareketli akım fazına geçişinde ÇBSH'dan çözünmüş bileşenlerin akışkan faz taşınımının incelenmesine çalışılmıştır. Benzin ile kirlenmiş toprakların elde edilmesi için deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Toprak kolonu içerisinde ÇBSH ile kirlenmiş olan doymamış bölge hazırlanmış ve bir aylık süre zarfında zamana karşı atık su örnekleri toplanarak bu örnekler benzen, toluen, etil-benzen, mp-benzen ve o-xilen için analiz edilmiştir. Bu çalışmada kumlu, verimli bir toprak ve kurşunsuz benzin kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında toprak havalandırıldıktan sonra toprak kolonlarında BTEX akışkan faz konsantrasyonlarındaki uzun vadeli değişiklikleri ölçmek ve yeraltı suyu sızıntı özelliklerini belirlemek üzere dengeye dayalı sayısal bir model geliştirilmiştir.

Araştırmanın son aşamasında toprak kolonlarının aynı anda hem su hem de hava akımlarına tutulduğu deneysel bir teknik geliştirilmiştir. Bu yöntem sayesinde, toprak havalandırma işlemi boyunca toprak sızıntısındaki atık konsantrasyonları sürekli olarak gözlemlenmiştir. Bu aşama, toprak havalandırma işleminin verimliliğinin tek bir kolon deneyindeki toprak sızıntısına göre değerlendirilmesine olanak vermiştir. Deneyden elde edilen sürekli veriler, modelleme amaçları açısından olduğu kadar, taşınma deneyleri sırasında hangi işlemlerin etkili ya da kontrol parametresi olduğunu belirlemek açısından da çok yararlı olmuştur. Bu deney aynı zamanda, toprak havalandırmasının benzinle kirlenmiş topraklardaki sızıntı konsantrasyonlarını azaltmadaki veriminin bir değerlendirmesine olanak sağlamıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar, fazlar arasında kimyasal dengede ayrışmayı kabul eden bir sayısal model kullanılarak elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

1.3 Genel Tekrar

1.3.1 Giriş

Literatürde birçok kirleticinin yeraltı suyuna sızması sırasında çok-fazlı akıma ve taşınmaya dair oldukça büyük bir bilgi birikimi vardır. Bu çalışmaya dolaysız olarak bağlı alanlar — topraktaki hareketsiz ÇBSH'ların su ile sızdırılması ve havalandırılması — aşağıdaki bölümlerde tartışılmıştır.

1.3.2 Laboratuvar Kolonlarında Doymamış Bölge

Yeryüzünün hemen altındaki doymamış bölgede zemin tanelerinin arasındaki boşlukların sadece bir kısmında su bulunur. Doymamış bölgede bulunan su zemin tanelerinin çevresinde moleküler ve kapiler gerilmelerle tutulmaktadır. Bu bölgedeki su yerçekiminin

ve kapiler gerilmelerin etkisi altında hareket eder. Bu hareket oldukça karışık olup incelenmesi zordur, kapiler gerilmelerin şiddetine göre hareketin yönü aşağıya veya yukarıya doğru olabilir. Suyun moleküler adezyon kuvvetleriyle taneye yapışan ve yerçekimi etkisiyle taneden ayrılmayan kısmına *peliküler su* denir.

Doymamış bölge, laboratuarda akrilik (sentetik,naylon) kolonlar kullanılarak simule edilmiştir (van Genuchten ve Wierenga, 1986). Bu çalışmada toprak kolonunun altında kapiler engel oluşturması bakımından bir basınç plakası kullanılmıştır. Kullanılan plakalar, toprak kolonu doymuş durumda iken ve düzgün çalıştırıldığında, sadece sıvı akışkanı geçirme ve hava gibi gaz fazında bulunan akışkanı geçirmeme özelliğine sahiptir. Plakadan havayı itmek için gereken basınç, hava giriş basıncı olarak bilinir. Plaka, doymamış akım için gerek duyulan şekilde, yani toprakla temasta bulunan toprağa suyun kontrollu bir negatif basınçla ya da emme (yani pozitif kapiler basınç) ile girmesini sağlamıştır. Bu, plakanın aşağı tarafındaki akışkan basıncının kontrol edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Doymamış bölgedeki akım koşulları, kolonun tabanında oluşturulan bir emme ve tepede sağlanan suyun doymuş hidrolik iletkenliğinden daha az bir sabit su akısı ile sürdürülmüştür.

Kolonun tepesinde yeterli bir süre boyunca düzenli bir su akışının sağlanması karalı akım koşullarını oluşturmuştur. Taneler arasındaki küçük ve değişken kesitli düzensiz kanallarda yer alan akımın ayrıntılı olarak incelenmesi çok güçtür. Ancak olaya makroskopik ölçekte bakılırsa, yani su moleküllerinin bu kanallardaki hareketi yakından incelenmeyip de çok sayıda boşluğu içine alan bir zemin kesiti gözönüne alınırsa hareketin Darcy kanununa uyduğu görülmüştür. Buna göre basitleştirilmiş durumlarda, doymamış toprakta düzenli akım için matematiksel bir çözüm analitik olarak elde edilebilir (Gardner, 1958). Darcy'nin akım denklemi ile başlanırsa, A kesitsel alanı olan bir zeminden Q_w debisi geçen hızı (Q_w/A) ve piyezometrik eğimi (dH/dz) ölçülürse belli bir zemin için çeşitli debilerde ölçülen hız ve piyezometrik değerlerinin orantılı olduğu görülür:

$$Q_w = AK \frac{dH}{dz} \quad (1.1)$$

denklemde, Q_w = Su akım hızı [L^3/T]

K = Hidrolik iletkenlik [L/T]

z = düşey yükseklik [L]

A = Enine kesitsel alan [L^2]

Bu kanun, hız ile yük kayıplarının laminar akımlardaki gibi lineer olarak bağıntılı olduğunu gösteren ampirik bir formüldür. Akım yönünde ölçülen z uzunluğu boyunca meydana gelen H yük kaybı piyezometre yüksekliğindeki azalma olarak tanımlanır:

$$H = -\frac{\psi}{\rho_w g} + z \quad (1.2)$$

denklemde z geometrik yüksekliktir ve aşağıya doğru artıdır, ρ_w suyun yoğunluğudur, g yerçekimi ivmesi ve ψ su basıncı ya da ıslanma fazındaki basınçtır. Ek olarak, hız da aşağıdaki eşitlik ile tanımlanabilir.

$$f = \frac{Q_w}{A} \quad [L/T] \quad (1.3)$$

Bu analizde, havadaki, ıslanmama fazındaki basıncın atmosferik olduğu, yani p_c kapiler basıncın akıya, ψ eşit olduğu öngörülmüştür. Matris emme yükü, S ise şöyle tanımlanmıştır:

$$S = -\frac{\psi}{\rho g} \quad (1.4)$$

denklemde, S kısmen doymuş toprakta uzunluk birimleri ile pozitif değerler alır.

1.2-1.4 Denklemleri 1.1 Denklemine yerleştirildiklerinde, aşağıdaki denklem kurulur:

$$f = K(S)\left(\frac{dS}{dz} + 1\right) \quad (1.5)$$

İşaretlerin uygunluğu şu noktalar göz önünde tutulduğunda doğrulanabilir: 1) +1 aşağıya doğru pozitif akı (yani yerçekimi yönünde) verir ve 2) pozitif dS/dz (yani daha büyük derinliklerde daha yüksek emme) aşağıya doğru pozitif akıya işaret eder.

Sabit akı ile düzenli akım için z aşağıdaki eşitlik ile çözülebilir:

$$z = \int \frac{dS}{\frac{f}{K(S)} - 1} \quad (1.6)$$

$K(S)$ için Campbell'den (1985) aşağıdaki şekilde bir fonksiyon kullanıldığında

$$K = \frac{B}{S^n} \quad (1.7)$$

denklemden $B = \text{Sabit} = S_e^n K_s$

S_e = Hava giriş emişi [L]

K_s = Doymuş hidrolik iletkenlik [L/T]

n = empirik toprak parametresi [1]

Ardından,

$$z = \int \frac{dS}{\frac{f}{\frac{B}{S^n}} - 1} = \frac{B}{f} \int \frac{dS}{S^n - \frac{B}{f}} \quad (1.8)$$

Toprak için gerçekçi bir değer olarak $n = 3$ kabul edildiğinde çözüm:

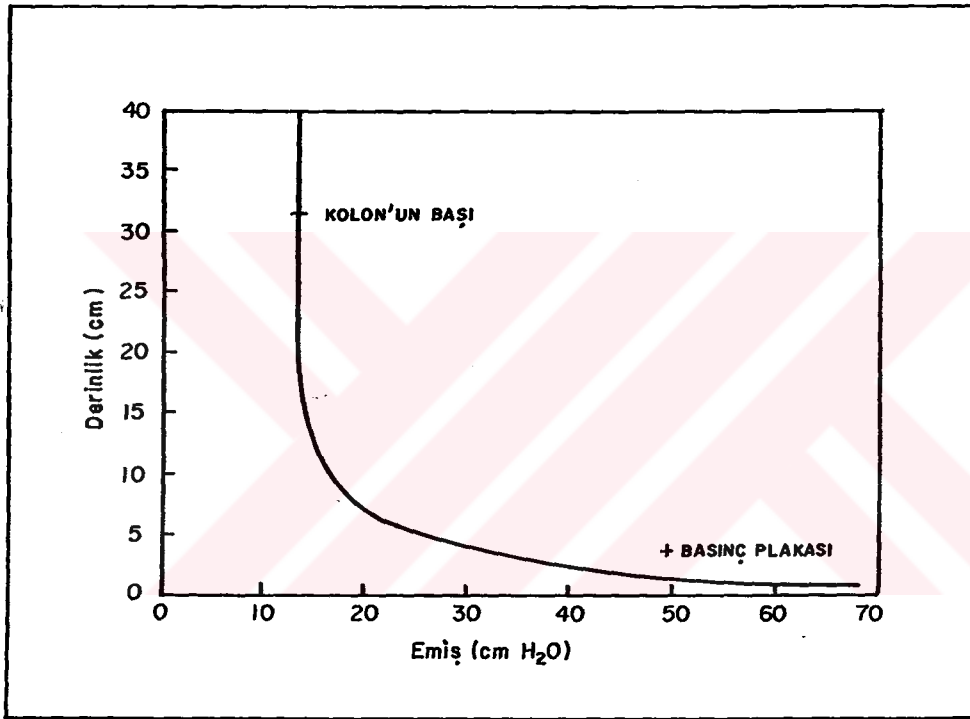
$$z = -\frac{B}{6f\gamma^2} \ln\left(\frac{(g-S)^3}{\gamma^3 - S^3}\right) + \frac{1}{\gamma^2\sqrt{3}} \tan^{-1}\left(2S + \frac{\gamma}{\gamma\sqrt{3}}\right) + C \quad (1.9)$$

denklemden,

$$\gamma^3 = \frac{B}{f} \quad (1.10)$$

Sabit C , bilinen sınır değerleri kullanılarak bulunabilir. Örnek olarak, 1.9 Denklemi çözülmüştür ve bu çalışmada tahmin edilen parametreler ($n = 3$, $K_s = 0.029$ cm/hr, $S_e = 10.2$ cm H₂O ve $f = 0.015$ cm/hr) kullanılarak Şekil 1.3’de gösterilen matriks emme yüküne karşı derinlik çizilmiştir.

Şekil 1.3 göstermektedir ki, eğer 60 cm H₂O emme yükü kolonun tabanına uygulanırsa, o zaman kolonun üst kesiminde, akımın sadece yerçekim güçleri ile oluştuğu bir birim eğim durumu oluşur. Yüksek emme yüklerinden, seviye ile düzgün emme yüküne geçiş bölgesi oldukça hızlıdır. Kolon deneylerinde birim eğim akım koşullarının yani düzgün düşey su doygunluğunun istenmesinin sonucu olarak teori, optimum vakumun (emmenin), uygulanan su akımı için birim eğim akımının oluştuğu ya da Şekil 1.3’de görüldüğü gibi yaklaşık olarak 13 cm emmeye denk gelen yerden uygulanması gerektiğini belirtmektedir. Birim eğim akım koşulları için, bunun biraz üzerinde bir uygulama, kolonun büyük bir kısmı için düzgün su doygunluğu oluşturacaktır. Sunulan çözüm kolon boyunca homojen toprak koşullarının olması şartına bağlıdır. Kolonun kurulması toprak hidrolik özelliklerinde değişiklikler yaratabileceği ve ÇBSH dağılımı tavandan tabana değişebileceği için bu varsayım her zaman doğru olmayabilir. 1.6 Denklemini çözmek amacıyla n ’in farklı değerleri için sayısal integrasyon yöntemi kullanılabilir. Corey (1986) düzenli akım koşullarında basınç dağılımları ve tabakalı topraklar için yararlı bir açıklama sunmuştur.



Şekil 1.3

Emiş miktarına bağlı kolondaki seviye değişimi

Awadallah ve Abughararah (1997) doymamış toprak kolonlarında kirleticilerin taşınımını hem deneysel hem matematiksel olarak göstermeye çalışmışlardır.

1.3.3 Çok Bileşenli Sıvı Hidrokarbon ile Kirlenmiş Topraklarda Sızma

Hidrokarbon kirliliği en yaygın olarak karşılaşılan toprak kirliliği türlerinden bir tanesidir. Hidrokarbon veya diğer organik kirleticilerin dökülmesi veya sızması nedeniyle oluşan toprak kirlenmesi halinde, dökülen hidrokarbon miktarını hareketsiz hale getirmek için gerekli toprak hacmi, dökülen hidrokarbon miktarı ile doğru, toprağın porositisi ve dökülen hidrokarbonun hareketsiz hale geldiği durumdaki doygunluğu (residü) ile ters orantılıdır. Toprak porozitesi arttıkça residü artacağından kirlenmiş toprak hacmi azalacaktır.

Benzin gibi su ile karışmayan bir akışkanın topraktan sızmasına imkan verildiğinde bir kısmı toprak ortamında kalacaktır. Bazen “kalan doygunluk” (residü) adı verilen bu akışkan, toprak ortamındaki diğer akışkanlara ayrışabilecek bileşenler içerebilir. Hava ve su gibi akışkanlar kapiler ve moleküler gerilmeler etkisiyle zeminin içine süzülürler, zeminden sızan su doymamış bölge arazi kapasitesine eriştikten sonra yeraltı suyuna katılır, ancak o zaman kirleticiler topraktan uzaklaştırılabilir. Bu, sızdırma işlemi olarak tanımlanabilir. Sızdırma işleminin ayrıntılı bir tekrarı Nielsen vd., (1986) tarafından sunulmuştur.

Pek çok çalışma hareketsiz CBSH’ların geçirgen ortamda sızmalarını araştırmıştır (van der Waarden vd. 1971; Fried vd. 1979; Pfannkuch 1984; Schwille 1988; Hunt vd. 1988; Miller vd. 1990; Zhou ve Blunt, 1997, Vangeel ve Sykes, 1997 ve Hayden vd., 1997). Su ile karışmayan yağ fazındaki sıvı hidrokarbonların dağılma katsayılarını belirlemek üzere Zhou ve Blunt (1997) tarafından 3 fazlı drenaj deneyleri yürütülmüştür. Vangeel ve Sykes (1997) heptan’ın hareketli su tablası olduğu durumda toprak tarafından tutulma ve taşınma mekanizmalarını belirlemek üzere 2 boyutlu çok fazlı deneyler yürütülmüştür. Hayden vd., (1997) tarafından organik maddenin toprakta benzin kalan doygunluğuna

etkisi çalışılmıştır. Organik madde miktarı arttıkça toprakta benzinin kalan doygunluğunun arttığı gözlenmiştir.

Miller vd. (1990) toluen içeren geçirgen ortamda, doymuş akım için hızla sınırlı taşınma katsayılarını belirlemeyi hedefleyen deneyler yapmıştır. Yeraltı suyu akım sistemleri için gerçekçi akım hızları kullanıldığında toluenden suya ayrışmanın dengede olduğu bulunmuştur.

Doymuş akımda tutulan CBSH'ların sızdırılması ile ilgili diğer çalışmalar Schwille (1988) ve Hunt vd. (1988) tarafından yapılmıştır. Hunt vd. (1988) çalışmalarına saf hidrokarbon bileşiklerinin yanı sıra benzini de dahil etmiştir. Hidrokarbonların çözünürlüklerindeki farklılıklara bağlı olarak oluşan yağ ürününün zamanla azaldığı gözlenmiştir. van der Waarden vd. (1971) hidrokarbonların kalan yağdan süzülme suyuna transferleri üzerine bir çalışma yapmıştır. Kullanılan yağlar benzin, kerosin ve gaz yağıdır. Bütün bu çalışmalar, normal yeraltı suyu akım şartlarında akışkan fazdaki kirleticilerin varolan hidrokarbonlar için denge konsantrasyonlarında bulundukları fikrini desteklemektedir.

Sızma sırasında çok-bileşenli sıvı hidrokarbonların kompozisyon değişimlerini inceleyen araştırmalar sınırlıdır. Eastcott vd. (1987) tarafından yapılan bir çalışmada motorin ve bir sentetik hidrokarbon karışımının sızmasına bakmak için toprak kutu deneyleri yapılmıştır. Tasarlanan deneysel düzenek hidrokarbonları buharlaşmaya ve biyolojik parçalanmaya tabi tutmuştur. Taşınma işlemlerinin başlangıç simülasyonları yürütülmüştür. Hidrokarbon karışımlarındaki kompozisyon değişimleri, gaz kromatografi analizinde birlikte geçen bileşik gruplarını sınıflandırılması ile niteliksel olarak tartışılmıştır. Sonuç olarak, fazlar arasında kimyasal denge varsayılarak, sıvı hidrokarbonun buharlaşmaya ve sızdırılmaya tabi tutulduktan sonraki özellikleri simule edilebileceğine karar vermişlerdir.

1.3.3.1 Topraktaki Kalan Doygunluk

Benzinle kirlenmiş topraklardaki sızdırmayı anlamak için, toprağın havalandırma bölgesinde kalabilecek benzin miktarını anlamak önemlidir. Yeterli süzme zamanı

tanındığında, su tablosunun üzerindeki geçirgen tabakada hareketsiz durumda tutulan benzin, suyun mekanik bir dengede bulunduğu ve net bir itici gücün olmadığı hidrostatik bir duruma ulaşacaktır. Bu süzme durumunun daha iyi anlaşılabilmesi için suyun topraktaki benzeri davranışı incelenebilir. Su doygunluğuna karşılık su tablosunun üzerindeki yükseklik oldukça ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Geçirgen tabakadaki ikili akışkan sistemleri için basınç-doygunluk ilişkisini belirlemek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Sıkça kullanılan iki teknik kolon süzmesi ve basınç hücresi yöntemleridir (Prill vd., 1965). İki yöntem de birbirine benzemektedir, ancak basınç hücresinin avantajı, uygulanan basıncı kontrol ederek nem profilinde herhangi bir noktayı temsil edebilecek kısa bir toprak kolonunun kullanılabilmesidir. Prill ve Johnson (1967) iki teknik kullanılarak belirlenen nem profillerinin karşılaştırılabilir olduklarını bulmuşlardır.

Su tablosunun oldukça üzerindeki ya da yüksek su gerilimindeki toprak nemi askıda (pendular) bir doygunluk durumunda bulunabilir (Smith 1933). Versylus (1917) tarafından tanımlanan askıda doygunluk, toprak temas noktaları etrafında tek sıvı halkalarının bulunduğu bölüm olarak tarif edilir. Askıdaki suyun su tablosu ile hidrostatik dengeye ulaşması için su, çok yavaş bir işlem olan buhar fazında taşınmaktadır.

Doymamış toprak profilinde benzin, su gibi askıda kalabilir. Hoag ve Marley (1986) hem kuru toprakta hem de nemli toprakta, benzinin süzülmesini inceleyen kolon deneyleri yapmıştır. Yazarlar, benzinin kalan doygunluğu için en önemli şeyin parçacık tanelerinin boyutu olduğunu bulmuştur. Başlangıçta kuru, kalın ve ince olan topraklar için benzin doygunluk derecesi %14-55 (gözenek hacmi ile değişen oranlarda) arasında değişmiştir. Benzin doygunluklarında, başlangıçta ıslak olan orta-boylu kumlar için %20-30 ve başlangıçta su ile ıslanmış olan ince kumlarda %60 azalma belirlemişlerdir.

Wilson vd., (1990) organik sıvıların kalan doygunluklarını belirlemek için deneyler yapmıştır. Azaltılamaz akışkan doygunluğu (yani uygulanan emmeyi daha fazla artırmanın akışkan doygunluğunda sadece ihmal edilebilecek kadar düşüşe neden olan doygunluk) sağlamak için ıslatıcı akışkana yeterli vakum uygulanmıştır. Kumlu bir ortamda organik sıvı kalan doygunluğunun yaklaşık olarak %9 olduğunu bulmuşlardır. Bu deneylerde,

Soltrol-130 ve C10-C12 izoparafinleri organik faz olarak kullanılmıştır. Akışkanların doymuş ve doymamış topraklarda nasıl tutulduğunu belirlemek için görüntüsel teknikler kullanılmıştır. Alıkonan organik sıvıların, havalandırma bölgesinde film, geçici halkalar, akışkan geçici halkaları saran dilimler ve dolmuş gözenek boğazları şeklinde tutulduğuna karar verilmiştir.

Değişik başlangıç su doygunluğuna sahip topraklardaki benzinin kalan doygunluğu üzerine çalışan Zaidis ve arkadaşları (1991), bir topraktaki su doygunluğunun ve benzin doygunluğunun toplamının yalnızca aynı denge kapiler basıncına sahip hava-benzin sistemindeki benzinin doygunluğuna eşit olduğunu deneysel olarak göstermişlerdir. Diğer bir deyişle, dengeye doğru süzülme yaşandığında, toprakta ne kadar çok su varsa o kadar az *kalan* benzin miktarı beklenebilir. Aynı zamanda, su doygunlukları yüksek ise (yani su doygunluğu benzinin hava-yağ sisteminde, kalan düzeylerde olabilecek doygunluğundan daha fazla ise), o zaman benzinin süzülmesinden sonra geriye kalan benzin miktarının, su doygunluğundan bağımsız düşük sabit bir değer olduğunu bulmuşlardır.

Bu çalışmadaki doymamış bölgede taşınma deneyleri için hareketsiz kalan doygunluk durumunun bulunması istenmektedir. İdeal olan, CBSH'nın matematiksel olarak tarif edilebilecek düzgün dağılımını, hareketliliğin önemli olmayacağı düşük doygunlukta oluşturmaktır. Kalan doygunluk da istenmektedir çünkü önemli bir kalınlığın doymamış bölgesinin büyük kısmı, CBSH kaynağının yarım bırakıldığı ve yaklaşık olarak statik bir duruma ulaşılmasından sonraki durumunda olabilir.

1.3.3.2 Denge Durumunda Fazlar Arası Taşınım

Kirleticilerin toprakta fazlar arasında nasıl taşındığını anlatan iki yöntem, dengede olan ve dengede olmayan fazlar arası kütle taşınmasıdır (Nielsen ve arkadaşları, 1986). CBSH ile kirlenmiş topraktaki sızma sırasında hangi durumun geçerli olduğunu anlamak önemlidir. Dengede olmayan fazlar arası taşınma ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalar Bölüm 1.3.3.3'te tartışılmıştır.

Denge durumundaki sistemlerde ya da bölgesel denge öngörüsü geçerli olduğunda, toprakta bulunan bütün fazlar kimyasal bir denge durumundadır. Sistemdeki bütün fazlar arasında kimyasal denge olduğunu öngörerek, toprak kolonları içerisinde sudaki çözünmüş bileşiklerin taşınmalarını tarif eden denklem klasik tek-boyutlu adveksiyon-difüzyon denklemidir:

$$R_d \frac{\partial c}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - \kappa c + \sigma \quad (1.11)$$

denklemden, geciktirme katsayısı R_d şöyle tanımlanmıştır:

$$R_d = 1 + \frac{\rho_b k_s}{\theta} \quad (1.12)$$

Bu denklemlerde, c , sudaki kirletici konsantrasyonu ($M L^{-3}$),

t , zaman (T),

D_L , z yönünde dispersiyon katsayısı ($L^2 T^{-1}$),

v , ortalama gözenek su hızı ($L T^{-1}$),

κ , birinci dereceden azalma terimi,

σ , sıfır dereceden üretim terimi ($M L^{-3} T^{-1}$),

ρ_b , toprak yoğunluğu ($M L^{-3}$),

k_s , toprak sorpsiyon dağılım katsayısı ($M/M / M/L^3$) ve

θ , hacimsel su miktarıdır.

Adsorpsiyonun net etkisi olan kirletici taşınım hızının azalması, geciktirme katsayısı R_d fiziksel anlamda kirletici taşınım hızının oranıdır. R_d 'nin 1 olması halinde $Kd=0$ 'dır; ve kirletici adsorbe edilmemektedir. $R_d < 1$ olması halinde kirletici taşınma hızı, su akış hızından büyüktür, ve negatif adsorpsiyon söz konusudur. $R_d > 1$ olması halinde ise kirletici taşınma hızı, su akış hızından küçüktür ve kirletici adsorbe edilmektedir; diğer bir deyişle topraktan yıkanan kirletici kütle miktarı azalmaktadır.

1.11 Denklemi geniş bir aralıktaki sınır değerleri için van Genuchten ve Alves (1982) tarafından çözülmüştür.

Çorapçıoğlu ve Baehr (1987) bölgesel denge öngörüsünde (BDÖ) işleyen petrol ürünleri için çok-fazlı bir taşınma modeli sunmuştur. Geliştirilen modelde BDÖ bileşenleri hava, su, toprak ve karışmayan akışkan fazlarındaki bileşenlerden oluşan, ve fazlar arasında denge ilişkileri kullanılarak ayrıştırılabilen kimyasal bileşenlerden oluşur. Çalışmada sonuç olarak, doymamış su akımında sızan hareketsiz karışmayan kirletici probleminin modelin simule edebileceğine karar verilmiştir.

Baehr ve Çorapçıoğlu (1987), modellerinde doymamış su akımına sızan hareketsiz benzini, gerçekçi parametreler kullanarak simule etmiştir. Simulasyonlarında, yüksek çözünürlüğüne ve benzindeki düşük kütle oranına dahil olmasına bağlı olarak ilk önce benzen azalmıştır. Analizlerin gösterdiğine göre 10 cm uzunluğundaki bir kolondan çıkan sudaki toplam benzin hidrokarbonlarında, önemli bir azalma meydana gelmesi için 10 yıl geçmesi gerekmektedir.

Baehr (1987) doymamış bölgede hidrokarbonların seçici taşınması için aynı modeli kullanmıştır. Model simulasyonları, akışkan fazda benzin bileşenlerinin konsantrasyonlarının zamanın fonksiyonu olarak değiştiğini göstermiştir. Modellenen durum, atmosfere en yüksek düzeyde hidrokarbon kaybına izin veren bir yüzey sınır koşulunu içermektedir. Bu sınır koşulu ile simulasyon, benzen ve toluen gibi hafif hidrokarbonların zamanla azalırken daha ağır ve daha az uçucu bileşiklerin CBSH içinde artan kütle oranlarına bağlı olarak arttığını göstermiştir.

CBSH içeren topraklardaki taşınma işlemleri üzerine pek çok araştırmacı laboratuvar çalışmaları yürüttü. Schwille (1988) klorlu hidrokarbonları kullanarak çözünme deneyleri yapmıştır. Sadece 1 metrelik topraktan, kalan düzeyde perkloroetilen 1 m/gün akım hızı ile geçirildikten sonra, suyun perkloroetilen ile doymuş olduğunu bulmuşlardır. Buradan varılan sonuç, orta su akım hızları ile bile yüksek klorlu hidrokarbon düzeyleri yaratmak için kısa temas zamanının yeterli olduğu göstermiştir.

Van der Waarden vd., (1971) kalan hidrokarbonların sızıntı suyuna taşınmaları üzerine laboratuvar deneyleri yapmıştır. Deneylerde, alt sınırı su tablosundan oluşan, 100 cm uzunluğunda kolonlar kullanılmıştır. Bu koşullar altında kolonlara sağlanan su akısına bağlı olarak deneyler kısmen doymuş ve kısmen doymamış kolonlarda yürütülmüştür. Üzerine herhangi bir kimyasal adsorplanma olmayacağı düşünüldüğünden kolonlar toprak malzeme yerine cam parçacık dolgu malzemesi ile doldurulmuştur. Cam parçaları ile doldurulmuş kolonlarda, yağ fazından suyun ayrıştırabildiği bileşenler sızıntı suyu ile denge konsantrasyonlarında sızdırılmıştır. Bu deneylerde cam parçacıkları kullanıldığı için adsorpsiyon ihmal edilebilir düzeyde olmuştur oysa ki, değişen mineral kompozisyonuna, kil içeriğine ve organik maddeye bağlı olarak topraklarda adsorpsiyon oldukça önemli olabilir. Adsorpsiyon, kirletici maddenin bir kısmını ortamdan uzaklaştırarak, sızan akışkana bileşenleri iletme özelliğini değiştirmekte oldukça önemli bir rol oynayabilir.

1.3.3.3 Dengede Olmayan Kütle Taşınması

Toprakta bulunan fazların kimyasal dengede olmadığı durumlar, bir bölgede fazlardan birinde ya da iki fazın arasındaki geçişteki kirleticilerin difüzyonunun, seçici taşınma olduğu durumlardır. Dengede olmayan taşınma davranışı potansiyel olarak önemli derecede daha düşük akışkan faz konsantrasyonlarına neden olabilir. Kimyasal dengeye ulaşılmayan akışkan bir sistemde taşınmayı simule etmek için, hıza dayalı bir transfer formülü kullanılabilir.

Burada, Lapidus ve Amundson (1952) tarafından önerilen doğrusal hız transfer modeli kullanılarak basit bir çözüm geliştirilmiştir. Suyun düzgün dağılımlı ÇBSH kaynağından geçerek aktığı bir kolon uzunluğundaki konsantrasyon dağılımı için çözüm geliştirilmiştir. Burada, ÇBSH kaynağından hareket halindeki akışkana olan kütle akışı, akışkandaki konsantrasyon ve akışkandaki kirleticinin denge konsantrasyonu arasındaki fark ile oluşturulur:

$$m = \frac{\alpha}{\theta} (c - c_{sat}) \quad (1.13)$$

denklemden,

m	=	ÇBSH'dan suya kütle transferi $[M/L^3]$
α	=	Kütle transferi katsayısı $[1/T]$
c_{sat}	=	Denge konsantrasyonu $[M/L^3]$

1.13 Denklemi adveksiyon-difüzyon denkleminde katıldığında:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\alpha}{\theta}(c - c_{sat}) = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1.14)$$

Düzenli durum koşullarının bulunduğu $c(z = 0) = 0$ durumunda, Carslaw ve Jaeger (1959) tarafından verilen çözüm:

$$c = c_{sat} \exp\left(-\frac{v - (v^2 + 4D_L \frac{\alpha}{\theta})^{1/2}}{2D_L} z\right) \quad (1.15)$$

şeklindedir.

Bu denklem, deneysel kolon verileri sızıntıda kirleticinin doygun konsantrasyonundan (c_{sat}) daha düşük konsantrasyonları gösterdiğinde α 'yı çözmek amacıyla kullanılabilir. Bu denklem derinlik z arttıkça sudaki kirletici konsantrasyonunun arttığını ve c_{sat} 'a yaklaştığını belirtmektedir. Hız'ın, v 'nin artması sistemin dengeye ulaşmak için daha uzun mesafelere ihtiyacı olmasına neden olur.

Yukarıdaki ifade, taşınmanın akışkan faz konsantrasyonu ve ulaşabilecek maksimum konsantrasyon olan c_{sat} arasındaki fark ile oluşturulduğu basitleştirilmiş bir koşul için geçerlidir. Cameron ve Klutr (1977) tarafından önerilen benzer fakat daha genel bir model, geçirgen ortamın iki bölgeden oluştuğunu hesaba katmaktadır ve Coats ve Smith (1964) tarafından geliştirilen formüle dayanmaktadır. Model, hareketli ve hareketsiz akışkanlar arasındaki karşılıklı değişimin zamana bağlı bir mekanizma tarafından yürütüldüğünü öngörmektedir. Hareketsiz için im ve hareketli için m altkarakterini kullanan matematiksel formül şöyledir:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \frac{q}{\theta_m} \frac{\partial c_m}{\partial z} \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \frac{\alpha}{\theta_{im}} (c_m - c_{im}) \quad (1.17)$$

Model, akım bölgesinden izole edilmiş su içeren sistemlere uygulanabilir. Bunlar, toprak parçacıkları arasında yerleşmiş olan sudan yüksek ölçekte heterojenite ile izole edilmiş suya kadar her şeyi kapsamaktadır. Bu model aynı zamanda ikili geçirgen model olarak da anılmaktadır.

Miller vd., (1990) tarafından hareketsiz ÇBSH içeren geçirgen ortamda, dengede olmayan taşınmayı incelemeyi hedefleyen deneysel bir çalışma yürütülmüştür. Çalışmalarda, cam parçacıkları ve hareketsiz toluen ile doldurulmuş suya doymuş kısa kolonlar, dengede olmayan taşınmanın varlığını test etmek için farklı su akım hızlarına tabi tutulmuşlardır. Dengenin, geniş bir aralıktaki akışkan faz hızları ve ÇBSH doygunluklarında oluştuğu sonucuna varılmıştır.

1.3.4 Çok-Bileşenli Sıvı Hidrokarbon Ayrışması

Benzin gibi çok-bileşenli bir sıvı ile çalışıldığında, ÇBSH ile temas eden akışkanlarda oluşan denge konsantrasyonları ÇBSH kompozisyonunun bir fonksiyonudur. Saf ya da tek bileşenli ÇBSH hava ile dengelendiği zaman oluşan buhar basıncı, saf sıvının üzerinde oluşanla aynıdır. Aynı bileşik, bir ÇBSH karışımının bileşeni olduğunda ise buhar basıncı artık saf sıvının üzerindeki aynısı olmayacaktır. Oluşan buhar basıncı Raoult Kanunu kullanılarak açıklanabilir (Brown ve LeMay 1977):

$$P_i = X_i P_i^o \quad (1.18)$$

i bileşiğinin buhar basıncı olan P_i , saf sıvı buhar basıncının i bileşiğinin mol kesiri olan X_i ile P_i^o çarpımına eşittir. Bir bileşenin mol kesiri arttıkça ya da azaldıkça ona bağlı buhar

basıncı da artar ya da azalır. Buhar fazında ideal gazlar gibi davranan ÇBSH bileşiklerinin ideal gaz kanununa uydukları düşünülürse,

$$P_i V_g = nRT \quad (1.19)$$

Denklemden V_g gaz tarafından tutulan hacim, n , i bileşiğinin mol sayısı, R evrensel gaz sabiti ve T sıcaklıktır. Ideal gaz kanunu, Raoult Kanunu'na yerleştirildiğinde, bileşiğin havadaki konsantrasyonu, ÇBSH içinde i mol oranının doğrusal fonksiyonu olarak belirlenebilir,

$$G_i = H_{hc}^i X_i \quad (1.20)$$

Denklemden, G_i havadaki konsantrasyon ve H_{hc}^i hava-ÇBSH dağılım katsayısıdır.

Kirleticilerin hava ve su arasındaki transferi, bir gazın çözünürlüğünün C_i , gazın çözelti üzerindeki kısmi hava basıncına P_i doğrusal orantılı olduğunu belirten Henry Kanunu ile tanımlanır (Brown ve LeMay 1977):

$$C_i = kP_i \quad (1.21)$$

Orantısallık sabiti k , Henry sabitidir. Henry Kanunu ideal gaz kanunu kullanılarak konsantrasyon terimleri ile sabit sıcaklık sistemleri için geçerli olan yeni bir orantısallık sabiti ile H_{hs}^i yazıldığında:

$$H_{hs}^i = \frac{G_i}{C_i} \quad (1.22)$$

Çok-bileşenli hidrokarbon bileşenlerinin toprağa ayrışmasının, bileşik etkileşimlerinden etkilenmediği varsayılmaktadır. ÇBSH'nin toprakta ayrışması basit bir doğrusal ilişki ile $S_i = K_d C_i$ açıklanmaktadır. Burada S_i toprakta adsorplanan i konsantrasyonudur ve K_d genellikle dağılım katsayısı da denilen ayrışma katsayısıdır.

Bazı toprak sistemleri için daha uygun olan doğrusal olmayan ilişkiler Valocchi (1985) tarafından açıklanmıştır ve Weber vd., (1991) adsorplanma olayının detaylarını açıklamışlardır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, özellikle kuru toprak sistemlerinde uçucu organik bileşiklerinin toprak buhar fazından toprak minerallerinin üzerine sorplandığını göstermektedir (Amalı vd., 1994; Batterman vd., 1995; Lin vd., 1996).

Jonge vd., (1997), fuel oil ile kirlenmiş topraklarda hidrokarbon kompozisyonunu ve bunların biyolojik olarak parçalanabilirliğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, yüksek konsantrasyonlarda, hidrokarbon bileşenlerinin biyolojik olarak kullanılabilirliğinin bileşenin sıvı fazdaki çözünme miktarına bağlı olduğu, düşük konsantrasyonlarda ise desorpsiyon ve difüzyonun hız belirleyen faktör olduğu bulunmuştur.

1.3.5 Toprak Buhar Ekstraksiyonu

Buhar basıncı 0.5 mm Hg'nın üzerinde olan veya Henry sabiti 0.01 den yüksek olan kirleticilerin bulunduğu toprak, buhar ekstraksiyonu yoluyla temizlenebilmektedir. Topraktan en fazla buhar ekstraksiyonu kirleticilerin katı ve buhar fazları arasındaki dağılımının dengeye erişmesi halinde gerçekleşmektedir. Ekstraksiyon sisteminin hidrolik tasarımında kirlenmiş toprağın hava iletkenliği önemli bir parametredir. Çünkü sistemin etkinliğinin belirleyen buhar akım yoğunluğu hava iletkenliği tarafından kontrol edilmektedir. Hava iletkenliğini belirleyen önemli toprak özellikleri ise bünye, sütrüktür ve rutubet miktarıdır. Toprakta kil ve hümik madde miktarının yüksek olması kirleticilerin adsorplanma eğilimini artıracığından buharlaşmalarını engellemektedir. Ekstraksiyon sisteminin tasarımında hava iletkenliğinin yanı sıra açılacak kuyu sayısı, kuyular arasındaki mesafe ve kuyuların yerlerinin tespiti oldukça önemlidir. Toprak buharının ventilasyonu yoluyla uçucu kirleticilerin topraktan uzaklaştırılmasına ek olarak, daha az uçucu kirleticilerin hava temini sebebiyle biyodegradasyonu da teşvik edilmektedir.

Toprakta organik bileşiklerin uçucu hale geçirilmesi için sınırlı sayıda laboratuvar çalışması yapılmıştır.

Wootan ve Voynich (1984) 3m x 3m x 1.2m boyutlarındaki model bir su yatağındaki topraktan benzin buharlarının uzaklaştırılması için güçlendirilmiş havalandırmayı araştırmıştır. Laboratuvar tank deneylerinde, yüzen benzin lensi ve üzerinde hareketli hava fazı bulunan akan su tablosu vardır. Deneyler üç tip benzin uzaklaştırması için incelenmiştir: akan su ile uzaklaştırılan AFOS benzin, akan su içinde uzaklaştırılan çözünmüş benzin ve dışarı çıkan havada uzaklaştırılan buharlaşıcı benzin buharı. Çalışmanın yoğunluk noktası farklı havalandırma geometrilerinin etkinliği üzerinde iken, akışkan faz derişim ölçümleri havalandırma sırasında benzinin ağır kesimlerine doğru kompozisyon değişimleri olduğunu gösterdi. Kütle dengesi, akışkan faz taşınmasının uzaklaştırılan toplam kütlenin sadece küçük bir yüzdesini kapsadığını göstermiştir. Benzinin tamamen uzaklaştırılması sağlandıktan sonra deneyler bitirilmiştir. Kullanılan sistemin karmaşıklığının yanı sıra bu, tekniğin potansiyel yeraltı suyu kirlenmesini azaltması yönünden verimliliği sınırlıdır.

Toprakta buhar taşınması Johnson vd., (1987) tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada buhar ve su fazları arasında kütle değişiminin rolünü incelemek üzere yapılmış olan adveksiyon deneylerinin yanı sıra tek-boyutlu difüzyon deneyleri de yapılmıştır. Çalışma sonucunda pek çok farklı koşul için gözenek suyu ve gözenek buharı arasındaki kütle değişiminin bir denge durumunu gösterebilecek kadar yeterli hızda gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Benzinde düşük-buhar basınçlı bileşiklerin varlığına bağlı olarak, toprakta geri kalan hidrokarbonların yeraltı ortamından kısa zamanda ayrılmasının zor olduğu fakat uçucu bileşiklerin kolayca uzaklaştırılabileceği yargısına varmışlardır.

Teknas Araştırma Enstitüsü'de (1983) laboratuvarında bir model su yatağından (akifer) benzin buharlarının temizlenmesi için güçlendirilmiş havalandırma koşulları incelenmiştir. Deneylerde kullanılan su yatağı 3x3 m boyutlarında ve derinliği 1.2 m dir. Tankların su yüzeyi belli bir eğime getirilerek ve üç tip benzin taşınması izlenmiştir: akan su ile taşınan ÇBSH şeklinde benzin, suda çözünmüş benzin ve dışa atılan havadaki ekstrakt edilen

benzin buharı. İki farklı kum geçirgenliği kullanılarak, tanklarda değişik havalandırma geometrileri de incelenmiştir.

Johnson vd., (1990a) topraklardan çok-bileşenli sıvıların ayrılmasını sayısallaştırmayı amaçlayan bir çalışma yapmıştır. Toprak, su, hava ve sıvı hidrokarbon arasında denge durumunu öngören sayısal bir model geliştirmişlerdir. Verilen sıvı bir hidrokarbon için ölçekli bir kütle ayrılma eğrisi geliştirilebileceğini ve bu ilişkinin değişik başlangıç kirletici hacimleri ve hava akım hızları için toprak buharı ekstraksiyon zamanları tahmin etmek için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Wilson vd.,'nin, (1988) yaptığı çalışmada, kirleticilerin akım ve havada taşınmaları problemlerine analitik çözümler getirilmiştir. Bölgesel denge koşullarını varsayıp, gaz fazının sıkıştırılabileceğini de hesaba kattan bir model geliştirilmiştir. Tek boyutlu bir laboratuvar kolonunda, basınç dağılımı ve doğrusal hız aşağıdaki denklemler ile verilmiştir:

$$P(z) = (P_I^2 - \frac{P_I^2 - P_F^2}{L} z)^{1/2} \quad (1.24)$$

denklemde, P_I = kolon giriş basıncı (atm)

P_F = kolon çıkış basıncı (atm)

L = Kolon uzunluğu (cm)

ve

$$v = \frac{K_D (P_I^2 - P_F^2)}{2L} \left[P_I^2 - \frac{P_I^2 - P_F^2}{L} z \right]^{-1/2} \quad (1.25)$$

denklemde, K_D = Darcy Sabiti

v = doğrusal hız (cm/s)

z = düşey yükseklik (cm)

Tek boyutlu kolonlardan sıkıştırılabilir gaz akımı için yapılan çözümler sadece çok yüksek akım hızlarında sıkıştırılabilirliğin önem kazandığını göstermiştir. Bir kolon içerisinde gaz akısı şu denklem ile verilmiştir:

$$Q_G = \pi r_c^2 G v \quad (1.26)$$

denklemden,

- Q_G = kolondan geçen gaz akısı (mol/s)
- r_c = kolon yarı çapı (cm)
- G = gaz konsantrasyonu (mol/cm³)
- v = toprak boşluk oranı
- v = doğrusal hız (cm/s)

Wilson vd., (1988) bir kuyuya dairesel akım için benzer bir model geliştirmiştir. Bu model, farklı kuyu geometrileri için arazi koşullarında havalandırma verimliliğini incelemek için kullanılmıştır. Model, araziden elde edilen gerçek veriler için uygulanmış ve saf bileşikler için Henry sabitinin kullanılmasının çok büyük temizlenme oranları verdiği gözlenmiştir. Bu da ortamda bulunan diğer bileşiklerin etkisinin önemini veya difüzyonla sınırlı taşınmanın gerçekleştiğini göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan toprak çok humik olduğundan, elde edilen sonuçlar bunun bir göstergesi olarak açıklanmıştır. Gannon vd., (1989) tarafından yazılan ikinci bir makalede, geçirgen olmayan kapakların, toprak geçirimsizliğinin ve buharlaştırıcı soğutmanın etkileri incelenmiştir.

Wilson vd., (1987) güçlendirilmiş havalandırmayı incelemek için Wootan ve Voynick'in (1984) deneysel verilerini uyguladığı bir matematiksel model geliştirmiştir. Sonuç olarak, benzin gibi bir hidrokarbon karışımının çok-bileşenli bir sıvı gibi davrandığına karar vermişlerdir. Toprakta arta kalan su içermeyen yoğun hidrokarbonların varlığının çözülmesi güç bir problem oluşturduğu ve küresel sıvıların rastgele dağılımlarının modellenmesinin gerektiği sonucuna varmışlardır.

Fisher vd., (1996) uçucu organik bileşiklerin doymamış bölgeden uzaklaşmasını deneysel ve nümerik olarak açıklamak üzere bir çalışma gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada farklı su

miktarları içeren içerisinde sıvı organik fazının bulunmadığı kum dolu bir tankta (80 x 65 x 5 cm) toprak-havalandırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Modelleme için dört farklı klorlu uçucu organik bileşikler kullanılmıştır. Her deneyde farklı su miktarlarında gaz fazındaki konsantrasyonlar ölçülmüştür. Gaz fazı kirletici konsantrasyonlarının yüksek su içeren bölgelerde ve Henry sabiti düşük olan bileşikler için çok daha yavaş azaldığı tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar, bölgesel denge koşulları ve birinci derece kinetik koşulları öngörülerek hazırlanan model ile de uyumlu olarak bulunmuştur.

Webb ve Phelan (1997), toprak buhar ekstraksiyonu sırasında buharın ısıtılmasının kirlilik arınma verimini nasıl etkilediği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Üç boyutlu akışkan akımı ve ısı transferi, homojen ve heterojen topraklar için modellemeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre buhar ısıtılmasının kirlilik arıtım zamanını oldukça kısalttığı görülmüştür.

Widdowson vd., (1997) doymamış bölgenin farklı yüksekliklerinde kirletici kütle-ekstraksiyon hızını belirlemeye yönelik bir method geliştirmeye yönelik bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada benzin ile kirletilmiş bir bölgede bulunan ekstraksiyon kuyusunun değişik derinliklerine örnek alma sistemi kurulmuş, örnekler vakum ile çekilerek kirleticilerin değişik derinliklerde kütle-ekstraksiyon hızları belirlenmeye çalışılmıştır. Değişik kirleticiler için hesaplanan kütle-ekstraksiyon hızları 0.16 ila 14 kg/gün arasında değişmektedir.

Havalandırma alanında sınırlı sayıda laboratuvar çalışması tamamlanmış olmasına rağmen, bu yöntemi kullanan önemli saha-temizleme çabalarına girilmiştir. Hutzler vd., (1989) toprak buharı ekstraksiyonu tekniğinin genel bir tekrarını sunmuştur. Yedi tane laboratuvar ölçeğinde ve on tane de saha ölçeğinde çalışmayı incelemiştir ve elde edilen sonuçlara dayanarak Hutzler vd., toprak buharı ekstraksiyonunun, yeraltından geniş bir aralıktaki kimyasalların uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılabileceği kararına varmıştır. Sonuçlar, kimyasalların kil ve alüvyondan da ayrılabilceğini fakat bu işlemin daha düşük oranda gerçekleştiğini ve aralıklı pompalama yaklaşımının daha etkili olduğunu göstermiştir.

Jutras vd., (1997) 15 000 lt kurşunsuz benzinin yeraltı deposundan doymamış bölgeye sızdığı bir bölgede buhar ekstraksiyonu ile birlikte biyofiltre kullanarak bölgeyi temizleme çalışması yapmışlardır. 5 aylık çalışma sonunda bölgeden günde 1.36 kg uçucu organik bileşiklerinin atmosfere atılması ile %90 oranında toplam hidrokarbon ve BTEX (benzin, toluen, etilbenzin ve xilen) den arındırıldığı tespit edilmiştir.

Hirata vd., (1998) tarafından sunulan çalışmada Japonya'da çok sayıda trikloroetilen ile kirlenmiş bölgede kirliliğin arıtılması için buhar Ekstraksiyonu tekniği kullanmışlardır. Üç yıllık bir çalışmanın sonunda buhar ekstarksiyonunun başlangıçta saatte 1kg trikloroetlen arındırabildiği ve bu miktarın giderek azaldığı tespit edilmiştir.

Johnson vd., (1990b), Rathfelder vd., (1995) ve Sun vd., (1996) tarafından sahada toprak havalandırması yöntemlerinin genel bir tekrarı sunulmakta ve arazi sistemlerinin tasarlanması, işlemesi ve izlenmesi konuları açıklanmaktadır. Sun ve Yeh (1998) ve Sawyer ve Kamakoti (1998) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda oldukça pahalı bir arıtım sistemi olan toprak havalandırması sistemi için sahada açılması gereken ekstraksiyon kuyularının sayısının, yerlerinin ve optimum akım hızlarının belirlenmesine yönelik sayısal modeller geliştirilmiştir.

1.4 Özet

Bundan önceki kısımlar, ilerdeki bölümlerde araştırmaların dayandığı ilke ve bilgileri içermektedir. Genel çalışma alanı – buhar ekstraksiyonu ve benzinle kirlenmiş toprakların su ile sızdırılması -- oldukça fazla ilgili araştırmayı kapsamaktadır. Sunulan tartışma, okuyucunun ileri bölümlerde verilen araştırmaları anlamasına yardımcı olmak ya da alternatif olarak, araştırmacıların bu çalışma ile ilgili diğer basılı çalışmalara ulaşmasını kolaylaştırmak amacını gütmüştür.

2. MATERYAL ve YÖNTEMLER

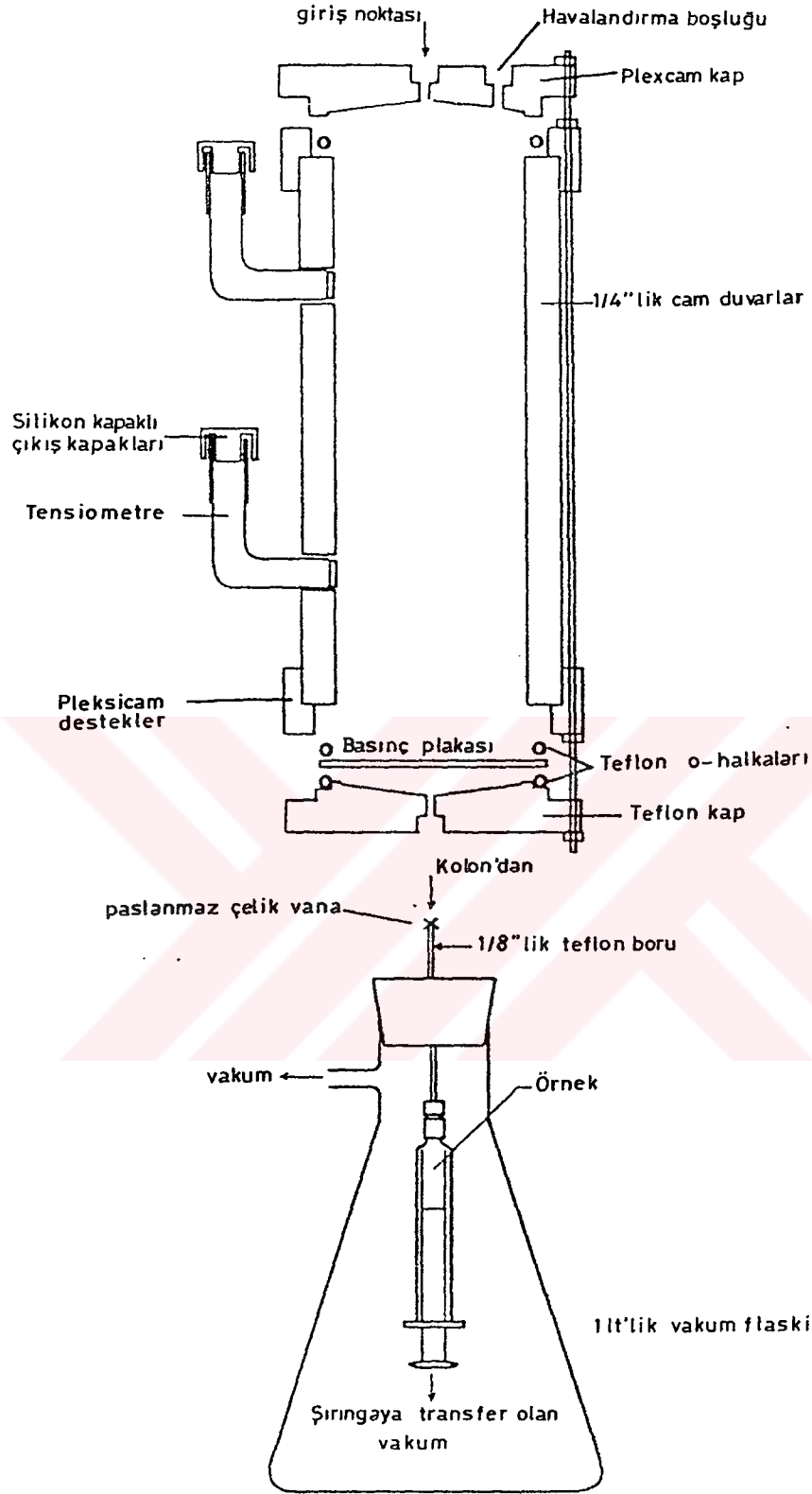
Bu bölümde doymamış akımlı toprak kolonlarında alıkonan suyla karışmayan sıvı hidrokarbon fazın'dan çözünmüş bileşenlerin sızması veya toprak havalandırması sırasında akışkan faz taşınmalarının incelenmesi üzerine yapılan çalışma için geliştirilen deney prosedürleri anlatılmıştır.

2.1. Toprak Kolonlarının Hazırlanışı

Kolon duvarlarına kirleticilerin yapışmaması için kolon'nun yapıldığı madde çok önemlidir. Deneyler sırasında teflondan yapılmış kolonların, hekzan ve aseton ile yıkandığı durumda dahi bir miktar BTEX sorpladığı tespit edilerek kolonun duvarlarının borosilikat camdan yapılmasına karar verilmiştir. Kolonun başı ve sonu paslanmaz çelik halkalar ile kapatılmıştır (Şekil 2.1).

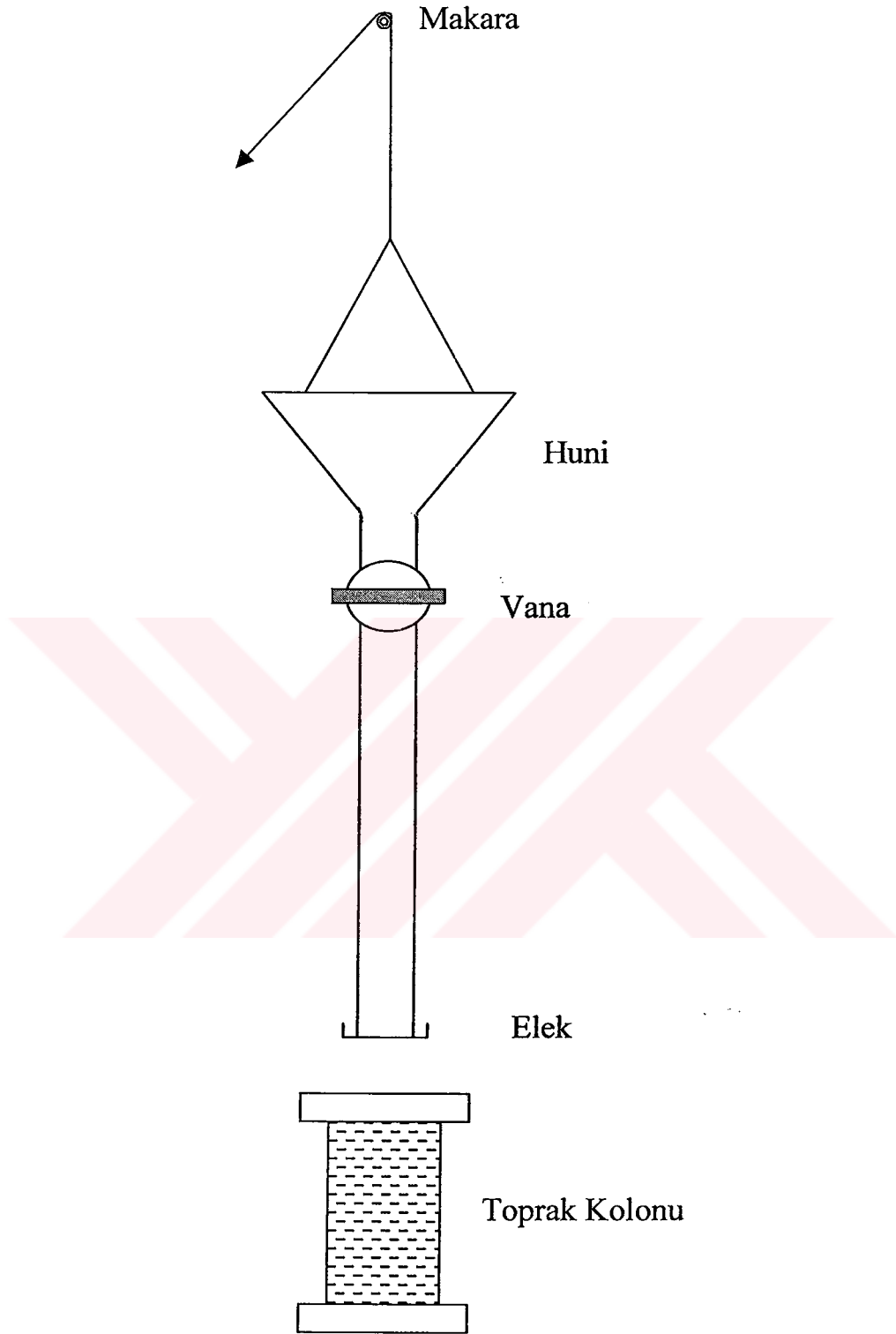
Deneyler için 30 cm uzunluğunda ve 5.5 cm çapında cam kolonlar kullanılmıştır. Daha sonra içine toprak örneği ve kirleticiler ile su eklendikten sonra kütlelerinin tespiti amacıyla kolonlar boş iken yıkanıp kurutulduktan sonra tartılmıştır. Deneylerden sonra kolon içinde kalan artık kirleticilerin miktarının bulunması için, toprağın ve kolonun kendi boş ağırlığının toplam ağılıktan çıkartılması gerekmektedir. Bunun için kolon boş iken tüm bağlantı vanaları, alt ve üst kapaklar cam kolona takılı durumdayken ağırlığı ölçülmüştür.

Cam kolonlar hazırlandıktan sonra dolgu malzemesi olarak kuru toprak kullanılmıştır. Toprak parçacıklarını kolon içine aralarında düzensiz boşluk kalmayacak bir şekilde yerleştirebilmek için Şekil 2.2'de gösterilen bir düzenek kurulmuştur. Burada kurutulan kumlu toprak üzerinde toprak akışının kontrol edilebildiği bir vana bulunan 50 cm boyunda, 3 cm çapında huniye konmuştur. Toprağın cam kolona düzenli konulmasını sağlamak için huninin dip kısmında 2 mm'lik açıklığı bulunan elek bulunmaktadır. Bu elek, cam kolonun 2-3 cm yukarısında tutulmuş ve kolonların 1 mm/saniye hızla doldurulmasına çalışılmıştır. Kolonun her noktasının aynı şekilde doldurulmasının



Şekil 2.1

Doymamış toprak kolonlarında sızıntı deney düzeneği



Şekil 2.2 Toprak Doldurma Düzeneği

sağlanması için kolon doldurma işlemi sırasında sürekli olarak döndürülmüştür. Kolonlar doldurulduktan sonra sıkıştırmak için 4 kg ağırlığındaki sert bir lastik 5 cm yüksekliğinden yaklaşık 10 kez kolondaki toprağa bırakılmıştır. Bu sıkıştırma işleminden sonra gerekli olduğu durumda kolona bir miktar daha toprak ilave edilmiştir. Kolonun alt ve üst kapakları takıldıktan sonra toprak ile dolu olan kolon tartılarak içindeki toprağın miktarı hesaplanmıştır.

2.2. Kolonların Su ile Doygunluğa Getirilmesi

Toprak ile doldurulan kolonlar, kolonların alt çıkışlarına bağlanan kolon üstü 0'a ayarlı bir büret kullanarak su ile doygunluğa getirilmişlerdir. Toprak kolonun içine suyun tüm toprağa eşit dağılmasını sağlamak amacı ile yaklaşık 24 saat kadar su yavaş bir şekilde bırakılmıştır. Bu aşamada kolondan herhangi bir sızıntı olup olmadığı da kontrol edilmiştir. Sızıntı olmadığı anlaşıldıktan sonra, kolon çıkış ağzı vakum pompasına bağlanarak kolondan su emilmeye başlanmıştır. Vakum yapmaya başlayınca zaman ayarı yapılmış ve başlangıçta oldukça hızlı akan su iyice yavaşlayınca kadar vakum işlemi sürdürülmüştür. 30 cm uzunluğundaki kolonlarda bu işlem yaklaşık olarak 8 gün sürmüştür.

Kolonların drenaj işlemi bittikten sonra, kolon içinde tutulan suyun kütlesinin bulunması için vakuma devam edilirken kapiler engel kolonlardan alınmıştır. Kolonlar alt tarafı aşağıda olacak şekilde eğildikten sonra basınç plakasının altında bulunan suyun kolon içine tekrar geri dönmesine engel olunmasına dikkat edilerek kolon alt kapağı açılmış ve kapiler engel alınmıştır. Seramik plaka üzerine yapışmış olan toprak parçaları dikkatle bir kağıt üzerine alınmış ve tekrar kolona konulmuştur. Bundan sonra kolonlar ters çevrilerek tartılmış ve kolon içinde kalan suyun kütlesi bulunmuştur.

Bu aşamadan sonra kolona benzin ile doygun duruma gelmiş kapiler engel yerleştirilmiş ve kolonların alt kapakları yerine takılmıştır. Bundan sonra kolonu benzin ile doygun duruma getirmek için kolonun üst noktasından 10 ml'lik cam şırınga ile yeterli miktarda benzin (kolon içinde kalan su kütlesinin yaklaşık 5 katı kadar) enjekte edilmiştir. Benzinin toprağa iyice yayılmasını sağlamak için kolonun bütün giriş ve çıkışları kapalı durumda iken 24 saat kadar beklenmiş daha sonra kolon alt tarafından 300 mbarlık bir vakum uygulanarak

kolondan akışkan çekilmesine başlanmıştır. Vakum ile toplanan örnekler vakum sisteminin içinde bulunan bir şırıngaya toplanmıştır. Kolon içinde tutulan benzin miktarının bulunması için daha önce su kütlesinin bulunması için yapılan işlem tekrar edilmiştir. Buharlaşma kayıplarını aza indirmek için oldukça çabuk bir şekilde kolonun içinden kapiler engel alınarak kolon tartılmış ve kolonda tutulan benzin miktarı bulunmuştur.

2.3 Sızma Deneyleri

Kolonların drenaj işlemi bittikten sonra benzin ile doygun duruma gelmiş olan kapiler engeller 24 saat boyunca 104°C'de kurutulmuş olan paslanmaz çelikten kapiler engel ile değiştirilmiştir. Bundan sonra sabit büret kullanarak kolonlar su ile doygun duruma getirilmiştir. Kimyasal denge durumuna gelmesi ve suyun tüm kolona eşit biçimde dağılmasının sağlanması için bu işlemten sonra yaklaşık olarak 48 saat beklenmiştir.

Hazırlanan kolonlar doymuş veya doymamış akım koşullarına göre ayarlanabilmektedir. Doymuş akımdan doymamış akım koşullarına geçişi kolonun alt tarafında bulunan kapiler engele uygulanan vakum belirler. Doymamış akım koşullarının oluşması için vakum başladığında kolona hava girmesini sağlayacak olan kolonun üstünde bulunan 2. örnek alma kapağı açılmış böylece kolon, kısa bir sürede sabit doymamış akım koşullarına getirilmiştir. Bu koşullar altında havası alınmış cam şırıngalara toplanan örnekler sıkıca kapatılarak numaralandırıldıktan sonra 4°C'de karanlık bir yerde analiz edilinceye kadar saklanmıştır.

2.4 Doymamış Toprak Kolonlarında Sızma Deney Düzeneği

Bu deney için toprak olarak, kumlu toprak kullanılmış ve suyla karışmayan çok bileşenli sıvı hidrokarbon fazına örnek olarak da benzin seçilmiştir. Sızıntıdaki kirletici seviyeleri gözlenmiş ve sonuçlar API (1985) 'e göre gerçekleştirilen kapalı deney düzeneğinden elde edilen benzinin su ile dengeye geldiği durumdaki kirletici seviyesi ile karşılaştırılmıştır.

Deney düzeneğinin hazırlanmasında toprak kolonu, akış hızı ve örnek alma noktası, sonuçta ölçülen çıkış konsantrasyonun deney düzeneğinin hataları sonucu değil, gerçek

koşullarda taşınım mekanizmaları sonucu elde edilmesi gereken sonuç olması için çok önem verilerek belirlenmiştir.

2.4.1 Aletler

Toprakda bir miktar benzinin kalabilmesi için kolondan sızma başlamadan kolonun dibine seramik basınç plakası yerleştirilmiştir. Bir pompa yardımı ile sabit düşük su akımı sağlanmıştır. Kolonun giriş noktasının yanına 30 gauge'luk bir havalandırma deliği açılmıştır. Bu delik deney sırasında buhar basıncını ayarlayabilmek için açılıp kapatılabilmektedir. Kolona doymamış akım sırasında su basıncının dağılımını gözleyebilmek için paslanmaz çelikten basınç ölçer yerleştirilmiştir.

Buharlaşma ve adsorplama kayıplarını minimize etmek için örnek toplama düzeneği geliştirilmiştir (Şekil 2.1). Örnekler havası alınmış bir kap içindeki cam şırıngada toplanmıştır. Şırınganın ucu kolonun dibine yerleştirilmiş olup böylece örnek alma sırasında hava ile minimum kontak sağlanmıştır.

2.4.2 Materyaller

Kolon içinde hava kalmaması ve toprakta topaklanmanın önlenmesi için akışkan olarak 0.001 M CaSO_4 içeren havalandırılmış su kullanılmıştır. Deney için kumlu toprak seçilmiştir (Çizelge 2.1). Toprak ıslak eleme yöntemi ile 0.0075 mm'den küçük ve 800 mm'den büyük parçaçıklardan arındırılmıştır. Deneylerde kullanılan kurşunsuz benzin'nin kütle fraksiyonları benzen için 0.017, toluen için 0.065, etilbenzen için 0.015, m- ve p-ksilen için 0.059 ve o-ksilen için 0.029 olarak bulunmuştur. Toprak ve akışkan karakteristikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Toprak ve akışkan karakteristikleri

Kumlu Toprak Özellikleri			
Parçacık Fraksiyonları			
Orta	Ince	En ince	
28.2%	60.4%	11.1%	
Hidrolik iletkenlik	: 0.075 cm/dak		
Porozite	: 0.41 m ³ /m ³		
% organik karbon	: 0.44		
Parçacık yoğunluğu	: 2.61 Mg/m ³		
Akışkan Karakteristiği (sıcaklık 20±1 °C)			
Akışkan	Özgül ağırlık (mg/m ³)	Dinamik Viskozite (cp)	Yüzey Basıncı (dyne/cm)
Su (0.001M CaSO ₄)	1.00±0.002	0.98±0.01	71.75±0.92
Benzin	0.72±0.02	0.35±0.07	21.99±0.44

2.4.3 Deney Prosedürü

Bu bölümde toprak kolon hazırlanması, doymamış akım koşullarının ve saptanması ile örnek toplanması ve konsantrasyon ölçümleri ile ilgili işlemler anlatılmaktadır. Kullanılan kolonlarda homojen toprak yoğunluğu sağlanmasına dikkat edilmiştir. Çizelge 2.2’de de görüldüğü gibi hazırlanan dört kolonda da benzer yoğunluk bulunmuştur.

Her bir kolona 30 saat’lik bir süre boyunca 100 mililitre benzin enjekte edilmiştir. Bu hızdaki benzin sızıntısı kolonlarda hava kalmasına olanak vermeyecek bir düzeydedir. Benzin enjeksiyonu sırasında, sızıntı hızının ayarlanmasından başka kolon’un tepesindeki havalandırma deliği, kolonda hava toplanmamasını sağlamak için açık bırakılmıştır. Bu miktar benzin kolon’da kalan doygunluk seviyesinin (Çizelge 2.2) oldukça altında doygunluğa (0.34) gelmektedir. Kolon’nun tepesinden enjekte edilen benzin daha sonra kolon tabanındaki seramik plakadan uygulanan 300 mbar’lık vakum uygulamasıyla kalan

seviye'ye getirilmiştir. Bir hafta süre ile vakum uygulandığında, kolondan benzin sızıntısının durduğu görülmüştür. Bu süre sonunda kolonlarda ölçülen benzin doygunluğu 0.12 ± 0.0099 olarak ölçülmüştür (Çizelge 2.2). Bu değer uygulanan 300 mbar vakum ile kolonların dengeye geldiğini göstermektedir.

Çizelge 2.2 Toprak kolonlarının karakterizasyonu.

Kolon	Kalan Doygunluk	Yoğunluk
A	0.110	1.54
B	0.124	1.54
C	0.136	1.54
D	0.119	1.52
Ortalama $\pm$ std. sapma	0.122 ± 0.099	1.53 ± 0.01
Su akım hızı	1.07 ml/sa	

Kolonlardan benzin sızıntısı bitip, kolonlar doygunluğa ulaştığında, kolon tabanındaki seramik plakalar 24 saat boyunca 104 °C'de kurutulmuş paslanmaz çelik basınç plakaları ile yer değiştirilmiştir.

Başlangıçta, 70 mbar vakum uygulanarak 1ml/saat hızda su kolona bırakılmıştır. Kolonlardan sürekli olarak basınç ölçerlerden -35 mbar ölçüldüğünde vakum 50 mbar ve su hızı 1ml/saat olarak ayarlanmış, bu da kolonun düzgün doymamış akıma ulaştığını göstermiştir. Basınç ölçerlerden görüldüğüne göre emilen su miktarı düzgün doymamış akım için tahmin edilen (Gardner, 1958) değerlerle uyum içindedir.

Kolonun çıkış noktasına yerleştirilen cam şırınga ile çıkış örnekleri alınmıştır. Cam şırınga, içine vakum uygulanmış kapalı bir kabın içine yerleştirilmiştir. 5 ml ölçek alındığında kolon'un tabanındaki paslanmaz çelik vana kapatılmış ve şırınga alınmıştır. Daha sonra, içinde örnek toplanmış şırınga temiz paslanmaz çelik iğne ile temiz 20 ml'lik cam kaplara boşaltılmıştır. Örneklerin toplandığı cam kaplar aliminyum kapaklar ile sıkıca

kapatılmıştır. Analiz edilinceye kadar örnekler 4°C’de karanlık bir ortamda bekletilmişlerdir.

Geliştirilen deney düzeneği ile aşağıdaki koşullar sağlanmıştır. Deneyler a) tekrarlanabilen toprak kolonların hazırlanabildiğini, b) hareketsiz AFOS kaynağı yaratılabildiğini, c) uygulanan vakum ile doymunlaşmamış ortam yaratılabileceğini ve d) basınç plakaları kullanarak hareketsiz hava ve AFOS fazı sağlanabileceğini göstermiştir. Sağlanan düzenek ile buharlaşabilen bileşenlerin kayıplarına da izin verilmemiştir.

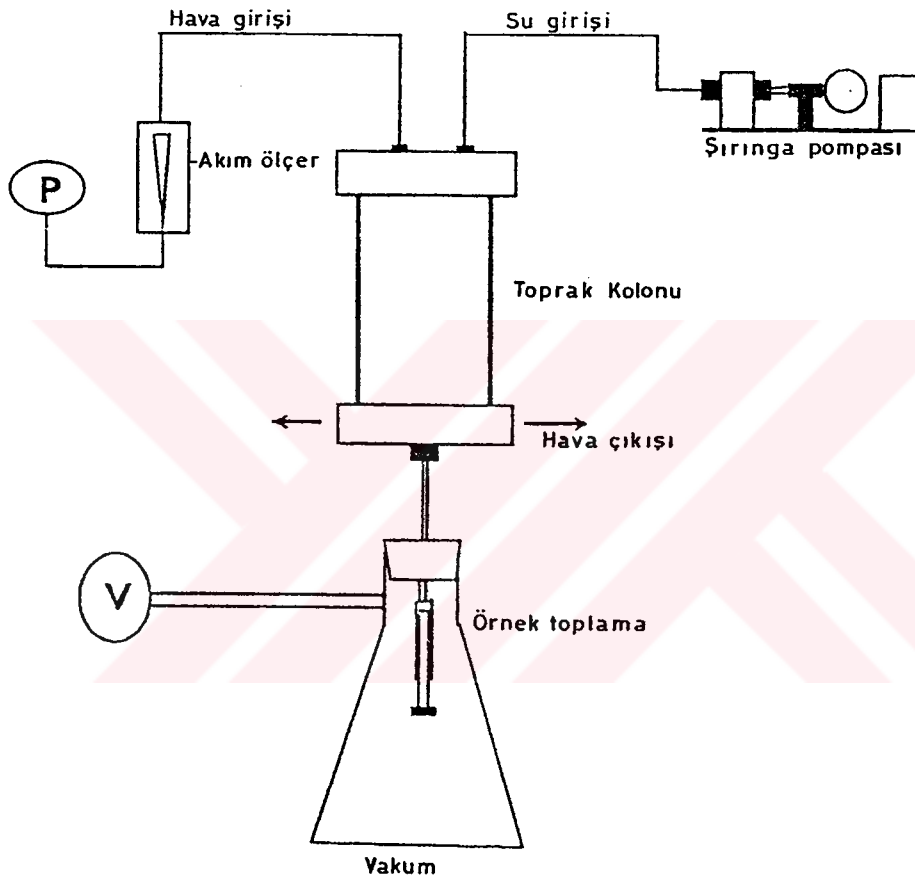
2.5 Toprak Buhar Ekstraksiyonu Deneyleri

2.5.1 Materyaller

Bu bölümdeki çalışmalarda önceki bölümde tanımlanan cam kolonlar kullanılmıştır. Kolona su ile birlikte hava’da verilebilmesi için kolonlarda çok ufak değişiklikler yapılmıştır (Şekil 2.3). Su ve hava akımı sağlanması için kolonların tepesinde iki adet giriş noktasına ihtiyaç vardır. Bunun için kolonun tepe noktasına bir adet giriş noktası daha ilave edilmiştir. Sabit akımlı pompa kullanılarak kolonlara giren suyun sabit akım hızında olması sağlanmıştır. Kolonların tepesinden sağlanan hava akımının sabit olabilmesi de kullanılan akım ölçer vasıtası ile sağlanmıştır. Kolona giren havanın kolonun tabanındaki paslanmaz çelik plakanın hemen üstündeki aralıktan çıkması sağlanmıştır.

2.5.2 Deney İşlemleri

Kolonun içindeki toprağın kirletici ile doymunluk noktasına gelme işlemleri Bölüm 2.3’deki yöntemler kullanılarak sağlanmıştır. Çalışmanın bu aşaması için kolon benzin ile doymunluk noktasına geldikten sonra kolonun tabanındaki 0.5 cm kalınlığında toprak alınarak tartılmış, yerine de kontamine olmamış toprak yerleştirilmiştir. Böylece doymamış akım koşulları yerine getirilmiştir. Bu işlemin amacı kolon tabanına yakın noktadaki topraktaki benzini uzaklaştırmaktır. Bu noktada bulunan benzin havanın kolondan çıkışı sırasında engel yaratabilecektir.



Şekil 2.3

İkili akım deney şeması

Kolon böylece hazırlandıktan sonra kolonun tavan ve tabanı teflon halkalar kullanılarak sıkıca kapatılmış ve kolona su akımı sağlanmaya başlanmıştır. Kısa bir süre sonra düzgün doymamış akım sağlanmış ve çıkış örnekleri alınmaya başlanmıştır. Başlangıç çıkış konsantrasyonları belirlemeye yarayacak bu ilk örneklerin alınmasını takiben kolon tabanındaki basınç plakası alınmış yerine aynı kalınlıkta cam bilya yerleştirilmiştir. Bu işleminden sonra kolona hava akımı sağlanmaya başlanmış ve oldukça sık aralıklarla çıkış örnekleri alınmaya başlanmıştır. Bölüm 2.4’de belirtilen vakum altındaki örnek alma sistemi ile toplanan örnekler gaz kromatografisi ile analiz edilmişlerdir.

Hava-su akım deneyleri Çizelge 2.3’de özellikleri verilen yıkanmış kum kullanılarak gerçekleştirilmiş, CBSH kaynağı olarak da kurşunsuz benzin kullanılmıştır. Başlangıç akışkan doygunluğu su için 0.11 ve benzin için 0.066 olarak bulunmuştur. Benzin’in toplam kütlesi 4.2 gramdır. Başlangıçtaki su akım hızı 20 ml/saat olmuş daha sonra daha az sıklıkta örnek alınmasını sağlamak için 10 ml/saat’e düşürülmüştür. 5 ml olarak toplanan örnekler 20 ml’lik kaplarda saklanmışlardır. Bu örnekler gaz kromatografisi kullanılarak benzen, toluen, etilbenzen, m-ksilen, o-ksilen ve naftalin bileşenlerin ölçülmesinde kullanılmıştır. Bütün deney boyunca hava akım hızı yaklaşık olarak 38 ml/saat olmuştur.

Çizelge 2.3. Kumun özellikleri

Ortalama tanecik çapı	0.3 mm
Ortalama porozite	0.37
Yoğunluk	1.66 g/cm ³
Organik Madde miktarı	0.2 %
Hidrolik kondaktivite	0.0036 cm/dak

2.6 Örneklerin Analizi

Sızıntıdaki çözünmüş benzin bileşenleri, Voice et al (1990) tarafından geliştirilen method kullanılarak alev iyonizasyon detektörüne bağlı üst gaz fazı sistemli gaz kromatografisi

kullanılarak ölçülmüştür. Bu sistemde sıvı örneğin 1000 µl'lik bir kısmı, gaz geçirmeyen aksam ile kapatılmış vialde ısıtılır. Gaz ve sıvı fazlar arasında denge kurulduktan sonra gaz fazın bir kısmı gaz kromatografi cihazına aktarılır.

Örnek alma, taşıma ve hazırlama aşamalarında, buharlaşma ve sıvanmadan dolayı BTEX kaybı olabileceği gibi çevre ortamda bulunan uçucu organik bileşikler, su numuneleri ve tanık analizlerinde kullanılacak suyu kirletebilir ve bunun sonucunda tayin sınırı yükselebilir ve yüksek tanık değerler elde edilir. Bu nedenlerden ötürü örnek alma ve analiz sırasında oldukça dikkatli davranılmıştır. Analiz ve örnek alma sırasında kullanılan bütün şişeler, kullanılmadan önce, havalandırılmalı bir etüvde 150°C'da 1 saat ters çevrilmiş olarak tutulmuştur. Bu işlemden sonra soğutulup, alüminyum folyo ile kaplanarak kapalı bir yerde saklanmıştır.

Alınan sıvı örnekleri 2 ml pentan eklenerek seyreltilmiş ve gaz kromatografa direk olarak enjekte edilmiştir.

Ölçülen her bir parametre için yüksek saflıkta kalibrasyon standart maddeleri kullanarak kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon standartları bulundukları kap içinde üst kısmı boş kalmıyacak şekilde 1 ay süre boyunca 4°C'de saklanmıştır. Analizlerin yapıldığı her gün sabahтан gaz kromatograf kalibre edilmiş ve kalibrasyonun bozulup bozulmadığı 4-5 saatte bir kontrol edilmiştir. Gaz kromatografa örnek enjeksiyonları elle yapılmış ve sonuçları tekrarlanabilirliği %5 civarında bulunmuştur. Örnekler alındıktan sonra yaklaşık 1 hafta içinde analiz edilmiştir.

Gaz kromatografisinde DB-624 megabore kapilary kolon (30m x 0.53 mm iç çaplı, J x W scientific Coor.) kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı ilk 10 dakikada 60°C'ye daha sonra 200°C'ye çıkarılmıştır. Enjektör ve detektör 200°C'ye ayarlanmıştır. Kullanılan teknikte m- ve p-xilen bileşenleri için kolonda tutulma süreleri eşit olduğundan bu parametreler ayrı ayrı ölçülememiş, tek bileşen gibi ölçülmüştür. Gaz kromatografi çalışma koşulları Çizelge 2.4'de verilmektedir.

Çizelge 2.4 Gaz kromatografi çalışma koşulları

Sıcaklık Programı	: 10 dakikada 60°C'ye yüksel, 20°C/dakika hızla 200°C'ye yüksel ve 200°C'de beklet
Enjeksiyon hacmi	: 1000µl
Enjeksiyon sıcaklığı	: 200°C
Dedektör Sıcaklığı	: 200°C
Kolon	: DB-624 megabore kapilary kolon (30m uzunluğunda, 0.53 mm iç çaplı)

3. SAYISAL SİMULASYON MODELİ

3.1 Model Gelişimi

Çalışmanın bu kısmında sıvı hidrokarbon ile kirlenmiş topraktan buhar ekstraksiyonu ya da su ile sızdırılması işlemlerinin, toprağı temizleme verimini daha iyi anlamak için tek boyutlu bir model geliştirilmiştir. Her ne kadar, doymamış toprak bölgesindeki kütle transferi 3 boyutlu ise de akışkanların su tablasına doğru olan dikey transferi en önemli harekettir. Toprağı hidrokarbon döküldüğünde, döküntünün her noktasında konsantrasyon aynı değildir, sırf bu yüzden tek boyutlu modeller difüzyon ile dağılmış olan döküntüyü tanımlamakta yeterli olmaz. Buna rağmen, burada geliştirilen model, başlangıç kütle miktarını döküntünün her noktasında eşit olduğu varsayımına dayandığından, sızıntı miktarını maksimize edip en kötü durumda sistemin nasıl davranacağını tahmin etmeye yönelik olarak hazırlanmıştır.

Model, ÇBSH içindeki tüm bileşenleri kapsayacak şekilde, su ya da hava akımı ile kütle uzaklaştırılmasını simule edebilecek kapasitedir. Benzinin topraktan havalandırma yada su ile yıkanması işlemleri sırasında herhangi bir anda geriye kalan kütle, benzinin herhangi bir bileşeninin havada, suda ya da ÇBSH fazındaki konsantrasyonlarını tahmin etmek için kullanılabilir. Model aynı zamanda benzin bileşenlerinin ÇBSH, su ve hava fazı arasında dengede ayrıştığını varsaymaktadır. Model, her faz ve o fazdaki her bileşen için kütle dağılımının kolon boyunca düzenli olduğunu öngörmektedir. Model, kolonda bulunan her benzin bileşeninin kütlesini takip eder ve akan akışkanlar, yani hava ve/veya su içindeki kütleyi sistemden çıkarır. Raoult Kanunu kullanılarak, model hava ve ÇBSH arasında şöyle ayrıştır,

$$G_k = H_{hC}^k X_k \quad (3.1)$$

Burada mol kesiri X_k ,

$$X_k = \frac{m_k}{m_T} = \frac{\frac{I_k}{\omega_k}}{\sum_{k=1}^{BS} \frac{I_k}{\omega_k}} \quad (3.2)$$

denklemlerde,

- G_k = k bileşiğinin havadaki konsantrasyonu [M/L^3]
- H_{hC}^k = Saf bileşen üzerindeki buhar konsantrasyonu [M/L^3]
- X_k = Karışmayan fazda mol fraksiyonu [1]
- m_k = ÇBSH'da k bileşiğinin toplam molü [1]
- m_T = ÇBSH'nun toplam molü [1]
- I_k = ÇBSH'da bulunan k konsantrasyonu [M/L^3]
- ω_k = k 'nın moleküler ağırlığı [M]
- BS = ÇBSH'da bulunan bileşiklerin sayısı

Bileşenlerin hava ve su arasında ayrışması Henry kanununu şu ilişkiye sokar,

$$C_k = \frac{G_k}{H_{hs}^k} \quad (3.3)$$

denklemden, C_k = Suda k konsantrasyonu [M/L^3]

H_{hs}^k = Hava-Su ayrışma katsayısı [$M/L^3 / M/L^3$]

Son olarak toprak organik maddesine adsorplanan herhangi bir kütle,

$$S_k = H_{ts}^k C_k \quad (3.4)$$

denklemden, S_k = Adsorplanan k konsantrasyonu [M/M]

H_{ts}^k = Toprak-su ayrışma katsayısı [M/M / M/L^3]

Toprakta bulunan bütün fazlar için denge durumu tanımlanmış olduğuna göre, herhangi bileşen k için toplam kütle ifadesi şöyle yazılabilir:

$$M_k = M_{kh} + M_{ks} + M_{kC} + M_{kt} \quad (3.5)$$

denklemden,

M_{kh} = Havadaki k kütlesi [M]

M_{ks} = Sudaki k kütlesi [M]

M_{kC} = ÇBSH'da ki k kütlesi [M]

M_{kt} = Toprakta ki k kütlesi [M]

dolayısıyla,

$$M_k = G_k V_h + C_k V_s + I_k V_C + S_k W_t \quad (3.6)$$

denklemden V tanımlanan fazın hacmidir (h-hava, s-su ve C-ÇBSH) ve W_t toprağın ağırlığıdır.

3.1-3.4 Denklemlerini, Denklem 3.6'da kullandığımızda,

$$M_k = X_k \left(H_{hC}^k V_h + \frac{H_{hC}^k}{H_{hs}^k} V_s + \omega_k \sum_{k=1}^{BS} \frac{I_k}{\omega_k} V_C + \frac{H_{ts}^k H_{hC}^k}{H_{hs}^k} W_t \right) \quad (3.7)$$

ifadesi bulunabilir.

ÇBSH ile kirlenmiş topraktan uzaklaştırılan kütle aşağıdaki denklem çözülerek bulunabilir:

$$\frac{dM_k}{dt} = -Q_{su} C_k - Q_{hava} G_k - B_k \quad (3.8)$$

denklemden, Q = Belirtilen fazın akımı [L^3/T]

B_k = Biyolojik kayıplar [M/T]

Denklem 3.8 sonlu fark şeklinde yazıldığında:

$$M_k(t + \Delta t) = M_k(t) - \Delta t(Q_{hava} G_k) - \Delta t(Q_{su} C_k) - \Delta t(B_k) \quad (3.9)$$

Denklem (3.9) zamana bağılı olarak değişecek olan M_k değerleri için açık şekilde çözülebilir. Toprak havalandırması ya da su yıkaması işlemi sırasında herhangi bir zamanda havadaki ya da sudaki konsantrasyonları hesaplamak için M_T ile birlikte bu değer kullanılabilir.

Bileşenlerin molekül ağırlıkları, kütle ve mol fraksiyonları ile hava-su, hava-ÇBH dağılım katsayıları ve oranları gibi modelde kullanılan giriş parametreleri EK-1’de, geliştirilen modelin Program Listesi EK-2’de verilmektedir.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Doymamış Toprak Kolonlarında Alıkonan ÇBSH'dan Çözünmüş Bileşenlerin Akışkan Faz Taşınmalarının İncelenmesi

Benzin ve benzin türevleri ile kirlenmiş sahaların sayısı arttıkça, kirlenmiş toprakların uzun vadedeki yeraltı suyuna olan etkilerini anlama önemi de ortaya çıkmaktadır. Doymamış bölgede su ile karışmayan yağ fazındaki sıvılarla kirlenmiş topraklar, buradan beslenen yeraltı suyuna uzun yıllar boyunca kimyasal bileşenleri bırakma potansiyeline sahiptir. Bu kimyasalların doymamış bölgede bulunan toprak içinde ne kadarının alıkonacağını ve toprak suyuna nasıl taşındıklarını anlamak, kirlenmiş sahaların nasıl temizlenmesi gerektiğine karar verilmesine yardımcı olacaktır.

ÇBSH, su ile karışmama özelliklerine bağlı olarak, toprak içerisinde ayrı bir sıvı faz (yağ fazı) olarak hareket edebilir. Ancak, dökülme sahasındaki fiziksel ve kimyasal koşullara bağlı olarak, toprak bir miktar ÇBSH'yi alıkoyma özelliğine sahiptir. Toprak içinde alıkonan bir miktar ÇBSH, zaman içinde toprak ortamındaki hava ve su gibi diğer akışkanlara ayrışabilir. Bir anlamda toprağın özümleme kapasitesi olarak tanımlanabilecek kirlilik depolama (tampon) kapasitesi, depolanan kirleticileri zaman içerisinde tekrar geri salma özelliğinden ötürü uzun dönemde kirleticili kaynağı gibi davranmasına yol açacaktır. Doymamış bölge toprağında alıkonan benzin gibi çok-bileşenli sıvı hidrokarbon ile kirlenmiş yeraltı suyu oldukça sık rastlanılan bir problemdir.

Hareketsiz bir ÇBSH'dan yeraltı suyuna kirleticili sızdırılmasına dair geçmişte birçok deneysel çalışmalar yapılmıştır (van der Waarden vd., 1971; Pfannkuch 1984; Schwillie 1988; Hunt vd. 1988; Miller vd. 1990; Vangeel ve Sykes, 1997 ve Hayden vd., 1997). Schwillie (1988) klorlu hidrokarbonların (KHK) çözünme deneyleri yapmıştır. van der Waarden vd. (1971) alıkonan hidrokarbonların süzülme suyuna ayrışmalarını inceleyen deneyler yürütmüştür. Pfannkuch (1984) hidrokarbon bileşenlerinin serbest bir su yüzeyinin üzerinde yer alan bir yağ kütlesinden çözülmesini incelemiştir. Miller vd. (1990) cam parçacıkları arasında tutulan toluenden dengede olmayan taşınmayı araştırmıştır. Fried vd. (1979) ve Hunt vd. (1988) toprakta alıkonan ÇBSH'nın suda çözülmesi üzerine

deneyler yapmışlardır. Hemen hemen bütün bu çalışmaların hepsi, suda çözünerek yeraltı suyuna sızan bileşenlerin çözünme hızının, bileşenlerin su ayrışma katsayıları tarafından belirlendiği sonucuna varmışlardır. Bu çalışmalarda kullanılan doymuş akım ve cam parçacıkları gibi bazı koşullar, doğal toprak ortamındaki ÇBSH sızıntısını simule etmek için yeterli olmayabilir.

Literatürde, çok-bileşenli sıvı hidrokarbon, doymamış su akımı ve gerçek toprağın birlikte kullanıldığı deneyler ve yöntemler açısından gözle görülür bir eksiklik vardır. Karmaşıklığına rağmen, doğal ortamlarda hepsi bir arada bulunduğundan bu koşulları simule eden deneyler yapmak doğal ortamlardaki kirletici sızıntısını daha doğru tahmin etmek için gereklidir. Bu çalışmada yürütülen laboratuvar deneyleri ;

- a) gerçek toprak kullanmak,
- b) ÇBSH doygunluğunun toprakta alıkonabilecek olan düzeylere indirilmesinden sonra çok-bileşenli bir hidrokarbon sızıntısını simule eden, sabit alıkonan ÇBSH doygunluğu sağlamak,
- c) toprak taneleri arasındaki boşluklarda havanın da bulunduğu doymamış bölgede bulunabilecek geniş bir akım hızı aralığında doymamış akım sağlamak ve
- d) advektif buhar hareketine konu olmayan hareketsiz bir kirletici kaynağı simule eden hareketsiz hava ve ÇBSH fazlarını oluşturmak üzere tasarlanmıştır.

4.1.1. Deney Sonuçları

Yukarıda bahsedilen koşulları sağlamak üzere hazırlanmış olan, aynı özellikteki 4 toprak kolonunda bir aylık bir süre zarfında örnekler alınmış ve bu örnekler alev iyonlaştırma detektörlü gaz kromatografisi kullanılarak benzen, toluen, etil-benzen, mp-ksilen ve o-ksilen tayini için kullanılmıştır.

Bir aylık deney sonucunda elde edilen benzen ve o-ksilen çıkış konsantrasyonları Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Ölçümleri yapılan diğer parametreler benzer dağılım gösterdiklerinden ayrıca gösterilmemişlerdir. Şekildeki düz çizgiler, bu deneylerde

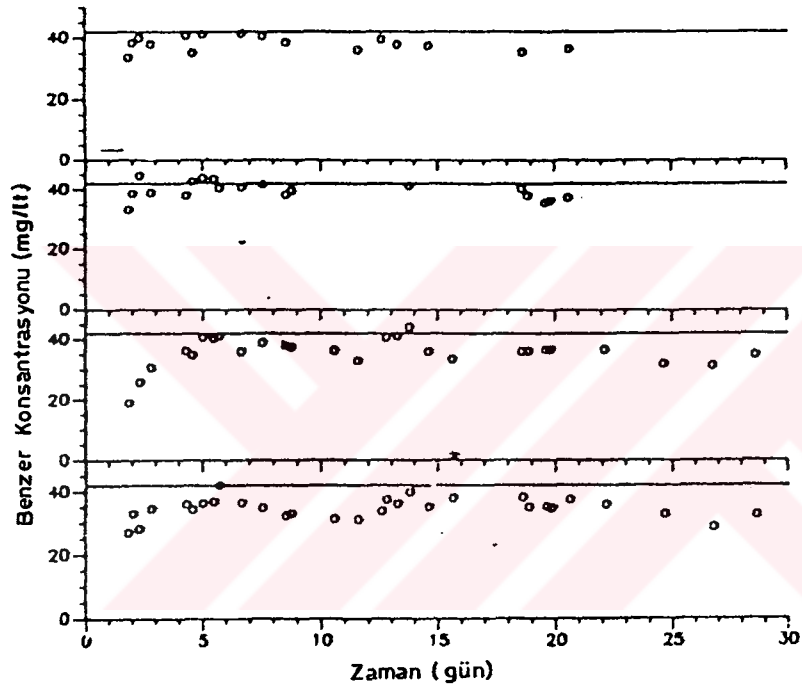
kullanılan benzin ile su arasındaki ayrışmayı göstermek üzere tasarlanmış olan sıvı faz kapalı denge deneylerinden elde edilen BTEX konsantrasyonlarını göstermektedir.

Şekil 4.1 ve 4.2’de benzen ve o-ksilen için gösterilen sonuçlar Çizelge 4.1’de bütün ölçülen parametreler için verilmiştir. Çizelge 4.1’den de görüleceği gibi kolonlardan elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın olarak bulunmuştur. Çizelge’da beş bileşenin deney süresi boyunca ölçülen ortalama konsantrasyonları ile standart sapmaları verilmiştir. Çizelge’da ayrıca deney yapılan dört kolon’nun ortalaması ve standart sapması ile kapalı denge deneylerinden elde edilen sonuçlarda verilmektedir. Kolonların ortalaması ve hesaplanan düşük standart sapma değerleri kolonlarda benzer koşulların sağlanmış olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1 ile 4.2’den görüldüğü gibi, kolon deneylerinden elde edilen çıkış benzen konsantrasyonları kapalı denge deneylerinden elde edilen sonuçlardan daha düşük olarak gözlenmiştir. O-ksilen için ise tam tersi bir durum gözlenmiştir: kapalı denge deneylerinden elde edilen sonuçlar kolon deneylerinden elde edilen sonuçlardan daha düşüktür.

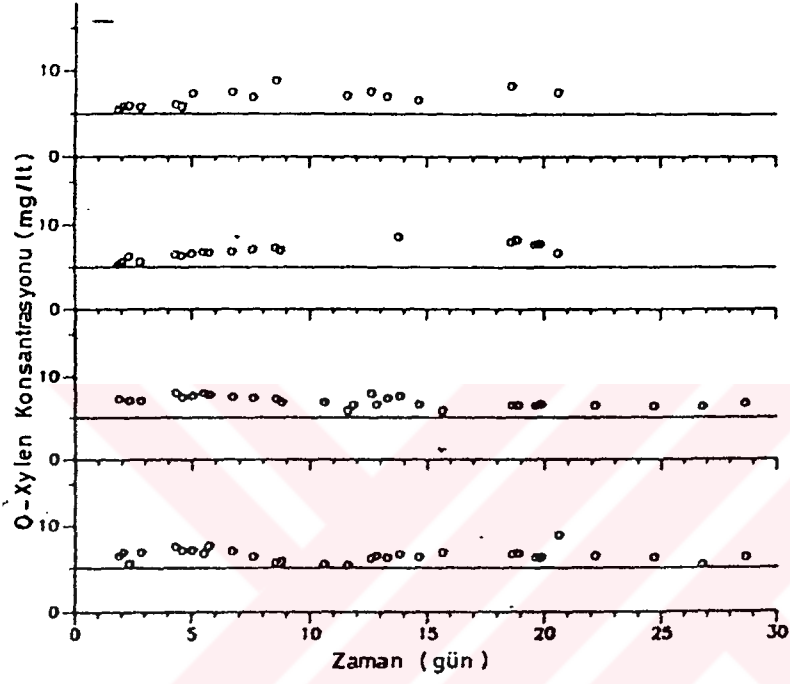
Çizelge 4.1 Kapalı denge ve Kolon Çıkış BTEX Konsantrasyonları (mg/l)

Kolon	Benzen	Toluen	E-Benzen	MP-Ksilen	O-Ksilen
A	34.43±3.27	47.31±4.06	3.76±0.47	12.59±1.51	6.47±0.72
B	35.65±4.80	47.31±5.13	4.14±1.75	13.47±1.15	6.99±0.61
C	39.53±2.92	51.09±4.18	3.94±0.45	13.47±2.09	6.89±0.87
D	37.98±2.28	47.83±3.25	3.99±0.53	13.25±1.78	6.87±0.93
Ortalama± STD	36.9±1.99	48.38±1.58	3.96±0.14	13.2±0.36	6.81±0.2
Kap. Denge Kons.	41.86	44.34	3.11	10.63	5.19



Şekil 4.1

Benzen çıkış konsantrasyon seviyeleri



Şekil 4.2

O-ksilen çıkış konsantrasyon seviyeleri

Benzen ve toluen gibi bazı organik kimyasallar, saf bileşenler gibi su fazında ortalama çözünürlüğe (benzen için 1800 ve toluen için 550 mg/lt) sahiptir. Diğer yandan, bu bileşenler benzin karışımının içinde olduklarında, çözünürlükleri yaklaşık olarak benzin için 58, toluen için 33 mg/lt'ye düşmektedir (API, 1985). Bu değerler sabit olmayıp, kullanılan benzin değişikçe değişmektedir. Benzin içindeki bileşenlerin kütle fraksiyonları değişikçe benzin bileşenlerinin sıvı faz konsantrasyonları değişmektedir. Bu değişime bir yada daha fazla bileşenin kaybı neden olabilmektedir. Örnek olarak, benzin içindeki benzen konsantrasyonu azaldıkça, benzen sıvı faz konsantrasyonları da azalmaktadır. Bu tip, benzin içindeki bir bileşendeki azalma, benzin içindeki diğer bileşenlerin kütle fraksiyonlarının artmasına dolayısı ile sıvı faz konsantrasyonlarının artmasına neden olacaktır. Bu durum Çizelge 4.1 'den de görüldüğü gibi elde edilen deney sonuçlarının bir açıklaması olabilir. Kolon deneylerinde zaman ile bileşenlerin kütle fraksiyonları değiştiğinden çıkış benzen değerleri kapalı denge deneylerinden elde edilen sonuçlardan biraz daha düşük elde edilebilirken, o-ksilen için kapalı denge deneylerinden elde edilen sonuçlar bir miktar daha fazla olarak ölçülmüştür. Kapalı denge deneylerinde benzin'nin buharlaşma yolu ile kayıpları kolon deneylerindeki kayıplardan oldukça az olduğu düşünülebilir. Her ne kadar, deneyler sırasında kayıpları aza indirmek için gereken tüm önlemler alınmış olsa dahi deneyin başlangıç aşamasında buharlaşma özelliği gösteren bileşenlerin az bir miktar kaybı söz konusu olabilir.

Hareketsiz ÇBSH kaynağından hareketli akışkanlara kirletici taşınımı, kütle transfer formülleri veya bölgesel denge durumu kabulü ile matematiksel olarak ifade edilebilir. Bölgesel Denge Durumu (BDD) şartı, kimyasal denge durumunda bulunabilecek tüm fazların var olduğunu kabul eder. ÇBSH, hava, su ve toprak fazları arasındaki bileşenlerin dağılımını ayrışma katsayıları belirler. BDD ancak advektiv kütle taşınım hızına göre fazlar arasındaki kütle transfer hızının fazla olduğu durumda uygulanabilir. Eğer, kütle transfer hızı, advektiv kütle transfer hızından az ise, BDD uygulanamaz (Bahr. vd. 1989). Bizim yaptığımız deneylerde, 30 günlük süre boyunca ölçülen beş bileşenin yaklaşık olarak kapalı denge seviyelerine eşit olduğu görülmüştür. Bu da literatürde benzeri kabullerin yapıldığı çalışmalarda da (van der Waarden vd., 1971; Fried vd., 1979; Schwillie 1988 ve Miller vd., 1990) görüldüğü gibi, bizim deneylerimizde de BDD'nin uygulanabileceği sonucunu göstermektedir. Beş bileşen için 30 gün boyunca sabit sıvı faz

konsantrasyon ölçülmesi, bu bileşenlerin kütle fraksiyonlarının deney boyunca değişmediği, sabit kaldığını göstermektedir.

Hunt vd. (1988a), tek bileşenli bir sıvı hidrokarbon çözeltisinin yeraltı suyunda ki çözünürlüğünün tahmini için bir teori geliştirmiş ve bu teoriye dayanarak, toprakta alıkonan sıvı hidrokarbonun toprakta kalış süresini (ömür) hesaplamıştır. Bizim deneylerimizde kapalı denge değerlerine ulaştığı varsayılarak elde edilen çıkış konsantrasyonlarından ölçülen beş bileşenin topraktaki ömrü hesaplanabilir. Bu ömür süreleri benzin kalan doygunluk deneylerine ve akılarına bağlı olarak hesaplanmıştır. Deney koşulları altında, hesaplanan ömür süreleri benzen için 430, toluen için 1540, etil-benzen için 4670, m- ve p-ksilen için 6020 ve o-ksilen için 4870 gün'dür. Aşağıdaki nedenlerden ötürü, bu sonuçların kullanılmasında dikkatli davranılmalıdır:

- a) gerçek arazi koşullarında, yıllık ortalama akılar deney'de uygulananndan daha az olabilir,
- b) arazide sızıntının düşey dağılımı deneyde kullanılan kolon'nun boyundan daha uzun olabilir, ve
- c) benzin içinde bulunan bileşenlerin çözünürlüklerinde zamanla azalma olacağından her bir bileşenin kütle fraksiyonları zamanla değişecek sonuçda BDD koşulları sağlanmış olsa dahi, kapalı denge deneylerine bağlı olarak hesaplanmış olan ömür süreleri gerçektekinden düşük olabilir.

Yukarıda açıklanan nedenlerden (özellikle a ve b) ötürü, hesaplanan ömür süreleri gerçektekinden az olabilir.

Sonuç olarak çalışmanın bu kısmında doygunlaşmamış su akım koşullarında hareketsiz CBSH kaynağından çözünmüş bileşenlerin hareketi çalışılmış, bunun için bir deney düzeneği geliştirilmiştir. Bu düzenek kütle transfer mekanizması, ve bunu etkileyen fiziksel ve kimyasal faktörleri de göz önüne alarak hareketsiz uçucu çok bileşenli kirleticilerin gerçek toprak ortamında kısa ve uzun vadeli davranışını gözlemlemeye de yarayacaktır. Aynı zamanda, bu düzenek biyolojik artım ve toprak havalandırması gibi,

topraktan kirleticilerin arındırılması tekniklerinin uygulanabilirliğini test etmek amacı ile de kullanılabilecektir.

Deneylerin yapıldığı dört kolonda da ölçülen çıkış BTEX konsantrastrasyonları birbirine yakın olarak bulunmuştur. Bu deneylerde kapalı denge deneylerinden elde edilen konsantrasyonlara yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum bölgesel denge durumu koşulunun sağlandığını ve sonuç olarak matematiksel çözümün uygulanabileceğini göstermiştir. Ölçümü yapılan beş bileşenin minimum ömür süreleri hesaplanmıştır.

4.2 Çok Bileşenli Sıvı Hidrokarbonun Uzun Vadeli Sızmasının Sayısal Modellemesi

Sıvı hidrokarbonlar yeraltına bırakıldıklarında, içerdiği tehlikeli bileşenlerin geçirgen ortamdaki suya ayrışma potansiyeli vardır. Bu su daha sonra değerli su kaynağını kirleterek doymuş yeraltı akım sistemine girebilir. Doymamış bölgede tutulan akışkan fazda olmayan hidrokarbon fazındaki sıvının uzun-vadeli etkilerini anlamak, bölgenin temizleme çabalarına duyulan gereksinimi ve temizlemenin faydalarını değerlendirmeye yardımcı olacaktır. Bu amaca yönelik olarak, doymamış toprak kolonlarında kimyasal taşınma işlemini simule etmek için bir kimyasal denge modeli geliştirilmiş ve daha önce yapılan laboratuvar sonuçları kullanılarak çalıştırılarak kirlenmenin başlangıcından itibaren uzun vadeli sızması belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında öngörülen koşullar; bir sıvı hidrokarbon dökülmesinin olduğunun anlaşıldığı ve ÇBSH kaynağının yok edilmediği doymamış bölgede bulunduğu varsayılan koşullardır. Toprakta alıkonan ÇBSH'nun büyük ihtimalle su tablasına ulaşarak yeraltında süzülmesi için oldukça fazla bir miktarın bırakılmış olması gerekir. Dökülmenin ardından ÇBSH süzülmesi başlayacak, yeterli bir zaman sürecinden sonra, ÇBSH süzülmesi çok yavaşlayacaktır ve su tablasının üzerindeki doymamış bölge ÇBSH doygunluğunda olacaktır (Şekil 1.2). Bu koşula, *alıkonan doygunluk* denmektedir. Gerçekte, Bölüm 2.2'de anlatıldığı gibi laboratuvar da hazırlanan toprak kolonların alt kısmına kapiler engeller konarak simüle edilebilecek olsalar dahi deneylerin oldukça uzun bir süre (en azından 1 yıl boyunca) yürütülmesi gerekeceğinden çalışmanın bu kısmı yalnızca geliştirilen model ile tahmin edilmeye çalışılmıştır.

Süzülen su, toprak tarafından alıkonmuş hareketsiz bir ÇBSH üzerinden aktığında, fazlar arasında kimyasal ayrışma gerçekleşir. Eğer ayrışma dengede ise bir bileşik için akışkan fazda oluşan konsantrasyon, bu bileşiğin ÇBSH içindeki konsantrasyonu ile orantılıdır. Eğer ÇBSH tek bir bileşikten oluşuyorsa meydana gelen akışkan faz konsantrasyonu, sistem sıcaklığında bileşiğin çözünürlüğüne eşit olacaktır. Benzin gibi çok-bileşenli bir ÇBSH'da bir bileşik için oluşan akışkan faz konsantrasyonu çözünürlüğe eşit olmayacaktır. Fakat, ÇBSH'nın kompozisyonuna bağlı olarak bunun bir oranı olacaktır. Çok-bileşenli bir sıvı hidrokarbon topraktan süzülen su ile sızdırıldığında, ÇBSH'nın kompozisyonu değişebilir. Suda yüksek çözünürlüğe sahip bileşikler, düşük çözünürlükteki bileşiklerden daha yüksek hızda çözünebilirler ve bu, düşük çözünürlükteki bileşiklerle zenginleşmiş bir ÇBSH üretebilir. Bu bileşiklerin sızıntıda meydana gelen konsantrasyonları sızma işleminin sonlarına doğru gittikçe artacaktır. Bu işlem, ÇBSH'dan bileşenlerin seçici ayrılmasını doğurur ve çok-bileşenli sıvı hidrokarbonlarla kirlenmiş toprakların uzun-vadeli sızma davranışını anlamaya temel oluşturur.

Bu çalışmada, toprak kolonlarında doymamış akım sırasında uzun süreçler boyunca tekil hidrokarbon akışkan faz konsantrasyonlarının incelenmesi amacıyla dengeye dayalı basit bir kütle uzaklaştırma modeli geliştirilmiştir. Geliştirilen modelin detayları Bölüm 3'de verilmektedir.

4.2.1 Sayısal Modellenme Sonuçları

Kolonlardan BTEX uzaklaştıran işlemler bir sayısal model kullanılarak tahmin edilmeye çalışılmıştır. Model ÇBSH, hava ve su arasında, benzinde bulunan tekil bileşikler için kimyasal denge öngörmüştür. Model aynı zamanda fazların ve fazlar arasında bileşenlerin dağılımının kolonlarda dağılımının düzenli olduğunu da öngörmüştür. Model, basit bir yaklaşımla, kolonda bulunan benzin bileşenlerinin kütlelerini ve su ve hava gibi sistemden uzaklaşan akışkanlardaki kütleleri takip ederek zamana karşı herbir tekil bileşenin konsantrasyonunu tahmin etmektedir.

Model BTEX'in toprak ortamından uzaklaştırılmasını simule etmek için kullanılmıştır. Model için gerekli olan parametreler (hava ve su akım hızları, kirletici miktarı, benzin içindeki bileşik sayısı ve bunların kütle ve mol fraksiyonları) benzinin karakterizasyonun da yapıldığı Bölüm 4.1'de detaylıca anlatılan dengedeki hava, su ve benzinin laboratuvar analizleri ile belirlenmiştir. Model'e girdi olarak verilen veriler Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2 Model Girdileri

Parametre	
Hava Akım Hızı :	2.7 ml/saat
Su Akım Hızı :	1.0 ml/saat
Kirletici Miktarı :	5 gr
Benzin İçindeki Bileşik Sayısı	5
Benzen Kütle Fraksiyonu:	0.017390
Benzen Mol Fraksiyonu :	0.020063
Toluen Kütle Fraksiyonu:	0.062280
Toluen Mol Fraksiyonu :	0.058962
Etil-benzen Kütle Fraksiyonu:	0.017803
Etil-benzen Mol Fraksiyonu :	0.015114
M&P-ksilen Kütle Fraksiyonu:	0.061899
M&P-ksilen Mol Fraksiyonu :	0.052549
O-ksilen Kütle Fraksiyonu:	0.024745
O-ksilen Mol Fraksiyonu :	0.021007

İlk model uygulamasında, sistemde yalnızca sabit su akımının var olduğu varsayımı yapılarak model çalıştırılmış ve Şekil 4.3'de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir. Model sonuçları benzindeki toluen ve benzen bileşiklerinin zamanla çok düşük seviyelere indiği, etil-benzen, o-ksilen ve m-ksilen için ise zamana bağlı bir konsantrasyon değişiminin gözlenemeyeceği tespit edilmiştir. Model çalışma şartları altında benzen'nin yaklaşık olarak 300 gün sonunda topraktan arındırılabilceğini, toluen için ise bu sürenin 500 günden daha fazla olabileceği tahmin edilmektedir. Model sonuçlarına göre sistemden

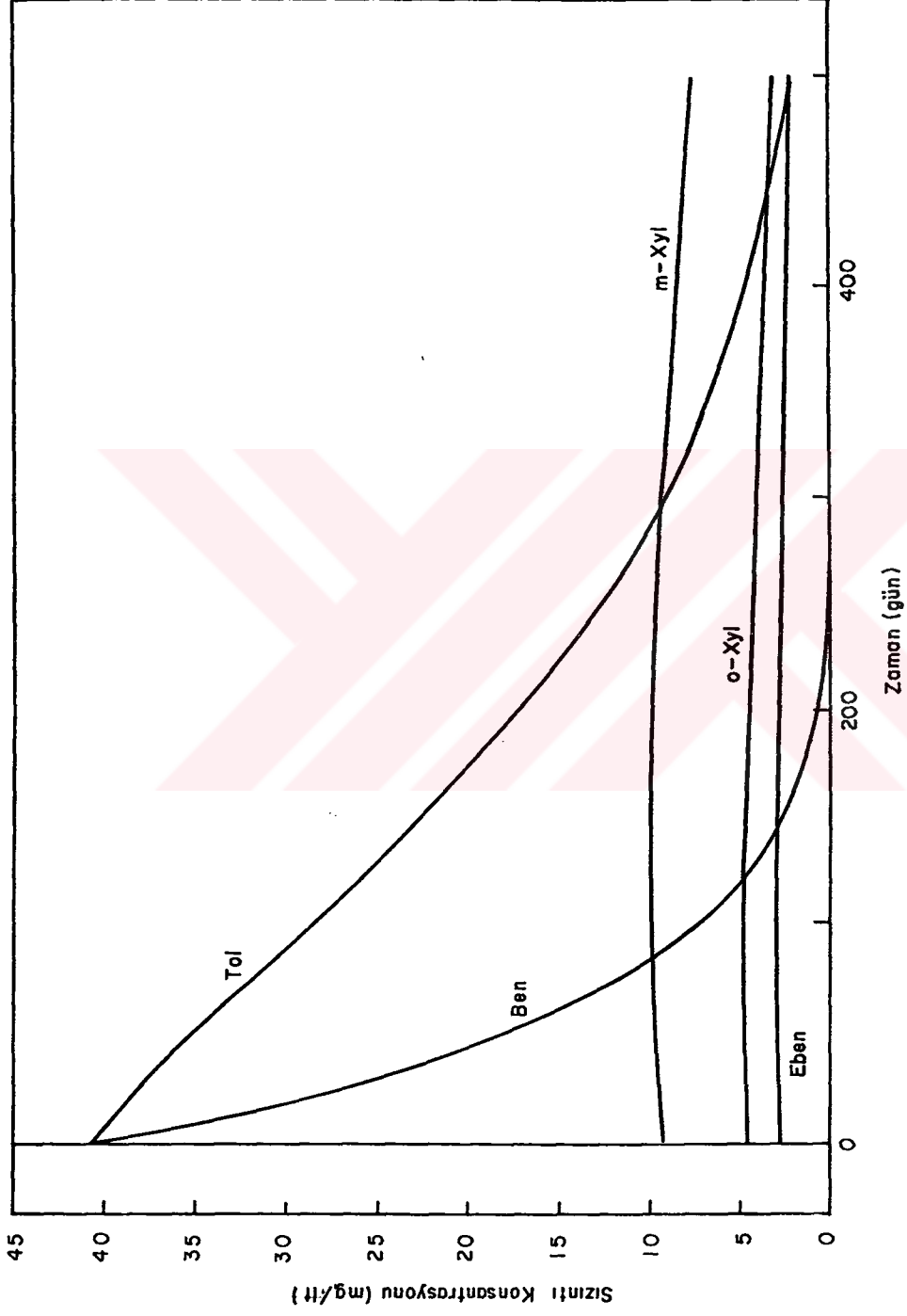
uzaklaştırılan kütle miktarının bulunabilmesi için Şekil 4.3'de gösterilen zamana karşı sızıntıdaki kirletici konsantrasyonlarının altında kalan alan integrasyon yaparak hesaplanmıştır. Buna göre, sistemden uzaklaştırılan kütle miktarları Çizelge 4.3'de verilmektedir. Çizelge 4.3'de verilen sonuçlara göre, sistemden çıkan suyun benzen ve toluen miktarı yaklaşık olarak %50 oranında artırılmıştır.

Bu modelleme sonuçlarına ek olarak, topraktan kirleticilerin sudan başka bir fazın, havanın varlığında uzaklaştırma işleminin ne sonuç vereceğini denemek üzere, sistemde birtakım hava akımı varsayılarak, model bir kere daha su ve hava akımı varlığıyla çalıştırılmıştır. Sistemde bazı hava akımlarını varsayarak, model 2.7 ml/saat hava akımının olduğu durumda çalıştırılmış ve Şekil 4.4'de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre toluen için başlangıçta konsantrasyon artışı görülmüş, daha sonra zamanla benzen ve toluen'nin konsantrasyonlarının sıfırlanacağı tahmin edilmiştir. Model tahminlerine göre sızıntının başlangıcından itibaren toluen konsantrasyonlarındaki artış, çok bileşenli bir sıvı hidrokarbon bileşiğinin topraktan seçici taşınma işlemi ile uzaklaştığı görülmektedir. Bu seçici taşınma işlemi, suyun içinde bulunan k bileşiğinin konsantrasyonunun, C_k k 'nın sudaki çözünürlüğü, S_k , ile k bileşiğinin ÇBSH içindeki mol fraksiyonu, X_k , ile çarpımına eşittir diye ifade edilen Rault yasası ile açıklanabilir:

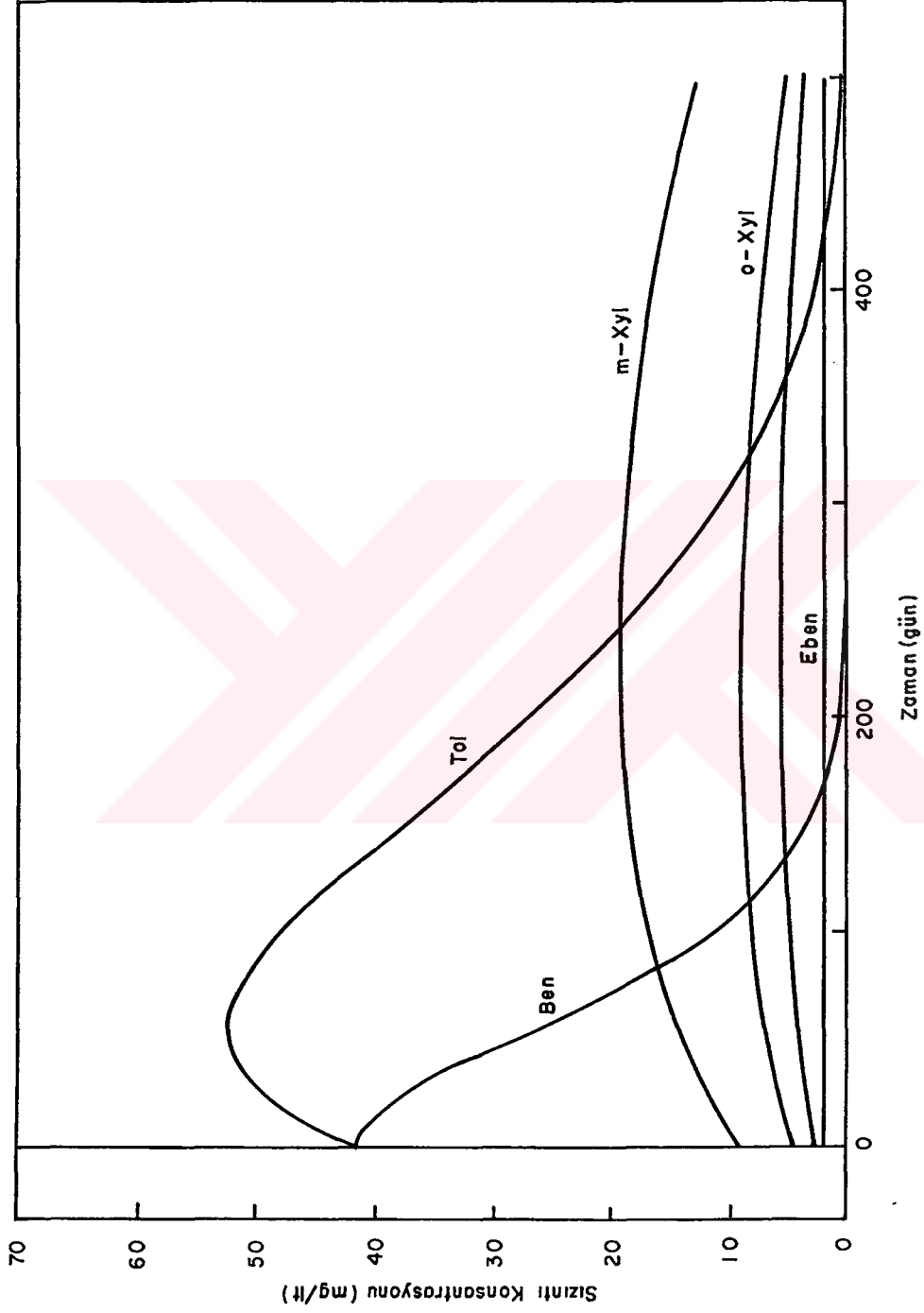
$$C_k = S_k X_k \quad (4.1)$$

Bu yasa ile toluen konsantrasyonlarında gözlenen başlangıçtaki artış açıklanabilir. Benzinin içinde bulunan bazı suda çözünen kütle sistemden uzaklaştığında, geri kalan karışımdaki toluen'nin mol fraksiyonu artacak bu da sudaki çıkış toluen konsantrasyonlarının artmasına neden olacaktır.

Belli bir hava akımının varlığında model çalıştırıldığında sistemden kirletici kütle uzaklaşma oranı Şekil 4.4'de gösterilen zamana karşı kirletici konsantrasyon eğrilerinin altında kalan alanın hesaplanması ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi az dahi olsa bir hava akımının varlığı kütle uzaklaşma oranını artırmakta olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3 Sistemde yalnızca su akımının var olduğu durumdaki model sonuçları



Şekil 4.4 2.7 ml/saat hava akımı sağlandığında elde edilen model sonuçları

Çizelge 4.3 Sistemden Benzen ve Toluen kütle uzaklaşma oranı

	Havasız Sistem Model Tahmini (%)	Havalı Sistem Model Tahmini (%)
Benzen	49	51
Toluen	50	53

Modelleme sonuçlarına göre, benzen ve toluenden başka bileşenler için havalandırmanın herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Buda, topraktan, hidrokarbona bulunan bileşiklerin kütlelerinin uzaklaştırılmasının gerçek nedeni hakiki hava akımı olmayabilirken, gaz fazını tercih eden bileşikler uzaklaştıran başka bazı işlemler söz konusu olabileceğini göstermektedir.

Model sonuçları, havalandırmanın veya buhar taşınmasının doymamış bölgede sızmayı etkileyebileceğini göstermiştir. Buhar taşınması, benzinle kirlenmiş toprağın uzun-vadeli sızıntı özelliklerini önemli düzeyde etkilemiştir. Bu sonuç, doymamış bölgede buhar taşınmasının daha iyi anlaşılması ve nitelendirilmesi ihtiyacına işaret etmektedir.

4.3. Toprak Havalandırılması Sırasında Yeraltı Suyu Sızıntı Özelliklerinin Deneysel ve Sayısal Model ile İncelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, bir önceki bölümde sistemi tanımlayabilmek için gerekliliği ortaya çıkmış olan toprak buharı ekstraksiyonunun uygulanması sırasında toprakların yeraltı suyu sızıntı özelliklerini inceleyen bir çalışma yapılmıştır. Toprak havalandırması sırasında yeraltı suyu sızıntı özelliklerini belirliyeabilmek için, Bölüm 2’de detaylı olarak bahsedilen deneysel teknikler kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde, toprak kolonlarında kısmen doymuş su akımı sağlayarak, toprakta geriye kalan gözenekleri dolduran hava hareketlendirilmiş ve bu da benzin bileşenlerinin sızdırma işlemi sırasında buhar taşınmasına neden olmuştur. Bu bölümde ikili akım deneyi adı verilen bu teknik,

bütün toprak havalandırma işlemi boyunca ÇBSH ile kirlenmiş toprağın sızıntı özelliklerini tek bir kolonun sağlayabilmesi avantajına sahiptir. Bu düzenden elde edilen sızıntı sırasındaki kirlenici konsantrasyonlarının sürekli verileri, sistemde kimyasal denge varsayımının kabul edilebilirliğini değerlendirmek için daha uygundur çünkü yöntem, bileşenler gözlenemeyen düzeylere indirildikçe taşınma davranışındaki değişiklikleri ortaya çıkarabilir ve verideki eğilimler üzerindeki bilgi değerlendirebilir.

Doğasında aynı olan ancak su üzerindeki hidrokarbonların buharlaştırılmasını çalışmayı amaçlayan bir başka çalışma, bu araştırma ile yakından ilgilidir. Burris ve MacIntyre (1986), karıştırılan tank sistemlerinde akışkan faz konsantrasyonlarını izlemiştir. Yüzen bir hidrokarbon karışımı ile su içeren tankların üzerlerindeki buhar fazı devamlı olarak azot gazı ile birlikte çekilerek buhar fazında hidrokarbon bileşen konsantrasyonları ölçülmüştür. Çalışmanın amacı, hidrokarbon karışımında bulunan bileşiklerin farklı çözünürlüklerine ve buhar basınçlarına bağlı olarak seçici taşınmayı gözlemektir. Bu çalışmada, su tankının boyutlarının etkisi ve ÇBSH ile temas alanı, dengede olmayan koşullar oluşturmuş ve yağ fazı-buhar-su sisteminin karmaşık etkileşiminin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Topraktan hidrokarbonların buhar ekstraksiyonu çok benzer bir işlem olarak görülebilir. Akışkan akımı, geçirgen ortamda daha sıkışmıştır ve sistemin kimyasal dengeye çok daha hızlı ulaşmasını sağlayan büyük yüzey alanına karşı düşük akışkan hacmi oranına sahiptir. Bu durum, işlemin matematiksel simülasyonunu büyük ölçüde basitleştirebilir.

Bu çalışmada taşınmayı, aynı anda hava ve su akımına tabi tutulan ve kalan benzin içeren toprak kolonlarında simüle etme becerisine sahip bir model sunulmaktadır. Taşınma, fazlar arasında kimyasal dengede ayrışmayı kullanarak simüle edilmiştir. Sayısal model kullanılarak havalandırma ve su ile yıkama koşulları altında değişik taşınma davranışları araştırılmıştır. Alıkonan doygunlukta ÇBSH içeren topraklardan hem hava hem su akımını destekleyen laboratuvar deneyleri yürütülmüştür. Havalandırma sızıntı deneyleri sırasında sürekli olarak akışkan faz örnekleri toplanmış ve benzinin şu altı bileşeni için analiz edilmiştir: benzen, toluen, etilbenzen m&p-ksilen, o-ksilen (BTEX) ve naftalin. Bu sonuçlar sayısal model sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Amaç toprak havalandırmasının yol açtığı seçici taşınmayı gözlemek ve sonuçları basit bir sayısal modelin tahmin ettikleri ile karşılaştırmaktır. Ek olarak, bileşenlerin atık suda tamamen uzaklaştırılmaları üzerine

gözlemler de yapılmıştır. Toprak havalandırılmasını araştıran daha önceki deneysel çalışmalar, benzinin topraktan toplam uzaklaştırılması üzerine odaklanmışlardır ve tekniğin ne tekil bileşikler çok düşük düzeylere indirmesine ne de bu bileşen taşınmasının simule edilmesinde denge modelinin yeterliliğine bakmamışlardır.

4.3.1 Sayısal Model Simulasyonları

Matematiksel gelişimi Bölüm 3’de verilen Model, toprağın havalandırılmasını ve suyla yıkanmasını simule etmek üzere çalıştırılmıştır. Toprakta bulunan hidrokarbonların yağ fazında bulunan toplam kütlenin diğer tüm fazlardan (hava, su ve toprak) daha fazla olduğu, ya da

$$M_{ky} \gg M_{kh} + M_{ks} + M_{kt} \quad (4.2)$$

Bölüm 3’de sistemdeki tüm fazlardan kütle transferinin ifade edildiği Denklem 3.7’de parantez içindeki üçüncü terim (yağ fazından kütle transferi) diğer üç fazdan olan kütle transferinden çok daha büyük olduğu varsayılarak model basitleştirilmiştir. Bu varsayım, başlangıçta benzin kütlesi kolona verildiğinde kolaylıkla sağlanır. Havalandırma işleminde toplam alıkonan ÇBSH kütlesi çok küçük olduğunda bu varsayım daha sonra geçerli olmayabilir. Aynı zamanda, biyolojik kayıpların önemli olmadığı varsayımı da yapılmıştır. Bu çalışmada yapılan bütün deneyler için pek çok faktör biyolojik kayıpların etkinliğini sınırlar. Taze benzinle dengelenmiş suda BTEX başlangıç konsantrasyonları çok yüksektir ve biyolojik etkinlik için toksisite düzeyine ulaşır. Aynı zamanda kolonlarda biyolojik etkinlik için gereken fosfor ve azot besinleri için bir kaynak da yoktur.

Model, laboratuvar deneylerinde yararlanılan benzin için taşınma parametreleri kullanılarak çalıştırılmıştır. Benzin bu çalışmada ilgilenilen altı bileşik için (BTEX ve naftalin) kütle oranları ve hava ile su arasındaki dağılım katsayıları (H_{hc}^k, H_{hs}^k) açısından analiz edilmiştir. Dağılım katsayıları, kütle oranları ve moleküler ağırlıklar gaz kromatogramda tepelerle gözlenen diğer 99 bileşik için tahmin edilmiştir (Bkz. Ek I). Bu değerleri belirlemek için kullanılan yöntem Bölüm 4.1’de daha detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Toprak havalandırma simülasyonlarında, zaman, kütle uzaklaştırma hızı ve kirleticinin başlangıç kütlesi birleştirilerek zaman ölçeklenebilir. Buradaki simülasyonlar kolondan geçirilen hava hacminin başlangıç ÇBSH hacmine oranı kullanılarak ölçeklenmiştir,

$$T = \frac{Q_f \rho_N t}{W_i} \quad (4.3)$$

burada Q_f akışkan akım hızı, ρ_N , ÇBSH yoğunluğu ve W_i , ÇBSH'nın başlangıç kütlesidir. Su ve hava gibi iki farklı akışkan, bileşenleri sistemden aynı zamanda taşıdıklarında, bu zamanın en anlamlı ölçeklenmesi bir akışkanın taşınma hızının diğerinden çok büyük olduğu durumdur. Bu durumda düşük kütle taşıyan akışkan ihmal edilebilir ve Q_f taşınmaya yol açan akışkanın akımını temsil eder. Bu doğru olduğunda farklı koşullara sahip sistemler birimi olmayan zaman, T kullanılarak karşılaştırılabilir. Laboratuvar kolonlarında ya da saha koşullarında yaratılan buhar akımlarının çoğu için havadaki taşınma hızı, akışkan fazdaki taşınmadan daha fazladır. Hava ile uzaklaştırılan kütle, $Q_{hava} G_k$, ve su ile uzaklaştırılan kütle, $Q_{su} C_k$, bakıldığında taşınmaya hakim olan akışkan oranı $Q_{hava} G_k / Q_{su} C_k$ hesaplanarak belirlenebilir. Denklem (3.3)'te havadaki konsantrasyonun $[M/L^3]$ sudakine oranı olan hava-su dağılım katsayısı H_{hs}^k şöyle kullanılabilir:

$$\frac{Q_{su}}{Q_{hava}} \gg H_{sh}^k \quad (4.4)$$

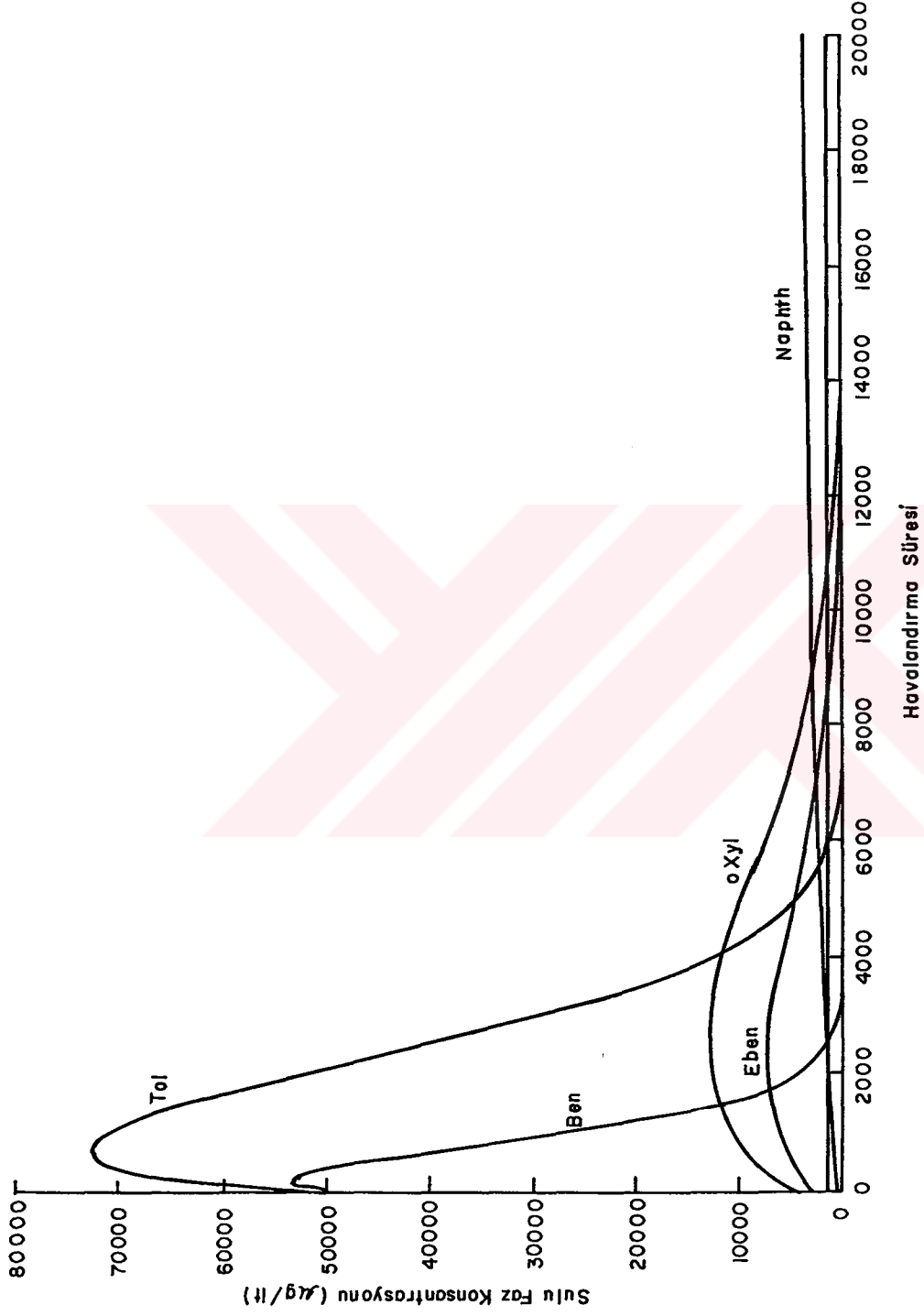
çok-bileşenli bir karışımda bulunan her bileşik bu eşitsizliğe kesinlikle uymak zorundadır. Bileşiklerin çoğunun bu eşitsizliğe uyması yaklaşımı, ölçekleme verisini doğrulamak için yeterlidir. Her fazda benzer büyüklükte taşınma olan akım sistemleri de ölçeklenebilir fakat sadece aynı akışkan akım oranlarına sahip sistemlerle karşılaştırılabilir.

Tek hareketli akışkanın hava olduğu koşullarda (Şekil 4.5a & b) ve hava akımı olmadan sadece su taşınmasının yer aldığı koşullarda (Şekil 4.6a & b), benzinin uzaklaştırılması simüle edilmiştir. Sonuçlar, sistemde yalnızca hava akışkanının, yada yalnızca suyun olduğu durumda toprakta hareketsiz halde bulunan çok-bileşenli bir sıvının taşınmasındaki

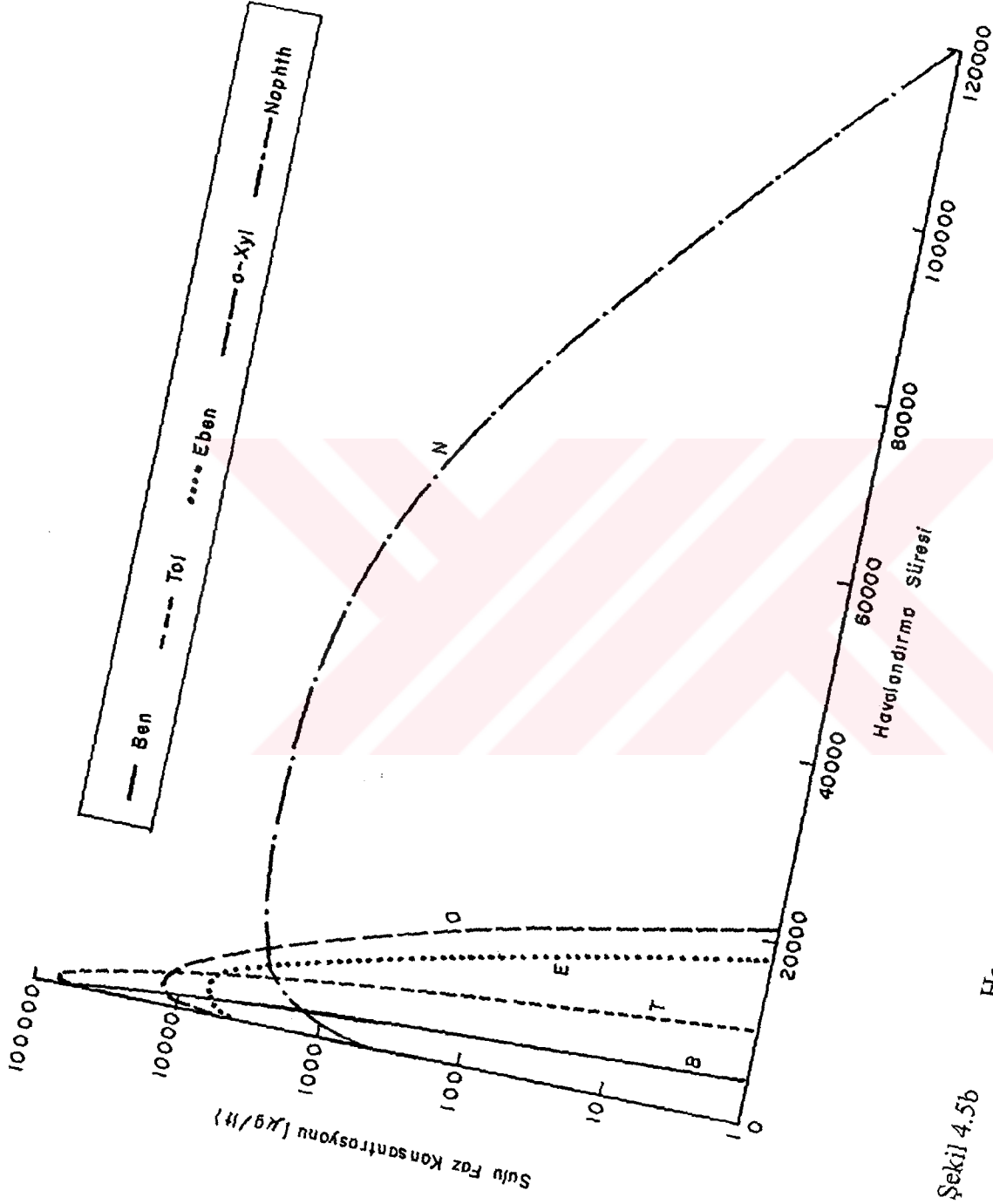
farklılıkları ortaya çıkarmaktadır. Benzin bileşenleri, hava akımı altında buhar basınçlarına göre uzaklaştırılırken, bileşenler, su akımında sudaki çözünürlüklerine göre uzaklaştırılırlar. Bir katı veya sıvının buhar basıncı, denge halindeki gaz fazının basıncı olarak tanımlanabilir. Buhar basıncı yüksek kirleticiler kaolayca buharlaşma eğilimi gösterirler. Çözünürlüğü yüksek ve buhar basıncı düşük kirleticiler, buharlaşma eğilimi az ve toprak içerisinde hareketlilik eğilimi fazla olan kirleticilerdir. Bir kirleticinin buharlaşma eğiliminin göstergesi olarak buhar basıncının çözünürlüğüne oranı kullanılır ve bu oran Henry katsayısı, H_{hs}^k olarak bilinir. Buhar basıncı yüksek olan kirleticilerin H_{hs}^k değerleri, dolayısıyla topraktan buharlaşma oranları yüksektir. Bu yüzden, hava akımı altındaki taşınmada çok uçucu olan bileşikler önce uzaklaştırıldığı için daha ağır bileşiklerin konsantrasyonlarının artmasına neden olur (Şekil 4.5a). Gösterilen en uçucu bileşik olan benzenin de konsantrasyonu başlangıçta artar çünkü yaklaşık olarak 20 bileşik (laboratuvar deneyleri ile tanımlanabilen) daha uçucu olarak belirlenmiştir. Su taşınmasının hakim olduğu koşullar altında sonuçlar oldukça farklı gözükmemektedir. Bu çalışmada ilgilenilen bileşikler (BTEX) benzinde en çok çözünürlüğe sahip olan bileşikler olduğundan yeraltı suyu kirlenmesi açısından önemleri gittikçe artan bir özelliğe sahip bileşiklerdir. Modelin su yıkanması simülasyonunda, yüksek çözünürlüklü bileşikler önce uzaklaştırılırlar, böylece BTEX bileşik konsantrasyonları başlangıçtan itibaren azaltılır ve sürekli olarak düşük düzeylere indirilir.

Bileşen konsantrasyonlarının 1 µg/l altına indirilmesi Şekil 4.5b & 4.6b'de semi-log ölçekte gösterilmiştir. Havalandırma (Şekil 4.5b) naftalin gibi düşük buhar basınçlı bileşiklerin, m&p- ve o-kilen gibi yüksek buhar basınçlı bileşiklerden çok daha yavaş hızla uzaklaştırılmasına neden olma eğilimindedir.

Hava ve su akımının birlikte olduğu koşullar altında taşınmanın simülasyonu, yalnızca su ve yalnızca hava akımının olduğu durumda elde edilen sonuçların arasında bir sonuç verir. Model simülasyonu, daha sonraki deneylerde kullanılan hava akımı ve su akımı hızlarının sadece hava ile ölçeklenmesinin olanaklı olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır. Su akımının hava akımına oranı $Q_{su}/Q_{hava} = 0.008$ olduğu için model simülasyonu BTEX uzaklaştırılmasında suyun çok az etkisi olduğunu göstermiştir. Oran, bu çalışmada neredeyse bütün bileşiklerin H_{hs}^k dağılım katsayılarından daha büyüktür (Ek I).

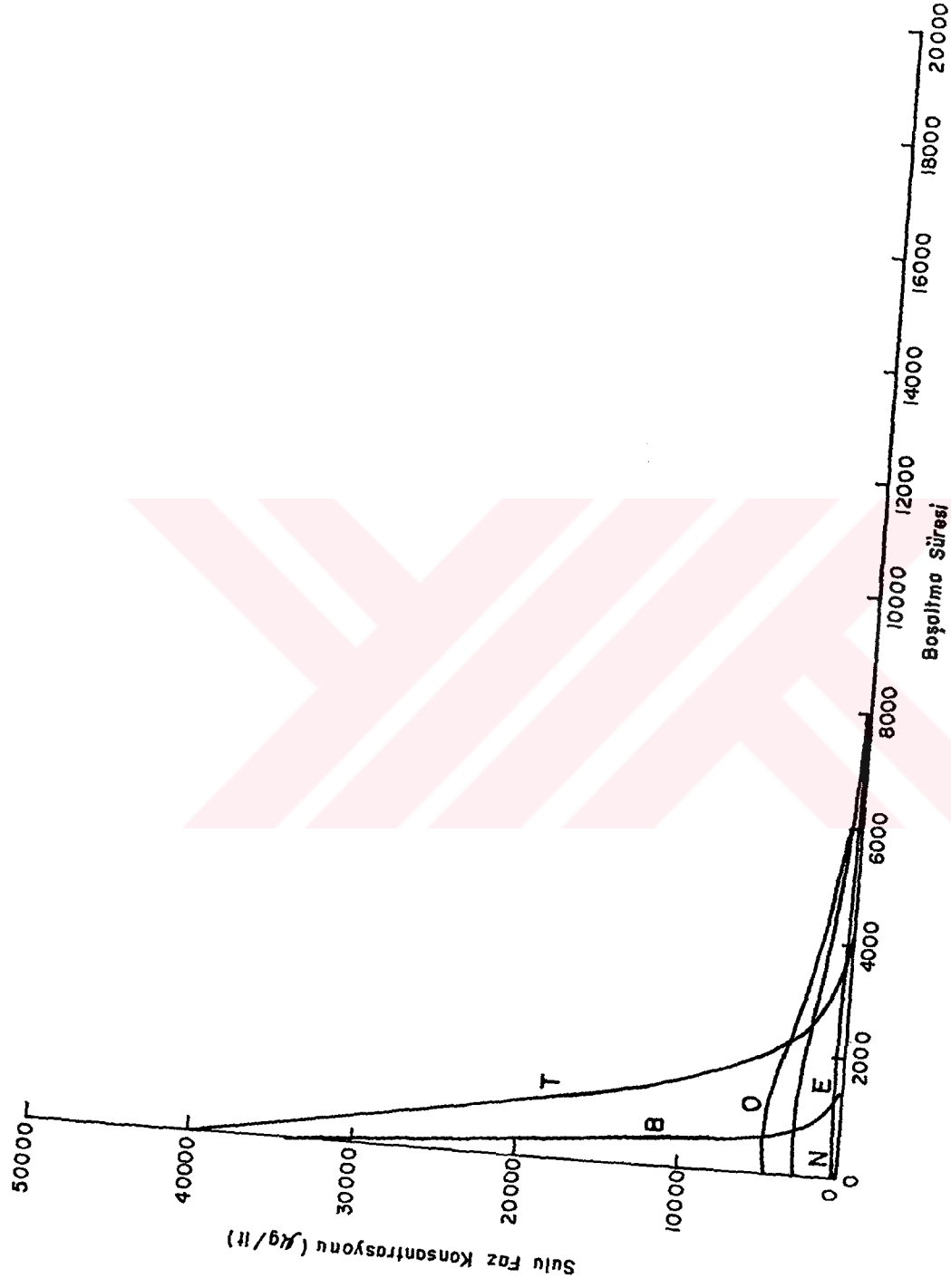


Şekil 4.5a Havalandırma olduğu durumda elde edilen model sonuçları



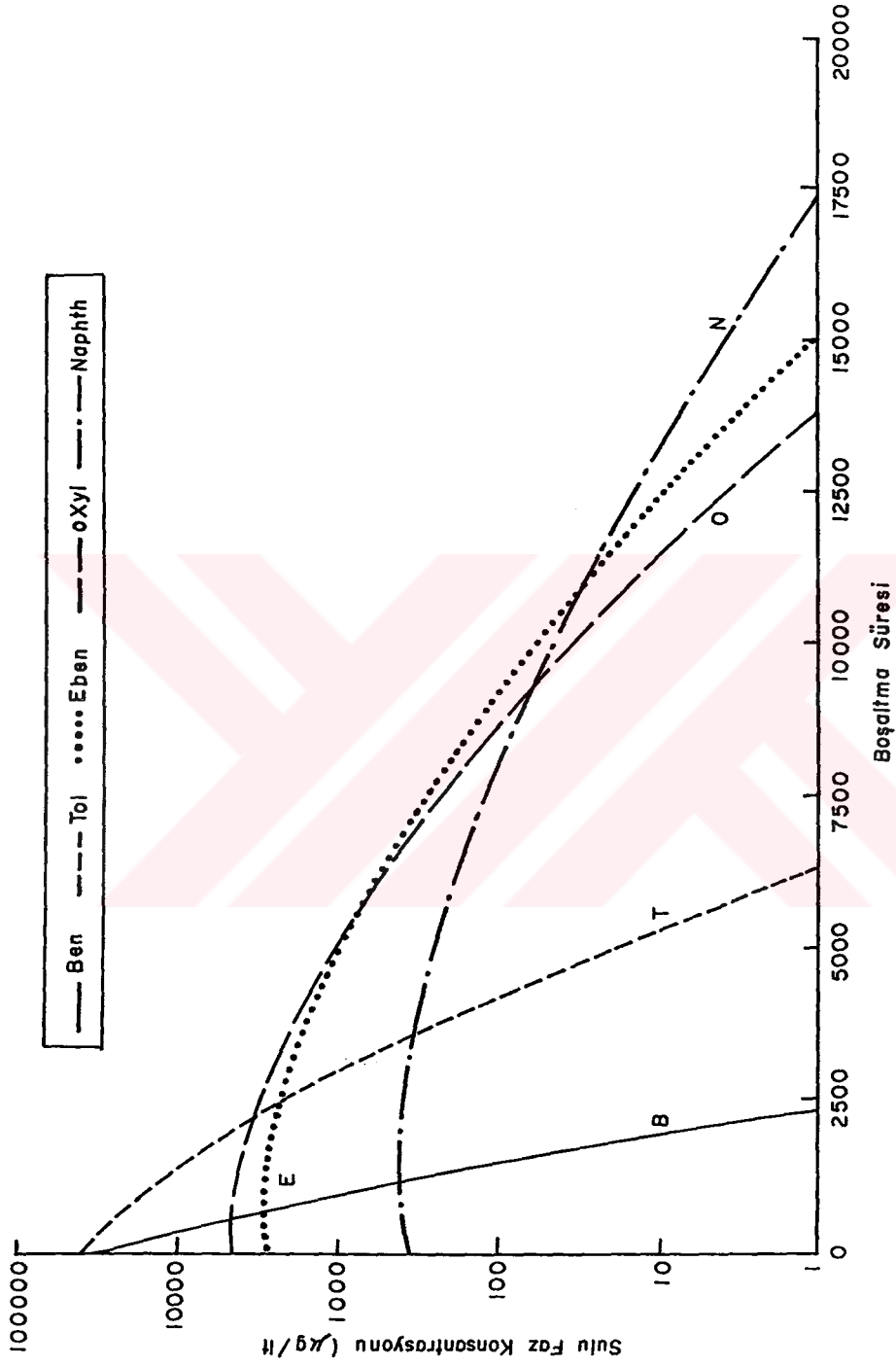
Şekil 4.5b

Havalandırma olduğu durumda elde edilen model sonuçları, yarı logaritmik ölçek



Şekil 4.6a

Su boşaltmasının model simülasyonu



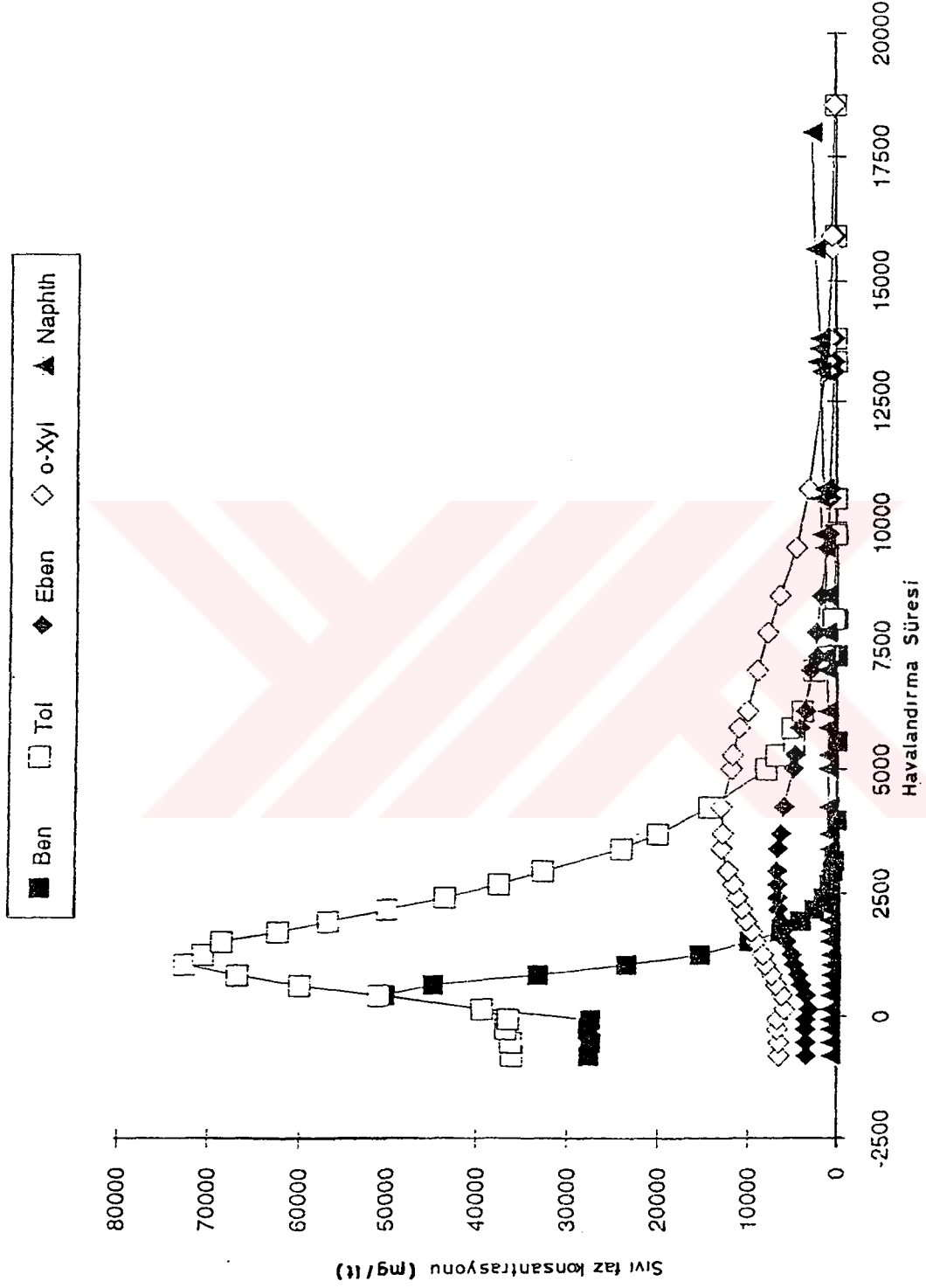
Şekil 4.6b Su-boşaltma model simülasyonu, yarı logaritmik ölçek

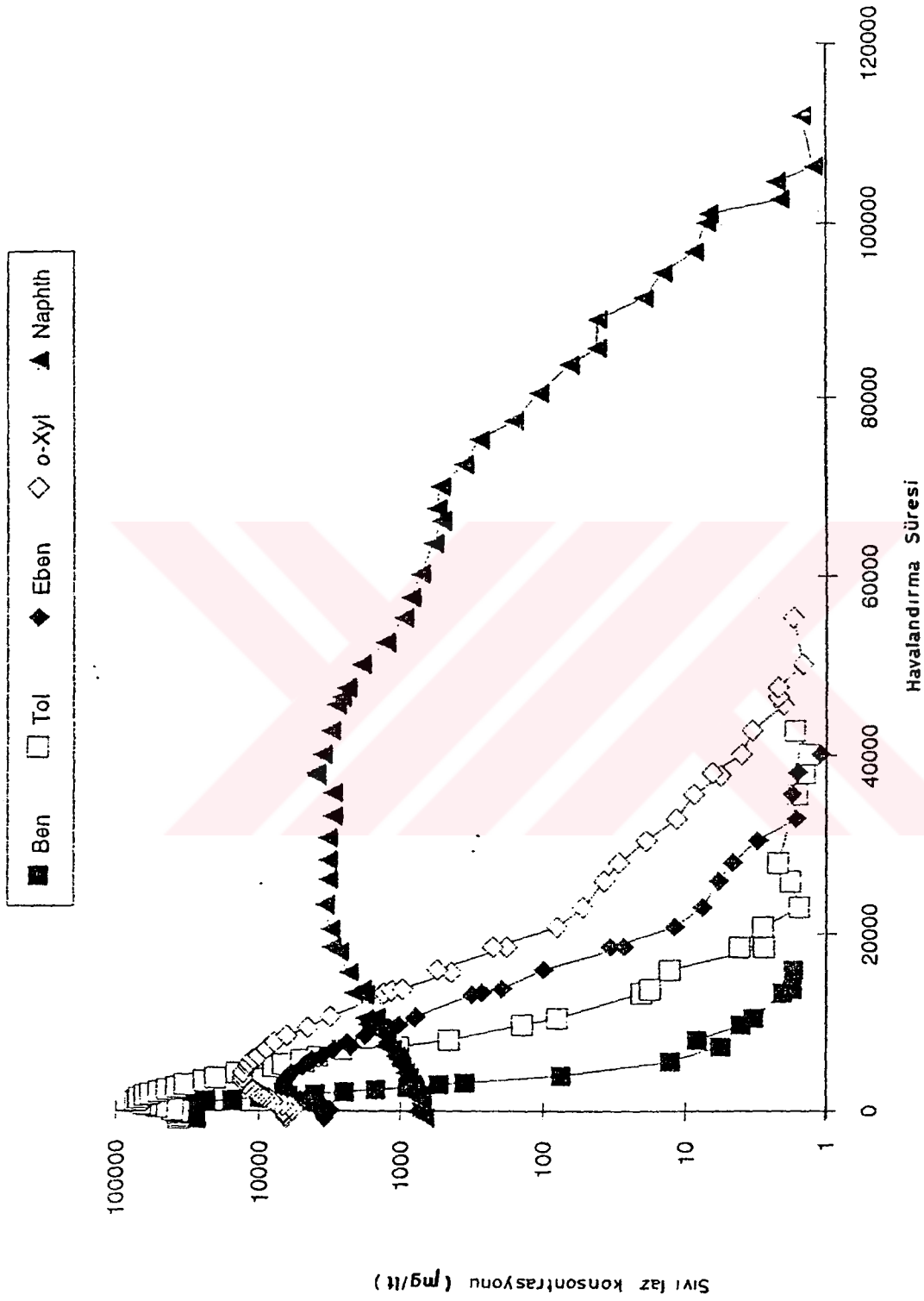
Naftalin gibi akışkan akım oranından sadece 1.5 kat fazla H_{hs}^k değerine sahip düşük buhar basınçlı bileşikler su akımından daha fazla etkilenmişlerdir. Su akımını içeren model simülasyonları naftalinin 1 µg/l düzeyine, suyun dahil edilmediği simülasyonlardan %20 daha önce indirildiğini göstermiştir.

Model simülasyonları, çok-bileşenli sıvı hidrokarbonun hava ya da su kullanarak topraktan uzaklaştırılmasının karmaşık bir işlem olduğunu göstermektedir. ÇBSH'nın değişen kompozisyonuna bağlı olarak sudaki konsantrasyonlar zamanla değişmektedir. Simülasyonlardaki bir tutarlılık tekil bileşiklerin konsantrasyonları 100 µg/l altına düştükten sonra büyük bir hızla çok düşük konsantrasyonlara (<1 µg/l) inmesidir. Taşınma işleminin bu yönü şu gerçeğe açıklanabilir: toprakta alıkonan yağ fazındaki hidrokarbon bileşikler çok düşük oranlara yaklaştıkça ÇBSH karışımını değiştiren diğer bileşiklerin, düşük konsantrasyonlu bileşiklerin üzerindeki etkisi en az düzeydedir ve bileşiğin uzaklaştırılması başlıca olarak bileşiğin kütlelerinin fonksiyonudur. Taşınma işleminin bu aşaması laboratuvar sonuçları ile daha ileride tartışılacaktır.

4.3.2 Deney Sonuçları

İkili akım deneyleri 5 ayrı kolonda 12 gün boyunca sürdürülmüştür. Kolondan çıkış örneklerinin alındığı bu 12 günlük süre 110 000 olarak ölçeklendirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.7a ve 4.7b'de verilmektedir. Deneydeki kolonların başlangıç doygunluk özellikleri Çizelge 4.4'de verilmektedir. Toprak havalandırması sırasında elde edilen sıvı faz konsantrasyonları ölçeklendirilmiş havalandırma zamanına göre lineer olarak çizilmiştir (Şekil 4.7a). Gözlemlenen altı bileşenin kolondan uzaklaşması bunların buhar basınçları ile direkt olarak ilgilidir. Sudaki benzen konsantrasyonu m&p- o-ksilen bileşeninden çok daha önce oldukça düşük seviyelere ulaşmaktadır. Model simülasyonuna benzer şekilde (Şekil 4.5a) benzin kompozisyonu değiştikçe gözlemlenmiş olan herbir bileşenin konsantrasyonu önce artmıştır. Bunun nedeni öncelikle uçucu bileşenlerin ortamdaki ayrılması ve geri kalan bileşenlerin benzin içinde zenginleşmesidir. Böylece, bileşenlerin mol fraksiyonları artmakta buda çıkış sıvı faz konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır.





Şekil 4.7b Yarı-logaritmik ölçekte ikili akım deney sonuçları

Model simülasyonu (Şekil 4.5a) ile deneysel sonuçlar (Şekil 4.7a) karşılaştırıldığında toprak havalandırması sırasında çıkış suyundaki kirletici konsantrasyonlarının benzer değişim gösterdiği görülmüştür. Deneysel verilerin sunulmasında hava akımı başladığı zaman $T=0$ olarak alınmıştır (Şekil 4.7a ve 4.7b). Deney esnasında hava akımından önce sadece su akımı sağlanmıştır. Bu süre boyunca elde edilen veriler göstermiştir ki, havalandırma başladığından itibaren konsantrasyonlar hızla artmaktadır. Havalandırma başladıktan sonra değişik bileşen konsantrasyonlarının model sonuçları ile deney sonuçlarının uyumu oldukça iyidir. Toluene için havalandırma başladıktan sonra gözlemlenen yüksek konsantrasyon ($\sim 72\ 000\ \mu\text{g/l}$) ve hemen arkasından ani konsantrasyon azalışı model tarafından da tahmin edilmiştir. Havalandırma prosesi sırasında su örneklerindeki BTEX davranışı ve miktarı model ve deney sonuçları bakımından uyumludur. Bu da denge modelinin yeterliliğini göstermektedir.

Çizelge 4.4 Başlangıç Doygunluk ve Uygulanan Hava Akım Miktarı

Kolon	Su	Benzin	Hava Akımı (ml/dak)
DA	0.11	0.051	29
DB	0.11	0.056	30
DM	0.099	0.067	41
DP	0.011	0.068	38
VV	0.011	0.050	38

Çizelge 4.5 İkili akım deneylerinden hesaplanan başlangıç kütle fraksiyonları.

Kolon	DM	DP	DA	DB	VV	Ortalama	% Hata	Gerçek Kütle Fraksiyonu
Benzen	0.013	0.010	0.008	0.009	0.015	0.011	24.4	0.017
Toluen	0.060	0.051	0.067	0.066	0.074	0.064	12.2	0.060
E-Benzen	0.015	0.013	0.018	0.017	0.018	0.016	11.9	0.018
m-ksilen	0.051	0.047	0.064	0.061	0.066	0.058	12.8	0.060
o-ksilen	0.025	0.023	0.033	0.031	0.026	0.027	13.5	0.025
Naftalin	0.005	0.004				0.004	9.0	0.004

Kolonlardaki başlangıç kütle miktarına göre, deneylerden elde edilen kütle uzaklaştırması şekillerde gösterilen konsantrasyon eğrilerinin altında kalan alanın integrasyonu ile bulunabilir. Akışkandan uzaklaştırılan kütle miktarı aşağıdaki formül ile bulunabilir:

$$Kutle_{k(uzaklastirilmis)} = \int_0^{\infty} (Q_{su} C_k + Q_{hava} G_k) dt \quad (4.5)$$

Deneylerde hava ve su ile uzaklaştırılan toplam kütle miktarı hava-su dağılım katsayısı H_{hs}^k ve uygulanan hava akımı ile tespit edilebilir:

$$Kutle_{k(uzaklastirilmis)} = \int_0^{\infty} C_k (Q_{su} + Q_{hava} H_{hs}^k) dt \quad (4.6)$$

Aşağıdaki bağıntı kullanılarak, her bir bileşen için uzaklaştırılan kütle fraksiyonu bulunabilir.

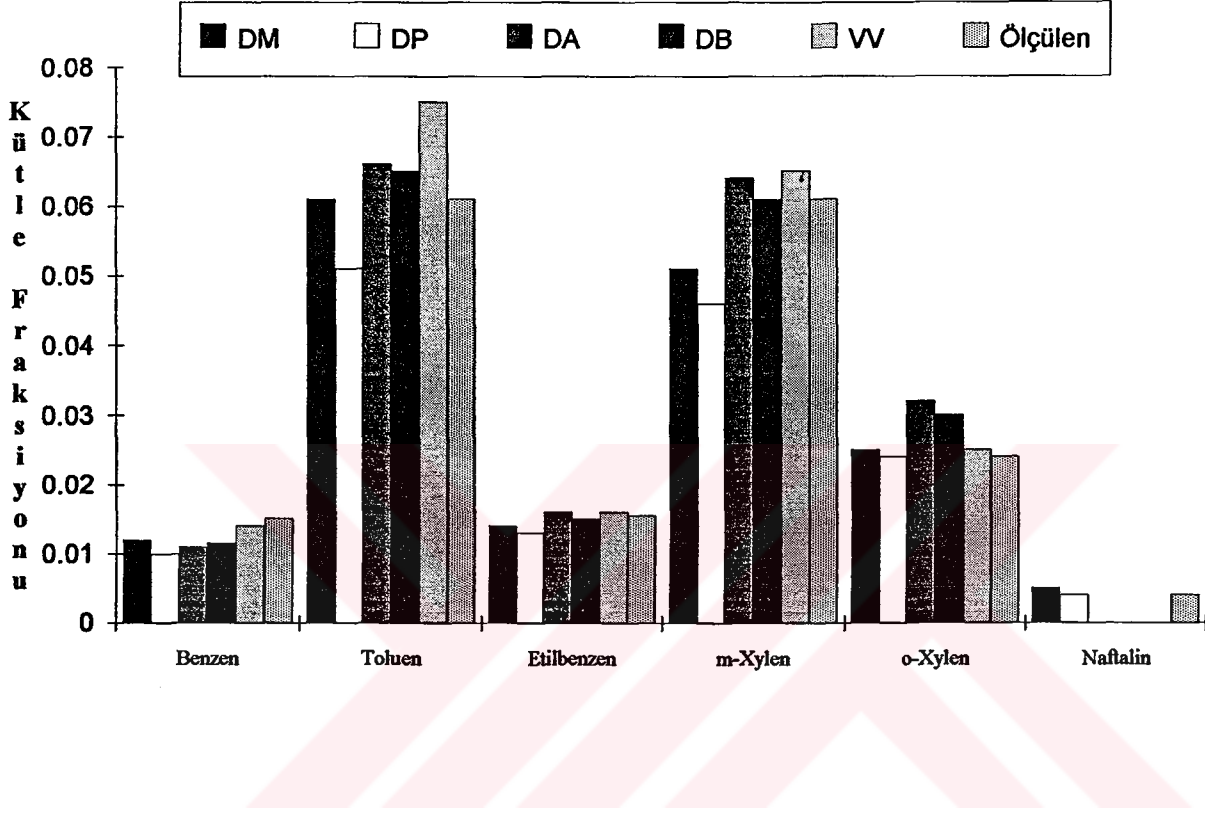
$$\int_0^{\infty} C_k dt = \frac{W_i}{Q_{hava} \rho_g} \int_0^{\infty} C_k dt \quad (4.7)$$

su akımının önemsiz olduğu varsayılırsa,

$$Başlangıç\ Kütle\ Fraksiyonu_k = \frac{H_{hs}^k}{\rho_g} \int_0^{\infty} C_k dt \quad (4.8)$$

Denklem (4.8), kolonlardaki başlangıç benzin kütle miktarına göre ve havayla uzaklaştırılan kütlenin integrasyonu ile başlangıç kütle fraksiyonunu hesaplamaktadır. Hesaplanan kütle fraksiyonları kolonlara başlangıçta verilen benzinin gerçek kütle fraksiyonları ve farklı kolonlardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılabilir.

5 ayrı kolonda gözlemlenen altı bileşen için denklem (4.8) kullanılarak kütle fraksiyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan kütle fraksiyonları gaz kromatografisi ile elde edilen benzinin başlangıç kütle fraksiyonu ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.5 ve Şekil 4.8). Sonuçlar



Şekil 4.8

Elde Edilen Kütle Fraksiyonları

göstermiştir ki, 5 deneyden elde edilen sonuçlar %20 hata ile benzer olarak bulunmuştur. Benzen'in hızlı konsantrasyon düşüşü ve deneylerde elde edilen nispeten az veri nedeni ile en yüksek hataya sahip olduğu görülmüştür. Ölçülen altı bileşen için gerçek kütle fraksiyonları ile hesaplanan sonuçların oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ve Şekil 4.5a, 4.7a' da görülen model ile deney sonuçlarının uyumu laboratuvar kolon deneylerindeki işlemlerin denge taşınımı sırasında alındığının güçlü bir kanıtıdır.

Hernekadar veriler topraktan buhar ekstraksiyonu ile yüksek konsantrasyonlarda arınmayı gösteriyorsa da, bu durumun düşük konsantrasyonlarda da olduğu gösterilmelidir. Bunun için Şekil 4.7b'de, Şekil 4.7a da verilen veriler yarı logaritmik ölçekte gösterilmektedir. Şekil 4.7b düşük konsantrasyonlarda çıkış sıvı faz konsantrasyonlarının havalandırma ile ne kadar uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Toprak havalandırması sırasında sıvı faz konsantrasyonlarının 5 katı kadar değiştiği görülmüştür. Ölçülen 6 bileşenin de sonuç konsantrasyonlarının ölçüm sınırı olan 1 $\mu\text{g}/\text{lt}$ nin altına indiği gözlenmiştir.

Sızıntıdaki konsantrasyon seviyesi önemli olduğu durumda, toprak havalandırma işleminin etkisinin değerlendirilmesinde hava-su deneylerinden elde edilen sonuçlar çok yararlıdır. Buradan elde edilen sonuçlara göre havalandırma sonucu benzin içindeki bileşenler çok düşük seviyelere indirilebileceği açıktır.

Model sonuçlarını yarı logaritmik ölçekte göstermek kolonda kütle taşınımını kontrol eden mekanizmalar ile ilgili ek bilgilere ulaşmayı sağlayacaktır. Şekil 4.5b de geliştirilen modelden elde edilen sonuçlar, yarı logaritmik olarak gösterilmiş ve Şekil 4.7b de verilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma göstermiştir ki, sızıntı konsantrasyonları 1 $\mu\text{g}/\text{lt}$ nin altına benzer oranda ve zamanda ulaşmaktadır. Aynı zamandan modelden elde edilen sonuçlar sıvı fazda konsantrasyon düşüşünün oldukça düzgün ve hızlı bir şekilde olduğunu göstermektedir.

Burada deney sonuçlarını etkileyebilecek olduğunda deney sırasında kullanılan düzenek ile ilgili bir açıklama yapmak yerinde olacaktır. Önceleri ikili akım deneylerinde kolonların alt çıkışlarında teflon kapaklar kullanılıyordu. Şekil 4.9 da görüldüğü gibi teflon kapakların kullanıldığı durumda düşük konsantrasyon seviyelerinde (100 $\mu\text{g}/\text{lt}$ 'den düşük

konsantrasyonlarda) sıvı faz konsantrasyonlarında hafif bir artış gözlenmiştir. Daha sonra bu teflon kapaklar yerine paslanmaz çelikten yapılmış olan kapaklar kullanılmış ve bu konsantrasyon artışı gözlenmez olmuştur. Bunun nedeninin, bir önceki deneyde kullanılan teflon kapakların bir miktar benzin adsorpladığı bunun da sonraki deneylerde sıvı faz konsantrasyonlarını etkilediği düşünülmektedir.

4.3.3 Tartışma

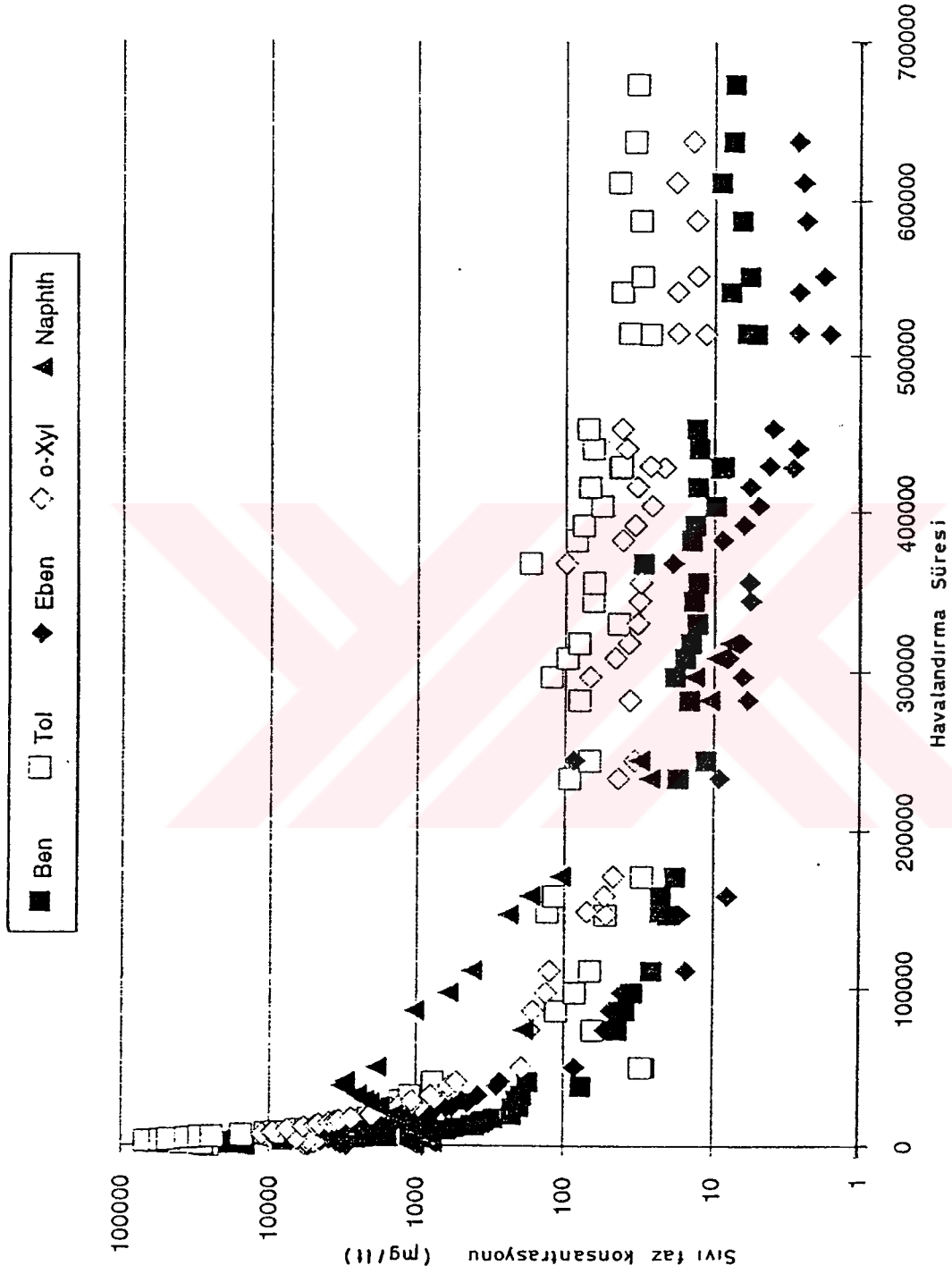
Aşağıdaki tartışma, model formülasyonunda kullanılan matematiksel ilişkileri inceleyerek veriler ve yerel denge modeli arasındaki sapmalar üzerine odaklanmıştır. Benzen ve toluen için deneyden elde edilen veriler ve model sonuçları Şekil 4.10'da birlikte gösterilmiştir. Bileşikler düşük konsantrasyonlara indirildikçe model ve veri arasındaki sapma noktası belirginleşir. Sonuçlar, ölçülen akışkan faz konsantrasyonlarının, modelin tahmin ettiğinden daha uzun bir zaman çerçevesinde yüksek kaldığını göstermektedir. Deneysel veriler ve sayısal model arasındaki sapma, temel taşınma denkleminde (Denklem (3.8)) bakıldığında daha iyi anlaşılabilir. Su akımının önemsiz olduğu öngörüldüğünde, kütle korunması şöyle yazılabilir:

$$\frac{dM_k}{dt} = -Q_{hava} G_k \quad (4.9)$$

Bileşen k 'nin sudaki ya da havadaki konsantrasyonu düşünce, sistemden kütle uzaklaştırma hızı, mol oranının $X_k = m_k/m_T$ oldukça küçük bir değer olduğu ve m_T yani ÇBSH toplam mol sayısının sabit olarak kabul edilebildiği düşünülürse yaklaşık olarak bulunabilir. m_T 'nin aslında sabit olduğunu öngörmek Denklem (3.7)'de parantez içindeki bütün terimlerin sabit olduğu anlamına gelir ve k toplam kütlesi yani M_k şöyle yazılabilir:

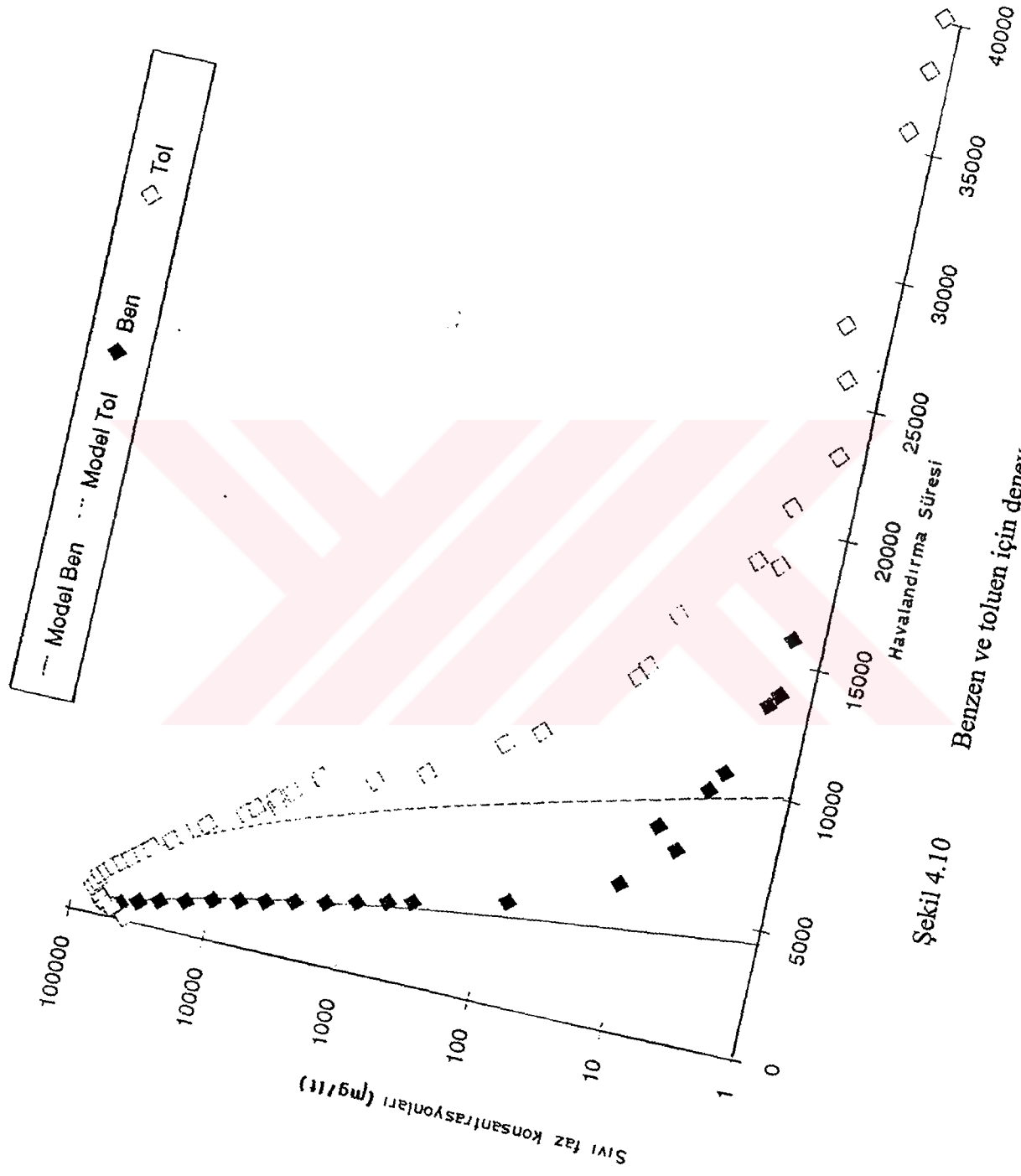
$$M_k = B_1 X_k \quad (4.10)$$

denklemde B_1 sabittir. Denklem (3.1) kullanılarak bir yerleştirme yapıldığında



Şekil 4.9

Teflon kapak kullanıldığında elde edilen deney sonuçları



$$\frac{dG_k}{dt} = -\frac{H_{hC}^k Q_{hava}}{B_1} G_k \quad (4.11)$$

$C_k = G_k/H_{hs}^k$ olduğu için,

$$\frac{dC_k}{dt} = -\frac{H_{hC}^k Q_{hava}}{B_1} C_k \quad (4.12)$$

Bu durumda ilişki sudaki konsantrasyon, C_k cinsinden yazılmıştır. Denklem (4.12) $C_k(t)$ için çözülebilir:

$$C_k = A_1 e^{-\left(\frac{H_{hC}^k Q_{hava}}{B_1} t\right)} \quad (4.13)$$

ya da

$$\ln C_k = \ln A_1 - \frac{H_{hC}^k Q_{hava}}{B_1} t \quad (4.14)$$

denklemden A_1 başlangıç koşulu kullanılarak hesaplanacak bir sabittir. Denklem (4.14) düşük konsantrasyonlardaki uzaklaştırmanın semi-log şeklinde çizildiğinde $H_{hC}^k Q_{hava} / B_1$ eğimi ile düz bir çizgiye yaklaşacağını göstermektedir. Bileşen k için mol oranı sıfıra yaklaştıkça bu yaklaşım kesinlik kazanmalıdır. Yarı logaritmik ölçekte çizilerek gösterilen model simulasyonu (Şekil 4.6b) 1-10 $\mu\text{g/l}$ aralığında konsantrasyona sahip bileşenler için bunun doğru olduğunu göstermiştir.

Veriler, model tahminlerinden oldukça belirgin biçimde farklı bir eğim göstermektedir. Denklem 4.14'de eğrinin eğimi $-H_{hC}^k Q_{hava} / B_1$ olarak verilmiştir. Q_{hava} deneyde kontrol edildiği için bilinen bir sabittir. Veride gözlemlendiği gibi daha az dik bir eğim elde edilmesinin yolu ya B_1 değerini yükseltmek ya da H_{hC}^k değerini azaltmaktır. B_1 'in daha büyük olma olasılığı Denklem 3.8'e bakılarak tartışılabilir. Model simulasyonu k bileşeninin havadaki, sudaki ve adsorplanan fazdaki kütesinin ÇBSH'dan çok daha az

olduğunu varsaymıştır. Açık bir şekilde bellidir ki ÇBSH yüksek oranda azaldıkça bu varsayım geçerli olmayabilir. Denklem (3.8)'de diğer terimlerin de dahil edilmiş olması Denklem 4.14'de daha düşük bir eğim alınmış olmasına yol açmıştır.

Deneysel veriler ve sayısal model arasındaki uyumsuzlukları daha iyi anlamak için uzaklaştırma işlemi ilerledikçe verilerin eğimlerinin incelenmesi gerekir. Sayısal modelde, zaman arttıkça fonksiyonun eğimi, $C_k(t)$, dikleşir (daha yüksek eksi sayı). Bu, Denklem (4.14)'e bakıldığında ve B_1 'in gerçekte zamanla azaldığı çünkü B_1 'in sadece azalabilen m_T ile orantıda olduğu anlaşıldığında açıklanabilir. B_1 'e Denklem 3.7'de olduğu gibi adsorplanmış toprak fazı gibi sabit bir terim dahil etmekle sonucun zaman ile dikleşen semi-log bir eğim göstermesi beklenmektedir. Ancak, deneysel veriler tam aksi bir eğilimi, zamanla daha az dik olan eğimi ya da $-\infty$ 'dan ziyade sıfır eğime yaklaşan bir eğimi göstermektedir.

Deneysel verilerin davranışını yakalayacak olan bir model, eğimin $(H_{hc}^k Q_{hava} / B_1)$ zamanla sıfıra yaklaşmasını gerektirmektedir. Buna yol açabilecek bir mekanizma zaman ilerledikçe H_{hc}^k azalmasıdır. Bu, ÇBSH'dan havaya ayrışmanın zamanla azaldığını ya da k bileşeninin ÇBSH fazını tercih ettiğini gösterir. Hava fazı ÇBSH ile daha fazla kimyasal dengede olmadığında ve havaya taşınmayı difüzyonla sınırlı bir işlem ile sınırladığında ancak aynı şekilde bir davranış ortaya çıkabilir.

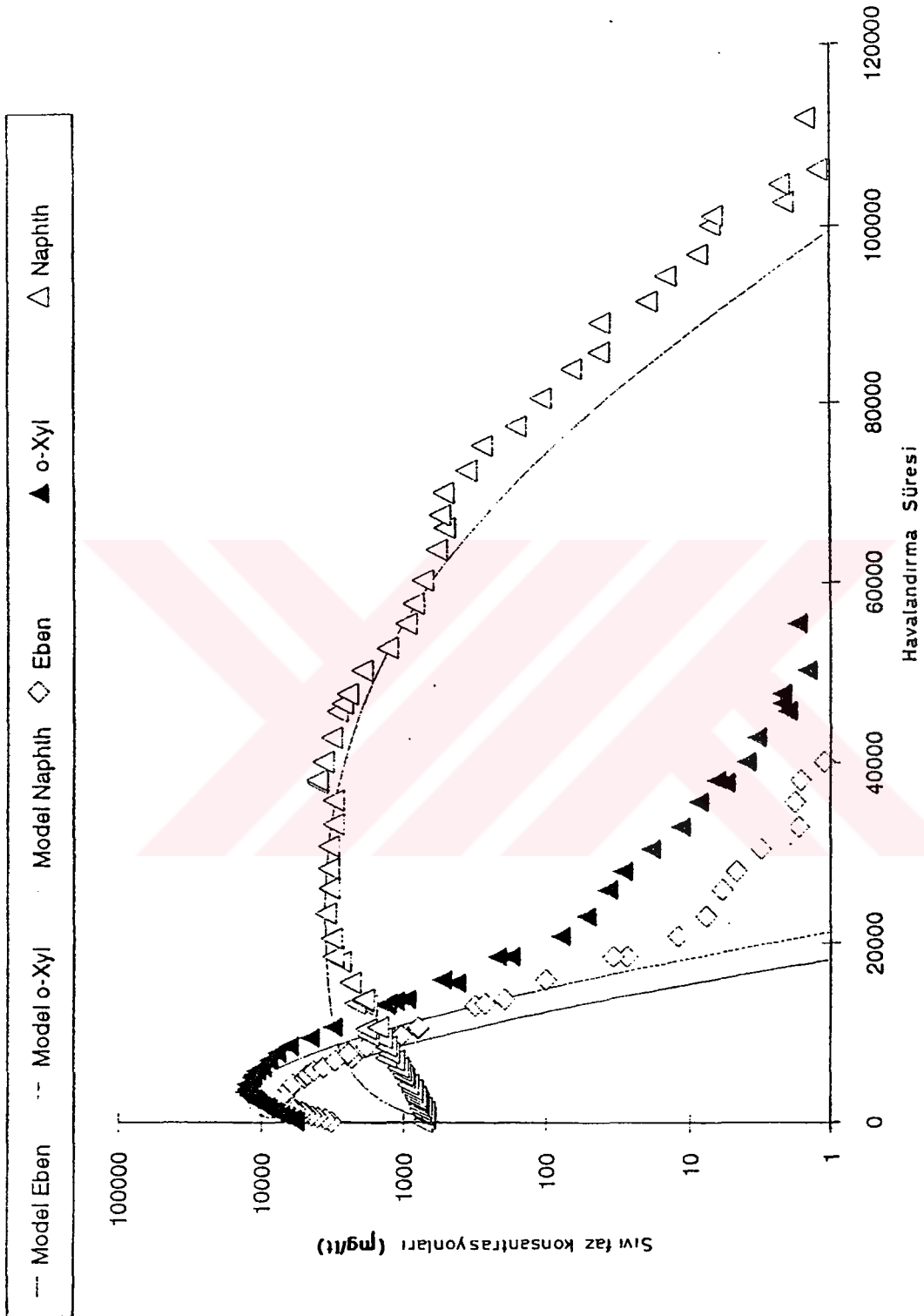
Bu mekanizma, benzen ya da toluen gibi bir bileşeni uzaklaştıran hava fazının, bileşeni daha fazla süre denge şartlarında uzaklaştıramadığını, aynı zamanda da deneysel verilerin su ve kalan ÇBSH arasında dengede ayrıştırma oluşturacak şekilde yüksek düzeylerde sızdırmaya devam ettiğini göstermiştir. Bu davranışı açıklamak için bir bileşiğin kalan kütlelerinin bir şekilde havadan izole olduğu ancak sudan olmadığı tartışılabilir. Çeşitli olaylar bu duruma yol açabilir.

Bir olasılık hava-ÇBSH fazları arasındaki yüzeyde ağır bileşenlerin bir "kabuk" oluşturmasına bağlı olarak ÇBSH'dan havaya taşınmanın, ÇBSH içinde sınırlanması olabilir. Hidrokarbonların buharlaştırılması üzerindeki çalışmalarda bu olay hız sınırlayıcı taşınma işlemi olarak gösterilmiştir (Stiver ve Mackay, 1984). Yang ve Wang (1977)

tarafından yapılan ve su üzerinde yüzen yağın buharlaştırılmasını içeren laboratuvar deneylerinde, yağ yüzeyinde buharlaşma hızında etkin bir düşüşe yol açan ince bir film gözlenmiştir. Eğer toprakta ıslanma sırası su-benzin-hava şeklinde ise havaya transferi sınırlayan bir kabuğun gelişimi, akışkan faz konsantrasyonlarının yüksek kaldığı gerçeği ile uyum içinde olmalıdır. Benzin ve su arasındaki taşınma, benzin-hava fazları arasındaki yüzeydeki olaydan etkilenmez. Kolondan geçen su akımının havadan çok daha az olması suyun kimyasal dengeye ulaşmasını sağlama eğilimindedir. “Kabuklaşma” mekanizması naftalin için deneysel verilerin (Şekil 4.11) model karşılaştırmasına bakıldığında desteklenmektedir. Bu veriler BTEX bileşiklerinde olduğu gibi eğimdeki kesilmeyi ve model davranışından sapmayı göstermemektedir. Bu, “kabuklaşma” modeli ile uyum içinde olmalıdır çünkü naftalin düşük buhar basınçlı bileşiklerden oluşan tabaka ile bağdaşabilir bir bileşendir. Dolayısıyla naftalinin kabuk tabakadan difüzyon sınırlamaları olması beklenmemelidir.

Aşağıdaki açıklama kolondaki hava akımının fiziksel düzenlemesine dayanmaktadır. Bir bileşen kolondan uzaklaştırıldıkça, yukarı kısımdaki kirletici önce uzaklaştırılır ve sonuçta geriye kalan kütle kolonun tabanındaki ince bölgede yer alır. Bu tabaka inceldikçe, akan hava ile temas zamanı gittikçe azalır. Bu temas zamanı azaldıkça ÇBSH ile hava arasındaki denge koşulları daha fazla devam etmez ya da diğer bir deyişle H_{hc}^k artar. Bu, veriler ve model arasındaki sapmayı açıklayabilir ancak su ve kalan ÇBSH’nın denge koşullarına ulaştığı tartışması da yapılmalıdır. Hava ile karşılaştırıldığında oldukça yavaş olan su akım hızına bağlı olarak bu hiç de mantıksız değildir.

Bir diğer olası açıklama da, verilen bileşenin bir miktarının toprak yüzeylerine adsorplandığı ve hava ile adsorplanmış faz arasında dengede olmayan taşınmayı yaratan koşullar altında daha sonra uzaklaştırıldığıdır. Brusseau ve Rao (1989) tarafından yapılan bir araştırmada toprakda sorplanmış faz ile su arasında dengede olmayan taşınma rapor edilmiştir. Bu mekanizma su içinde toprak ve hava arasında bir konsantrasyon farkı olması gerektiğini önermektedir. Ancak bu, su akım hızlarının ve doygunluklarının atıksu konsantrasyonlarını etkileyeceğini de göstermektedir. Bölüm 4.4’te de görülebileceği gibi geniş aralıklı ÇBSH koşullarında, akışkan taşınmada önemli, hızla sınırlı transfer işlemi gözlenmemiştir. Eğer bir miktar ÇBSH suda yakalanmış, hava akımından izole edilmiş



Şekil 4.11 Model ve deney sonuçlarının karşılaştırılması, etil-benzen, o-ksilen ve naftalin

ama suyla temas halinde olsaydı, aynı şekilde bir sonuç ortaya çıkardı. Bu da, yukarıda belirtildiği gibi sızdırma deneylerine rastlanmayan ve kolon ölçeğinde suda hızla sınırlanmış taşınmaya yol açan bir koşuldur.

İki potansiyel deneysel düzenek anlayışı belirtilmelidir. Birincisi kullanılan Teflon conta desorpsiyondur. Bu, akım deneyleri boyunca pek çok kere contanın yerine yenisi konularak ve atık konsantrasyonlarında herhangi bir kaymanın meydana gelip gelmediğini gözleyerek test edilmiştir. Bazı conta değişimleri bileşenlerin modelden sapma sergiledikleri süreçlerde yapılmıştır ve verilerde hiç bir kayma gözlenmemiştir. İkinci deneysel açıklama kapiler engelin yakınındaki kolon merkezinin hava akımından izole edilmiş olması ile ortaya çıkabilir. Benzin bileşenlerini içeren su, hava akımından izole edilmiş bölgeye girer ve kütlenin bir kısmı toprağa sorplanır. Daha sonra, bileşenin giren su konsantrasyonları azaldıkça sorplanan kütle desorplanır ve bütün kolonu temsil etmeyen daha yüksek sızıntı düzeyleri oluşturur. Bu da gözlenen sürekli yüksek su konsantrasyonlarının ikili akım deneylerinde kullanılan özel akım şartlarına bağlı olmadığını göstermektedir.

Yukarıda verilen açıklamalardan CBSH'nın kabuklaşması ya da hava temas zamanındaki azalma en olası gözüklenlerdir. Bu noktada, model ve veriler arasında gözlenen dengeden sapmanın büyük ölçekli havalandırma işlemlerindeki etkisinin ne olacağı sorulabilir. İlk gözlem verideki sapmaların akışkan faz konsantrasyonları büyüklük olarak iki derece küçüldükten sonra ortaya çıkmalarıdır. Bu, bileşenin başlangıç kütlesinin %99'undan daha fazlasının uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bir arazi düzeneğinde, bu düzeyde uzaklaştırma yeraltı suyu yönetmelik hedeflerini karşılamaya yeterli olabilir.

“Kabuklaşma” kavramının gösterebileceği gibi eğer dengede olmayan taşınmayı doğuran işlem kolon içinde dağıtılırsa, bilgiyi daha büyük bir düzeneğe geçirme becerisi bir bakıma zordur ve daha detaylı sayısal bir model gerektirebilir. “Kabuklaşma” mekanizması benzinin başlangıç miktarına bir bağımlılık getirebilir. Daha kalın bir benzin tabakası, kabuklaşmanın etkisini daha ince bir benzin tabakasından daha önce gösterebilir. Kalan kütlenin kolon çıkışında birikmesine bağlı olarak temas zamanının azalması arazi havalandırma sahalarında da ortaya çıkabilir. Bu koşullar altında oluşan birikme

kolonlarda görüldenden önemli derecede farklı olmayabilir ve bir arazide uzaklaştırılabilecek büyük kütle ile karşılaştırıldığında gereken temizleme zamanı üzerinde önemsiz bir etkisi olması beklenir. Arazi sahalarında, ortam özelliklerindeki ve ÇBSH dağılımındaki büyük ölçekli heterojenitelerle ilgili zorluklar büyük olasılıkla burada tartışılanları bastıracaktır. Model simülasyonlarından belirgin bir sapma göstermeyen naftalin gibi düşük buhar basınçlı bir bileşiği kullanmak, büyük havalandırma geometrileri için gereken havalandırma zamanının ölçülü bir tahmini olabilir.

4.3.4 Özet

Benzinle kirlenmiş toprakların oluşturduğu akışkan faz konsantrasyonları laboratuvar deneyleri ve sayısal bir model kullanılarak araştırılmıştır. Hava akımı ya da su akımı ile çok-bileşenli sıvı hidrokarbonun uzaklaştırılmasını simule etmek için bir sayısal taşınma modeli kullanılmıştır. Farklı akışkanların etkisi ile birlikte çok-bileşenli taşınma işleminin karmaşıklığı tartışılmıştır. Model sonucu, düzgün bir sürekli uzaklaştırma işlemini ve konsantrasyonların düşük seviyelere ulaşmasından sonra bileşenlerin hızlı uzaklaştırıldıklarını göstermiştir.

Toprak buharı ekstraksiyonu işlemini araştırmak için hem hava hem de su akımını kullanan bir laboratuvar tekniği kullanılmıştır. İşlem boyunca benzinin karakterinin sürekli olarak değerlendirilmesini sağlamak üzere su örnekleri toplanmıştır. Benzinden ve uygulanan deneysel koşullardan gelen parametreler kullanılarak veriler model simülasyonları ile karşılaştırılmıştır. Laboratuvar kolonlarında taşınmayı modellemede, veri ve model arasında bileşen uzaklaştırması açısından yapılan karşılaştırmanın, kimyasal denge taşınmasının iyi bir varsayım olduğunu ve iyi sonuç verdiği görülmüştür. Deneyler sonucunda, BTEX ve naftalin sızıntı düzeyleri 1 µg/l'den daha aza indirilmiştir.

Su örneklerindeki düşük konsantrasyonlarda, verinin modelden dengede olmayan taşınmaya işaret edecek şekilde saptığı gözlenmiştir. Karşılaştırma, benzin ve hava arasındaki transferin dengede olmadığını ama su ve benzinin dengede olduğunu göstermiştir. Bu davranış için çeşitli potansiyel açıklamalar öne sürülmüştür. Bunlar arasında, hava ve ÇBSH arasında dengede olamayan duruma yol açması ve su ve ÇBSH

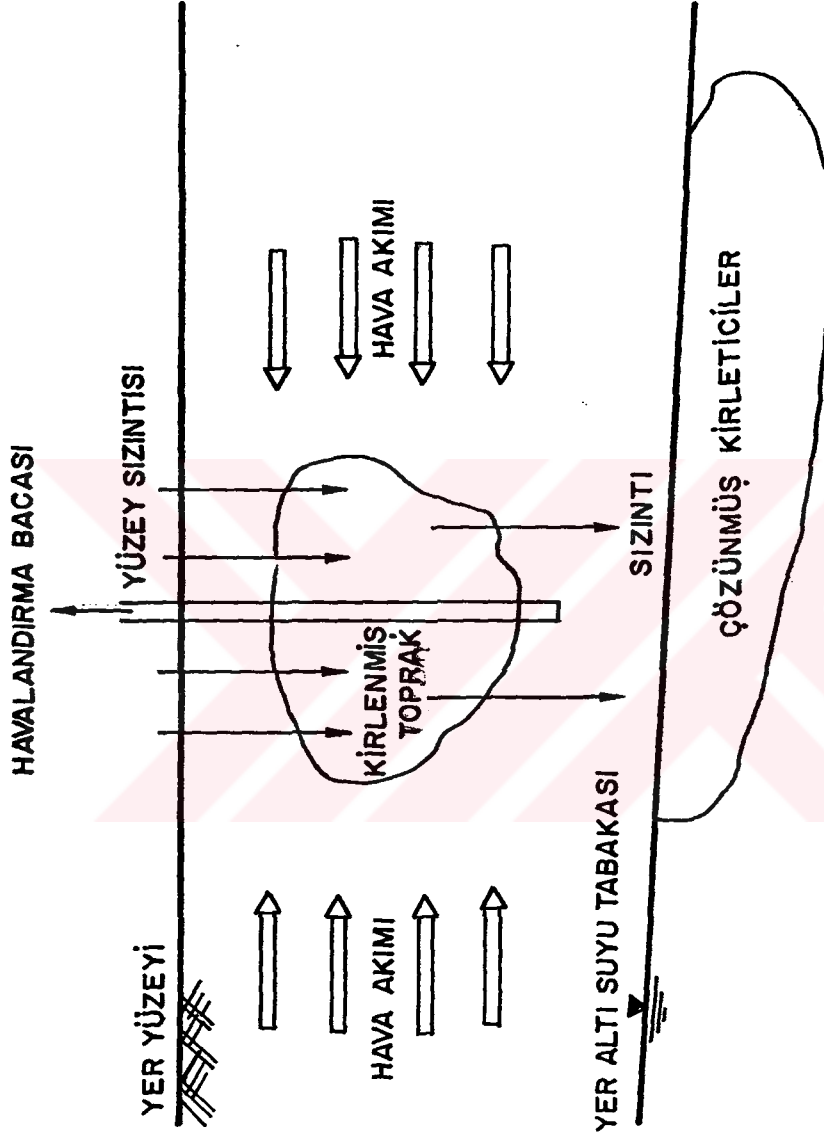
arasında denge sağlayarak düşük buhar basınçlı bileşiklerin bir kabuk tabakası oluşturmaları en mantıklı açıklama olmuştur.

4.4. Toprak Havalandırmasının Ardından Yeraltı Suyu Sızıntı Özelliklerinin Sayısal Model İle Belirlenmesi

Benzin gibi sıvı hidrokarbonlar yeraltına bırakıldıklarında, temizleme çabalarının başlıca amacı meydana gelen yeraltı suyu kirlenmesini azaltmak ya da ortadan kaldırmaktır. Benzinin içindeki tekil bileşenler sızma suyuna karıştıklarında, doymamış bölgede alıkonan hareketsiz benzin, yeraltı suyu kirlenmesine katkıda bulunabilir. Bu hareketli su daha sonra doymuş yeraltı suyu akım sistemine ve potansiyel olarak bir su kaynağı kuyuya girebilir. Yeraltı suyuna kirlenmesine katkıda bulunan sıvı hidrokarbonlar toprağın depolama kapasite sonucu yıllar boyunca alıkonabilirler. Bu nedenle, havalanma bölgesindeki kirlenmiş toprağı temizlemek günümüzde pekçok ülkenin karşı karşıya bulunduğu ciddi ve kompleks çevresel problemler arasındadır.

Sıvı hidrokarbonların havalanma bölgesinden uzaklaştırılmasına yönelik bir teknik toprak buharı ekstraksiyonu da denilen toprak havalandırılmasıdır. Bu yöntem buharlaşabilen organik kirleticileri hava ventilasyonu yoluyla topraktan uzaklaştırma esasına dayanmaktadır (Şekil 4.12). Bu kirleticiler toprakta açılan enjeksiyon ve ekstraksiyon kuyuları yardımıyla yeraltından uzaklaştırılır ve ardından atmosfere bırakılırlar. Dolayısıyla sistemin performansı topraktaki buhar taşınımı mekanizmaları tarafından kontrol edilmektedir. Bu teknolojinin çekici yanlarından biri de doğrudan kirlenmiş sahada uygulamadır ve buna bağlı olarak ortaya çıkan maliyet azalmasıdır.

Benzinle kirlenmiş toprak, iyileştirme çabaları açısından ilginç bir sorun sunmaktadır. Benzin, su ile karışmamasının ve ayrı bir faz olarak akmasının yanı sıra toprak havalandırması ile uzaklaştırılmasını zorlaştıran çok sayıda tekil bileşik içeren karmaşık bir karışımdır. Benzin topraktan havalandırıldıkça, kimyasal özellikleri değişir. Bunun nedeni tekil bileşiklerin, kalan benzin karışımından farklı hızlarda uzaklaştırılmasıdır. Karışımlarda, yüksek buhar basıncına sahip bileşikler daha çabuk uzaklaştırılırlar, çünkü



Şekil 4.12 Kirlenmiş toprağın buhar ekstraksiyonu

düşük buhar basınçlı bileşiklerden daha kolay havaya ayrışır. Bu seçici uzaklaştırma işlemi, aynı zamanda düşük buhar basınçlı bileşikleri de içeren bir karışımın içindeki yüksek buhar basınçlı bileşikleri önemli derecede azaltması nedeniyle potansiyel olarak zorluk çıkarabilir. Eğer sızan su havalandırılmış topraktan geçerse, toprak buharı ekstraksiyonunun sınırlı etkinliği, yeraltı suyu kirlenmesinin devam etmesine neden olabilir. Bu nedenle, akışkan faz taşınma özellikleri, iyileştirme tekniğinin sınırlarının ya da başarısının iyi bir ölçüsüdür. Havalandırılmış topraktan sızıntının ölçülmesi, iyileştirilmiş toprak olarak kabul edilebilecek derecede hem yüksek hem düşük buhar basınçlı bileşiklerin uzaklaştırılabilirliğini ortaya çıkarır.

Burada sunulan çalışmanın amacı, farklı sürelerde havalandırılmış, benzinle kirlenmiş toprakların sızıntı özelliklerini modelleme yolu ile araştırmaktır. Toprakta en fazla buhar ekstraksiyonu, kirlenmelerin katı ve buhar fazları arasındaki dağılımın dengeye erişmesi halinde gerçekleştiğinden, fazlar arası taşınma işleminin denge işlemi ya da hızla sınırlı olduğunu belirlemek için benzin bileşenlerinin akışkan fazda taşınması incelenmiştir.

4.4.1 Genel Bilgi ve Teori

Bu güne kadar, toprak buharı ekstraksiyonunun yeterliliğini ve sınırlarını anlamak için sınırlı sayıda araştırma yürütülmüştür, ancak hiç biri bu tekniğin havalandırılmış topraktan geçen sızan sudaki konsantrasyonları, yönetmeliklerdeki sınırların altına indirme kapasitesi üzerine yoğunlaşmamıştır. Burada, havalandırılmış toprakların sızıntı karakterizasyonu ile ilgili bir araştırma tartışılmıştır.

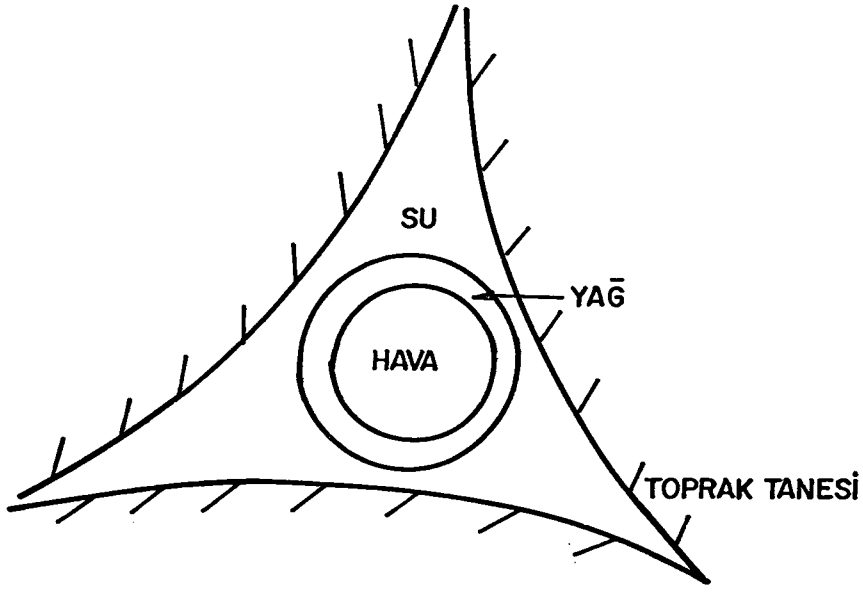
Toprakta buhar taşınması Johnson vd. (1987) tarafından incelenmiştir. Buhar ve su fazları arasında kütle değişiminin rolünü araştırmada, hem tek boyutlu difüzyon hem de tek boyutlu adveksiyon deneyleri yürütülmüştür. Gözenek suyu ve gözenek buharı arasındaki kütle değişiminin pek çok senaryo için bir denge işlemi şeklinde geliştiğini bulmuşlardır. Benzinde bulunan düşük buhar basınçlı bileşenlerin, kalan hidrokarbonların yeraltından kısa zaman çerçevesinde uzaklaştırılmasını zorlaştırabileceğine işaret edip, ancak, uçucu bileşiklerin sistemden hızlı bir şekilde uzaklaştırılabildiğini belirtmişlerdir. Bundan önceki

alışmalar su ile ıslanmış topraklarda buhar taşınması üzerine yoğunlaşmış iken, hiçbirinin amacı, bu çalışmanın odağı olan meydana gelen akışkan faz konsantrasyonlarını belirlemek değildir.

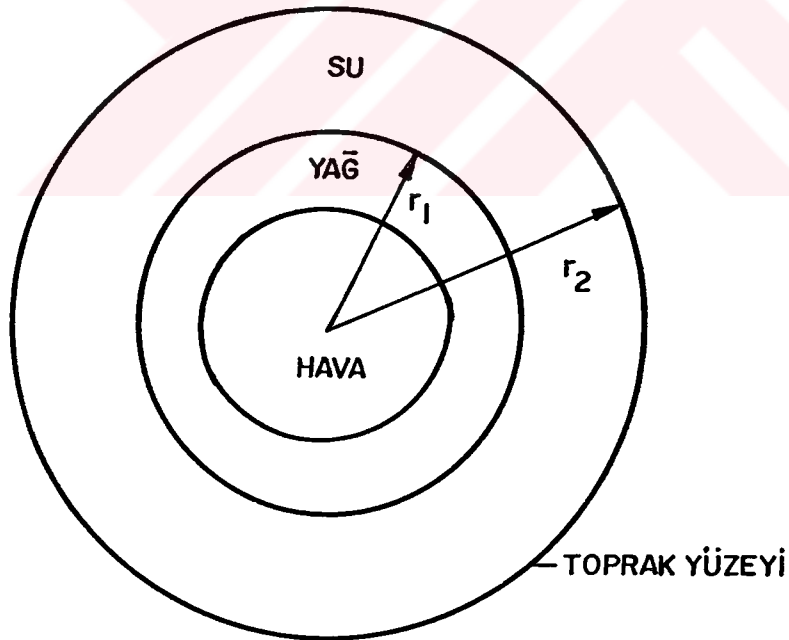
Su üzerinde yüzen hidrokarbonların buharlaşması ile ilgili olan çalışmalar bu araştırma ile yakın ilişki içindedir. Burris ve MacIntyre (1986) karıştırılan tank sistemlerinde akışkan faz konsantrasyonlarını izlemiştir. Çalışmada kullanılan tanklar su ve yüzen hidrokarbon karışımı içeriyordu ve su üzerinde ki hava da azot gazı kullanarak devamlı olarak sistemden çekilip analiz ediliyordu. Deney boyunca, sudaki ve yağ fazındaki bileşen konsantrasyonlarını izlenmiştir. En uçucu bileşenin ilk önce uzaklaştığının tespit edildiği dört bileşenli hidrokarbon karışımı sistemdeki seçici taşınmayı göstermiştir. Deneylerde, hidrokarbon karışımındaki farklı çözünürlüklere ve buhar basınçlarına sahip bileşenlerin varlığına bağlı olarak seçici taşınmayı gözlemek esas amaç olduğu için bileşenlerdeki azalmalar incelenmemiştir. Su hacminin büyüklüğünün etkisi ve yağ fazı ile suyun ile temas alanının çok olması, iki faz arasında dengede olmayan duruma neden olmuştur. Bu etki sonuçların diğer sistemlere geçirilmesini zorlaştırmıştır.

Oldukça fazla sayıda çalışma, ÇBSH ile kirlenmiş topraklardaki akışkan faz taşınmasını incelemiştir. Bu çalışmanın odağı fazlar arası taşınma işleminin denge işlemi olarak yeterli bir şekilde temsil edilip edilmediğini belirlemeye yöneliktir. Pek çok çalışma, geçirgen ortamda doğal akım koşulları için denge taşınmasının uygun bir temsil olduğu kararına varmışlardır (Miller vd. 1990, Zalidis vd. 1991, Schwille 1988, Fried vd. 1979 ve van der Waarden vd. 1971).

Bu çalışmada havalandırılmış toprakların sızıntı özellikleri, geliştirilen basit bir model yardımı ile hem doymuş hem de doymamış akım koşullarında incelenmiştir. Geçirgen ortamda alıkonan ÇBSH içinden geçerek topraktan sızdırılan bileşenlerin kaynağını sağlayan su akımı, bir tüpteki dairesel bölgeden geçen bir su akımı gibi idealleştirilebilir (Şekil 4.13b). Şekil 4.13a'da gösterilen ideal gözenekte gösterildiği gibi ıslanma sırasının su-ÇBSH-hava şeklinde olduğu varsayılmıştır. Su, toprak taneleri ve ÇBSH arasında akıyormuş gibi düşünülmüştür. İçi boş bir silindir kullanılarak geçirgen ortamın idealleştirilmesinde, r_1 gözenegin merkezinden su-ÇBSH fazları arasına, ve r_2 de, toprak-su



a) TOPRAK TANELERİ ARASINDAKİ İDEAL BOŞLUK



b) MODEL'DEKİ BOŞLUK

fazları arasına olan yarıçaptır. Oldukça idealleştirilmiş olmasına rağmen, kısmen doymuş toprağın bu karakterizasyonu, ÇBSH kaynağından bir bileşenin difüzyonu ile suda dengenin ne kadar çabuk kurulduğunun hesaplanmasının bir yolu olarak kullanılabilir. Dengeye ulaşmak için gereken zaman, farklı su doygunlukları için belirlenebilir ve geçirgen ortamda su doygunluğu etkilerine ışık tutabilir.

Bir akışkan partikülünün ÇBSH kaynağı ile denge konsantrasyonuna ulaşması için alması gereken yol uzaklığı, su akım yönündeki difüzyonun ve dispersiyonun ihmal edilmesi ile basitleştirilebilir. Sorun, dairesel koordinatlarda tek boyutludur. Tek boyutlu dağılım denklemi ile başlanırsa,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

denklemden c sudaki bileşenin konsantrasyonu, t zaman, D sudaki bileşik için dağılım katsayısı ve r dairesel uzaklıktır. ÇBSH-su fazları arasında, sudaki konsantrasyonun ÇBSH ile dengede olduğu varsayılır. Toprak-su fazları arasında ise toprağa hiç kütle akısı olmadığı varsayılır. Bu basit model için sınır koşulları şöyledir:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad r_1 < r < r_2, \quad c &= 0 \\ t \geq 0, \quad r = r_1, \quad c &= c_{max} \\ r = r_2, \quad \frac{\partial c}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Burada r_1 , iç yarıçap, ÇBSH ve su arasındaki fazlar arasının pozisyonu, r_2 büyük yarıçap ya da toprak-su fazları arası ve c_{max} ise ÇBSH ve akışkan faz arasında kimyasal denge olduğunda bileşenin akışkan faz konsantrasyonudur. Çözüm ise şudur (Carslaw ve Jaeger, 1959):

$$c(r,t) = c_{max} \left(1 - \pi \sum_{i=0}^{\infty} \frac{J_1^2(\alpha_i \rho) C_0(\alpha_i, r) e^{-(\alpha_i)^2 t}}{J_0^2(\alpha_i) - J_1^2(\alpha_i \rho)} \right) \quad (4.3)$$

denklemden, $C_0(\alpha_i, r) = Y_0(\alpha_i) J_0(\alpha_i r) - J_0(\alpha_i) Y_0(\alpha_i r)$

Burada J_0 , Y_0 ve J_1 , Y_1 sıfırıncı ve birinci derece Bessel fonksiyonlarıdır ve α_i değerleri aşağıdaki denklemin pozitif kökleridir:

$$J_0(\alpha_i r_1) Y_1(\alpha_i r_2) - Y_0(\alpha_i r_1) J_1(\alpha_i r_2) = 0 \quad (4.4)$$

Denklem 4.3'te

$$\bar{t} = \frac{Dt}{r_1^2} \quad \rho = \frac{r_1}{r_2} \quad (4.5)$$

Denklem 4.3, $c(r_2)/c_{\max}$ değerinin 0.99'a ulaştığı zaman $\bar{t}_{.99}$ için çözülebilir; bu sadece t ve ρ değerlerine ve S_w değerine bağlıdır:

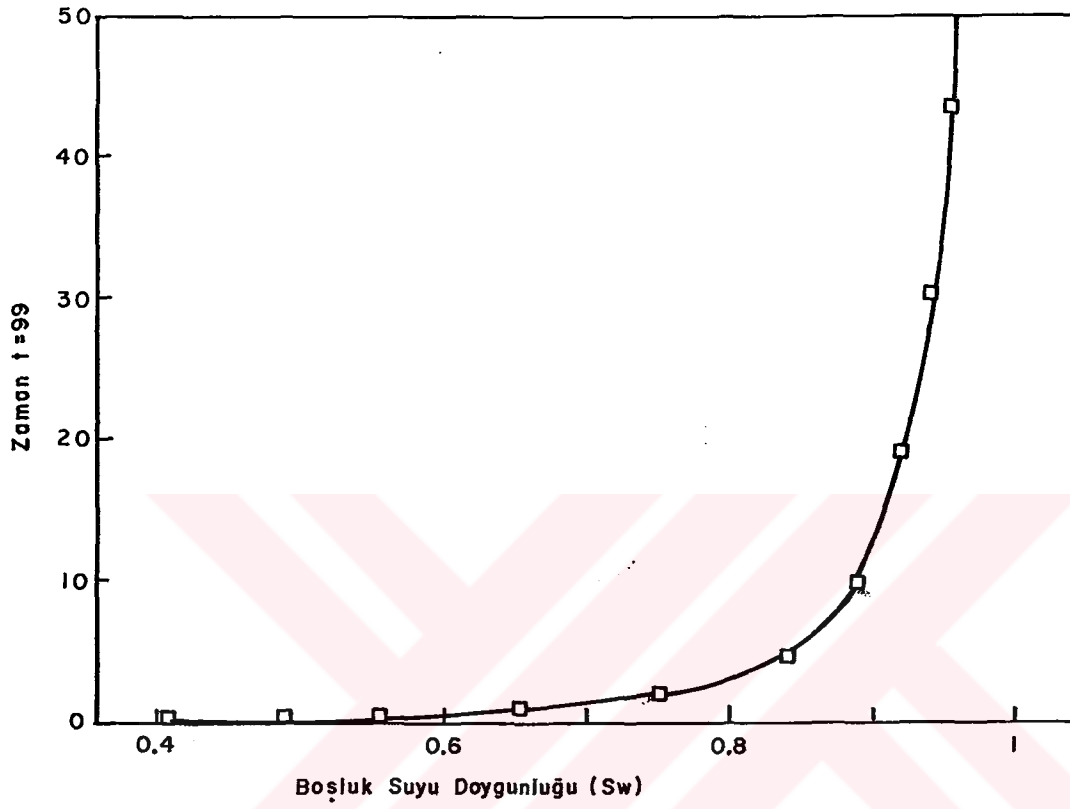
$$S_w = 1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^2 \quad (4.6)$$

Denklem (4.3)'ün $\bar{t}_{.99}$ ve S_w için çeşitli çözümleri Şekil 4.14'te gösterilmektedir. İlişki, su doygunluğu ile dengeye ulaşmak için geçen zamanın nasıl arttığını göstermektedir.

Toprak-su fazları arasındaki yüzeyde (interface) denge konsantrasyonlarına ulaşmak için gereken zaman $u = z / t_{.99}$ (u sızma hızı ve z yolculuk uzaklığı) kullanılarak suyun aktığı bir gözenekteki yolculuk uzaklığına çevrilebilir.

4.3 Model Simülasyonu

Toprak buharı ekstraksiyonu sırasında benzinin uzaklaştırılmasını etkileyen işlemlerin sızıntı konsantrasyonlarını nasıl etkilediğini anlamak için basit bir buhar taşınma modeli kullanılmıştır. Model tekil bileşikler için ÇBSH, su ve hava arasında denge ayrışması olduğunu varsaymaktadır. Model, aynı zamanda kolon içerisinde düzenli koşulların var olduğunu öngörüp ve kolonda bulunan tekil benzin bileşenlerinin kütlesini ve sistemden



Şekil 4.14

Geliştirilen model için boşluğun su doygunluğunun zaman ile değişimi

akan hava ile uzaklaştırılan kütleyi takip etmektedir. Modelin matematiksel gelişimi Bölüm 3'te sunulmuştur.

Model, kimyasal denge kullanarak, benzinde kalan mol oranına dayanarak tekil bileşenleri havaya ya da suya ayırmaktadır. Benzin bileşenlerinin sistemden geçici uzaklaştırılmalarını çözmek için sonlu farklar yöntemi kullanılmıştır. Sorunu daha da basitleştirmek için karışmayan fazdaki (ÇBSH) yağ kütlesinin diğer tüm fazlarda bulunandan daha fazla olduğu varsayılmıştır. Örneğin, akışkan fazda ya da sorplanmış fazda bulunan bileşikler havaya ayrılan miktar üzerinde etkili değildir. Bu varsayım benzinde yüksek konsantrasyondaki bileşenler için doğrudur ancak miktarlar çok düşük düzeylere indirildiğinde geçerli olmayabilir. Biyolojik kayıpların önemli olmadığı varsayımı da yapılmıştır.

Toprak buharı ekstraksiyonu ile benzin uzaklaştırılmasını simule etmek için taze benzinin karakterizasyonunun yanı sıra benzinde bulunan bütün bileşiklerin ayrışma katsayılarını belirlemek gerekiyordu. Hava-ÇBSH'nın yanı sıra su-ÇBSH arasındaki ayrışma katsayıları kimyasal dengeye ulaşmak için yeterli zamanda temasta bulunmuş su, hava ve benzin üzerinde yapılan laboratuvar ölçümleri ile bulunmuştur. Benzinde bulunan çok fazla sayıdaki bileşiği tanımlamakta karşılaşılan güçlüklerle ilgili olarak benzinin gaz kromatografik analizinde bulunan bütün bileşenlerin konsantrasyonu referans piklerin kullanıldığı korelasyonlarla belirlenmiştir. Benzindeki mol kesirlerini belirlemek için gerekli olan her bileşiğin moleküler ağırlığı, bilinen en yakın değere ve benzin için kullanılabilir olan diğer bilgilerle karşılaştırmaya dayanarak tahmin edilmiştir (Marley ve Hoag 1984, Johnson vd., 1990). Benzindeki 104 bileşik için yukarıda anlatıldığı gibi tahmin edilen mol kesirlerini ve suda ve havada ölçülen konsantrasyonları kullanarak hava-ÇBSH ve su-hava dağılım katsayıları belirlenmiştir. Hava-su dağılım katsayıları teorik değerlerle karşılaştırılmıştır ve bütün BTEX bileşikleri için yüksek oldukları görülmüştür.

Ölçülen gaz fazı konsantrasyonlarındaki büyük belirsizlik yüzünden hava-su dağılım katsayıları BTEX için teorik değerlerle uyuyacak şekilde hava-ÇBSH dağılım

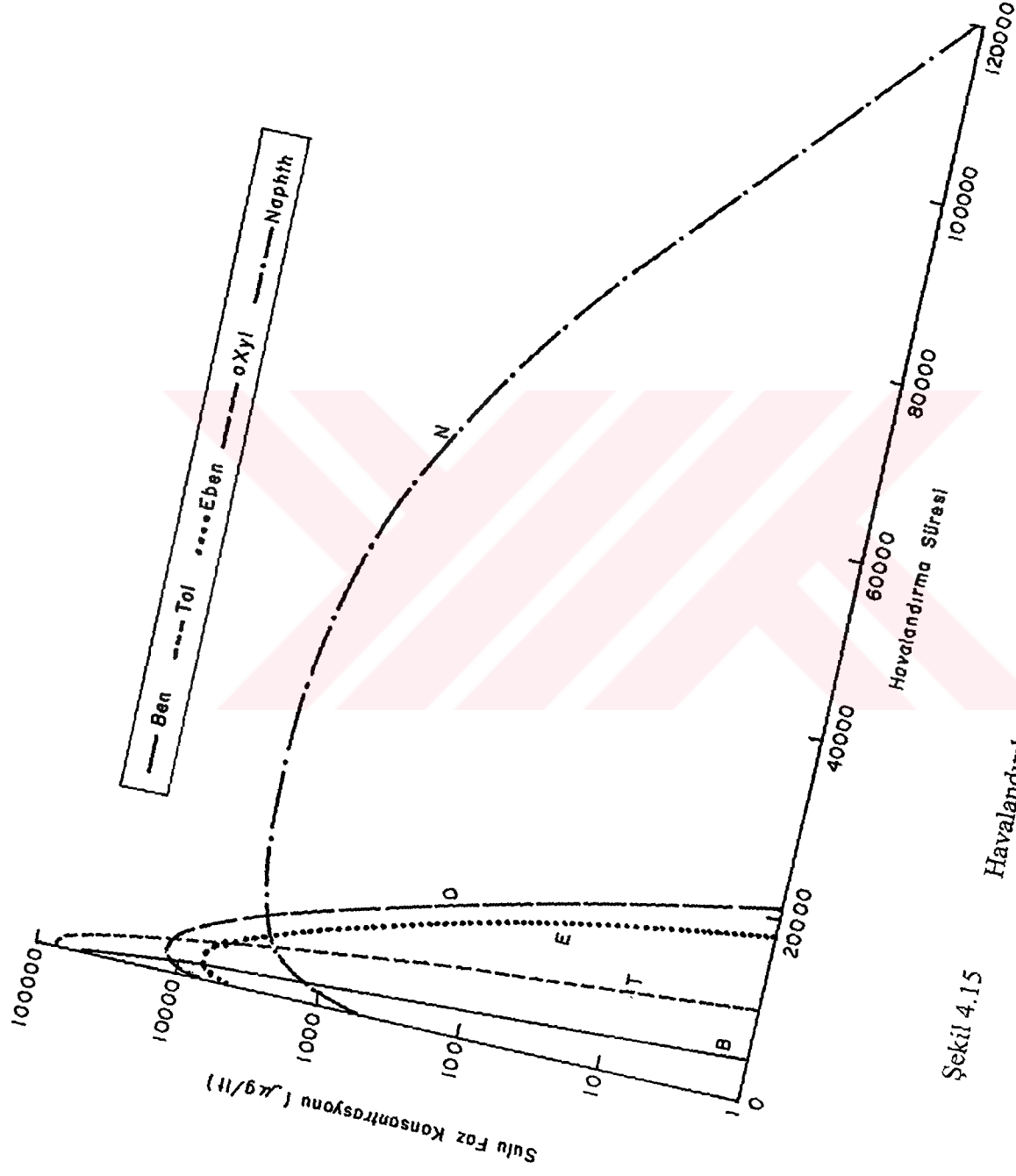
katsayılarının uyarlanmasına karar verilmiştir. Diğer bütün bilinmeyen bileşikler referans pik'e dayanarak uyarlanmıştır. Sayısal model için kullanılan değerler Ek I'de sunulmuştur.

Model bu çalışmada kullanılan benzin için çalıştırılmıştır ve sonuçlar havalandırma işleminde herhangi bir noktada kolonun sızdırılmasında oluşacak akışkan faz konsantrasyonlarına çevrilmiştir. Daha önce kullanılan ölçekli zaman eksenini ile bu veriler direk olarak laboratuvar verileri ile karşılaştırılabilir (Şekil 4.15). Sonuçlar daha önce tartışılan seçici uzaklaştırma işlemini göstermektedirler. Naftalin izlenen diğer bileşiklerden daha uzun bir zaman çerçevesinde uzaklaştırılmıştır. Toplam uzaklaştırma derecesi ve uzaklaştırma zamanı model ve daha önceki bölümde elde edilen deneysel verilerle uyumaktadır. Naftalinin yavaş yükselişi ve yüksek düzeylerde (5000-9000 $\mu\text{g/l}$) kalması model ve verilerde birbirlerine oldukça benzemektedir. Uzun havalandırma zamanlarından sonra, naftalin verileri dağınıklık gösterir fakat sonuçta modelde olduğu gibi azalır.

Model sonuçları bileşikler düşük düzeylere indirildikçe (yani 10 $\mu\text{g/l}$ 'den daha az) sıfıra doğru daha hızlı uzaklaştırılmaya devam ettiklerini göstermiştir. Bu eğilim zaten, akışkan faz deneysel verileri ile desteklenmektedir. Yaklaşık 10 $\mu\text{g/l}$ 'ye doğru azalma model tahminlerine benzer olmakla birlikte, modelin ortamdaki yok olduklarını tahmin etmesinden sonra yaklaşık olarak iki kat daha uzun süre boyunca havalandırılma yapılmasına rağmen bazı bileşiklerin topraktan sızmaya devam ettikleri görülmüştür.

4.4 Özet ve Kararlar

Benzin içeren havalandırılmış toprakların sızıntı özellikleri incelenmiştir. Akışkan faz konsantrasyonları toprak buharı ekstraksiyonu kullanılarak ulaşılan iyileştirmenin düzeyinin ölçüsü olarak kullanılmıştır. Toprak havalandırmasını takiben kolonlarda oluşan akışkan faz taşınmasının değerlendirilmesinde hem doymuş hem de doymamış akım koşullarında taşınma işlemlerinin yaklaşık olarak dengede olduğu bulunmuştur. Benzenden naftaline kadar değişen bileşenlerin hepsi oldukça geniş bir aralıktaki su konsantrasyonlarında dengede akışkan faz taşınması sergilemişlerdir.



Şekil 4.15

Havalandırılmış topraktaki sıvı faz konsantrasyonlarının model simülasyonu

Genel olarak toprak buharı ekstraksiyonunun benzinle kirlenmiş toprakların yeraltı suyuna potansiyel etkisini azaltmada verimli olduğu bulunmuştur. Modelin toplam benzin uzaklaştırmasını tahmin edebileceğı görölmüştür. Herhangi bir bölgede benzin sızıntısının temizlenmesini tahmin etmek için modeli kullanmanın ve naftalin gibi düşük buhar basınçlı bir bileşik için gereken havalandırma zamanını hesaplamanın oldukça iyi ve ölçülü bir tahmin sağladığı bu çalışmada açıkça belli olmuştur.



5. GENEL DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER

5.1 Özet

Bundan önceki bölümler, hareketsiz ve çok-bileşenli bir ÇBSH içeren toprakların sızıntı özellikleri üzerindeki çalışmaların sonuçlarını içermektedir; hem laboratuvar deneyleri hem de sayısal modeller kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, üç akışkan fazın yani, hava, ÇBSH ve suyun bulunduğu arazi koşullarını simule etmek için laboratuvar kolonları geliştirilmiştir. Kolonlar her ikisi de hareketsiz olan sürekli bir hava fazının ve kalan ÇBSH'nın varlığında su akımını sağlayabilecek şekilde geliştirmiştir (Bölüm 4.1). Bu senaryonun amacı, bu tür koşulların yaratabileceği yeraltı suyu kirliliğine katkıyı daha iyi anlayabilmektir.

Bu koşulları simule edebilen laboratuvar teknikleri geliştirildikten sonra, farklı düzeylerde toprak havalandırılmasına tabi tutulan benzinle kirlenmiş toprakların sızıntı davranışı araştırılmıştır. Benzinle kirlenmiş topraklar için geçerli koşulları oluşturmak amacıyla doymamış akım kolonları, benzinin verilmesinin hemen ardından su ile sızdırılmıştır. Bu başlangıç deneylerinin sonuçları, sızıntıdaki BTEX akışkan faz konsantrasyonlarının (batch) deneyleri ile ölçülen denge konsantrasyonlarına eşit olduğunu gösterdi.

Benzinde bulunan bileşenler uzun süreler boyunca sızdığında seçici akışkan faz taşınmalarını gözlemek için, fazlar arasında dengede ayrılmaya dayanan sayısal bir model geliştirilmiştir. Modelleme sonuçları bir miktar buhar taşınmasının büyük olasılıkla yer aldığına işaret etti.

Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi, çalışmada farklı düzeylerde toprak havalandırılmasına tabi tutulan topraklarda, akışkan faz taşınması incelenmiştir. Benzin içeren havalandırılmış toprakların sızıntı özellikleri incelenmiştir. Akışkan faz konsantrasyonları toprak buharı ekstraksiyonu kullanılarak ulaşılan iyileştirmenin düzeyinin ölçüsü olarak kullanılmıştır. Toprak havalandırmasını takiben kolonlarda oluşan akışkan faz taşınmasının

değerlendirmesinde hem doymuş hem de doymamış akım koşullarında taşınma işlemlerinin yaklaşık olarak dengede olduğu bulunmuştur. Benzenden naftaline kadar değişen bileşenlerin hepsi oldukça geniş bir aralıktaki su konsantrasyonlarında dengede akışkan faz taşınması sergilemiştir.

Genel olarak toprak buharı ekstraksiyonunun benzinle kirlenmiş toprakların yeraltı suyuna potansiyel etkisini azaltmada verimli olduğu bulunmuştur. Modelin toplam benzin uzaklaştırmasını tahmin edebileceği görülmüştür. Benzin dökülmesinin temizlenmesini tahmin etmek için modeli kullanmanın ve naftalin gibi düşük buhar basınçlı bir bileşik için gereken havalandırma zamanını hesaplamanın oldukça iyi ve ölçülü bir tahmin sağladığı bu çalışmada açıkça belli olmuştur.

Araştırmanın son aşamasında, laboratuvar kolonlarında hem hava hem su akımının birlikte sağlandığı bir teknik geliştirilmiştir (Bölüm 4.3). Bu akım deneyleri toprak havalandırma işlemi boyunca sürekli olarak ve sistemi aksatmadan sızıntı örneklerinin toplanması ile yapıldı. Veriler, basit bir dengede taşınma simülasyonu modelinin yeterliğinin değerlendirilmesi için kullanıldı. Sonuçlar, kolonlardan kütle uzaklaştırılmasının büyük bir kısmının denge ilişkileri ile simule edilebileceğini gösterdi. Suda çok düşük konsantrasyon için veriler, kullanılan modelden belirgin sapmalar verdi. Analizler, deney ve model arasındaki uyumsuzluklara büyük olasılıkla hava ve benzin arasındaki dengede olmayan taşınmanın yol açtığını sergiledi.

Bu araştırma çalışması ile akışkan fazda olmayan sıvıların, doymamış bölgede yeraltı suyuna kirlenmesine nasıl katkıda bulundukları konusundaki anlayışımız daha da ilerlemiştir. Geçirgen ortamdaki hareketsiz ÇBSH kaynağından sızıntı üzerine araştırma yapmak için deneysel ekipman ve yöntemler geliştirilmiştir. Su sızdırılması ve havalandırma ile çok-bileşenli ÇBSH bileşenlerini uzaklaştırma işlemi üzerine çalışılmıştır.

5.2 Öneriler

Aşağıdaki liste, bu çalışmaya dayanan gelecek araştırma için yönergeleri içermektedir:

- Dengede olmayan taşınma özellikleri için farklı ÇBSH karışımlarını incelemek.
- Düşük akışkan hızlarında dengede olmayan taşınma özellikleri sergileyecek bir ÇBSH bileşiği tanımlamak ve toprak kolonlarında, farklı akışkan doygunluklarında taşınmayı araştırmak.
- Çok-bileşenli hidrokarbon sistemlerinde toprağa adsorpsiyonu içeren bir model geliştirmek ya da elde etmek ve bu etkiyi incelemek.
- Fazlar arasında dengede olmayan taşınmayı içeren bir model geliştirmek ve benzin için uygun olan transfer katsayılarını buna katmak. İkili akım deneysel verilerini simule etmek için bu modeli test etmek.
- Toprak kolonlarına yerleştirilen heterojenitelerin, toprak havalandırmasını ve onu takip eden sızıntıyı nasıl etkilediğini araştırmak.

KAYNAKLAR

Amali, S., L.W. Petersen, D.E. Rolston, ve P. Moldrup (1994), "Modeling multicomponent volatile organic and water adsorption on soils", J. Haz.Mat., 36, 89-108.

API. (1985), "Laboratory Study of Solubilities of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater", API No. 4395.

Awadallah, S.E. ve Z.H. Abughararah, (1997), "Contaminant transport through initially Dry Soil", Water, Air, Soil Pollut., 100, 1.

Baehr, A.L. ve M.Y. Corapcıoglu (1987), "A Compositional Multi_phase Model for Groundwater Contamination by Petroleum Products, 2, Numerıcal Solution," Water Resources Research, Vol. 23, 201-213.

Baehr, H.L. (1987), "A Compositional Multi-phase Model for Groundwater Contamination by Petroleum Products, 1, Theoretical Considerations," Water Resources Research, Vol. 23, 191-200.

Baehr, A.L. (1987), "Selective Transport of Hydrocarbons in the Unsaturated Zone Due to Aqueous and Vapor Phase Partitioning," Water Resources Research, Vol. 23, (1926-1938).

Baehr, A.L., G.E. Hoag ve M.C. Marley. (1989), "Removing Volatile Contaminants from the Unsaturated Zone by İnduced Advective Air-phase Transport," J. Contaminant Hydrology, Vol. 4, 1-26.

Batterman, S., A. Kulshrestha ve H. Cheng, (1995), "Hydrocarbon vapor transport in low moisture soils", Envir. Sci, and Technol., 29(1), 171-180.

Brown, T.L., ve H.E. LeMay, Jr. (1977), Chemistry the Central Science, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 813

Brusseau, M.L., P.S.C. Rau, R.E. Jessup, ve J.M. Davidson. (1989), "Flow Interruption : A Method for Investigating Sorption Nonequilibrium," Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 4, 223-240

Burris, D.R. ve W.G. MacIntyre. (1986), "Solution of Hydrocarbons in a Hydrocarbon-Water System with Changing Phase Composition due to Evaporation," Environ. Sci. Technol., Vol. 20, 296-299.

Cameron, D.R. ve Klute, A. (1977), "Convective-Dispersive Solute Transport with a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model," Water Resources Research, Vol. 13, No. 1.

Campbell, G.S. (1985), "Soil Physics with Basic - Transport Models for Soil - Plant Systems," Elsevier 150.

Carslaw, H.S., ve Jaeger, J.C. (1959), Conduction of Heat in Solids, Oxford and Clarendon Press.

Coats, K.H., ve B.D. Smith. (1964), "Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media," Soc. Pet. Eng. J., Vol. 4, 73-84.

Corey, A.T. (1986), Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media, Water Resources Publications, Littleton, Colorado. 255.

Fisher, U., R., Schulin, M. Keller, ve F. Stauffer (1996), "Experimental and numerical investigation of soil vapor extraction", Water Resources Res., 32, 12, 3413-3427.

Fried, J.J., P. Munter ve L. Zillox. (1979), "Ground-Water Pollution by Transfer of Oil Hydrocarbons." Groundwater, Vol. 17, No. 6, 586-594.

Gannon, K., D.J. Wilson, A.N. Clarke, R.D. Mutch, ve J.H. Clarke. (1989), "Soil Clean Up by γ -situ Aeration. II. Effects of γ impermeable Caps, Soil Permeability, and Evaporative Cooling," Separ. Sci. Tech., Vol. 24, 831-862.

Gardner, W.R. (1958), "Some Steady State Solutions of the Unsaturated Moisture Flow Equation with Applications to Evaporation from Water Table." Soil Sci., Vol. 85, 228-232.

Hayden, N.J. (1991), "Gasoline Retention, Enhanced Volatilization, and Leaching in Unsaturated Soil." Ph.D. Dissertation, Michigan State University, East Lansing, M.I.

Hayden, N.J., T.C. Voice ve R.B. Wallace, (1997), "Residual gasoline saturation in unsaturated soil with and without organic matter", J. Contam. Hydrol., 25, 3.

Hirata, T., N. Egusa, O. Nakasugi, S. Ishizaka ve M. Murakami, (1998), "Cost efficiency of subsurface remediation using soil vapor extraction and groundwater extraction", Wat. Scie. and Technol., 37, 8, 161-168.

Hoag, G.E. ve Marley, M.C. (1986), "Gasoline Residual Saturation in Unsaturated Uniform Aquifer Materials," J. Environ. Engineering, Vol. 112, No. 3, 586-604.

Hunt, J.R., N. Sitar ve K.S. Udell. (1988a), "Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup I", Analysis of Mechanisms, Water Resources Research, Vol. 24, 1247-1258.

Hunt, J.R., N. Sitar ve K.S. Udell. (1988b), "Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup II", Experimental Studies, Water Resources Research, Vol. 24, 1259-1269.

Hutzler, N.J., B.E. Murphy, ve J.S. Gierke. (1989), "State of Technology Review Soil Extraction Systems," EPA/600/2-89/024, CR-814319-01-1.

Johnson, A.I. (1967), "Specific Yield-Comparison of Specific Yield for Various Material," U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1662-D, 74.

Johnson, P.C., M.W. Kembowski ve J.D. Colthart. (1990a), "Quantitative Analysis of Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soil by γ -situ Soil Venting," *Grund Water*, Vol. 28. 413-429.

Johnson, P.C., C.D. Palmer ve J.F. Keelly. (1987), "Mass Transfer of Organics Between Soil, Water and Vapor Phases: Implications for Monitoring, Biodegradation and Remediation," NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water, Houston, TX, November 17-19.

Jutras, E.M., C.M. Smart, R. Rupert, I.L. Pepper ve R.M. Miller (1997), "Field-scale biofiltration of gasoline vapors extracted from beneath a leaking underground-storage tank", *Biodegradation*, 8,1, 31-42.

Lapidus, L., ve N.R. Amundson. (1952), "Mathematics of Adsorption in Beds, VI. The Effects of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns," *J. of Physical Chemistry*, Vol. 56, 984-988.

Lin, T., M.D. Van Loy, ve W.W. Nazaroff, (1996), "Gas phase transport and sorption of benzene in soil", *Envir. Sci. and Technol.*, 30(7), 2178-2186.

Marley, M.C. ve G.E. Hoag. (1984), "Induced Soil Venting for the Recovery/Restoration of Gasoline Hydrocarbons in the Vadose Zone," NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water, Houston, TX, November 5-7.

Miller, C.T., M.M. Poirier-McNeill ve A.S. Mayer. (1990), "Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics," *Water Resources Research*, Vol. 26, 2783-2796.

Nielson, D.R., M.Th. van Genuchten, ve J.W. Biggar. (1986), "Water Flow and Solute Transport Processes in the Unsaturated Zone," *Water Resources Research*, Vol. 22, 89S-108S.

Pfannkuch, H.O. (1984), "Determination of the Contaminant Source Strength from Mass Exchange Processes at the Petroleum-Ground-Water Interface in Shallow Aquifer Systems," *Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Prevention, Detention and Restoration*, Published by National Water Well Association.

Prill, R.C., A.I. Johnson ve D.A. Morris. (1965), "Specific Yield-Laboratory Experiments Showing the Effect of Time on Column Drainage," U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1662-B, 55.

Prill, R.C., ve A.I. Johnson. (1967), "Specific Yield-Moisture Tension Techniques," U.S. Geol. Survey, Open-File Report, 65.

Rathfelder, K., J.R. Lang ve L.M. Abriola, (1995), "Soil vapor extraction and bioventing-applications, limitations, and future –research d,irections", *Rew. of Geophys.*, 33, 1067-1081.

Sawyer, C.S. ve M. Kamakoti, (1998), "Optimal flow rates and well locations for soil vapor extraction design", *J. Contam. Hydrol.*, 32, 1-2, 63-76.

Schxhville, F. (1988), Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media. Model Experiments, Lewis Publications, 103-112.

Smith, W.O. (1933), "The final distribution of retained liquid in an ideal unifom soil", *Physics*, Vol. 4, 425-438.

Stiver, W., ve D. Mackay. (1984), "Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, 834-840.

Sun, Y.H, M.W. Davert ve W.W.G. Yeh, (1996), "Soil vapor extraction system-design by combinational optimization", *Water Resources Res.*, 32, 6, 1863-1873.

Sun, Y.H. ve W.W.G. Yeh, (1998), "Location and schedule optimization of soil vapor extraction system-design", *J. Water Res. Plan. Man-ASCE*, 124,1,47-58.

Texas Research Institute Inc., "Forced Venting to Remove Gasoline Vapor From a Large-Scale Model Aquifer", American Petroleum Institute, (1983).

van der Waarden, M., A.L.A.M. Bridie ve W. M. Groenewoud. (1971), "Transport of Mineral Oil Components to Groundwater, I. Model Experiments of the Transfer of Hydrocarbons from a Residual Oil Zone to Trickling Water", *Water Research*, Vol. 5, 213-226.

Vangeel, P.J.ve J.F. Sykes, (1997), "The importance of fluid entrapment, saturation hysteresis and residual saturations on the distribution of a LNAPL in a variably saturated sand medium", *J. Contam. Hydrol.*, 25, 3.

van Genuchten, M. Th. ve Wierenga, P.J. (1976), "Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media I. Analytical Solutions", *Soil Science Soc. Amer.*, Vol. 40, 4, 473-480.

van Genuchten, M.Th., ve W.J. Alves, (1982), "Solutions of the one-dimensional convective*distersive solute transport equation", *U.S. Dept. of Agriculture Bulletin*, No. 1661, 151.

van Genuchten, M. Th. ve Wierenga, P.J. (1986), "Chapter 44, Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors", In *Methods of Soil Analysis*", Ed. by A. Klute, American Society of Argonomy Inc., and Soil Science Society of America Inc.

Valocchi, A.J. (1985), "Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogenous soils", *Water Resources Research*. Vol. 21, 808-820.

Versuluyts, J., (1917), "Die Kappillarität der Boden", *Inst. Mitt. Bodenk.*, Vol. 7, 117.

Voice, T.C., N.J. Hayden ve Y.L. Pan., (1990), "Headspace Gas Chromatography of Petroleum-Derived Contaminants in Soils and Groundwater", Presented at the (1990 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New York.

Webb, S.W. ve J.M. Phelan (1997), "Effect of soil layering on NAPL removal behaviour in soil-heated vapor extraction", *J. Contam. Hydrol.*, 27, 3-4, 285-308.

Weber, W.J., P.M., McGinley ve L.E. Katz, (1991), "Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport". *Water Research*, Vol. 29, 5, 499-528.

Widdowson, M.A., O.R. Haney, H.W. Reeves, C.M. Aelion ve R.P. Ray, (1997), "Multilevel soil-vapor extraction test for heterogeneous soil", *J. Environ. Eng.*, 123, 2.

Wierga, P.J., R.J. Black ve P. Manz. (1973), "A multichannel Syring Pump for Steady-state flow in slow columns", *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 37, 133-135.

Wilson, D.J., A.N. Clarke ve J.H. Clarke. (1988), "Soil Clean-Up by in-situ aeration. I. Mathematical modeling", *Separ. Sci. Tech.*, Vol. 23, 991-1037.

Wilson, D.E., R.E. Montgomery, ve M.R. Sheller. (1987), "A Mathematical model for removing volatile subsurface hydrocarbons by miscible displacement", *Water, Air, and Soil Pollut.*, Vol. 33, 213-255.

Wilson, J.L., S.H. Conrad, W.R. Mason, W. Peplinski, ve E. Hagan. (1990), "Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks and the disposal of hazardous wastes in groundwater". EPA/600/6-90/004, EPA CR-813571.

Wootan, W.L., ve T. Voynick. (1984), "Forced venting to remove gasoline vapor from a large-scale model aquifer", Texas Research Institute, Final Report to American Petroleum Institute.

Yang, W. C., ve H. Wang. (1977), "Modelling of oil evaporation in aqueous environment", *Water Research*, Vol. 11, 879-887.

Zalidis. G. (1987), "Experimental and Theoretical Analysis of Capillary Rise Through Porous Media", Ph.D. Dissertation, Michigan State University, East Lansing, MI.

Zalidis. G.C., R.B. Wallace ve T.C. Voice. (1991), "Influence of initial water saturation on residual gasoline saturation in the vadose zone". *Contaminant Hydrology*. Vol. 15, 546-552.

EK-1

Sayısal Model Giriş Parametreleri

Pik No	H _{hC}	MW	Kütle Fraksiyonu	Mol Fraksiyonu	H _{hC} /H _{hS}	H _{hS}
1	8670	44	0.000001	0.000004	31400	0.276
2	45300	44	0.000016	0.000033	1480	30.6
3	21700	58	0.001983	0.003078	197	110
4	8400	58	0.006136	0.00952	193	43.5
5	3950	58	0.076103	0.118076	1080	3.65
6	4920	70	0.002082	0.002676	56.4	87.2
7	1670	70	0.002334	0.003001	77.1	21.6
8	4150	72	0.106927	0.133642	136	30.5
9	1990	72	0.042811	0.053507	160	12.4
10	1740	72	0.008753	0.01094	16	108
11	1660	73	0.018610	0.022942	0.812	2044
12	1250	86	0.027007	0.028259	16.7	74.8
13	964	86	0.066702	0.069796	91.9	10.5
14	696	86	0.030664	0.032086	2.36	295
15	350	86	0.035032	0.036657	33.6	10.4
16	331	86	0.010811	0.011313	569	0.582
17	350	78	0.014970	0.017271	22.7	15.4
18	0	78	0.000707	0.000815	22.4	0.000
19	336	86	0.006081	0.006363	13	25.8
20	243	86	0.028757	0.030091	5.75	42.2
21	194	84	0.020658	0.022077	0	0
22	435	78	0.017390	0.020063	2070	0.210
23	176	100	0.01716	0.015442	10.7	16.4
24	174	100	0.015200	0.013678	0	0
25	185	100	0.006324	0.005691	42.5	4.35
26	147	100	0.001317	0.001185	0	0
27	121	100	0.002646	0.002382	25.1	4.82
28	123	100	0.009798	0.008817	49.4	2.49
29	40.4	100	0.002758	0.002482	0	0
30	70.1	100	0.003145	0.00283	0	0
31	90.5	114	0.016577	0.013085	0	0
32	68.8	100	0.011469	0.010321	0	0
33	50	100	0.001422	0.001279	0	0
34	146	92	0.062280	0.058962	692	0.211
35	62.6	114	0.010361	0.008179	6.19	10.113
36	0	114	0.000690	0.000545	30.6	0
37	8.2	114	0.002391	0.001887	0	0
38	0	114	0.000837	0.00066	0	0
39	18.3	114	0.001145	0.000904	0	0
40	22.8	114	0.003332	0.00263	596	0.038

Pik No	H _{hc}	MW	K�t�le Fraksiyonu	Mol Fraksiyonu	H _{hc} /H _{hs}	H _{hs}
41	0	128	0.001487	0.001045	0	0
42	24.5	128	0.008004	0.005627	0	0
43	29.9	128	0.004196	0.00295	0	0
44	54.5	106	0.017803	0.015114	179	0.304
45	51.1	106	0.061899	0.052549	175	0.292
46	0	106	0.000331	0.000281	0	0
47	44.4	106	0.024745	0.021007	215	0.207
48	0	140	0.000999	0.000642	0	0
49	4.8	140	0.001010	0.000649	0	0
50	27.1	140	0.002137	0.001373	11	0.232
51	11.1	140	0.004131	0.002655	0	0
52	1.13	140	0.001785	0.001147	0	0
53	2.09	140	0.005445	0.0035	61	0.034
54	9.25	140	0.026421	0.016983	84.3	0.11
55	7.63	140	0.011020	0.007083	47.9	0.159
56	5.75	140	0.007351	0.004725	170	0,034
57	7.29	140	0.032851	0.021116	79	0.092
58	5.56	140	0.002099	0.001349	0	0
59	0	150	0.002416	0.001449	0	0
60	0	150	0.000628	0.000377	160	0
61	3.29	150	0.007415	0.004448	0	0
62	2.7	160	0.008033	0.004518	44.2	0.061
63	1.22	160	0.003233	0.001818	22.9	0.053
64	1.73	160	0.006102	0.003432	25.7	0.067
65	1.65	140	0.005704	0.003667	41.4	0.040
66	1.9	140	0.002394	0.001539	32.8	0.058
67	0.245	140	0.001886	0.001212	40.8	0.006
68	1.48	140	0.003652	0.002337	50	0.030
69	0.953	140	0.005660	0.003638	0	0
70	0	150	0.003266	0.001959	52.8	0
71	2.09	150	0.003023	0.001813	0	0
72	129	150	0.006830	0.004097	30.1	0.043
73	4.31	150	0.001975	0.001184	30	0.144
74	25.5	170	0.000529	0.00028	0	0
75	2.92	170	0.003398	0.001799	0	0
76	3.82	170	0.001434	0.000759	0	0
77	1.7	128	0.003564	0.002505	149	0.012
78	0	150	0.000794	0.000476	0	0
79	0	150	0.001180	0.000708	200	0
80	40.7	150	0.00032	0.000191	0	0
81	1.6	160	0.001997	0.001123	0	0
82	6.55	150	0.000474	0.000284	0	0
83	0	150	0.001346	0.000807	0	0
84	0	150	0.000849	0.000509	0	0

Pik No	H _{hc}	MW	Kütle Fraksiyonu	Mol Fraksiyonu	H _{hc} /H _{hs}	H _{hs}
85	0	150	0.000728	0.000436	0	0
86	0	150	0.001666	0.000999	0	0
87	1.66	150	0.00512	0.003071	0	0
88	0.92	150	0.003497	0.002098	27.3	0.034
89	0	150	0.000231	0.000139	37.8	0
90	0	150	0.000066	0.000039	0	0
91	0	150	0.000055	0.000033	0	0
92	0.52	150	0.000187	0.000112	0	0
93	0.5	150	0.00064	0.000383	0	0
94	2.8	150	0.001191	0.000714	0	0
95	0	150	0.001975	0.001184	0	0
96	6.6	150	0.000518	0.000311	0	0
97	0.4	150	0.000209	0.000125	0	0
98	0.4	160	0.0004763	0.00026	0	0
99	0.4	160	0.000077	0.000043	0	0
100	0	160	0.000055	0.000031	0	0
101	0.5	160	0.000043	0.000024	0	0
102	0	160	0.000043	0.000024	0	0
103	0.5	160	0.000010	0.000006	0	0
104	0.5	160	0.000019	0.000011	0	0

Bu çalışmada belirlenen bileşenler :

Benzen #22

Toluen #34

Ethylbenzen #44

m&p-ksilen #45

o- ksilen #47

naftalin #77

EK -II

Havalandırma Ve Sızma Simülasyonları İçin Geliştirilen Sayısal Modelleme Program Listesi

\$LARGE

REAL X(200), XMAS(200), XML(200), XMOL(200), ZT(200)
 REAL XMLR(200), CMW(200), KSU(200)
 REAL VP(200), NCI(200)
 INTEGER PEAK(200)
 REAL KUTKH
 TEMP=294.25
 R=82.04
 V=1000.00

C
 C HAVA, SU İÇİN GİRDİ AKIŞ HIZI (QHAVA ml/min, QSU ml/hr)
 C başlangıç kütlelerinin katsayısının belirlenmesinde kullanılan oran
 C
 C READ (8,*) Q, QSU, ratio
 C WRITE (*,*) QSU, ratio
 C
 C BİLEŞENLERİN PİK NUMARALARI
 C NC Bileşenlerin sayısı
 C NI basılacak olan bileşenlerin sayısı
 C NCI çalışmada belirlenen bileşenlerin numarası
 C
 C NC,NI, NCI (I)
 C READ (8,*) NC, NI, (NCI (I), I= 1,NI)
 C
 C
 C READ (8,*) TOL, MAXIT, NSKIP
 C READ FOUR TIME STEPS
 C READ (8,*) DELT1, DELT2, DELT3, DELT4
 C
 C J=1
 C
 C NC BİLEŞEN PARAMETRELERİNİN OKUNMASI
 C PEAK belirleyici numara
 C VP ayrışma katsayısı H_{hi}
 C CMW bileşenin molekül ağırlığı
 C XMAS bileşenin kütle fraksiyonu

```

C          X bileşenin mol fraksiyonu
C          KSU ayrışma katsayısı  $H_{si}$ 
C
5      READ (8,*) (PEAK (I), VP (I), CMW (I), XMAS (I), X (I),
        1KSU (i), I=1, NC)
        WRITE (*,10) (PEAK(I), VP (I), CMW (I), XMAS (I),
        1X (I), I=1, NC)
10     FORMAT (I5, 5X, F6.4, 3X, F8.1, 2X, F8.3, 5X, F7.5)

C
C      TUK= UZAKLAŞTIRILMIŞ TOPLAM KÜTLE (MG)
C      KUTKH= KÜTLE KAYIP HIZI (MG/MIN)
C      TOT= TOPLAM UZAKLAŞTIRILMIŞ KÜTLE (MG)
C      TMOL= SİSTEMDE KALAN TOPLAM MOL SAYISI
        TIME= 0.0
        TMOL= 0.0
        TOT= 0.0
C      TKUT'İN HESAPLANMASI
        DO 12 I=1, NC
            xmas (i)= xmas (i) *ratio
            xmol (i)= xmas (i) / cmw (i)
            TMOL=TMOL + xmol (i)
            TKUT=TKUT+xmas (i)
12     CONTINUE
c
        DO 14 I=1, NC
            X (I)= XMOL (I)/TMOL
14     CONTINUE
C
        DO 600 J=1, MAXIT, 1
            TUK=0.0
            TMOL=0.0
            KUTKH=0.0
            IF (TIME.LT.10.0) DELT=DELT1
15     IF (TIME.GE.10.0) DELT=DELT2
            IF (TIME.GE.60.0) DELT=DELT3
            IF (TIME.GE.300.0) DELT=DELT4
            TIME=TIME+DELT
            DO 100 I=1,NC,1

C
C      ZT= BUHAR FAZINDAKİ BİLEŞENİN KONSANTRASYONU'NUN
C      HESAPLANMASI
C      XMLR= BİRİM ZAMANDAKİ BİLEŞENİN KÜTLE KAYIP HIZI'NIN
C      HESAPLANMASI
C      XML= BİRİM ZAMANDA BİLEŞENİN KÜTLE KAYBI'NIN
C      HESAPLANMASI
C

```

```

      ZT (I)= (VP (I) * X(I) ) /v
      XMLR (I) = Q * ZT (I)
      XML (I) =XMLR (I) * DELT
      TUK= TUK+XML (I)
      KUTKH=KUTKH+XMLR (I)
C
      XAQU=QSU*DELT*X(I)*KSU (I) /(60000*v)
C
      XMAS (I)=XMAS (I) - XML (I)-XAQU
      IF (XMAS (I).LE.0.0) XMAS (I)=0.00000000
70    XMOL (I)=XMAS (I) / CMW (I)
      TKUT=TKUT-XML (I) - XAQU
      TMOL=TMOL+XMOL (I)
C
100   CONTINUE
C     HER BİLEŞENİN YENİ MOL FRAKSİYONU'NUN HESAPLANMASI
C
      DO 200 I=1, NC,1
      IF (TMOL. EQ.0.0) X (I)=0.0
C     WRITE (*,*) TMOL
      IF (TMOL.EQ.0.0) GO TO 900
      X (I)=XMOL (I) / TMOL
200   CONTINUE
C
C     WRITE (*,*) TUK
C     IF (TUK.LE.TOL) GO TO 900
      TOT=TOT+TUK
C
C     PRINT TO A FILE
C
      IF (MOD (J, NSKIP).EQ.0.0) THEN
      WRITE (*,300) TIME, (X(NCI (I) ) *KSU (nci (i) ), I=1, NI)
      1, TKUT
      WRITE (7, 300) TIME, (X (NCI (I) ) *KSU (nci (i), I=1, NI)
      1, TKUT
      ENDIF
300   FORMAT (3X, F8.1, 5X, 6F12.5)
600   CONTINUE
900   CONTINUE
      STOP
      END

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ali Sait GÜLLÜ
 Doğum Yeri : Diyarbakır
 Doğum Tarihi : 15.07.1965
 Medeni Hali : Evli

Eğitim Durumu :

Lisans	O.D.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü	1982-1987
Yüksek Lisans	Y.T.Ü. İnşaat Mühendisliği Bölümü	1988-1990
Doktora	Y.T.Ü. İnşaat Mühendisliği Bölümü	1991-

Bildiği Yabancı Dil : İngilizce

Mesleki Pozisyonları :

1987-1989	Başar Mühendislik Ltd.Şti. Ankara	Proje Müh.
1989-1991	G.Ü. İnşaat Müh.Bölümü Hidrolik Anabilim Dalı	Arş.Gör.
1991-	Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş.	Uzman

Adres : Ayten Sok. 39/8 Mebusevleri ANKARA

Tel : 0 (312) 223 6786

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
 DOKÜMANTASYON MERKEZİ**