

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI ATIK DEPO SAHALARININ GEÇİRİMSİZ TABAN
SİSTEMLERİNDEN KİRLETİCİ GEÇİŞİNİN
İNCELENMESİ VE TABAN SİSTEMLERİNİN
REHABİLİTASYONU**

Çevre Yük. Müh. Gamze VARANK

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 15.06.2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet DEMİR (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (YTÜ)
: Prof. Dr. Lütfi AKÇA (İTÜ)
: Prof. Dr. Cumali KINACI (İTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet BORAT (Fatih Üniversitesi)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI ATIK DEPO SAHALARININ GEÇİRİMSİZ TABAN
SİSTEMLERİNDEN KİRLETİCİ GEÇİŞİNİN
İNCELENMESİ VE TABAN SİSTEMLERİNİN
REHABİLİTASYONU**

Çevre Yük. Müh. Gamze VARANK

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 15.06.2010
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet DEMİR (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (YTÜ)
: Prof. Dr. Lütfi AKÇA (İTÜ)
: Prof. Dr. Cumali KINACI (İTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet BORAT (Fatih Üniversitesi)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ.....	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve İçeriği:	4
1.2 Tezin Önemi:	5
2. DÜZENLİ DEPOLAMA.....	7
2.1 Düzenli Depo Sahalarında Stabilizasyon Prosesleri.....	8
2.2 Sızıntı Suyu Oluşumu ve Özellikleri	10
2.2.1 Sızıntı Suyu Oluşumu	13
2.2.2 Sızıntı Suyu Kompozisyonu	15
2.2.2.1 Genel Sızıntı Suyu Kompozisyonu	15
2.2.2.2 Çözülmüş Organik Madde	19
2.2.2.3 İnorganik Makrobileşenler	21
2.2.2.4 Ağır Metaller	21
2.2.2.5 Ksenobiotik Organik Bileşikler (XOC).....	25
2.2.2.6 Sızıntı Suyunda Bulunan Diğer Kimyasallar.....	41
3. DÜZENLİ DEPO SAHALARI TABAN ÖRTÜLERİNDEN KİRLETİCİ GEÇİŞİ	42
3.1 Toprak Örtüden Geçiş	43
3.1.1 Advectif Geçiş Prosesleri	43
3.1.2 Mekanik Dispersiyon.....	45
3.1.3 Serbest Çözeltide Difüzyon	45
3.1.4 Toprakta Difüzyon.....	49
3.1.4.1 Görünür Eğrilik	51
3.1.4.2 Adsorpsiyon parametreleri	51
3.1.4.3 Difüzyon Katsayılarının Özeti.....	57
3.1.4.4 Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması	62
3.1.4.5 Uçucu Organik Bileşiklerin Ayrışması	62
3.1.5 Difüzyon ve Mekanik Dispersiyon.....	62
3.2 Geosentetik Taban Malzemelerinden Geçiş	62
3.2.1 Advectif Geçiş Prosesleri	63
3.2.2 Difüzyon Geçiş Prosesleri	65
3.2.2.1 Ayrılma.....	67
3.2.2.2 Geomembranlarda Difüzyon	73

3.3	Kompozit Taban Örtülerinden Geçiş.....	77
3.3.1	Advektif Geçiş Prosesleri	80
3.3.2	Difüzyon Geçiş Prosesleri	83
4.	MATERYAL METOT	90
4.1	Pilot Ölçekli Katı Atık Reaktörleri.....	90
4.2	Deneyel Çalışmalar	96
4.2.1	Düzenli Depo Alanı Doğal Taban Materyalleri İçin Geoteknik Analizler.....	97
4.2.1.1	Kıvam Limit Deneyleri.....	97
4.2.1.2	Hidrometre Deneyi	100
4.2.1.3	Piknometre Deneyi	101
4.2.1.4	Aktivite Katsayısı ve Şişme Potansiyeli.....	102
4.2.2	Sızıntı Suyu Analizleri	103
4.2.3	Adsorpsiyon Çalışmaları	108
5.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	110
5.1	Kil, Bentonit ve Zeolit için Zemin Analizi Sonuçları	110
5.1.1	Kilin Geoteknik Özellikleri	110
5.1.2	Bentonitin Geoteknik Özellikleri.....	112
5.1.3	Zeolit Geoteknik Özellikleri.....	114
5.1.4	Kil, Bentonit ve Zeolit için Sızıntı Suyuyla Yapılan Zemin Analizi Sonuçları	116
5.1.4.1	Sızıntı Suyunun Kilin Kıvam Limitlerine Etkileri	117
5.1.4.2	Sızıntı Suyunun Bentonit Kıvam Limitlerine Etkileri.....	118
5.1.4.3	Sızıntı Suyunun Zeolit Kıvam Limitlerine Etkisi.....	119
5.2	Sızıntı Suyu Analizleri	120
5.2.1	pH	121
5.2.2	Alkalinite	122
5.2.3	İletkenlik.....	123
5.2.4	Klorür	124
5.2.5	Organik İçerik.....	124
5.2.6	Sızıntı Suyunda Toplam Uçucu Yağ Asidi.....	127
5.2.7	Azot İçeriği	127
5.2.8	Sülfat İçeriği	129
5.2.9	Ağır Metal Konsantrasyonları	130
5.2.10	Alkali Metal Konsantrasyonları.....	133
5.2.11	Fenol ve Fenol Bileşikleri	135
5.3	Adsorpsiyon Çalışmaları	154
5.3.1	Nikel Adsorpsiyonu.....	162
5.3.1.1	Adsorbant Dozunun Etkisi	163
5.3.1.2	Temas Süresinin Etkisi	164
5.3.1.3	Giriş Konsantrasyonunun Etkisi.....	165
5.3.1.4	Sıcaklığın Etkisi.....	166
5.3.1.5	Adsorpsiyon İzotermi.....	166
5.3.2	Kurşun Adsorpsiyonu	180
5.3.2.1	Adsorbant Dozunun Etkisi	181
5.3.2.2	Temas Süresinin Etkisi	181
5.3.2.3	Giriş Konsantrasyonunun Etkisi.....	182
5.3.2.4	Sıcaklığın Etkisi.....	183
5.3.2.5	Adsorpsiyon İzotermi.....	185
5.3.3	Çinko Adsorpsiyonu	196

5.3.3.1	Adsorbant Dozunun Etkisi	197
5.3.3.2	Temas Süresinin Etkisi	197
5.3.3.3	Giriş Konsantrasyonunun Etkisi	198
5.3.3.4	Sıcaklığın Etkisi.....	200
5.3.3.5	Adsorpsiyon İzotermi	201
5.3.4	4-Nitrofenol Adsorpsiyonu.....	213
5.3.4.1	Adsorbant Dozunun Etkisi	213
5.3.4.2	Temas Süresinin Etkisi	214
5.3.4.3	Giriş Konsantrasyonunun Etkisi	215
5.3.4.4	Sıcaklığın Etkisi.....	217
5.3.4.5	Adsorpsiyon İzotermi	218
5.3.5	Pentaklorofenol Adsorpsiyonu	225
5.3.5.1	Adsorbant Dozunun Etkisi	225
5.3.5.2	Temas Süresinin Etkisi	226
5.3.5.3	Giriş Konsantrasyonunun Etkisi	227
5.3.5.4	Sıcaklığın Etkisi.....	228
5.3.5.5	Adsorpsiyon İzotermi	229
5.4	Kirletici Geçiş.....	238
5.4.1	Reaktörün Tabanında Yer Alan ve Yeraltı Suyunu Temsil Eden Distile Su Kirlilik Analizleri	238
5.4.1.1	İletkenlik.....	238
5.4.1.2	Organik içerik.....	238
5.4.1.3	Azot İçeriği	240
5.4.1.4	Ağır Metal Konsantrasyonları	240
5.4.1.5	Fenol ve Fenol Bileşikleri	242
5.4.2	Geçiş Katsayılarının Hesaplanması.....	260
6.	DEĞERLENDİRMELER VE YORUMLAR	278
7.	YORUMLAR VE ÖNERİLER	291
	KAYNAKLAR.....	294
	ÖZGEÇMİŞ.....	305

SİMGE LİSTESİ

<i>AOX</i>	Adsorbe olabilen organik halojen
<i>BOİ</i>	Biyolojik oksijen ihtiyacı
<i>BTEX</i>	Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen
<i>AP</i>	Aminofenol
Ca^{+2}	Kalsiyum
Cd^{+2}	Kadmiyum
Cr^{+3}	Krom
Cu^{+2}	Bakır
<i>C/N</i> Karbon	Azot oranı
CH_3COO^-	Asetat
CH_3COOH	Asetik asit
CH_4	Metan
<i>CP</i>	Klorofenol
<i>Cl</i>	Klorür
CO_2	Karbondioksit
<i>ÇKM</i>	Çözünmüş katı madde
<i>DCP</i>	Diklorofenol
Fe^{+2}	Demir
HCO_3^-	Hidrojen bikarbonat
H_2O	Su
<i>HRT</i>	Hidrolik bekletme süresi
K^+	Potasyum
<i>KOİ</i>	Kimyasal oksijen ihtiyacı
<i>MCPP</i>	Mekoprop
Mg^{+2}	Magnezyum
Mn^{+2}	Mangan
<i>MCP</i>	Monoklorofenol
Na^+	Sodyum
Ni^{+2}	Nikel
NH_4^+-N	Amonyak azotu
$NO_2^- -N$	Nitrit
$NO_3^- -N$	Nitrat
<i>NP</i>	Nitrofenol
O_2	Oksijen
Pb^{+2}	Kurşun
<i>PCP</i>	Pentaklorofenol
<i>PP</i>	Polipropilen
SO_2	Sülfürdioksit
SO_4^{2-}	Sülfat
<i>SOC</i>	Sentetik organik bileşikler
<i>TKN</i>	Toplam Kjeldahl azotu
<i>TN</i>	Toplam azot
<i>TOC</i>	Toplam organik karbon
<i>TCP</i>	Triklorofenol
<i>TeCP</i>	Tetraklorofenol
<i>TCB</i>	Triklorobenzen
<i>TECB</i>	Tetraklorobenzen
<i>TCE</i>	Trikloroetilen

<i>TOL</i>	Toluen
<i>UKM</i>	Uçucu katı madde
<i>VOC</i>	Uçucu organik bileşikler
<i>VFA</i>	Uçucu yağ asidi
<i>XOC</i>	Ksinebiyotik organik bileşikler
<i>Zn⁺²</i>	Çinko

KISALTMA LİSTESİ

APHA	American Public Health Association
CSPE	Kloro sülfürlü polietilen
DDL	Difüzyon çift tabaka
EPDM	Etilen propilen lastik
EU	Avrupa Birliği
FID	Alevli iyonizasyon dedektörü
GC	Gaz kromotraf cihazı
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
PVC	Polivinil klorür
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UASB	Yukarı akışlı anaerobik reaktör
USC	Birleştirilmiş zemin sınıflandırma sistemi
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Düzenli depo alanlarında madde dönüşümü	8
Şekil 2.2 Düzenli depolama sahası sızıntı suyu ve gaz oluşum safhaları.....	9
Şekil 2.3 Düzenli depo sahalarında sızıntı suyu oluşumu	15
Şekil 2.4 Metanojenik kültür tarafından fenol ve benzoik asidin metabolik yolla ayrışması ..	34
Şekil 3.1 Geomembrandaki deliklerden sızma	63
Şekil 3.2 Geomembrandan organik kirleticilerin geçişi için konsantrasyon profillerinin şematik görünüşü.....	66
Şekil 3.3 Kompozit tabakalardaki kirletici geçiş yolları	77
Şekil 3.4 Kusursuz kompozit taban örtülerinden uçucu organik bileşiklerin geçişinin şematik gösterimi	77
Şekil 3.5 Kompozit taban örtülerinden inorganik kirletici geçişi basitleştirilmiş analizi kavramsal şekli	78
Şekil 4.1 Pilot ölçekli 4 adet reaktöre ait detaylar	91
Şekil 4.2 Katı atık reaktörleri genel görünüşü	92
Şekil 4.3 Numune alma musluğu ve reaktörlerin alt bölümü	92
Şekil 4.4 Sızıntı suyu ve yer altı suyunu temsil eden saf su numune alma muslukları	93
Şekil 4.5 Reaktörün içine yerleştirilen sıcaklık problemleri	93
Şekil 4.6 Katı atık reaktörleri tabanına yerleştirilen sıkıştırılmış kil tabakası	94
Şekil 4.7 Zeminlerde su muhtevası-hacim değişimi davranışı	98
Şekil 4.8 Casagrande plastisite kartı	99
Şekil 4.9 Likit limit deney düzeneği	100
Şekil 4.10 Aktivite değerleri ve kil yüzdelere bağlı şişme potansiyeli	103
Şekil 4.11 Katı faz mikroekstraksiyon düzeneği	107
Şekil 4.12 EPA 8040A kalibrasyon karışımı için elde edilen kromatogram	108
Şekil 4.13 EPA 8040B kalibrasyon karışımı için elde edilen kromatogram	108
Şekil 5.1 Kile ait likit limit grafiği	111
Şekil 5.2 Kile ait Granülometre Eğrisi	111
Şekil 5.3 Bentonite ait likit limit grafiği	113
Şekil 5.4 Bentonite ait Granülometre Eğrisi	113
Şekil 5.5 Zeolite ait likit limit grafiği	115
Şekil 5.6 Zeolite ait Granülometre Eğrisi	115
Şekil 5.7 CL sınıfı kilin likit limit değerindeki artış	117

Şekil 5.8 CH sınıfı kilin likit limit değerindeki azalma.....	119
Şekil 5.9 MH sınıfı zeolitin likit limit değerindeki değişim.....	120
Şekil 5.10 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda pH'nın değişimi.....	121
Şekil 5.11 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda alkalitenin değişimi.....	122
Şekil 5.12 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda iletkenliğin değişimi.....	123
Şekil 5.13 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Cl- konsantrasyonlarının değişimi.....	124
Şekil 5.14 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda KOİ değişimi.....	126
Şekil 5.15 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda TOC değişimi.....	126
Şekil 5.16 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Toplam Uçucu Yağ Asidi değişimi.....	127
Şekil 5.17 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda TN konsantrasyonlarının değişimi.....	128
Şekil 5.18 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda NH ₃ konsantrasyonlarının değişimi.....	128
Şekil 5.19 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda SO ₄ -2 konsantrasyonlarının değişimi.....	129
Şekil 5.20 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Cu konsantrasyonlarının değişimi.....	131
Şekil 5.21 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Zn konsantrasyonlarının değişimi.....	131
Şekil 5.22 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Cr konsantrasyonlarının değişimi.....	132
Şekil 5.23 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Pb konsantrasyonlarının değişimi.....	132
Şekil 5.24 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Fe konsantrasyonlarının değişimi.....	133
Şekil 5.25 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Ca konsantrasyonlarının değişimi.....	134
Şekil 5.26 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda K konsantrasyonlarının değişimi.....	135
Şekil 5.27 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Mg konsantrasyonlarının değişimi.....	135
Şekil 5.28 R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	136
Şekil 5.29 R2 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	138
Şekil 5.30 R3 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	141
Şekil 5.31 R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	143
Şekil 5.32 Adsorbant dozunun nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	163
Şekil 5.33 Temas süresinin nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	164
Şekil 5.34 Giriş konsantrasyonunun nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	165
Şekil 5.35 Nikel adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi.....	167
Şekil 5.36 Nikel adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	168
Şekil 5.37 Nikelin zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	172

Şekil 5.38 Nikelin bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	175
Şekil 5.39 Nikelin kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	178
Şekil 5.40 Adsorbant dozunun kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	181
Şekil 5.41 Temas süresinin kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi	182
Şekil 5.42 Giriş konsantrasyonunun kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi	183
Şekil 5.43 Kurşun adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi.....	184
Şekil 5.44 Kurşun adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	185
Şekil 5.45 Kurşunun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri	188
Şekil 5.46 Kurşunun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri	191
Şekil 5.47 Kurşunun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	194
Şekil 5.48 Adsorbant dozunun çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi	197
Şekil 5.49 Temas süresinin çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi	198
Şekil 5.50 Giriş konsantrasyonunun çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi	199
Şekil 5.51 Çinko adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi.....	200
Şekil 5.52 Çinko adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	202
Şekil 5.53 Çinkonun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri	204
Şekil 5.54 Çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	208
Şekil 5.55 Çinkonun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	211
Şekil 5.56 Adsorbant dozunun 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	214
Şekil 5.57 Temas süresinin 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi	215
Şekil 5.58 Giriş konsantrasyonunun 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	216
Şekil 5.59 4NP adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi	217
Şekil 5.60 4NP adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	218
Şekil 5.61 4NP'ün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri.....	221
Şekil 5.62 4NP'ün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri	223
Şekil 5.63 Adsorbant dozunun Pentaklorofenol adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	226
Şekil 5.64 Temas süresinin Pentaklorofenol adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	226
Şekil 5.65 Giriş konsantrasyonunun 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	227
Şekil 5.66 Pentaklorofenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi.....	228
Şekil 5.67 Pentaklorofenol adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri	229
Şekil 5.68 Pentaklorofenolün zeolit üzerine adsorpsiyonun için elde edilen izoterm modelleri	232
Şekil 5.69 Pentaklorofenolün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri	235

Şekil 5.70 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda iletkenliğin değişimi	238
Şekil 5.71 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda KOI değişimi	239
Şekil 5.72 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda TOC değişimi.....	239
Şekil 5.73 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda TN değişimi	240
Şekil 5.74 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Zn konsantrasyonlarının değişimi	241
Şekil 5.75 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Cu konsantrasyonlarının değişimi	241
Şekil 5.76 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Fe konsantrasyonlarının değişimi	242
Şekil 5.77 R1 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	246
Şekil 5.78 R2 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	249
Şekil 5.79 R3 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	253
Şekil 5.80 R4 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi.....	257
Şekil 5.81 Adveksiyon-dispersiyon mekanizmalarına ilişkin matematiksel ifadelerin elde edilmesinde göz önüne alınan elemanter kontrol hacmi	260

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Sızıntı suyu kompozisyonu	17
Çizelge 2.2 Asidik ve metanojenik fazlarda sızıntı suyu kompozisyonu parametreleri ortalama değerleri ve değer aralıkları.....	18
Çizelge 2.3 Metanojenik faz sızıntı suları BOİ, KOİ, amonyak-azotu konsantrasyonları ve BOİ/KOİ oranı.....	20
Çizelge 2.4 Sızıntı suyunda ağır metal konsantrasyonları.....	24
Çizelge 2.5 Sızıntı sularında ksenobiyotik organik birleşikler (XOC).....	27
Çizelge 2.6 Danimarka'daki 3 depo sahasından alınan numunelerde tesbit edilen fenol konsantrasyonları.....	37
Çizelge 2.7 Depo sahalarında sızıntı sularının fenolik içerik konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)	38
Çizelge 2.8 Çalışmada elde edilen fenol bileşikleri konsantrasyonları	40
Çizelge 2.9 Çalışmada elde edilen metal konsantrasyonları	41
Çizelge 3.1 Toprak tabakaların hidrolik iletkenliği için dağılım parametreleri	44
Çizelge 3.2 Temsili iyonlar için 25 °C'de serbest çözelti difüzyon katsayıları.....	47
Çizelge 3.3 Temsili basit elektrolitler için 25 °C'de serbest çözelti difüzyon katsayıları.....	48
Çizelge 3.4 Konsantre elektrolitik çözeltilerin 25 °C'de serbest çözelti difüzyon katsayıları ..	49
Çizelge 3.5 Temsili görünür eğrilik faktörleri.....	52
Çizelge 3.6 İnorganik kimyasallar için dağılım katsayıları ve retardasyon faktörleri.....	53
Çizelge 3.7 Organik kimyasallar için dağılım katsayıları ve retardasyon faktörleri.....	55
Çizelge 3.8 Difüzyon katsayıları tablosu.....	58
Çizelge 3.9 Seçilmiş kimyasallar için difüzyon katsayıları.....	60
Çizelge 3.10 Seçilmiş organik kimyasallar için difüzyon katsayıları	61
Çizelge 3.11 Geomembranlardaki delikler için giriş katsayıları	65
Çizelge 3.12 Saf Organik çözeltilerin HDPE için ayrılma katsayıları	68
Çizelge 3.13 Doymuş sulu konsantrasyonlardaki organik kimyasallar için HDPE ayrılma katsayıları	69
Çizelge 3.14 Çeşitli sulu konsantrasyonlardaki organik kimyasallar için HDPE ayrılma katsayıları	70
Çizelge 3.15 Doymuş sulu konsantrasyonlardaki organikler için VLDPE, PVC ve HDPE'nin ayrılma katsayıları	72
Çizelge 3.16 0.76 mm HDPE'deki organik karışımlar için deneysel ve hesaplanan kütle akım parametreleri.....	72

Çizelge 3.17 Saf organik kimyasalların HDPE için difüzyon katsayıları	75
Çizelge 3.18 Seçilmiş sulu organik çözeltilerin için difüzyon katsayıları	76
Çizelge 3.19 Akış faktörleri listesi	79
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reaktörler ve zemin özellikleri.....	94
Çizelge 4.2 Zeolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri	95
Çizelge 4.3 Bentonitin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	95
Çizelge 4.4 Reaktörlerin özellikleri ve teorik olarak depolanacak atık miktarları.....	96
Çizelge 4.5 Aktivite katsayısına bağlı killerin aktifliği.....	102
Çizelge 4.6 Sızıntı suyu analizleri	104
Çizelge 5.1 Deneilerde kullanılan sızıntı suyunun karakteristiği.....	110
Çizelge 5.2 Deneilerde kullanılan kilin geoteknik özellikleri	112
Çizelge 5.3 Deneilerde kullanılan bentonitin geoteknik özellikleri	114
Çizelge 5.4 Deneilerde kullanılan zeolitin geoteknik özellikleri.....	116
Çizelge 5.5 CL sınıfı kilin kıvam limit değerlerindeki değişim	117
Çizelge 5.6 CH sınıfı kilin kıvam limit değerlerindeki değişim	118
Çizelge 5.7 MH sınıfı zeolitin kıvam limit değerlerindeki değişim	120
Çizelge 5.8 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşikleri için maksimum, minimum ve ortalama değerler.....	146
Çizelge 5.9 Çalışmada kullanılan izotermiler.....	157
Çizelge 5.10 Nikel adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	169
Çizelge 5.11 Giriş konsantrasyonları için hesaplanan R_L değerleri	170
Çizelge 5.12 Nikelin zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	173
Çizelge 5.13 Nikelin bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	176
Çizelge 5.14 Nikelin kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	179
Çizelge 5.15 Kurşun adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	186
Çizelge 5.16 Kurşunun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri ..	189
Çizelge 5.17 Kurşunun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri	192
Çizelge 5.18 Kurşunun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	195
Çizelge 5.19 Çinko adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	203
Çizelge 5.20 Çinkonun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri ..	205
Çizelge 5.21 Çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri	209
Çizelge 5.22 Çinkonun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	212

Çizelge 5.23 4NP adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	219
Çizelge 5.24 4NP'ün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	222
Çizelge 5.25 4NP'ün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri	224
Çizelge 5.26 Pentaklorofenol adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	230
Çizelge 5.27 Pentaklorofenolün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	233
Çizelge 5.28 Pentaklorofenolün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri.....	236
Çizelge 5.29 Reaktörlerden yeraltı suyuna geçen fenol ve fenol bileşikleri için maksimum, minimum ve ortalama konsantrasyon değerleri	244
Çizelge 5.30 Her bir reaktör sistemi için oluşturulan kompozit tabakalara karşılık gelen eşdeğer tabakalar için ortalama permeabilite değerleri	268
Çizelge 5.31 R1 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 20$ cm ve $R = 1$).....	269
Çizelge 5.32 R2 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 20$ cm ve $R = 1$).....	270
Çizelge 5.33 R3 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 1$).....	272
Çizelge 5.34 R4 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 1$).....	274
Çizelge 5.35 R2 reaktör sisteminde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (Cu, Zn ve Fe) dispersiyon ve dispersivite katsayıları ($t = 514.17$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 2$).....	276
Çizelge 5.36 R3 reaktör sisteminde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (Cu, Zn ve Fe) dispersiyon ve dispersivite katsayıları ($t = 514.17$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 2$).....	276
Çizelge 5.37 R4 reaktör sisteminde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (Cu, Zn ve Fe) dispersiyon ve dispersivite katsayıları ($t = 514.17$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 2$).....	277

ÖNSÖZ

Düzenli depolama katı atık bertarafında ekonomik avantajları dolayısıyla yaygın olarak kullanılan nihai bir bertaraf yöntemidir. Düzenli depo sahalarında bertaraf edilen kentsel katı atıkların oldukça heterojen bir yapıya sahip olması ve depo sahası gövdesinde gerçekleşen fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler sonucu içeriğinin zamanla değişmesi, bu atıkların depolanması esnasında oluşumu kaçınılmaz olan sızıntı suyunun yapısını da değiştirmektedir. Depolanmış atıkların türü ve zamana bağlı, miktar ve özelliği değişim gösteren sızıntı suyu çok çeşitli organik ve inorganik kirleticileri bünyesinde bulundurmaktadır. Sızıntı suyu içeriğinde bulunan organik ve inorganik kirleticiler düzenli depo sahalarının en önemli elemanlarından biri olan taban örtülerinden gerek adveksiyon-dispersiyon gerekse difüzyon mekanizmaları ile geçebilmektedir. Anaerobik ayrışmanın hakim olduğu depo sahalarındaki atık kütlelerinden sızarak tabana ulaşan bu kirleticilerin geçirimsizlik tabakasından doğal zemine geçişinin incelenmesi yeraltı suyu kirliliği açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, pilot ölçekli çalışmalar sonucunda farklı taban örtü sistemleri kullanılarak düzenli depolama sahalarında oluşan sızıntı sularının bünyesinde bulunan kirleticilerin yeraltı sularına geçişinin incelenmesi, taban örtüsü olarak kullanılan malzemelerin organik ve inorganik kirleticileri adsorblama kabiliyetinin ve sızıntı suyuna karşı dayanıklılığının belirlenmesidir.

Çalışmanın yürütülmesindeki ve yönlendirilmesindeki katkıları, gösterdiği yakın alaka ve desteği sebebiyle her yönüyle örnek aldığım çok değerli Hocam Prof. Dr. Ahmet DEMİR'e şükranlarımı arz ederim.

Deneysel çalışmaların yürütülmesi esnasında gösterdiği destek ve sağladığı araştırma imkanları sebebiyle Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e ve tez izleme kurulunun değerli üyesi Prof. Dr. Lütfi AKÇA'ya şükranlarımı sunarım.

Tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. M.Sinan BİLGİLİ'ye, Yrd. Doç. Dr. Bestemin ÖZKAYA'ya, Yrd. Doç. Dr. Ebru AKKAYA'ya, Yrd. Doç. Dr. Kaan YETİLMEZSOY'a, Arş. Gör. Kamil B. VARINCA'ya, Arş. Gör. Selin TOP'a, Arş. Gör. Elif SEKMAN'a, Çevre Yüksek Mühendisi Remziye YAZICI'ya ve katkıda bulunan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK ÇAYDAG 105Y334 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Yardım ve desteklerinden ötürü TÜBİTAK-ÇAYDAG grubuna, İSTAÇ A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne ve İSKİ Feriköy Atıksu Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez süresince hoşgörü ve desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan canım aileme de teşekkürü borç bilirim.

Nisan 2010

Çevre Yüksek Mühendisi
Gamze VARANK

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, katı atık düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda bulunan organik (fenol ve fenol bileşikleri) ve inorganik bileşenlerin (ağır metaller) depo sahası taban geçirimsizlik sistemlerinden geçişi, laboratuarda kurulan ve düzenli depo sahalarını simüle eden dört adet reaktörle incelenmiştir. Farklı taban malzemeleri kullanılan 4 reaktörün tabanları;

- R1; Kil tabakası (10 cm + 10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- R2; Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm + 10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- R3; Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + bentonit tabakası (2 cm)+ sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- R4; Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + zeolit tabakası (2 cm) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)

şeklinde teşkil edilmiştir.

Reaktörlere, İstanbul kentsel katı atıklarını temsil edecek şekilde atıklar yerleştirilmiştir. Oluşan sızıntı suyunda ve reaktörlerin tabanında yer alan ve yer altı sularını temsil eden distile sularda konvansiyonel ve toksik bileşenler izlenmiştir. Reaktörler, biyoreaktör depo sahalarını temsil etmesi bakımından sızıntı suyu geri devirli olarak işletilmiştir. Sızıntı suyu ve distile su fenol ve fenol bileşikleri analizleri Gaz Kromatograf (FID Dedektör) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sızıntı suyu Gaz Kromatograf'a enjekte edilmeden önce bünyesindeki fenollü kirleticiler katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi (SPME) kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Sızıntı suyunda ve yeraltı suyunu temsil eden distile sularda analiz edilen fenol ve fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri izlenmiş, fenol, fenol bileşiklerinin ve ağır metallerin taban örtülerinden yeraltı suyuna geçişi incelenmiş, kirleticilerin difüzyon ve dispersiyon transfer katsayıları hesaplanmıştır. Çalışmada katı atık depo sahalarını temsil eden reaktörlerin taban sistemlerinde kullanılan kil, zeolit ve bentonit malzemelerin organik ve inorganik kirleticileri adsorblama kapasitelerini belirlemek amacıyla adsorbsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar adsorbsiyon izoterm modellerine göre non-lineer regresyon ve MATLAB 6.5 programı kullanılarak modellenmiş ve izoterm katsayıları elde edilmiştir. Ayrıca geçirimsizliği sağlamak üzere taban malzemesi olarak kullanılan kil, zeolit ve bentonitin sızıntı suyuna maruz kaldığında davranışını belirlemek için şebeke suyu ve sızıntı suyu kullanılarak geoteknik analizleri gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda 14 farklı fenol ve fenol bileşiği tüm reaktörlerde oluşan sızıntı suyu içeriğinde ve yer altı suyunu temsil eden distile sularda tespit edilmiş, bu organik kirleticilerin taban sistemlerinden geçişinde etkili olan difüzyon ve dispersiyon mekanizmaları transfer katsayıları hesaplanmıştır. Organik kirleticilerin difüzyon ile yer altı sularına geçtiği, bu nedenle geomembran tabakanın bu geçişte etkisiz kaldığı, kompozit örtü elemanı olarak kullanılan bentonit ve zeolitin organik kirleticilerin geçişini önemli oranda azalttığı belirlenmiştir. Taban malzemesi olarak kullanılan zeolit, bentonit ve kilin ağır metalleri adsorplama kapasitelerinin fenol bileşiklerini adsorplama kapasitelerine oranla çok yüksek olduğu tespit edilmiş, bu nedenle ağır metallerin yer altı suyuna geçişinin önemsiz miktarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Sızıntı suyunun bentonit ve kilin geoteknik özelliklerinde değişime neden olduğu ancak zeolitin sızıntı suyundan etkilenmediği tesbit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı Suyu, Düzenli Depo Sahası, Taban sistemleri, Kirletici Geçişi, Adsorbsiyon, Fenol ve Fenol Bileşikleri, Ağır Metaller, Transfer Katsayıları

ABSTRACT

In this study four reactors are used to analyze transport of organic (phenol and phenolic compounds) and inorganic compounds (heavy metals) in the solid waste landfill leachate through the landfill liners. Alternative landfill liners of four reactors consist of;

- R1; Compacted clay liner (10 cm + 10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- R2; Geomembran (2 mm HDPE) + compacted clay liner (10 cm + 10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- R3; Geomembran (2 mm HDPE) + compacted clay liner (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + bentonite liner (2 cm)+ compacted clay liner (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- R4; Geomembran (2 mm HDPE) + compacted clay liner (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + zeolite liner (2 cm) + compacted clay liner (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)

Wastes representing Istanbul municipal solid wastes are disposed in the reactors. Conventional and toxic components of leachate and groundwater simulated distilled water are monitored. To represent bioreactor landfills, reactors are operated by leachate recirculation. Phenol and phenolic compounds of leachate are analyzed by using Gas Chromatograph. Before injection of leachate to the Chromatograph, contaminants in the leachate are extracted by using solid phase micro extraction (SPME) method. Degradation of phenol and phenolic compounds, analyzed in leachate and distilled water samples is monitored, transport of these compounds is modelled and diffusion and dispersion transfer parameters are calculated. In this study also; adsorption capacity of clay, bentonite and zeolite used as landfill liner impermeability materials are determined, the results are modeled by using adsorption isotherm models and isotherm coefficients are obtained by using non-linear regression and MATLAB 6.5 programme. In addition to determine the behaviour of clay, zeolite and bentonite used as landfill liner to prevent impermeability, geotechnical analyzes of liner materials with water and leachate are implemented, results are also compared with each other. In the end of the study; 14 phenol and phenolic compounds are determined in the leachate and distilled water samples. Diffusion transfer coefficients of organic (phenol and phenolic compounds) and dispersion transfer coefficients of inorganic contaminants (heavy metals) are calculated. Transport of organic contaminants by diffusion mechanism and ineffectiveness of geomembran on contaminant transport are observed. It is also observed that bentonite and zeolite materials used as composite liner components effectively prevent contaminant transport from leachate to groundwater simulated distilled water. It is determined from the study that adsorption capacities of zeolite, bentonite and clay liner materials are higher in heavy metal adsorption than phenolic compounds adsorption and transport ratio of heavy metals through liners can be neglected. It is concluded that leachate chemical composition cause transformation in geotechnical properties of bentonite and clay materials.

Key Words: Leachate, Landfill Liner Systems, Contaminant Transport, Adsorption, Phenol and Phenolic Compounds, Heavy Metals, Transfer Parameters

1. GİRİŞ

Katı atık miktarları tüm dünyada nüfusun artması ve teknolojideki gelişmelere bağlı olarak büyük bir hızla artmaktadır. Katı atıkların bertarafında kullanılan en yaygın yöntem düzenli depolama yöntemidir. En ekonomik bertaraf metodu olan düzenli depolama; atığın kontrollü şartlar altında inert ve stabilize olmuş maddelere dönüşünceye kadar ayrışmasına imkan vermektedir. Atık içerisindeki organik maddeler mikroorganizma faaliyetleri ile ayrışır. Ayrışma proseslerinin başlangıcında, aerobik bakteriler organik maddeleri organik asitlere ve diğer kimyasal bileşiklere dönüştürürler. Atıkların üzeri kapatıldıktan sonra, ortamda bulunan oksijen, bu mikroorganizmalar tarafından hızla tüketilir. Bundan sonra meydana gelen biyolojik ayrışma prosesleri anaerobik mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir.

Anaerobik ayrışma çok yavaş bir prosestir ve ayrışma hızı depolanmış atığın yaşı ve bileşenleri, nem muhtevası, sahanın jeolojik yapısı, depo gövdesindeki sıcaklık, üst örtü tabakasının etkinliği ve pH gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Düzenli depolama yönteminin yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmasından sonra, ayrışmanın uzun yıllar boyunca sürmesi, oluşan depo gazı ve sızıntı sularının insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri ve atıkların stabilizasyonu sağlanıncaya kadar bu sahaların kontrol edilmesi gerekliliği sebebiyle, ayrışmanın hızlandırılması için çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir. Bunlar, atıkların kontrolü ve sadece seçilen atıkların depolanması, atıkların parçalanması, atıkların sıkıştırılması, tampon ilavesi, arıtma çamuru ilavesi, enzim ilavesi ve sızıntı suyu geri devir işlemleridir. Diğer bütün yöntemler arasında sızıntı suyu geri devir uygulaması üzerinde en çok durulan yöntemdir. Yapılan çok sayıda laboratuar ve pilot ölçekli çalışmalar sonucunda katı atıkların ayrışma hızlarının, depo gövdesinin nem muhtevasının artırılması veya sızıntı suyunun saha üzerine geri devrettirilmesiyle arttığı belirlenmiştir. Sızıntı suyunun geri devrettirilmesi ile yüksek kirletici potansiyeline sahip bu suların ucuz bir yolla arıtılması da sağlanmış olur. Sızıntı suyu geri devir işleminin diğer avantajları sızıntı suyu özelliklerinin iyileştirilmesi, biyokimyasal metotlarla arıtılacak sızıntı suyu miktarının azaltılması, gaz oluşumunun hızlandırılması olarak sayılabilir.

Anaerobik mikroorganizmaların faaliyetleri sonucu ortaya çıkan temel ürünler depo gazları, yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip sızıntı suları ve stabilize olmuş atıklardır. Sızıntı suyu oluşumunu temel anlamda üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar; depo sahalarında aerobik ve anaerobik ayrışmalar sırasında oluşan sızıntı suyu, depo sahasına dökülen ve sıkıştırılan katı atığın su içeren bileşiklerinin sıkıştırılmasından oluşan sızıntı suyu ve depo sahası yüzeyine düşen yağışların, kontrol altına alınmamışsa, depo sahası kütesinden geçerek

oluşturduğu sızıntı suyudur. Katı atık düzenli depo sahalarındaki sızıntı suyu miktarı; nihai üst örtü tabakasının geçirimsizlik derecesi, iklim şartları, yüzey suyu kontrolü, depolanan atığın nem muhtevası ve depo yaşı gibi faktörlere bağlı olarak değişir.

Depo sahasına gelen katı atıkların sıkıştırma işlemi sonrasında bünyelerinde bulunan su yerçekiminin etkisiyle serbest hale gelir. Bu su doygun halde olmayan atıklar tarafından arazi kapasitesine ulaşıncaya kadar absorbe edilir geriye kalan su sızıntı suyu olarak akışa geçer. Suyun atık içerisindeki hareketini incelerken göz ardı edilmemesi gereken konulardan biri ara örtünün bulunmasıdır. Ara örtü, yeteri kadar geçirimsiz bir örtü gibi davranarak suyun depo içerisinde birikmesine ve su tablalarının oluşumuna sebebiyet verebilir ya da, doygun atık oluşmasını sağlayabilir. Doygunluk, anaerobik koşulların daha çabuk oluşmasına ve sızıntı suyu özelliklerinin daha hızlı değişmesine sebep olur.

Genç depo sahalarından sızan atıksuların muhteviyatında yüksek miktarda organik maddeler yer almaktadır. Sızıntı suyunun organik kirleticileri öncelikle kentsel çöpün biyolojik olarak ayrışabilen kısmının çözünmüş ayrışma ürünleridir. Sızıntı sularında en yüksek konsantrasyonda bulunan organik bileşik sınıfı genel olarak lipidlerin, proteinlerin ve karbonhidratların ayrışması sırasında üretilen uçucu yağ asitleri olarak adlandırılan organik asitlerdir ve bu organik asitlerin de %90'a varan kısmı başlıca asetik, propiyonik ve bütirik asitlerden ileri gelir. Sızıntı suyu muhteviyatındaki organik asit konsantrasyonunun yüksek olması, kompleks organiklerin organik asitlere dönüşümünün birinci anaerobik ayrışma safhasında gerçekleştiğini gösterir. Düşük organik asit konsantrasyonu, biyolojik ayrışma hızının yavaş olduğunu ya da sızıntı suyunun atıkların etkili bir şekilde stabilize olduğu ikinci anaerobik ayrışma safhasında olduğuna işaret eder. Sızıntı suları aminoasitler, proteinler, karbonhidratlar, AOX (absorplanabilen organik halojenler), fenolik ve hidroksi aromatik bileşikler gibi bir çok spesifik bileşenleri de içerir (Berrueta vd, 1996). Yapılan çalışmalarda sızıntı suyunda bulunan kolloidlerin önemli bir kısmının 0.001-0.4 µm arasında olduğunu ve kolloidal maddelerin başlıca bileşeninin TOC olduğu belirlenmiştir (Jensen ve Christensen, 1999). Sızıntı suları düşük konsantrasyonlarda fosfor içerirken yüksek miktarlarda amonyum konsantrasyonu içermektedirler. Sızıntı sularının içerdiği toplam azotun %60-90'ı amonyum azotundan ileri gelir. Deponun anaerobik yapısı sebebiyle sızıntı sularında nitrit ve nitrat bulunmaz. Ağır metallere özellikle demir ve çinko yüksek konsantrasyonlarda sızıntı sularında bulunabilir. Krom, nikel, bakır, kadmiyum, kurşun ve diğer ağır metaller demir ve çinkoya nazaran daha düşük konsantrasyonlarda bulunur. Atıklara geri kazanma programı uygulanırsa, sızıntı suyunun toksik bileşen muhtevası azalır.

Kentsel katı atık depo sahalarında oluşan sızıntı sularının bünyesinde birçok toksik ve organik bileşenin bulunduğu literatürde yapılan çalışmalarla belirlenmiş ve sızıntı sularındaki bu bileşenlerin konsantrasyonlarının genellikle litrede mikrogram mertebesinde olduğu tespit edilmiştir (Christensen vd., 2001; Jimenez vd., 2002; Kjeldsen vd., 2002). Yapılan çalışmalar, katı atık depo sahalarından kaynaklanan sızıntı sularının iki yüzden fazla organik bileşeni bünyesinde bulundurduğu ve bu bileşenlerin konsantrasyonlarının da 1 µg/l ile birkaç yüz µg/l değerleri arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu bileşenler arasında en sık karşılaşılan türler dihidrodioksin, pirazinler ve çeşitli sülfürlü bileşenler, plastik bileşenleri (fitalatlar, benzensülfonamidler), fosfat esterleri, değiştirilmiş fenoller, klorlü fenoller, fenolik antioksidanlar ve silikonlardır. Sızıntı sularında benzen, ksilen ve toluenler gibi aromatik hidrokarbonlar düşük konsantrasyonlarda bulunur (Brown ve Donnelly, 1988; Reinhart ve Pohland, 1991; Ribeiro vd., 2002; Özkaya, 2005).

Yer altı sularının, katı atıklardan sızarak çözünen bileşenler ve çöp ayrışma ürünlerini bünyesine alan sızıntı suları ile kirlenmesi birçok araştırmacı tarafından saptanmıştır (Sawney and Kozloski 1984; Fatta, 1999; Schultz ve Kjeldsen 1986; Baun vd., 2003; Kalbe vd., 2003; Edil, 2003). Yapılan çalışmalarda, kentsel katı atık depolama alanlarında oluşan sızıntı suyu ve bu sularla kirlenmiş yer altı suyunun, organik asitler, ketonlar, aromatik bileşikler, klorlu aromatik bileşikler, eterler, halojenli alifatik bileşikler, alkoller, aminoaromatik bileşikler, nitroaromatik bileşikler, fenoller, heterosiklik bileşikler, pestisitler, sülfürlü aromatik bileşikler, poliaromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller ve organofosfatlar gibi organik bileşenleri de içerdiğini tespit edilmiştir.

Ülkemizde birçok belediyede katı atıklar kontrolsüz şehir çöplüklerinde bertaraf edilmektedir. Yapılan çalışmalar ve çıkarılan yönetmelik hükümleri gereği kontrolsüz şehir çöplüklerinin teknolojik olarak dizayn edilmiş düzenli depolama alanlarına doğru değişim sürecine başlanmıştır. Bütün bu değişimlere rağmen düzenli katı atık depo sahalarından oluşan sızıntı suları toksik, inorganik ve uçucu organik bileşenleri bünyesinde bulundurduğundan yer altı suları için çevresel bir tehdit oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak düzenli depo sahaları için benimsenen taban sistemi düzenli depolama alanlarının en önemli elemanlarından biridir. 2008 yılı TÜİK Belediye Katı Atık Sonuçları verilerine göre 21 ilde 34 aktif katı atık düzenli depo sahasının olduğu ülkemizde düzenli depolama alanları için benimsenen taban geçirimsizlik sistemi geomembran ve minimum 60 cm sıkıştırılmış kil tabakasından ibarettir.

Sızıntı suyundaki kirlenici bileşenlerin taban sistemlerinden geçişi ile ilgili yapılan çalışmalarda, sıkıştırılmış kil taban örtüsünün kısa süreçte kirlilik geçirimini engellediği fakat

belirli bir zaman sonunda uçucu organik karbonların ve bazı inorganik bileşiklerin düzenli depo sahalarının tabanından kabul edilemez oranlarda geçişinin olduğu saptanmıştır. Taban sistemleri kil ile teşkil edilen depo sahalarında gerçekleştirilen bu araştırmalarda, taban sisteminin altında teşkil edilen ikinci toplama kanalında yapılan analizlerde de bu bileşenlere rastlandığı tespit edilmiştir. Organik kirleticilerin karma taban örtüsünden geçişini sağlayan mekanizmalar, difüzyon, adveksiyon ve membran kusurlarıdır (Foose, 1997; Katsumi vd., 2001; Foose vd., 2002).

Geomembranlar inorganik kirleticilerin difüzyonuna karşı birçok organik kirleticiye nazaran daha dirençlidir (Rowe vd., 1995). Bu yüzden, inorganik kirleticilerin düzenli depo sahaları taban sisteminden geçişleri geomembranda oluşabilen muhtelif açıklıklardan ve daha sonra adveksiyon ve difüzyon mekanizmaları vasıtasıyla meydana gelmektedir. Bunun yanında organik kirleticiler de aynı yollarla ve aynı mekanizmalar vasıtasıyla taşınabilirler. İlave olarak organik bileşenler inorganik kirleticilerin aksine, geomembran tabakasında herhangi bir açıklık bulunmasa bile membran tabakadan difüzyon yolu ile kayda değer oranlarda taşınmaktadırlar (Mueller vd., 1998, Rowe, 1998).

Geçirimsiz taban sistemlerinden kirletici geçişi için iki yol vardır;

- 1)Geomembrandaki muhtelif açıklıklardan organik ve inorganik kirleticilerin adveksiyon ve difüzyonu,
- 2)Membran tabakada herhangi bir açıklık olmaksızın organik kirleticilerin difüzyonu (Foose vd., 2002).

1.1 Tezin Amacı ve İçeriği:

Bu çalışmanın amacı, pilot ölçekli çalışmalar sonucunda alternatif taban örtü sistemleri kullanılarak düzenli depolama sahaları sızıntı sularında bulunan organik ve inorganik kirleticilerin yer altı sularına geçişinin incelenmesi, taban örtüsü olarak kullanılan malzemelerin organik ve inorganik kirleticileri adsorblama kabiliyetinin belirlenmesi ve doğal taban materyallerinin sızıntı suyuna maruz kaldığında geoteknik özelliklerindeki değişimin tesbit edilmesidir. Bu amaçla düzenli depo sahası simulasyonu olan farklı taban örtülerine sahip reaktörlerdeki ayrışma, sızıntı suyu miktar ve özellikleri izlenmiştir. Reaktörler atık stabilizasyonunu, ayrışma hızını arttırmak ve sızıntı suyu kalitesini iyileştirmek amacıyla sızıntı suyu geri devirli ve konvansiyonel depo sahalarını temsil etmesi bakımından anaerobik olarak işletilmiştir. Yer altı suyunu temsil eden reaktörün alt parçasında yer alan distile su özelliklerindeki değişimler de sürekli olarak izlenmiştir. Sızıntı suyu ve yer altı suyunu temsil

eden distile sularda konvansiyonel parametrelerin yanında toksik organik kirleticiler olarak fenol, fenol bileşikleri ve inorganik kirleticiler olarak ağır metaller analiz edilmiştir. Sızıntı suyunda ve yer altı suyunu temsil eden distile sularda analiz edilen fenol ve fenol bileşikleri konsantrasyonları zamana bağlı değişimleri izlenmiş, fenol ve fenol bileşiklerinin ve ağır metallerin taban örtülerinden yer altı suyuna geçişi incelenmiş ve transfer katsayıları hesaplanmıştır. Çalışmada taban malzemesi olarak kullanılan kil, zeolit ve bentonitten organik ve inorganik bileşiklerin geçiş oranları belirlenmiş ve bu doğal malzemelerin kirleticileri adsorblama kapasiteleri test edilmiştir. Ek olarak geçirimsizliği sağlamak üzere taban malzemesi olarak kullanılan kil, zeolit ve bentonitin geoteknik özellikleri belirlenmiş, sızıntı suyu karşısında gösterdikleri davranış analiz edilmiştir. Düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda bulunan kirleticilerin yer altı suyuna geçiş mekanizmaları değerlendirilmiştir.

Bu çalışma 7 bölümden oluşmaktadır. Her bölümün içeriği kısaca aşağıda özetlenmiştir.

Bölüm 1'de Girişe ayrılmış ve çalışma hakkında özet bilgilere yer verilmiştir.

Bölüm 2'de Katı atık nihai bertaraf yöntemlerinden olan düzenli depolama ve düzenli depolama sahalarında gerçekleşen stabilizasyon prosesleri, düzenli depolama sahalarında sızıntı suyu oluşumu, sızıntı sularının kompozisyonu ve sızıntı sularının karakteristiğinin zamana bağlı değişimi hakkında bilgiler verilmiştir.

Bölüm 3'de Düzenli depolama sahaları taban örtülerinden yer altı suyuna kirletici geçişi ve kirletici geçişinde etkili olan mekanizmalar ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Bölüm 4'de Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktörler, materyal ve metod, analiz yöntemleri ve deneysel çalışmalarda tatbik edilen prosedür ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Bölüm 5'de Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve elde edilen bulgular diğer araştırmacıların çalışmaları ile karşılaştırılmıştır.

Bölüm 6'da Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlara yer verilmiştir.

Bölüm 7'de Çalışmada elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve önerilere yer verilmiştir.

1.2 Tezin Önemi:

Katı atıkların, düzenli depo sahalarında depolanması ekonomik ve basit bir yöntem olması sebebiyle katı atık bertarafında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak ilerleyen yıllarda da tercih edileceği şimdiden söylenebilir. 2008 yılı itibariyle Türkiye'de 21 ilde 34 adet aktif katı atık düzenli depolama tesisi bulunmaktadır. 26 ilde düzenli depolama tesisleri inşaat aşamasındadır. 22 ilde ise depolama tesisi yapılması proje aşamasındadır (Çevre ve Orman

Bakanlığı, 2008). Yapılan yasal düzenlemelerle bu oranın önümüzdeki yıllarda artması, vahşi depolamadan düzenli depolamaya büyük oranda geçiş olması beklenmektedir.

Kaynakta ayırma ve geri kazanım yöntemlerinin tam anlamıyla uygulanamadığı, özellikle endüstriyel ve teknolojik gelişimin hızlı olduğu büyük şehirlerde oluşan çöp miktarı dolayısıyla çöplerden ileri gelen sızıntı suyu ve depo gazı oluşum miktarı çok yüksektir. Sızıntı suları yüksek oranda organik, inorganik ve toksik kirletici ihtiva etmekte, yeraltı sularına karışarak çevre ve toplum sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadır. Bu noktada düzenli depolama sahalarının insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin önceden belirlenmesi ve gerekli önlemlerin alınması büyük önem taşımaktadır. Sızıntı suyunun bünyesinde yer alan çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin taban örtüsünden adveksiyon veya difüzyon ile geçişlerinin engellenmesi şarttır.

Düzenli depolama sahalarının en önemli parçası sızıntı suyu drenaj sistemi ve taban geçirimsizlik örtülerinden oluşan taban sistemleridir. Taban geçirimsizlik yapılarının organik ve inorganik kirleticilerin taşınması açısından incelenmesi, kurulacak olan yeni depolama sahalarının teknolojik geçirimsizlik tabakalarının optimizasyonu ve çevreye olan olumsuz etkilerinin minimuma indirilmesi açısından önemlidir.

Bu çalışma ile farklı taban örtüleri kullanılarak sızıntı suyunun içerdiği kirleticilerin yeraltı suyuna geçiş oranları izlenmiş, kullanılan farklı taban örtülerinin organik ve inorganik kirleticileri adsorblama kapasiteleri belirlenerek düzenli depolama sahaları için alternatif taban sistemleri değerlendirilmiştir. Atıkların düzenli depolama yöntemi ile bertarafında yeni adımlar atmaya başlayan ülkemizde, bu çalışmadan elde edilecek bulgular taban geçirimsizlik sistemlerinin modernizasyonuna için katkıda bulunacaktır. Elde edilen gerek teorik, gerekse laboratuvar çalışmaları sonuçları ışığında yeni kurulacak olan depo sahaları için teknolojik yaklaşımlar verilmiştir. Organik ve inorganik kirleticilerin yeraltı suyuna geçişi engellenerek veya bu geçiş minimize edilerek depolama sahalarının çevresindeki yeraltı suları ve dolayısıyla çevredeki insan ve diğer canlıların sağlığı korunacak; bu bileşiklerin çevrede meydana getirdiği olumsuzluklar kontrol altına alınmış olacaktır.

2. DÜZENLİ DEPOLAMA

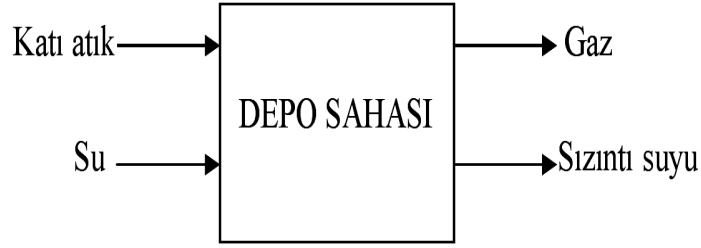
Katı atıkların çevre sağlığına uygun bir şekilde, tabanı kil ve geomembranla geçirimsiz hale getirilmiş bir araziye dökülüp sıkıştırılması ve üzerinin toprakla örtülmesi, oluşacak metan gazının bacalar, sızıntı suyunun dren boruları aracılığı ile toplanması düzenli depolama olarak ifade edilir.

Atıkların öncelikle geri kazanılması esastır, geri kazanılması uygun olmayan atıkların, çevrenin korunması açısından enerji üretimi veya kompost elde edilmesi için ısıl veya biyolojik işlemler uygulanmalıdır. Fakat bu işlemlere uygun olmayan atıklar ve bu işlemler sonucu yan ürün olarak ortaya çıkan atıkların depolanması zorunludur. Ayrıca tüm bertaraf yöntemlerinin sonucunda nihai olarak depolanması gereken bir atık oluşmaktadır.

Katı atık yönetiminde arazide depolama kullanılan en yaygın yöntemdir. Arazide depolama düzenli ve vahşi depolama olarak yapılmaktadır. Türkiye’de az sayıdaki belediyede katı atıkların düzenli depo sahalarında bertaraf edilmesi yöntemi uygulanmakta, büyük bir çoğunluk tarafından vahşi depolama yöntemi uygulanmaktadır. Katı atık bertarafı üzerine gelişmiş ülkelerde yapılan bir araştırmada, bu ülkelerde katı atıkların %73’ünün düzenli depolanma yöntemiyle bertaraf edildiği ortaya çıkmıştır (USEPA, 1995; Leao vd., 2001).

Düzenli depo sahalarında atığın ayrışması ve stabilize olması sırasında gerçekleşen proseslerin anlaşılabilmesi için, öncelikle atığın depolandıktan sonra maruz kaldığı ayrışma proseslerinin anlaşılması gerekmektedir. Bu proseslerin eş zamanlı olarak gerçekleşmelerine ve birbirleriyle yakından ilişkili olmalarına rağmen, genel olarak kimyasal, biyolojik ve fiziksel prosesler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadırlar. Gaz, sızıntı suyu, atık madde ve biyolojik olarak stabil hale gelmiş nihai ürünler, bu üç prosesin gerçekleşmesiyle meydana gelir (Reinhart ve Al-Yousfi, 1996).

Düzenli depolama, atığın tekrar geri dönüşü olmayan nihai bir bertaraf yöntemidir. Katı atık düzenli depo sahaları, atıkların sıkışması, iklim, su muhtevası gibi şartlarla kontrol edilen biyolojik, kimyasal ve fiziksel reaksiyonların meydana geldiği bir reaktör olarak düşünülebilir. Böyle bir reaktörde katı faz (atık), sıvı faz (sızıntı suyu) ve gaz fazı (biyogaz) olmak üzere 3 faz mevcuttur (Şekil 2.1).

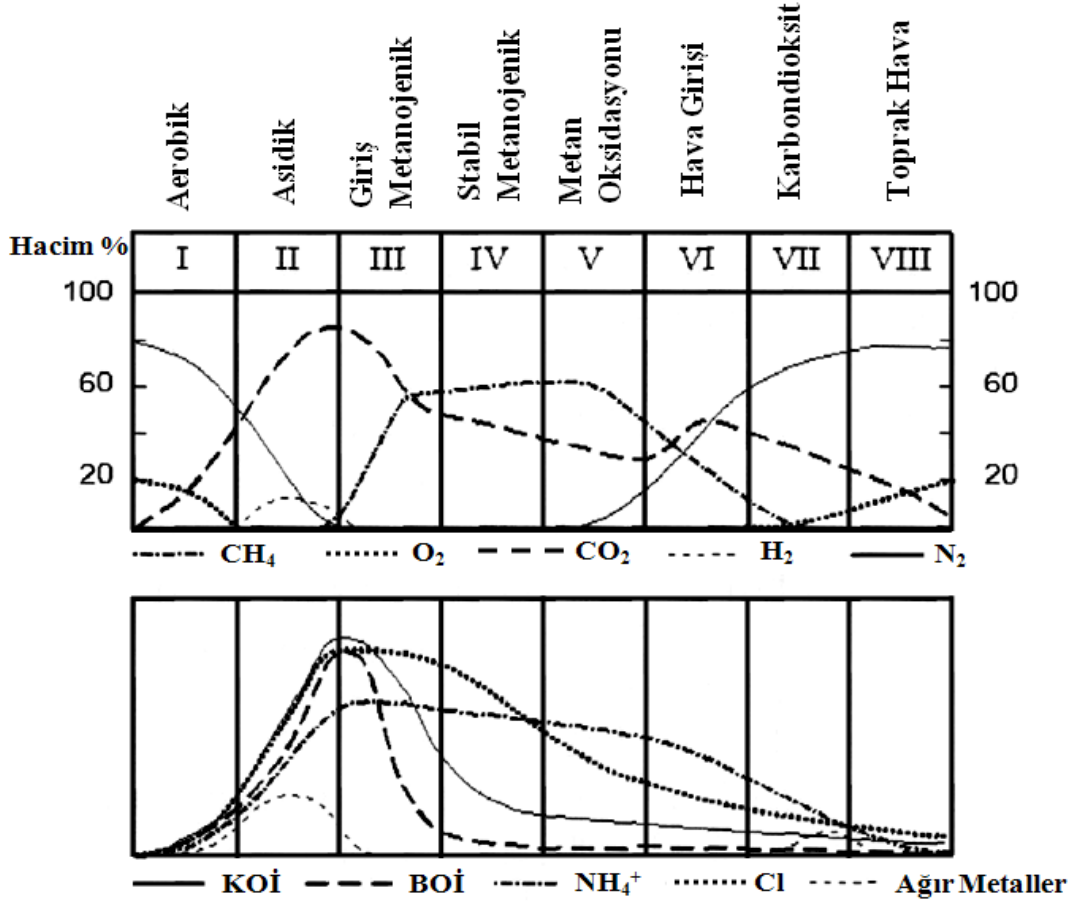


Şekil 2.1 Düzenli depo alanlarında madde dönüşümü

Düzenli depo sahaları taban sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili düzenlemeler son yıllarda önemli oranda gelişmiştir. Wisconsin’de taban örtüsü sıkıştırılmış kil ile inşa edilmiş, 1970’li yılların sonlarında 0,9 m olan kil tabakasının kalınlığı 1980’lerde 1,5 metreye çıkarılmıştır. 1996 yılında aynı bölgede revizyona gidilerek sıkıştırılmış kil tabakası ve üzerine yayılan 1,5 mm kalınlığında yüksek yoğunluklu polietilen geomembran tabakasından oluşan karma taban örtüsü taban sistemi olarak kullanılmıştır. Geomembran gerekliliği getirilince kil tabakası kalınlığı 1,2 m.’ye düşürülmüş, sonraları ise karma örtü kil bileşeninin tamamı veya bir kısmının yerini geosentetik kil tabakaları almıştır (Edil, 2003). 2008 yılı TÜİK Belediye Katı Atık Sonuçları verilerine göre 21 ilde 34 aktif katı atık düzenli depo sahasının olduğu ülkemizde düzenli depolama alanları için benimsenen taban geçirimsizlik sistemi geomembran ve minimum 60 cm sıkıştırılmış kil tabakasından ibarettir.

2.1 Düzenli Depo Sahalarında Stabilizasyon Prosesleri

Depo sahalarının uzun zamanlı olarak izlenmesi sonucu, atık depo sahasında bertaraf edildikten sonra meydana gelen fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar daha iyi anlaşılmaktadır. Şekil 2.2’de atık ayrışması esnasında oluşan gaz ve sızıntı suyu kompozisyonu verilmiştir. Şekil 2.2’den de görüldüğü üzere ilk dört faz; aerobik faz, anaerobik asidik faz, giriş metanojenik faz ve stabil metanojenik fazdan oluşmaktadır.



Şekil 2.2 Düzenli depolama sahası sızıntı suyu ve gaz oluşum safhaları (Kjeldsen vd., 2002)

Başlangıç aerobik faz boyunca, atık içerisindeki boşluklarda bulunan O₂ hızlıca tüketilir, CO₂ üretilir ve bazı hallerde sıcaklık yükselir. Aerobik faz, atığın üzeri kapatıldığı ve sahaya yeni O₂ girişi olmadığı için birkaç gün sürer. En fazla sızıntı suyu oluşumu bu faz boyunca gerçekleşir. Bunun nedeni atıkların sıkıştırılması esnasında ortaya çıkan ve atık boyunca akan sudur. Oksijen kaynakları tükendiğinde atık gövdesindeki şartlar anaerobik olur ve fermantasyon reaksiyonları başlar. Selüloz ve hemiselüloz, kentsel katı atıkların kuru ağırlığının %45-60'ını oluşturur ve biyolojik olarak ayrışabilir en büyük atık bileşenleridir. Selüloz ve hemiselüloz ayrışması 3 grup bakteri tarafından gerçekleştirilir.

1. Hidrolitik ve fermantatif bakteriler maya ve polimerleri hidrolize ederler, monosakkaritleri karboksilik asitlere ve alkollere dönüştürürler.
2. Asetojenik bakteriler bu asit ve alkolleri asetat, hidrojen ve CO₂'e dönüştürürler.
3. Metanojenler asetojenik reaksiyonların son ürünlerini, CH₄ ve CO₂'e dönüştürürler.

Bu prosesler nötr pH civarında verimli şekilde gerçekleşir. İkinci fazda hidrolitik, fermantatif ve asetojenik bakteriler dominanttır. Karboksilik asit birikimi gerçekleşir ve pH

düŖer. Sızıntı suyunda en yüksek KOİ ve BOİ konsantrasyonları bu fazda ölçülür. Asidik fazda BOİ/KOİ oranı 0,4'ün üzerindedir. pH asidik olduğundan dolayı birçok bileŖiğin çözünlüğü artar.

Başlangıç metanojenik faz ölçülebilir miktarda metan üretimi meydana geldiğinde başlar. pH nötral seviyeye gelir. Bu faz boyunca asidik fazda oluşan ve biriken asitler metanojenik bakteriler tarafından CH₄ ve CO₂'e dönüŖtürülür. CH₄ oluşum hızı artar. Selüloz ve hemiselüloz ayrışması başlar. KOİ ve BOİ konsantrasyonları düşmeye başlar ve pH yükselir. BOİ/KOİ oranı karboksilik asit tüketimine bağlı olarak düşer.

Stabil metanojenik fazda CH₄ oluşum hızı maksimuma ulaşır, zamanla çözümler substrat (karboksilik asitler) miktarı düŖtükçe CH₄ oluşum hızı da düşer. Bu fazda CH₄ üretim hızı selüloz ve hemiselüloz hidroliz hızına bağlı olarak deėiŖir. Sızıntı suyunda bulunan bir miktar KOİ humik ve fulvik asit gibi dirençli bileŖiklerden ileri gelir. BOİ/KOİ oranı 0,1 in altına düşer. Çünkü karboksilik asitler üretildiği gibi hızla tüketilir.

Çevresel faktörler atık ayrışması üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu faktörler içerisinde en etkili olanlardan biri nem muhtevasıdır. Kurak iklimlerde atık ayrışması çok daha yavaş gerçekteŖir. Bir diğer faktör işletme Ŗartlarıdır. Sızıntı suyu geri devri ile atık nem muhtevası %15'lerden %50'lere kadar artırılabilir. Sızıntı suyu geri devri ile nütrient, substrat ve bakterilerin daha iyi dağılımını sağlanır. Atık ayrışma hızını artırmak için uygulanan yöntemlerden biri parçalamak, diğeri ise atık depolandıktan sonra ilk aylar boyunca havalandırma yapılarak sıcaklığı artırmak ve çözümler organik karbonun aerobik biyolojik ayrışmasını sağlamaktır (Kjeldsen vd., 2002).

2.2 Sızıntı Suyu OluŖumu ve Özellikleri

Sızıntı suyu oluşumunu temel anlamda üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar; depo sahalarında aerobik ve anaerobik ayrışmalar sırasında oluşan sızıntı suyu, depo sahasına dökülen ve sıkıştırılan katı atığın su içeren bileŖiklerinin sıkıştırılmasından oluşan sızıntı suyu ve depo sahası yüzeyine düşen yağışların, kontrol altına alınmamışsa, depo sahası kütesinden geçerek oluşturduğu sızıntı suyudur. Katı atık düzenli depo sahalarındaki sızıntı suyu miktarı; nihai üst örtü tabakasının geçirimsizlik derecesi, iklim Ŗartları, yüzey suyu kontrolü, boşaltılan atığın nem muhtevası ve depo yaşı gibi faktörlere bağlı olarak deėiŖir.

Katı atık depo sahalarında oluşan sızıntı sularının özelliği ve miktarı atıkların su muhtevasına, depolama esnasındaki sıkıştırma derecesine, çürüme safhasına ve mevsimlere göre önemli farklılıklar göstermektedir. Kimyasal ve biyolojik reaksiyonların gerçekteŖtiėi depo

ortamında, atıkların sıkıştırılması esnasında serbest hale gelen suların ve ayrışmanın nihai ürünü olan suların süzülmesi sonucu katı atıkların organik ve inorganik bileşenleri yıkanarak sızıntı suyuna karışır. Depolanan atıklar doyma kapasitesine ulaştığında, çöpün içerisinde mevcut olan organik maddeler, çözünmüş tuzlar, ağır metaller gibi kirletici maddeleri taşıyarak dışarı sızar. Atıkların stabilizasyon hızı sızıntı suyu bileşenlerini etkileyen en önemli parametrelerdendir.

Depo sahasına yerleştirilmiş haldeki özgül ağırlığı $0.6-0.8 \text{ t/m}^3$ olan katı atıklarda, kuru ağırlığın %35'i kadar ilk neme sahip olması durumunda, önemli miktarda sızıntı suyu üretimi başlamadan önce, genellikle katı atıkta ton başına $0.16-0.27 \text{ m}^3$ su absorbe etme kapasitesi mevcuttur. Katı atıktaki ilk nem oranının kuru ağırlığının %35'inden fazla olması durumunda doyma noktasına çok daha çabuk ulaşıldığını göstermektedir. Bu şartlar altında, katı atığın nem tutma kapasitesinden yararlanılamaz ve böylece depo sahasının işletilmesi sırasında sızıntı suyu oluşumu geciktirilemez ve miktarı azaltılamaz.

Düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun hacmi, mevsimlik değişimler ve çöpün içinde mevcut olan nem miktarına bağlıdır. Sızıntı suyu hacminin bir bölümünün yağış sularından, bir bölümünün de çöplerin sıkıştırılması esnasında mevcut nemin akışa geçmesinden oluştuğu kabul edilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerde özellikle yaz aylarında çöpün kendi bünyesindeki nem miktarı yaklaşık %80 civarına çıkmaktadır. Bu yüzden de çöpün dökme ve sıkıştırılması sırasında ani olarak sıvı faza bir geçiş gözlenir (Farquar, 1980). Bu gibi yerlerde yaz aylarında yağış olmamasına rağmen çürük meyve ve sebzelerin depolanmasıyla sızıntı suyu miktarında artış gözlenir. Diğer yandan kış aylarında katı atıklarda yaklaşık %20 oranında bulunan külün sızıntı suyunu adsorblaması bu suların azalmasına sebep olabilir.

Sızıntı suyu oluşumunu etkileyen faktörlerin başında mevsimlik değişim gelir. Bunun en büyük iki sebebi yağış miktarının çok olması ve özellikle de baharda karların erimesidir. Diğer taraftan yaz ve sonbahar aylarında sızıntı suyu miktarında önemli ölçüde azalma olur. Bunun en önemli sebebi ise buharlaşmadır. Aynı derecede önemli olan diğer bir faktör de ki bunun mevsimsel dalgalanmada büyük etkileri görülür, yağış sonucu oluşan ve depo alanı bünyesinde bulunan nem miktarıdır. Yağışın diğer bir parçası olan yüzeysel akışların da her ne kadar bir kısmı buharlaşma suretiyle atmosfere geri dönüyorsa da bir kısmı yine katı atığın nem miktarını etkileyen bir faktör olarak kabul edilir. Diğer taraftan nem oranındaki azlık atık stabilizasyonu için gerekli olan biyolojik dönüşümün periyodunun uzamasına ve yüksek yaşa

sahip olan sızıntı sularında yüksek konsantrasyonda organik bileşenlerin görülmesine yol açar (Küçükgül, 1998).

Atıklar depolandığında sızıntı suyunun kirletici bileşenleri depo sahasında yer alan çeşitli prosesler yardımıyla azalma eğilimindedir. Bu prosesler fiziksel, kimyasal ya da biyolojik olabilir. Bu temel proseslerden olan fiziksel prosesler, absorpsiyon, filtrasyon, seyrelme ve dispersiyon işlemi ile, kimyasal prosesler, hidroliz, adsorpsiyon/desorpsiyon, asit-baz etkileşimi, oksidasyon, redüksiyon, çökme, iyon değişimi ve kompleks oluşumu ile, biyolojik prosesler ise, aerobik ve anaerobik biyolojik ayrışma ile tanımlanabilir. Katı atıkların fiziksel ayrışması su hareketinin yıkama ve seyreltme işlemleri dolayısıyla atık bileşenlerinin bozunmasından ileri gelmektedir. Atıklar alan kapasitesine ulaşana kadar konsantrasyon (difüzyon) ve basınç gradyanının bir sonucu olarak çözünmüş haldeki bileşenler depo gövdesinde bir akış meydana getirirler. Çöpün su muhtevası arttığında daha fazla miktarda çöp çözünmüş hale gelir.

Depo sahasına gelen katı atıkların sıkıştırma işlemi sonrasında bünyelerinde bulunan su yerçekiminin etkisiyle serbest hale gelir. Bu su doygun halde olmayan atıklar tarafından arazi kapasitesine ulaşmıyca kadar absorbe edilir geriye kalan su ise sızıntı suyu olarak akışa geçer (Bagchi, 1989). Suyun atık içerisindeki hareketini incelerken göz ardı edilmemesi gereken konulardan biri ara örtünün bulunmasıdır. Ara örtü, yeteri kadar geçirimsiz bir örtü gibi davranarak suyun depo içerisinde birikmesine ve su tablalarının oluşumuna sebebiyet verebilir ya da, doygun atık oluşmasını sağlayabilir. Doygunluk, anaerobik koşulların daha çabuk oluşmasına ve sızıntı suyu özelliklerinin daha hızlı değişmesine sebep olur. Depolanan her atık katmanı için yerleştirilecek ve sızıntı suyunu drene edecek sistem ile doygun bölgelerin oluşması engellenebilir. Atık su ile doygun durumda değil ise, sıvının akımı, doymamış gözenekli ortamda akıyormuş gibi düşünülerek modelleme yapılmalıdır. Düzenli depo sahalarında atık maddelerinin sıkıştırılmasına özen gösterilmesi gerekmektedir. Böylece sonuçta daha az geçirgen olan bir çöp tabakası da elde edilmiş olacaktır. Atık neminin en büyük değeri özgül su tutma miktarına eşittir. Buna atığın *alan kapasitesi* adı verilir. Atığın ulaşabileceği minimum nem değerine ise *solma noktası* rutubeti denir. Buna göre depo sahalarında üst örtüden sızan suyun atık tarafından absorblanacağı miktarı arazi kapasitesi ile solma noktası arasındaki fark kadar olacaktır (Quasim, 1994). Depo yüzeyinden sızan su, atık tarafından arazi kapasitesine ulaşmıyca kadar absorbe edilme eğilimindedir; suyun infiltrasyonu bu değer üstüne çıktığı zaman, önceleri doymamış koşullarda, sonunda ise yeterli su varsa doygun koşullarda, atık içindeki su hareketi başlar.

Evsel katı atıkların kapiler kuvvet olarak bilinen depo sahasında oluşan sıvının fiziksel absorpsiyonu ve boşluk yüzeyindeki absorpsiyon olmak üzere iki temel nem tutma mekanizması vardır. Atığın yoğunluğuna atığın sıkıştırılıp sıkıştırılmadığına ve yağış yoğunluğuna bağlı olan absorblama kapasitesi, atık yoğunluğunun 0.7-0.8 ton/m³ olduğu durumda birim ton atık başına 0.16-0.27 m³ iken, atık yoğunluğunun 1 ton/m³ olduğu durumda ise 0.02-0.03 m³ olmaktadır (Blakey, 1998).

Düzenli depo sahalarından ileri gelen emisyonlar; toksik organik bileşikler, gaz emisyonları, hava ile taşınabilen partiküler maddeler ve sızıntı suları olarak gruplandırılabilir. Yer altı sularının sızıntı suları ile kirletildiği birçok araştırmacı tarafından kabul edilmektedir (Christensen, 2001; Kjeldsen, 2002). Sızma potansiyelini yeni yönetmelikler ve depo sahasında alınacak önlemler ile azaltmak mümkündür. Yaşlı depo sahalarının kontrolünü sağlamak ise çok daha zordur. Sızıntı suyu kompozisyonu depo sahası rehabilitasyonu ve arıtma proseslerinin uygulanabilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Amonyak azotu gibi sızıntı sularının büyük bileşenleri çeşitli modeller yardımıyla miktar ve risk olarak yaklaşık olarak tahmin edilebilse de sızıntı suları kompozisyonundaki iz elementler atık homojenliği ve depo sahası ile ilgili faktörlere bağlı olarak çok değişkenlik göstermektedir. Sızıntı suyu kompozisyonu bertaraf edilen atık tipi ve depo sahası gövdesinde gerçekleşen prosesleri belirlemek için önemli bir göstergedir. Sızıntı sularında ağır metallerin ve halojenli ve alifatik bileşiklerin, aromatik hidrokarbonların, fenollü bileşiklerin ve pestisitlerin varlığı evsel atık içerisinde tehlikeli atıkların varlığının doğrudan göstergesidir (Slack vd., 2005).

Evsel katı atıklar boya, lastik, civa içeren atıklar, ilaçlar gibi çok çeşitli tehlikeli maddeler içermektedir. Endüstriyel kaynaklı atıklardan farklı olarak evsel atık içinde yer alan tehlikeli maddeler, tehlikeli atık yönetmeliği altında değerlendirilmez ve evsel atıklar ile beraber düzenli depo sahalarında bertaraf edilir. Bu tip tehlikeli atıkların miktarı az olduğu için depo sahasında yaratacağı riskinde düşük olacağı kabul edilir. Ancak bugüne kadar yapılan çalışmalar ile bu varsayımın doğru olmadığı, ayırma yapılmadan depo sahasında bertaraf edilen katı atıklardan oluşan sızıntı suyunun, tehlikeli atık ve karışık depo sahaları sızıntı suları kompozisyonu ile benzerlik gösterdiği sonuçlarına varılmıştır.

2.2.1 Sızıntı Suyu Oluşumu

Sızıntı suyu oluşumu çözünebilir bileşiklerin üniform ve sürekli olmayan suyun atık kütlesi boyunca akımı sırasında giderilmesinin sonucudur. Çözünebilir bileşikler genellikle atık içinde mevcuttur veya kimyasal ve biyolojik prosesler sonucu oluşur. Sızan suyun kaynakları yağış, sulama, toprak yüzeyinde emilmeyerek kalan yağmur sularının depo sahası örtüsü

boyunca süzülmesi ve giriş katı atık nem muhtevası olarak sıralanabilir. Atık ayrışması bu bileşenlere oranla sızıntı suyu oluşumuna daha düşük miktarda katkıda bulunmaktadır (El-Faled vd., 1997).

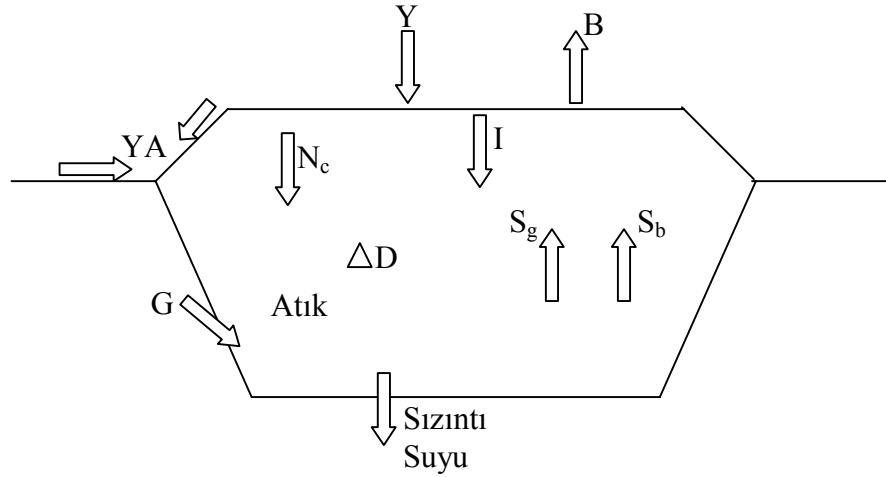
Oluşan sızıntı suyu miktarı sahaya özgü özellikler göstermesine rağmen genel olarak atık bileşimi (organik-inorganik, ayrışabilen-ayrışamayan, çözünebilen-çözünemeyen), depolama tekniği, depo sahasına dışarıdan giren suyun özellikleri (miktar ve bileşenler), örtü tabakasının permeabilitesi ve topografik özellikler, depo sahasının özellikleri (redox potansiyeli, pH, sıcaklık, nem ve depo yaşı) ve atık içerisindeki fiziko-kimyasal reaksiyonlarla yakından ilgilidir.

Atıklar ilk depolandıkları anda % 20-30 civarında nem içerirler (ıslak ağırlık). Depo sahasına yüzeysel veya yeraltı sularının girmesi veya yağışların infiltrasyonu sonucunda atığın nem muhtevası doygunluk değerine ulaşır. Doymunluk kapasitesi aşıldığında, su atık içerisinde süzölmeye başlar. Oluşan sızıntı suyu miktarının depo sahasına dışardan giren su miktarıyla orantılı olduğu söylenebilir (Yuen vd., 1997).

Depo sahalarında oluşacak sızıntı suyunun önceden tahmin edilmesi için basit su dengesi eşitliğinden faydalanılabilir. Bu eşitliğe göre, depo sahasına giren su miktarı çıkan su miktarına eşittir. Sızıntı suyu oluşumuna neden olan en önemli faktör, yağışların atık içerisine infiltrasyonudur (I). Infiltrasyon oranı depo sahasının yüzeysel şartlarına, üst örtü tabakasının mevcudiyetine ve eğer mevcutsa bu tabakanın permeabilitesine ve sahanın iklimsel şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Yüzeysel akış ve buharlaşma miktarları, yağış miktarından çıkarıldığında infiltrasyon değeri hesaplanabilir ($I = Y - YA - B$). Sızıntı suyu oluşumuna sebep olan diğer kaynaklar akiferlerden kaynaklanan yeraltı suyu akışı (G) ve katı atık ve örtü malzemesinin mevcut su muhtevaları (N_c)'dır. Atığın nem muhtevası olarak depolama alanına giren suyun miktarı atık tipine ve depolamanın yapıldığı mevsime göre değişiklik göstermektedir. Depo sahasında depo gazı üretimi için bir miktar su tüketilirken (S_g) bir miktar da depo gazı içerisinde su buharı (S_b) olarak buharlaşır. Su dengesini ifade eden eşitlik

$$SS = I + YA + G + N_c - S_g - S_b \pm \Delta D \quad (2.1)$$

şeklindeyir. Burada SS, oluşun sızıntı suyu miktarını ve ΔD ise sahanın su tutma kapasitesinde meydana gelen değışimi ifade eder (Bilgili, 2005) Katı atık düzenli depo sahaları için su dengesi Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 Düzenli depo sahalarında sızıntı suyu oluşumu (Nastev, 1998)

(Y: Yağış; B: Buharlaşma; YA: Yüzeysel akış; I: İnfiltrasyon; Nc: Atığın ve örtü malzemesinin nem muhtevası; G: Yer altı suyu akışı; Sg: Depo gazı için harcanan su; Sb: Su buharı; D: Depolanan miktardaki değişim miktarı)

2.2.2 Sızıntı Suyu Kompozisyonu

Kentsel katı atık sızıntı suyu kirleticileri dört grupta incelenebilir;

- Çözülmüş organik madde: KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOC (Toplam Organik Karbon), uçucu yağ asitleri, fulvik asit, humik asit gibi dirençli bileşikler.
- İnorganik Makrobileşenler : Ca^{+2} (Kalsiyum), Mg^{+2} (Magnezyum), Na^{+} (Sodyum), K^{+} (Potasyum), NH_4^{+} (Amonyum), Fe^{+2} (Demir), Mn^{+2} (Mangan), Cl^{-} (Klorür), SO_4^{-2} (sülfat) ve HCO_3^{-} (Hidrojen bikarbonat).
- Ağır Metaller : Cd^{+2} (Kadmiyum), Cr^{+3} (Krom), Cu^{+2} (Bakır), Pb^{+2} (Kurşun), Ni^{+2} (Nikel) ve Zn^{+2} (Çinko).
- Ksenobiyotik Organik Bileşenler (XOC) : Evsel veya endüstriyel kimyasallardan ileri gelen düşük konsantrasyonlarda bulunan (genellikle 1 mg/l'den düşük), çeşitli aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler, pestisitler ve plastikleştiriciler içeren bileşikler (Christensen vd., 2001).

2.2.2.1 Genel Sızıntı Suyu Kompozisyonu

Çizelge 2.1'de genel sızıntı suyu parametreleri konsantrasyon aralıkları verilmiştir. Genellikle sızıntı suları çok yüksek konsantrasyonlarda çözülmüş organik madde ve inorganik makro bileşenler içerir. Çeşitli parametreler stabilizasyon süresince değişiklik gösterir. Asidik faz boyunca pH düşüktür, kirletici konsantrasyonları yüksektir. Özellikle kolay ayrışabilir

organik bileşikler olan uçucu yağ asitleri yüksek konsantrasyonlarda bulunur. İleri stabil metanojenik fazda pH yükselir ve BOI_5/KOI oranı organik karbonun ayrışabilirliğini gösteren ciddi oranda düşer. Yükselen pH aynı zamanda Çizelge 2.2’de verilen inorganik parametreleri de etkiler. Çizelge 2.2’de stabilizasyondan önemli oranda etkilenmeyen parametrelerin ortalama değerleri verilmiştir. Faz değişimlerinin yanı sıra sızıntı suyu kalitesinde de kısa dönemli değişimlerde gözlemlenmiştir. Yağışlı mevsimlerde kirletici konsantrasyonları seyrelmeden dolayı daha düşüktür.

Çizelge 2.1 Sızıntı suyu kompozisyonu (Kjeldsen vd., 2002)

Parametre	Aralık
pH	4,5-9
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2500-35000
Toplam Katılar	2000-60000
Organik Madde	
Toplam Organik Karbon (TOC)	30-29000
Biyolojik Oksijen İhtiyacı(BOI ₅)	20-57000
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI)	140-152000
BOI ₅ /KOI oranı	0,02-0,80
Organik Azot	14-2500
İnorganik Makrobileşenler	
Toplam Fosfor	0.1-23
Klorür	150-4500
Sülfat	8-7750
Hidrojenbikarbonat	610-7320
Sodyum	70-7700
Potasyum	50-3700
Amonyak Azotu	50-2200
Kalsiyum	10-7200
Magnezyum	30-15000
Demir	3-5500
Mangan	0.03-1400
Silika	4-70
Ağır Metaller	
Arsenik	0,01-1
Kadmiyum	0,0001-0,4
Krom	0,02-1,5
Kobalt	0,005-1,5
Bakır	0,005-10
Kurşun	0,001-5
Civa	0,00005-0,16
Nikel	0,015-13
Çinko	0,03-1000

(pH, iletkenlik ve BOI₅/KOI oranı dışında tüm parametrelerin birimleri mg/l'dir.)

Çizelge 2.2 Asidik ve metanojenik fazlarda sızıntı suyu kompozisyonu parametreleri ortalama değerleri ve değer aralıkları (Kjeldsen vd., 2002)

Parametre	Asit Faz		Metanojenik Faz		Ortalama
	Ortalama	Aralık	Ortalama	Aralık	
pH	6,1	4,5-7,5	8	7,5-9	
BOI ₅	13000	4000-40000	180	20-550	
KOI	22000	6000-60000	3000	500-4500	
(BOI ₅ /KOI)oranı	0,58		0,06		
Sülfat	500	70-1750	80	10-420	
Kalsiyum	1200	10-2500	60	20-600	
Magnezyum	470	50-1150	180	40-350	
Demir	780	20-2100	15	3-280	
Mangan	25	0,3-65	0,7	0,03-45	
Amonyak Azotu					740
Klorür					2120
Potasyum					1085
Sodyum					1340
Toplam					6
Fosfor					
Kadmiyum					0,005
Krom					0,28
Kobalt					0,05
Bakır					0,065
Kurşun					0,09
Nikel					0,17
Çinko	5	0,1-120	0,6	0,03-4	

(BOI₅/KOI oranı ve pH dışında tüm parametrelerin birimleri mg/l'dir.)

2.2.2.2 Çözünmüş Organik Madde

Sızıntı suyunun çözünmüş organik madde içeriğini tanımlamak için kullanılan parametreler; TOC, KOİ ve BOİ'dir. Çizelge 2.3'de yaşlı depo sahaları sızıntı sularının metanojenik fazda BOİ, KOİ değerleri ve BOİ/KOİ oranları verilmiştir. Çizelge 2.3'de görülmektedir ki metanojenik sızıntı sularının BOİ/KOİ oranı genel olarak 0,1 değerinin altındadır.

KOİ değerindeki değişkenlik inorganik bileşenlerin varlığı ile doğrudan ilişkilidir. Fe(II), Mn(II), sülfid ve klorür KOİ değerlerinde yanılmalara sebep olabilir. Anaerobik sızıntı suyunun oksijen ile temas ettirilmesi sonucu Fe(II), Fe(III)'e oksitlenir ve çöker. Böylelikle sızıntı suyu KOİ'si daha düşük olarak ölçülür. Bu tip hataları engellemek için filtrasyondan sonra anaerobik sızıntı suyu asitlendirilmelidir. Çözünmüş organik madde, küçük uçucu asitlerden dirençli fulvik ve humik benzeri bileşenlere kadar çok çeşitli organik ayrışma ürünlerini kapsayan önemli bir parametredir. Sızıntı suyunda çözünmüş organik madde kompozisyonu ile ilgili olarak çok fazla veri mevcut değildir. Genel anlamda düşük BOİ/KOİ oranı; düşük konsantrasyonlarda uçucu yağ asitleri ve yüksek miktarda humik, fulvik benzeri bileşikler anlamına gelmektedir denilebilir (Kjeldsen vd., 2002).

Sızıntı suyundaki kirletici parametrelerin konsantrasyonları günden güne önemli farklılıklar gösterebileceğinden, kirletici parametrelerin konsantrasyonlarının mutlak değerleri yerine parametrelerin birbirlerine oranlarının değerlendirilmesi daha faydalıdır. KOİ/TOK, BOİ/TOK, UKM/ÇKM, SO_4^{2-}/Cl^- oranlarının değerlendirilmesi sızıntı suyunun içerdiği organik maddeler ve atıkların ayrışma süreci ile ilgili önemli ipuçları verebilir. KOİ/TOK oranı organik maddelerin kompozisyonun değerlendirilmesinde kullanışlı bir parametredir. Deponun yaşı ilerledikçe KOİ/TOK oranı azalma eğilimindedir. Bu oran genç depo sahaları için 3.3 iken, yaşlı depo sahaları için 1.16'ya kadar düşebilir (Lisk, 1991). Bazı organik maddeler için KOİ/TOK oranı maksimum 4.0 olabilir ve karboksil grubu içeren organik maddeler için 1.3 gibi değerler alabilir. KOİ/TOK oranına benzer olarak BOİ/KOİ oranı da depo sahası yaşlandıkça azalır. ÇOK (Çözünmüş Organik Karbon)/TOK oranındaki azalma BOİ ya da uçucu yağ asiti olarak ölçülen organik maddelerin kompozisyonundaki değişimin göstergesidir. Bu organik maddeler genellikle mikrobiyal aktivite sonucu ortaya çıkan ayrışma ürünleridir.

Çizelge 2.3 Metanojenik faz sızıntı suları BOİ, KOİ, amonyak-azotu konsantrasyonları ve BOİ/KOİ oranı (Kjeldsen vd., 2002)

BOİ (mg/l)	KOİ (mg/l)	BOİ/KOİ	Amonyak Azotu (mg/l)	Referans
5,7-1100	76-6997	-	12-1571	Kruempelbeck ve Ehrig, 1999
290	1225	0,24	445	Kruempelbeck ve Ehrig, 1999
44	320	0,11	110	Kjeldsen ve Christophersen, 2001
39	398	0,10	233	Robinson, 1995
11	190	0,06	282	Robinson, 1995
38	517	0,07	399	Robinson, 1995
1,0	53	0,02	43	Robinson, 1995
2,5	64	0,04	30	Robinson, 1995
180	3000	0,06	740	Ehrig, 1988

Harmsen (1983) tarafından yapılan bir çalışmada asidik faz sızıntı suyunda 20.000 mg/lt çözülmüş organik madde içeriğinin % 95'inden fazlasının uçucu yağ asidi ve sadece %1,3'ünün yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. İlave olarak sızıntı suyunda uçucu aminlere ve alkollere rastlanmıştır. Metanojenik fazda ise çözülmüş organik madde içeriğinin %32'sinin yüksek moleküler ağırlıklı bileşenlerden oluştuğu belirlenmiş ve uçucu asitlere, aminlere ve alkollere rastlanmamıştır. Artiola-Fortuny ve Fuller (1982) tarafından yapılan çalışmada metanojenik fazda sızıntı suyu çözülmüş organik madde içeriğinin %60'dan fazlasının humik benzeri maddeden oluştuğu tespit edilmiştir.

Sızıntı suyunda ve sızıntı suyu ile kirlenmiş yer altı suyunda bulunan çözülmüş organik madde içeriğinin daha detaylı karakterizasyonu ayırma ve saflaştırma prosesleri ile mümkündür. Weis vd. (1989), yaptıkları çalışmada sızıntı suyunda bulunan fulvik asitler ile toprak ve bataklıklardan elde edilen fulvik asitleri karşılaştırmış, sızıntı suyunda yer alan fulvik asitlerin daha yüksek oranda karbon, hidrojen ve sülfür içeriğine sahip olduğu, fenolik grupların daha düşük miktarda bulunduğu, bakırla kompleks yapma kapasitelerinin daha düşük olduğu ve daha düşük moleküler ağırlığa sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Christensen vd., (1980), tarafından yapılan çalışmada ise sızıntı suyu ile kirlenen yer altı suyunda çözülmüş organik madde içeriğinin karakterizasyonu yapılmış ve çözülmüş organik madde içeriğinin; %49 fulvik asit, %8 humik asit ve %25 oranında hidrofilik kısımdan oluştuğunu belirlenmiştir (Kjeldsen vd., 2002).

2.2.2.3 İnorganik Makrobileşenler

Sızıntı suyunda yer alan inorganik makrobileşenlerin de kompozisyonu, çözülmüş organik madde içeriğinde olduğu gibi depo sahasındaki stabilizasyon derecesi ile doğrudan ilişkilidir. Çizelge 2.2’de metanojenik fazda Ca, Mg, Fe ve Mn katyonlarının daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni sorpsiyon ve çökelmeyi artıran yüksek pH ve katyonlarla kompleks oluşturan düşük organik madde içeriğidir. Bu fazda sülfatın mikrobiyal olarak sülfide indirgenmesi sonucu sülfat konsantrasyonu da daha düşüktür (Christensen vd., 2001).

Makrobileşenler Cl⁻, Na ve K konsantrasyonlarında asidik ve metanojenik fazlar arasında önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu bileşenler için sorpsiyon, kompleks oluşturma ve çöktürme prosesleri etkileri minimum düzeydedir. Bu kirletici konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak görülen azalma sızıntı suyu ile sürüklenme olabilir.

Birçok çalışmada amonyak azotunun 500-2000 mg/l arasında olduğu ve zamana bağlı olarak azalmadığı belirtilmiştir. Amonyak, proteinlerin ayrışması sonucu oluşur. Metanojenik şartlarda amonyak ayrışması mümkün olmadığından amonyak konsantrasyonunda azalma sadece sızma mekanizması ile açıklanabilir. Bu nedenlerden dolayı birçok araştırmacı tarafından amonyak sızıntı suyu uzun dönemli kirleticilerinin en önemlileri arasında tanımlanmaktadır. Çizelge 2.3’de çeşitli çalışmalarda elde edilen amonyak konsantrasyon verileri verilmiştir. Organik içeriği düşük sızıntı sularında amonyak konsantrasyonu yüksektir.

2.2.2.4 Ağır Metaller

Gerek tam ölçekli gerek pilot ve laboratuvar ölçekli çalışmalar göstermiştir ki sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonları yüksek değildir. Sızıntı suyunda bulunan bir çok ağır metal konsantrasyonu U.S. İçme Suyu Standartları’nda istenilen değerlerin altında seyretmektedir. Sızıntı suyu ağır metal içeriği asidik fazdan metanojenik faza doğru azalma eğilimindedir. Bunun sebebi çözülmüş organik bileşikler üzerine sorpsiyon ve sülfat ve karbonat ile birleşik oluşturarak çökelmedir. Yapılan çalışmalarda metanojenik faz başlangıcından sonraki ilk 10 gün içinde çökeltme ile tüm ağır metallerin %90 oranında azaldığı, depo sahası ilk 30 yılı içinde ağır metallerin %0.02’sinden daha azının sızdığı (organik/inorganik sorpsiyon ile metal hareketi ve çökeltme nedeniyle) tespit edilmiştir.

Sızıntı suyunda sıklıkla bulunan ağır metaller çinko, bakır, kadmiyum, kurşun, nikel, krom ve civadır. Ağır metaller organik madde ile metal kolloidleri ve kompleksleri oluştururlar, genellikle serbest metal olarak bulunmazlar. Bu sebeple sızıntı suyu ağır metal içeriği ölçülen serbest metal miktarından çok daha yüksektir. Kirleticilerin suda çözünürlük katsayıları dikkate alınarak yapılan hesaplamalar ile bulunan ağır metal konsantrasyonları gerçek değerlerin altındadır.

Genellikle yüksek oranda sorpsiyon ve çökeltme özelliği gösteren ağır metaller yer altı suyu kirliliği için önemli bir tehdit değildir. Çünkü bu metallerin katı atıklardan sızıntı suyuna geçişi azdır (Çizelge 2.4). Ehrig (1983), Kjeldsen vd., (2002) ve Robinson (1995) yaptıkları çalışmalarda evsel atık sızıntı suyunda ağır metalleri özellikle civa ve kadmiyumu tespit etmişlerdir. Çinko genellikle diğer ağır metallere oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunur.

Metanojenik sızıntı sularında düşük ağır metal konsantrasyonlarının sebebi atıkların ağır metal içermemesi değil, sorpsiyon ve çökeltme mekanizmaları ile ağır metal hareketlerinin sınırlandırılmasıdır. Atıkların içerdiği organik madde ve toprak, metanojenik sızıntı suyunda hakim olan nötral ve yüksek pH'da önemli sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Depo sahalarında sızıntı suyunda tipik olarak bulunan anyonlardan sülfid ve karbonatın çözünürlüğü düşüktür. Sülfid atık ayrışması esnasında sülfatın indirgenmesi sonucu oluşur. Sülfid ve karbonatlar Cd, Ni, Zn, ve Pb ile çökelti oluşturma özelliğine sahiptir.

Sızıntı suyunda karbonatlar hakim ise metal karbonatların çözünürlüğü genellikle metal sülfitlerden yüksektir. Genel olarak ağır metal gideriminde, sülfid çökeltmesinin dominant olması beklenir. Sadece Cr çözünür olmayan sülfid çökeltisi meydana getirmez. Ancak Cr hidroksitle çözünür olmayan çökelti oluşturmaya meyillidir.

Yapılan araştırmalar göstermiştir ki atık içerisinde bulunan tüm ağır metalleri bağlamak için yeterli sülfür sızıntı suyu bünyesinde yoktur. Martensson vd., (1999), tarafından yapılan çalışmada mevcut metallerin ancak % 5'ini bağlayacak kadar sülfür varlığı tespit edilmiştir. Hidroksit çökeltileri, metanojenik sızıntı sularda tipik özellik olan nötral veya asidik pH'larda oluşur.

Ağır metal hareketinde etkin olan prosesler organik ve inorganik bileşikler ile kompleks oluşturma ve koloidler üzerine sorpsiyondur. Gerek Jensen ve Christensen (1999), gerekse Gounaris vd. (1993), tarafından yapılan çalışmalarda ağır metallerin çok önemli bir kısmının sızıntı suyu kolloidal kısmı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Klein ve Niessner (1998),

yaptıkları çalışmada ağır metallerin beraber hareket ettikleri kolloidal madde boyutlarının 0,001-0,01 mm arasında olduğunu tespit etmişlerdir. Serbest metal iyonları toplam metal konsantrasyonunun %30'undan azını, tipik olarak %10'unu teşkil eder (Baun ve Christensen, 2004).

Sızıntı suyundaki ağır metalleri farklı sınıflara ayırmak için farklı fiziksel ayırma teknikleri kullanılmaktadır. Lun ve Christensen (1988), yaptıkları çalışmada reçine metodu ile sızıntı suyunda bulunan farklı Cd türlerinin dağılımını araştırmışlar, serbest Cd^{+2} 'un tüm Cd içeriğinin çok az bir kısmını oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Kompleks halde bulunan çoğu Cd türünün kararsız olduğunu, sadece çok küçük bir kısmının (%5-15) stabil çözünür komplekslerden oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu stabil kompleksler organik yapıdadır. Holm vd. (1995b), üç farklı sızıntı suyu ile yaptıkları çalışmada iki sızıntı suyunda bulunan toplam Cd'un %20 sinin Cd^{+2} formunda, diğer kısmının ise klor kompleksi halinde bulunduğunu, diğer sızıntı suyunun ise yüksek organik karbon içeriğine sahip olduğunu ve Cd' un büyük kısmının organik madde ile kompleks oluşturduğunu gözlemlemişlerdir.

Çizelge 2.4 Sızıntı suyunda ağır metal konsantrasyonları (Kjeldsen vd., 2002)

Referans	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	US Standart
Metal (mg/l)											
Cd	0,006	0,005	0,006	0,0002	0,0004	0,0003	0,0036	0,002-0,008	0,0002-0,018	<0,01-<0,04	0,005
Ni	0,130	0,17	0,05	0,028	0,084	0,054	0,062	0,001-0,08	0,0036-0,348	<0,01-0,1	-
Zn	0,67	0,6	2,2	0,2	0,36	0,085	5,31	0,003-0,011	0,05-9	<0,01-0,47	5,0
Cu	0,07	0,065	0,04	0,002	0,007	0,034	0,002	-	0,004-0,27	<0,02-0,17	1,3
Pb	0,07	0,09	0,02	<0,005	<0,005	0,056	0,188	0,016-0,067	0,005-0,019	<0,04-0,13	0,0
Cr	0,08	0,28	0,01	0,003	0,016	0	0,002	0,033-0,085	0,005-1,62	<0,01-0,05	0,1

1. Danimarka'da 106 yaşlı depo sahasında oluşan sızıntı suları ortalama konsantrasyonu (Kjeldsen ve Christophersen, 2001)

2. 20 Alman depo sahası metanojenik faz sızıntı suyu ortalama konsantrasyonu (Christensen vd., 1999)

3. Sızıntı suyu geri devirli olarak işletilen tam ölçekli test hücreleri sızıntı suyu ortalama konsantrasyonu (Flyhammar vd., 1998)

4-7. Danimarka'da 4 depo sahası sızıntı suları ortalama konsantrasyonu (Jensen ve Christensen, 1999)

8. Kanada North Bay depo sahası civarında sızıntı suyu ile kirlenmiş yer altı suyu sızıntı suyu konsantrasyon aralıkları (Christensen vd., 1999)

9. Almanya'da 21-30 yıllık depo sahalari tipik sızıntı suyu konsantrasyon aralıkları (Krumpelbeck and Ehrig, 1999)

10. İngiltere'de 6 yaşlı depo sahası tipik sızıntı suyu konsantrasyonları (Robinson, 1995)

2.2.2.5 Ksenobiotik Organik Bileşikler (XOC)

Sızıntı sularında XOC konsantrasyonları atık kompozisyonuna, depo sahası teknolojilerine ve atık yaşına bağlı olarak çok geniş aralıklarla gözlemlenmiştir. Sızıntı sularında XOC çeşidinin ve konsantrasyonlarının belirlenmesi sızıntı suyunun ayrışması, sızıntı suyu etkilerinin değerlendirilmesi, arıtma metotlarının seçimi ve depo sahası emisyonlarının tayin edilmesi bakımından büyük önem arz eder (Baun vd., 2003).

En sık bulunan XOC'ler monoaromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) ve halojenli hidrokarbonlardır (tetrakloroetilen, trikloroetilen). Bu kirleticiler aynı zamanda en yüksek konsantrasyonlarda bulunan XOC'lerdir. Bu polar olmayan organik kirleticilerin su ortamına negatif etkileri iyi bilinmekle birlikte analizleri kolaydır. Ek olarak bu grupta yer alan birçok bileşik USEPA'nın öncelikli kirleticiler sınıfında yer almaktadır. Polar ve iyonik organik kirleticiler ile ilgili veriler sınırlı olsa da, yapılan araştırma sayısı hızla artmaktadır. Örnek olarak fenol grubu verilirse eski çalışmalarda sadece fenol ve kresollere yer verilirken şimdiki çalışmalar kloro ve nonil fenollerini de kapsamaktadır. Ölçülen fenol grubu kirleticilerin bazıları mg/l mertebesine ulaşabilmektedir.

10 Danimarka depo sahasında yapılan çalışmalarda 101 pestisit çeşidinden 21 tanesi tespit edilmiştir. En yaygın olanları MCPP, Bentezon ve MCPA'dır. Yapılan çalışmalarda sızıntı sularında MCPP'ye sıklıkla rastlanmış, Ametrin, Atrazin, Kloropropam, Diklorobenil ve Heksazinon gibi pestisitler de görülmüştür. Pestisitlerin varlığı yeraltı suyu kalitesi bakımından önemlidir. Fitalatlar önemli kirleticiler arasında sayılabilir. En yüksek konsantrasyonlar ayrışma ürünü olan fitalik asit için ölçülmüştür. Yapılan çalışmalarda İsveç depo sahaları sızıntı sularında 200'den fazla bileşik veya bileşik sınıfı XOC adı altında tespit edilmiştir.

AOX, halojenleri içeren XOC'ler için kullanılabilir. Genelde AOX konsantrasyon aralığı 200-5000 mg/l'dir. Halojenli alifatikler ve aromatikler arasında sıklıkla bulunan birleşikler BTEX'lerdir. Tehlikeli atıklarla beraber bertaraf edilen kentsel katı atık sızıntı sularında halojenli hidrokarbonlara daha yüksek konsantrasyonlarda rastlanmıştır. Yine yapılan çalışmalar göstermiştir ki yaşlı depo sahalarında daha yüksek konsantrasyonlarda XOC bileşiklerine rastlanmaktadır (Christensen vd., 2001; Kjeldsen vd., 2002).

Tehlikeli XOC'ler ve ağır metaller toksik, korozyon, yanıcı, reaktif, kanserojen, tetrajenik, mutajenik ve ekotoksik olabildikleri gibi, biyolojik olarak birikim yapabilir ve/veya ayrışmaya direnç gösterebilirler. XOC'ler depo sahasında bertaraf edilen atıklardan direk

olarak türerler. Ancak sızıntı suyu nihai kompozisyonunu depo sahasındaki mevcut şartlar belirler. Bozunmakta olan atıklar çözünmüş organik bileşik seviyesini yükseltir. Yüksek çözünmüş organik bileşik seviyesi, fitalat esterleri gibi hidrofobik XOC'lerin organik maddeler ile sorpsiyonu yoluyla giderim miktarını arttırır. Çözünmüş organik bileşik konsantrasyonu aynı zamanda metallerin hareketini de etkiler. Katı fazdaki biyolojik ve kimyasal dönüşümler nispeten zararsız organik bileşiklerden toksik madde oluşumuna neden olmaktadır. XOC'ler depo sahalarında gerçekleşen çeşitli redoks şartlarında farklı derecelerde ayrışma göstermektedir. Dikloroeten ve vinil klorid gibi klorlu çözücüler anaerobik şartlarda abiotik redoks ortamlarda ayrışma gösterirken, aromatik hidrokarbonlar (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) aerobik şartlar altında bozunurlar. Fenoller ve pestisitler aerobik ve anaerobik şartlarda birbirine zıt davranış gösterirler. Pentaklorofenol anaerobik şartlarda ayrışırken, pestisit mekoprop ayrışmaya direnç gösterir. Fitalatlar ve plastiğe esneklik katan kimyasallar (özellikle PVC yapımında kullanılan) ne aerobik ne de anaerobik şartlarda önemli derecede azalma göstermezler.

BTEX, klorlu aromatikler, hidrokarbonlar, klorlu hidrokarbonlar, azot içeren bileşikler, alkil fenol etoksilat ve alkil fosfat içeren atıkların bertarafı sonucu çok sayıda XOC olarak tanımlanan ayrışma ürünü ortaya çıkar. XOC'lerin tipi ve konsantrasyonu depo sahası yaşına, atık kompozisyonuna, depo sahası yönetimine bağlı olan $\mu\text{g/L}$ ve mg/L arasında değişiklik gösterir.

Pestisit ve herbisitler kentsel katı atık sızıntı sularında özellikle anaerobik şartlarda sıklıkla bulunurlar. Christensen ve Kjeldsen tarafından yapılan çalışmalarda sızıntı suyunda 40'dan fazla farklı pestisit türü tespit edilmiştir. Sülfonatlar ve alkil fenol polietoksilatlar gibi deterjan yüzey aktif maddeleri sızıntı suyu analizlerinde belirlenmişlerdir. Bu kirleticilerin kaynağı çamaşır deterjanları ve kişisel bakım ürünleridir (Slack vd., 2005).

Çizelge 2.5 Sızıntı sularında ksenobiyotik organik birleşikler (XOC)

Parametre	Aralık (µg/l)
Aromatik Hidrokarbonlar	
Benzen	0.2–1,630
Toluen	1–12,300
Ksilen	0.8–3500
Etilbenzen	0.2–1280
Trimetilbenzen	0,3–250
n-Propilbenzen	0.3–16
t-Butilbenzen	2.1-21
o-Eiltoluen	0.5-46
m- Eiltoluen	0.3-21
p-Eiltoluen	0.2-10
Naftalin	0.1–260
Halojen hidrokarbonlar	
Klorobenzen	0.1–110
1,2-Diklorobenzen	0.1–32
1,3-Diklorobenzen	5.4-19
1,4-Diklorobenzen	0.1–16
1,2,3 Triklorobenzen	Tespit edilmiştir.
1,2,4 Triklorobenzen	4.2
Hekzaklorobenzen	0.025–10
1,1-Dikloroetan	0.6–46
1,2-Dikloroetan	<0.6
1,1,1-Trikloroetan	0.01–3810
1,1,2-Trikloroetan	2.5–16
1,1,2,2 Tetrakloroetan	Tespit edilmiştir.
Trikloroetilen	0.05–750
Tetrakloroetilen	0.01–250
Diklorometan	1–827
Triklorometan	1–7
Karbonditetraklorür	4–9

Fenoller	
Fenol	0.6–1,200
Etilfenoller	<300
Krezoller	1–2,100
Bifenol A	200–240
3,5-Dimetilfenol	0.7–27.3
2,5-Dimetilfenol	0.4–4.5
2,4-Dimetilfenol	0.1–12.5
3,4-Dimetilfenol	0.03–10.4
2,6-Dimetilfenol	0.3–1.9
2/3-klorofenol	0.03–1.6
2 Metoksifenol	Tespit edilmiştir.
4-Klorofenol	0.2–1.3
4-Kloro-m-krezol	1.2–10.2
3,5-Diklorofenol	0.08–0.63
2,3,4,6-Tetraklorofenol	0.079–3.0
2,4-Dimetilfenol	<0.2
Triklorofenoler(toplam)	<1.3
Pestisitler	
Ametryn	0.12
AMPA	3.8–4.3
Atrazin	0.16
Bentazon	0.3–4.0
Kloradizon	0.16
Klorprofam	26,00
Diklorobenil	0.1-0.3
Fenpropimorf	0.1
Hekzazinon	1.3
Hidroksiatrazin	0.7-1.7
Izoproturon	1.2
Lindane	0.025–0.95
Mecoprop	0.38–150
MCPA	0.2–9.1

Propokusuron Simazine	2.3
Tridimefon	2.1
Alkilfenoller	
Nonilfenol	6.3-7
Nonilfenolmonokarboksilet	0.5-3
Aromatik Sülfonatlar	
Naftalin-1-Sülfonat	505-616
Naftalin-2-Sülfonat	1148-1188
Naftalin-1.5-Sülfonat	<2.5-51
Naftalin-1.6-Sülfonat	366-397
2-aminofitalen-4.8-disülfanat	73-109
p-toluensülfonat	704-1084
Fitalatlar	
Dimetilfitalat	0.1-7.7
Dietilfitalat	0.1-660
Metil-etil fitalat	2-340
Mono-(2-etilhekzil) fitalat	4-14
Di-(2-etilhekzil) fitalat	0.6-235.9
Mono-butilfitalat	4-16
Fitalik asit	2-14000

Çizelge 2.5’de sızıntı sularında bulunan ksenobiyotik organik birleşiklerin (XOC) konsantrasyon aralıkları verilmiştir (Christensen vd., 2001; Reitzel ve Ledin, 2002; Kjeldsen vd., 2002; Baun vd., 2004; Robinson vd., 2004; Öman ve Junesdt, 2008).

Bu kirleticileri dört gruba ayrılabilir. Bunlar;

- Aromatik hidrokarbonlar,
- Halojenli hidrokarbonlar,
- Fenoller,
- Pestisitler.

Fenol ve Fenol Bileşikleri

Fenol ve fenol bileşikleri doğal ve antropojenik proseslerce üretilir (lignin, pestisit yapısında, insan üresinde, insan terinde). Fenol aromatik bir bileşik olup, endüstriyel, evsel ve tarımsal atıksuların çoğunda bulunur. Geniş bir kullanım alanına ve basit moleküler yapıya sahiptir. Fenol ve fenol bileşiklerinin kaynakları petrokimya, boya, kok, katran, kağıt hamuru, kağıt ağartma, ilaç, kauçuk endüstrileri, plastik, solvent, herbisit, pestisit, dezenfektan üretimi, organiklerin yakılması, antioksidan, tekstil, kimya endüstrileri, seramik tesisleri, yağ rafinerileri, çelik ve polimerik reçine üretim prosesleridir (Reitzel ve Ledin, 2002; Al-Momani, 2003; Daszkiewicz vd., 2004; Melo vd., 2005; Zhang vd., 2005; Özkaya, 2006; Wu vd., 2006; Gonzalo vd., 2007; Farooqi vd., 2008; Yazıcı, 2009).

Katı atık depolama tesisleri taban sistemlerinden sızan sızıntı suları ile yer altı sularının kirlenmesinde fenol ve fenol bileşikleri önemli bir tehdittir. Sızıntı suyu bünyesinde bulunan fenol ve fenol bileşiklerinin suda çözünürlüğü yüksek, adsorplanabilirliği düşük olduğundan yeraltı suyuna hızla geçebilmektedirler. Çoğu fenolik bileşiğin mikroorganizmalar tarafından ayrıştığı gözlenmiştir. Fenoller yüksek sıcaklıkta daha çabuk ayrışırlar. Finlandiya'da yeraltı suyu sıcaklığı 10°C'nin altında olduğundan dolayı fenol ve fenol bileşiklerinin bu ortamda biyolojik olarak ayrışması zordur. Mikroorganizmalar tarafından fenol bileşiklerinin ayrıştırılmasında optimum sıcaklık hem fenol hem de bakteri türüne göre değişim göstermektedir.

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verebilirler. Yüksek reaktiviteye, zayıf biyolojik ayrışabilirliğe ve sulu ortamlarda iyi çözünürlüğe sahiptirler (Daszkiewicz vd., 2004). Fenol ve fenol bileşikleri, USEPA ve EU tarafından belirlenen öncelikli kirleticiler sınıfında yer almaktadırlar. İçme sularında maksimum toplam fenol konsantrasyonu (80/778/EC) 0,5 µg/l'den, fenol konsantrasyonu ise 0,1 µg/l'den az olmalıdır (Melo vd., 2005). Farooqi vd., (2008) tarafından yapılan çalışmada atıksudaki fenol konsantrasyonunun 0.5 mg/l den az olması gerektiği belirlenmiştir. Fenol ve fenol bileşiklerinin aerobik ve anaerobik (metanojenik ve asidik şartlarda) ayrışmasıyla ilgili yapılan çalışmalar, toksik, organik kirleticilerin giderimi için büyük önem arz etmektedir. Özellikle son zamanlarda çeşitli organik kirleticilerin giderimi ile ilgili yapılan başarılı çalışmalar fenol gibi aromatik bileşiklerin aerobik ve anaerobik arıtımı ile ilgili çalışmalara yön vermektedir (Haiji vd., 1999; Yazıcı, 2009).

Klorofenoller

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir (Fava vd., 1995; Aksu ve Yener, 1999). Başlıca klorofenoller pentaklorofenol (PCP), tetraklorofenol (TeCP), triklorofenol (TCP), diklorofenol (DCP) ve monoklorofenoldür (CP) (Field ve Sierra-Alvarez, 2008). Klorofenoller; özellikle pestisit ve antiseptik üretiminde, kâğıt, deri, boya endüstrilerinde, solvent, klorlu beyazlatıcılar, herbisit, fungusit üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Klorofenollerin yoğun bir şekilde kullanılmaları nedeniyle yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda klorofenol kirliliği tesbit edilmiştir. Monoklorofenoller suda yüksek çözünürlüğe sahip bileşikler olduğundan dolayı sızıntı suları ve yer altı suları ile taşınımları kolaydır.

Klor atomunun, fenol köküne bağlanmasıyla 19 ayrı klorofenol bileşiği elde edilebilmektedir. 2-CP dışında diğer tüm CP bileşikleri oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. Klorofenoller oldukça keskin bir kokuya sahiptirler ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi sularda istenmeyen kokulara sebep olurlar. Klorofenoller hem aerobik hem de anaerobik mikroorganizmalar tarafından besin olarak kullanılabilirler (Field ve Sierra-Alvarez, 2008). Bu bileşikler doğada yavaş ayrışırlar. Klorlu aromatik bileşikler, önemli miktarlarda üretilmeleri, ayrışmaya direnç göstermeleri, toksik olmaları, sediment ve gıda zincirinde birikmeleri gibi özelliklerinden dolayı evre kirleticilerinin başında gelmektedirler.

PCP, klorofenoller içinde en toksikleri arasında yer almaktadır. Saf PCP renksiz kristal şeklindedir. Saf olmayan PCP, genellikle koyu gri tanecikli toz ya da parçacık halindedir. PCP katı formdadır ve kolayca buharlaşmaz. Non polar PCP, suda kolayca çözünürken, polar PCP alkolde özünür (Pu, 2005; Yazıcı, 2009).

Nitrofenoller

Nitrofenoller endüstride çok geniş kullanım alanı olan organik kirleticilerdir. Nitrofenoller yaygın olarak patlayıcı madde, ilaç, pestisit, pigment, boya üretiminde ara ürün olarak kullanılırlar. Nitrofenoller biyolojik ve fotokimyasal yolla atmosferde üretilebilirler (Poddeh vd., 1995; Rodríguez vd., 2000; Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003; She vd., 2005; Wang vd., 2005; Yazıcı, 2009). Yapılan çalışmalarda yağmur suyunda 4-NP'e rastlanmıştır (Karim ve Gupta, 2001; Wang vd., 2005).

Birçok nitroaromatik bileşik, (2-Nitrofenol, 4-Nitrofenol ve 2,4-Dinitrofenol) USEPA tarafından belirlenen öncelikli kirleticiler sınıfında yer almaktadır (Podeh vd., 1995; Wang vd., 2005). USEPA tarafından bu kirleticilerin doğal sularda bulunma konsantrasyonu 10 ng/l olarak belirtilmiştir (Podeh vd.,1995). Nitrofenoller yüzey suyunda ve toprakta fotokimyasal oksidasyonla hızlı bir ayrışma gösterirken, toprak altında ve yeraltı suyunda biyolojik ayrışma gösterirler (Wang vd., 2005).

Fenol ve Fenol Bileşiklerinin Anaerobik Ayrışması

Fenol ve fenol bileşiklerinin su ortamına deşarj edilmeden önce, endüstriyel atıksulardan arıtılması gereklidir (Özkaya, 2006). Fenol ve fenol bileşikleri atıksulardan solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon gibi fizikokimyasal proseslerle veya biyolojik olarak *Trichosporon* sp., *Bacillus thermoglucosidasius* bakterileri gibi aerobik ve anaerobik bakteriler tarafından biyolojik olarak giderilmesi mümkündür. Gerek maliyet gerekse verimlilik esas alınarak fenol ve fenol bileşikleri içeren atıksuların arıtımında en uygun giderme yöntemi uygulanmalıdır.

Fenol ve türevlerini içeren atıksuların biyolojik ayrışabilirliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Hem aerobik hem de anaerobik organizmalar fenölü ayrıştırabilmesine rağmen aerobik sitemler daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni çoğu aerobik bakterinin, karbon ve enerji kaynağı olarak aromatik bileşikleri kullanmasıdır. Metanojenik bakterilerin fenol ve türevlerini ayrıştırdığı bir çok araştırmada belirtilmiştir (Yazıcı, 2009).

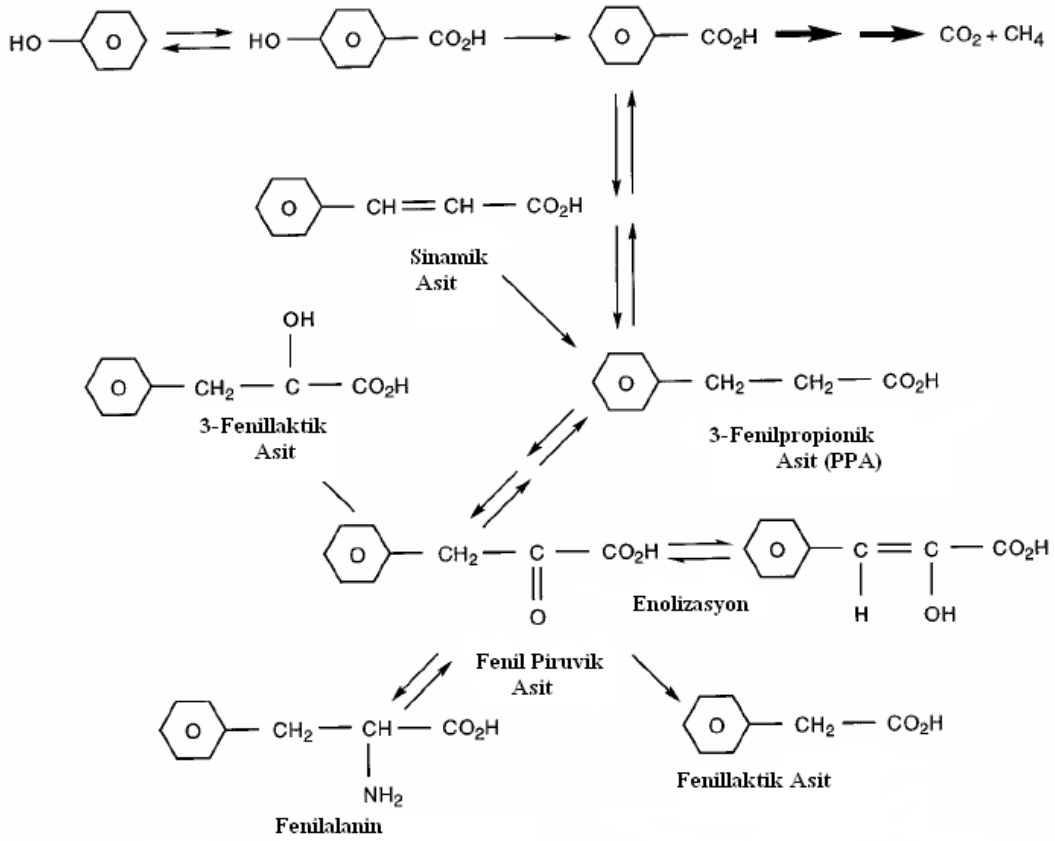
Fenol ve fenol bileşiklerinin anaerobik ayrışması ile ilgili yapılan çalışmalar

Boyd, vd. (1983) tarafından yapılan çalışmada, anaerobik arıtma çamurunda fenol ve klorofenölün orto, meta ve para izomerleri ile metoksifenol, metilfenol (krezol) ve nitrofenölün anaerobik ayrışması araştırılmıştır. O-klorofenoller, m-krezol, p-krezol, o-nitrofenol ve o-,m- ve p-metoksifenollerin teorik metan üretiminin %90'dan fazlasını oluşturduğu belirlenmiştir. Para-klorofenol ve o-krezol anaerobik olarak ayrışmamıştır. P-nitrofenölün indirgenmesiyle daha az toksik olan p-aminonitrofenollerin oluşumu gözlenmiştir. Nitrofenoller ve krezoller mikroorganizmalarca direkt olarak hücre yapısında kullanılmamıştır. Sonuç olarak incelenen 12 fenol bileşğinden 11'inin anaerobik olarak ayrıştığı tesbit edilmiş ve o-klorofenölün fenole indirgendiği ifade edilmiştir. Ayrıca nitrofenölün ayrışması sonucu ortaya çıkan aminofenölün tam mineralizasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir.

Boyd ve Shelton (1984) tarafından yapılan çalışmada, mono ve diklorofenol izomerlerinin ham ve 2-CP, 3-CP veya 4-CP'e alıştırılmış anaerobik çamurla arıtılabilirliği araştırılmıştır. Biyolojik ayrışma substrat tüketimi veya CH₄ üretimine bağlı olarak incelenmiştir. Ham çamurda her bir monoklorofenolün anaerobik olarak ayrıştığı ve ayrışma hızlarının 2-CP > 3-CP > 4-CP şeklinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Çalışmada ham çamurda 2,6-DCP'nin 2-CP'e, 2,3-ve 2,5-DCP'nin 3-CP'e ve 2,4-DCP'nin 4-CP'e indirgeniği belirtilmiştir. 2-CP'e alıştırılmış çamurun 4-CP'ü parçalayabildiği ancak 3-CP'ü parçalayamadığı ve bu çamurun 2,4-DCP'ü de ayrıştırdığı belirtilmiştir. 3-CP'e alıştırılmış çamurun 4-CP'ü parçalayabildiği fakat 2-CP'ü ayrıştıramadığı, bu çamurun 3,4 ve 3,5-DCP'ü ayrıştırdığı ancak 2,3- ve 2,5-DCP'ü ayrıştıramadığı ifade edilmiştir.

Zhang ve Wiegel (1990) tarafından yapılan çalışmada, 2,4-DCP'ün göl sedimentlerinde anaerobik olarak ayrışabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada sırasıyla 2,4-DCP'ün 4-CP'e, 4-CP'ün fenole, fenolün benzoata ve benzoatın CH₄ ve CO₂'ye dönüştüğü ifade edilmektedir. Ayrışma sırasında hız sınırlayıcı kademenin 4-CP'ün fenole dönüşümü olduğu ifade edilmiştir. 4-CP'ün düşük konsantrasyonlarda bile fenol ve benzoat ayrışmasını inhibe ettiği belirlenmiştir.

Lebine (1996) tarafından yapılan çalışmada, fenol ve benzoik asidin metanojenik kültür tarafından metabolik yolla ayrışması araştırılmıştır. Fenol ve benzoik asidin metabolik yolla ayrışması Şekil 2.4'de görüldüğü gibi gerçekleşmektedir. Burada fenolün önce benzoik ve fenilpropionik aside daha sonra fenilalanine dönüşümü görülmektedir. Bu çalışmada izole edilmiş metanojenik kültürün 1g/L konsantrasyonda fenolü ayrıştırabildiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple yüksek fenol konsantrasyonuna sahip petrol rafineri atıksularının artımında bu yöntemin uygulanabileceği belirtilmiştir. Metanojenik şartlar altında, benzoik asit, altı ya da yedi karbonlu doymuş asitlere, doymuş asitler asetik aside parçalanır ve asetik asit CH₄ ve CO₂'e dönüşür.



Şekil 2.4 Metanojenik kültür tarafından fenol ve benzoik asidin metabolik yolla ayrışması

Donlon vd. (1996) tarafından yapılan çalışmada, uçucu yağ asidi (VFA) karışımı ile sürekli beslenen yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB), nitrofenollerin ayrışması araştırılmıştır. 4-NP ve 2,4-DNP kolayca aromatik aminlere dönüşürken, 2-NP 2-aminofenole (2-AP) dönüştükten sonra metan formuna dönüşmüş, 4-AP'ün % 22'si metana dönüşmüştür. 2-AP'ün metanojenik şartlarda deaminasyonla fenole veya karboksilasyon-dehidroksilasyonla 3-aminobenzoata dönüşmesiyle ilgili literatürde yer alan bilgilere rağmen bu çalışmada gözlenmemiştir.

Boopathy vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada, domuz gübresinden izole edilmiş sülfat indirgeyen bakteriler ve asetat kullanan bakterilerden oluşan bir kültürle fenolün anaerobik ayrışması araştırılmıştır. Bakteriler fenolü tek karbon kaynağı olarak kullanarak, CH₄ ve CO₂'e dönüştürmüştür. Çalışma kapsamında sülfat indirgeyen bakterilerin organik maddelerin tamamen okside olmasını sağlayamadığı, son ürün olarak asetik asidin meydana geldiği, metanojenik bakterilerin asetik asiti metana dönüştürdüğü belirlenmiştir. Sülfat indirgeyen bakteriler ve metanojenik bakterilerin birlikte metabolik faaliyetlerinin fenolün tam olarak ayrışması için yeterli olduğu tesbit edilmiştir.

Jin ve Bhattachary (1997) tarafından yapılan çalışmada, propiyonat bakımından zenginleştirilmiş anaerobik bir sistemde dört triklorofenol (TCP), altı diklorofenol (DCP) ve üç monoklorofenol bileşiğinin toksisitesi araştırılmış, TCP'lerin, DCP ve CP bileşiklerine göre daha toksik olduğu belirlenmiştir. 2,4,5-TCP'ün propiyonat kullanan bakteriler üzerinde en yüksek toksisiteye sahip bileşik olduğu tesbit edilmiştir. Propiyonat bakımından zenginleştirilmiş anaerobik ortamda klorofenollerin giderimi $2,3,5\text{-TCP} > 2,3,6\text{-TCP} > 3,5\text{-DCP} > 2,4\text{-DCP} > 2\text{-CP} > 3,4\text{-DCP}, 2,3\text{-DCP}, 2,5\text{-DCP} > 3\text{-CP} > 2,4,5\text{-TCP} > 2,6\text{-DCP} > 2,4,6\text{-TCP} > 4\text{-CP}$ sırasıyla gerçekleşmiştir.

Ennik-Maarsen vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada, patates işleme atıksularını arıtan iki ayrı tam ölçekli yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) metanojenik granüler çamurun uçucu yağ asitlerini ayrıştırması üzerine monoklorofenollerin (MCP) etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda fenolün 14 gün içinde tamamen ayrıştığı ancak MCP'lerin 100 gün boyunca herhangi bir değişime uğramadığı, dolayısıyla reaktörde kullanılan çamurun MCP'leri ayrıştıramadığı belirlenmiştir. 3-CP ve 4-CP'ün 2-CP'ye göre daha toksik olduğu ifade edilmiştir.

Karlsson vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada, fenolün mezofilik ve termofilik anaerobik şartlar altında ayrışması ve fermantasyon yoluyla asetata dönüşümü araştırılmıştır. Fenolün bir kısmı indirgenerek benzoata dönüşürken geri kalan kısmının oksitlenerek asetat oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalara göre 3 mol fenolün 2 mol benzoata ve 3 mol asetata dönüştüğü belirlenmiştir. ($3 \text{ Fenol} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ Asetat} + 2 \text{ Benzoat}$). Çalışma sonucunda fenolün ayrışması sonucu oluşan benzoat ve asetat miktarlarının hidrojenin kısmi basıncına bağlı olarak değiştiği, hidrojen miktarı düşükken daha fazla asetat oluştuğu, fenolün benzoata indirgenmesi sırasında H_2 tüketildiği ve bunun da asetat oluşumunu hızlandırdığı belirlenmiş, $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de benzoatın bir ara ürün olarak oluşmadığı dolayısıyla fenolün mezofilik ve termofilik ayrışma kademelerinin farklı olduğu ifade edilmiştir.

Karlsson (2000) tarafından yapılan çalışmada, depo sahasında oluşan sızıntı suyunda fenol ve diğer basit aromatik bileşiklerin bulunduğu belirlenmiştir. Sızıntı suyunda bu kirleticilerin bulunmasının nedeni, bu bileşiklerin depolanan atık içerisinde bulunması veya fenolün atık içerisindeki dönüşüm veya ayrışma proseslerinden kaynaklanmaktadır. Çalışma kapsamında depo sahasındaki mikroorganizmalar kullanılarak fenol, dimetilfitlat, 3-klorobenzoat, 2,4,6-triklorofenol, tetrabromofitalik asit ve anilinin anaerobik ayrışması araştırılmıştır. Bunun için farklı depo sahalarından ve laboratuvar ölçekli reaktörlerden atık örnekleri alınmıştır. Çalışma

sonucunda, atık numunelerinin halojenli aromatikleri ayrıştırma kapasitesi çok düşük olarak belirlenmiştir. Fenol ve dimetilfitalatın dönüşümü bütün numunelerde kolayca sağlanırken, reaktörlerden alınan numunelerin bu bileşikleri ayrıştırma kapasitesi daha düşük bulunmuştur. Ayrıştırma kapasitesinin depo gazına bağlı olarak arttığı dolayısıyla aromatik bileşikler ayrıştırılabilecek bir mikrofloranın oluşması için 1–2 yıllık bir zaman gerektiği belirlenmiştir.

Karim ve Gupta (2001) tarafından yapılan çalışmada yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde 2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP'ün farklı hidrolik bekletme sürelerinde anaerobik arıtılabilirliği araştırılmıştır. 2-NP ve 4-NP'ün uygulanan tüm hidrolik bekletme sürelerinde (HRT) %99'dan fazla giderildiği, 2,4-DNP'ün giderme veriminin ise HRT'nin azalmasıyla azaldığı belirlenmiştir. 2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP'ün anaerobik ayrışması sırasında ortaya çıkan ara ürünlerin sırasıyla 2-Aminofenol (2-AP), 4-Aminofenol ve 2-Amino,4-nitrofenol olduğu ifade edilmiştir.

Reitzel ve Ledin (2002) tarafından sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin tayini için katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) metodu kullanılmış ve bu metod yüksek tuz ve organik içeren anaerobik ortamlar için optimize edilmiştir. Danimarka'da bulunan 3 depo sahasından alınan numunelerde bu yöntemin kullanılmasıyla sızıntı suyunda bulunan fenol bileşikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Baun vd. (2003) tarafından yapılan çalışmanın amacı kontrolsüz yaşlı depo sahalarında ve düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı sularında XOC'lerin varlığının ve toksitesinin değerlendirilmesidir. Çalışma sonucu elde edilen verilere göre yaşlı kontrolsüz depo sahaları sızıntı sularında iletkenlik, alkalinite, klorür, amonyum konsantrasyonları daha düşük iken yaşlı ve genç depo sahaları sızıntı suları pH değerleri arasında önemli bir fark olmadığı sonucuna varılmıştır. Analiz edilen 10 farklı sızıntı suyunda tespit edilen XOC'ler aromatik bileşikler, klorlu alifatik bileşikler, iki zincirli bileşikler, fenoller ve nonilfenol etoksilatlar, fitalik asit, pestisitler ve ayrışma ürünleridir. Tüm sızıntı sularında en sık rastlanan fenoller olup-kresol ve dimetilli fenollerdir. Yine en sık rastlanan fenol türü 3,5 diklorofenol ve 4-kloro-olm kresoldür. Daha az tespit edilen fenol türleri ise 2-3-4 klorofenollerdir.

Kuşçu ve Sponza (2004) tarafından yapılan çalışmada 4-NP'ün arıtılabilirliği anaerobik hareketli yatak reaktör ve onu takip eden aerobik sürekli karıştırmalı reaktör sistemi kullanılarak araştırılmıştır. 40 mg/L giriş 4-NP konsantrasyonunu arıtan anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde KOİ giderimi %96, 4-NP giderimi % 97 olarak belirlenmiştir. 4-NP anaerobik şartlar altında 4-aminofenole dönüşmüş ve metabolik ara ürün olarak anaerobik reaktör çıkışında fenol tesbit edilmiştir.

Çizelge 2.6 Danimarka'daki 3 depo sahasından alınan numunelerde tesbit edilen fenol konsantrasyonları

Parametre	Ölçüm Limiti (µg/l)	Forlev	Soerup	Vejen 1	Vejen 2
Fenol	0.6	2.2	ND	ND	ND
m-Krezol	0.2	17	1	-	ND
o/p-Krezol	0.02	29	68	0.95	0.15
2/3-Klorofenol	0.004	1.6	ND	0.22	0.01
4-Klorofenol	0.03	1.3	-	ND	ND
2-Methoksifenol	0.02	ND	ND	ND	ND
3,5-Dimetilfenol	0.006	27	31	4.9	ND
2,5-Dimetilfenol	0.006	4.5	16	0.03	ND
2,4-Dimetilfenol	0.02	13	37	1.7	ND
3,4-Dimetilfenol	0.006	10	16	0.26	ND
2,6/2,3-Dimetilfenol	0.05	19	15	1.1	ND
4-Kloro-o/m-Krezol	0.01	46	12	5.3	0.26
3,5-Diklorofenol	0.01	0.37	0.26	0.09	ND

Baun vd, (2004) tarafından yapılan çalışmada, Danimarka'da bulunan 10 farklı depo sahasından (6'sı düzenli, 4'ü düzensiz depolama) alınan sızıntı suyu numunelerinin kimyasal analizi ve biyolojik toksisitesi incelenmiştir. Çalışma sonucunda sızıntı suyunda 55 farklı ksenobiyotik organik bileşik ve 10 adet ayrışma ürünü olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında sızıntı suyunda tesbit edilen fenolik bileşikler ve bu organik kirleticilerin konsantrasyonları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Buna göre o/p-krezol ve dimetilfenoller (ksilenoller) sızıntı suyu numunelerinde maksimum 60.9 µg/L konsantrasyonunda bulunmuştur. Tri-, tetra- ve pentaklorofenol hiçbir sızıntı suyunda tesbit edilememiştir. 3,5-Diklorofenol (3,5-DCP) ticari kullanımı olmamasına rağmen bütün sızıntı sularında bulunmuştur. Bunun nedeni PCP gibi daha fazla klorlu bileşiklerdeki safsızlıklardan veya PCP'nin anaerobik ayrışmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

Çizelge 2.7 Depo sahalarında sızıntı sularının fenolik içerik konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)

Bileşik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
o-Ksilenol	12,8	18,5	40,9	9,5	5,5	53,2	11,8	8,8	2,2	6,4
m/p-Ksilenol	33,5	51,4	118	23,2	19,4	201	25,7	34,1	5,4	2222
Fenol	2,2	0,6– 1,0	0,6– 1,0	ND	ND	ND	0,6– 1,0	ND	ND	ND
m-krezol	17	19,2	20,9	ND	ND	1	ND	ND	1	ND
o/p-krezol	29	13,6	60,9	0,5	0,36	2,5	1,6	0,12	6,8	0,24
3,5-Dimetilfenol	27,3	17,3	14,7	2,4	0,71	6,2	4	1	3,1	3,6
2,5-Dimetilfenol	4,5	3,2	3,1	1	0,41	1,1	1,9	nd	1,6	1,4
2,4-Dimetilfenol	12,5	2,1	10,3	0,22	0,12	4,3	1,5	1	3,7	8,7
2,6/2,3-Dimetilfenol	1,9	1,2	1,8	1,1	1,1	0,47	1,5	0,32	1,5	0,52
2-methoksifenol	ND	ND	ND	0,02– 0,06	0,02– 0,06	ND	0,02– 0,06	ND	ND	ND
2/3-klorofenol	1,6	1,1	0,44	ND	ND	1	0,52	ND	ND	0,03
4-klorofenol	1,3	0,86	10,2	ND	ND	1,2	0,03– 0,11	ND	0,03– 0,11	0,18
4-kloro-o/m-kresol	4,6	8,7	0,38	5,6	3,3	6,7	3,1	3,3	1,2	3,6
3,5-diklorofenol	0,37	0,63	0,38	0,29	0,09	0,4	0,18	0,01– 0,04	0,26	0,08

She vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada, 2,4-DNP ve 3-NP'ün anaerobik toksisitesi ve ayrışması araştırılmış, 2,4-DNP'ün % 74, 3-NP'ün %60-80 oranında giderildiği belirlenmiştir. Buna göre anaerobik arıtmının 3-NP gideriminde kullanılabilecek etkin bir yöntem olduğu ifade edilmiştir. Literatürde 3-NP'ün amino türevlerine tamamen indirgenmediği, 2,4-DNP'ün ise anaerobik sistemlerde kısmen 2,4-diaminofenol veya 2-amino,4-nitrofenol'e indirgenmediği belirlenmiş olmasına rağmen, bu çalışmada her iki NP bileşiğinin de glikoz veya VFA'nın ortamda mevcut olması halinde kısmen ayrıştığı tespit edilmiştir.

Gonzola vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, sürekli akışlı akışkan yataklı anaerobik biyoreaktörde 500 mg/l organik asit ve 600 mg/l fenol içeren sentetik bir atıksuyun arıtılabilirliği araştırılmıştır. 6 saatlik hidrolik bekletme süresinde fenolün %85–95 oranında, organik asitlerin %90–100 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Fenolün ayrışması için elde edilen kinetik katsayı 0,0012 L/mg/gün olarak belirlenmiştir.

Mun vd (2008) tarafından yapılan çalışmada, asidik (pH: 5,8–6,1) şartlarda dolgulu reaktörlerde PCP giderimi araştırılmıştır. Çalışmanın başlangıcında asidik çamuru PCP'ye alıştırmak için daha az toksik olan 2,4,6-Triklorofenol (2,4,6-TCP) kullanılmıştır. 2,4,6- TCP ile alıştıran asidik çamur, PCP'yi 2,3,4,5-Tetraklorofenole, 2,3,4,5-Tetraklorofenolü de 3,4,5-Triklorofenole (3,4,5-TCP) dönüştürülebilmektedir. Diğer taraftan PCP yüksek hidrofobik yapısı ve yüksek Gibbs serbest enerjisinden dolayı çamur tarafından adsorbe olur. PCP'nin asidik şartlarda arıtımı, indirgenme yoluyla klorsuzlaşma ve adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir.

Cecilia B.Öman vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada 12 İsveç kentsel depo sahası sızıntı suları analiz edilmiş, (400 parametre ve bileşik bakımından) 90'dan fazla organik ve metal organik bileşik, 50 inorganik element tespit edilmiştir. Belirlenen bileşikler halojenli alifatik bileşikler, benzen ve alkilli benzenler, fenol ve alkilli fenoller, etoksilatlar, çok zincirli aromatik bileşikler, fitalik esterler, klorlu benzenler, klorlu fenoller, PCB, klorlu dioksinler ve klorlu furanlar, pestisitler, organik kalay, metil civa ve ağır metallerdir. Elde edilen sonuçlar depo sahasındaki asidik fazın sonunu ve metanojenik fazın başlangıcını işaret etmektedir. pH, SO₄, Ca ve Mn konsantrasyonları başlangıç metanojenik fazı, BOI, KOI değerleri, BOI/KOI oranı, Fe ve Mg konsantrasyonları orta metanojenik fazı göstermektedir. Çözünmüş organik madde miktarı, katyonlar ile bağlı olduğundan dolayı düşüktür. Metanojenik faz boyunca sülfat konsantrasyonu önceki asit anaerobik fazda gerçekleşen sülfat indirgenmesinden dolayı daha düşüktür. İletkenlik ve Cl konsantrasyonları önceki çalışmalarla orantılıdır. Amonyak sızıntı suyunda öncelikli toksisite kaynağıdır. Çalışmada yapılan analizlerin sonucu, organik bileşik olarak halojenli alifatik bileşikler, benzen ve alkilli benzenler, fenol ve kresoller, fitalik esterler, klorlu benzenler, klorlu fenoller (mono-di-tri-tetra-penta klorofenoller) ve pestisitler tespit edilmiştir. Fenol konsantrasyonu ortalama 440 µg/l olarak belirlenmiştir. Çizelge 2.8'de Öman vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada elde edilen fenol bileşikleri konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 2.8 Çalışmada elde edilen fenol bileşikleri konsantrasyonları

Parametre	Birim	Ortalama	Önceki Çalışmalar
Monoklorofenoller	µg/l	0,31	0,03-1,6
Diklorofenoller	µg/l	0,34	0,08-0,63
Triklorofenoller	µg/l	0,038	-
Tetraklorofenoller	µg/l	0,00	-
Pentaklorofenoller	µg/l	0,0063	0,079-3,0

Sızıntı suyu numunelerinde konsantrasyonları µg/l-mg/l arasında değişen 49 metal tespit edilmiştir. Çizelge 2.9'de çalışmada elde edilen metal konsantrasyonları verilmiştir. Bu çalışmada sızıntı suyunda belirlenen bileşiklerin ile depo sahası hacmi, atık tipi, atıktaki TOC miktarı, numune alınan yerin lokasyonu ve yağış miktarı ile korelasyonu bulunamamıştır. Bunun nedeni atık tipi, atık ayrışma seviyesi, mevsim, su akışı, depo sahası yüksekliği, numune alma prosedürü gibi çok sayıda parametre simültane olarak sızıntı suyu kompozisyonu etkilemektedir. Ancak önceki çalışmalarda KOI, TOC ve BOI arasında lineer bir ilişki bulunmuştur.

Yang vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, iki farklı anaerobik mikrobiyal popülasyon içeren bir kültürde pentaklorofenolün (PCP) deklorasyonu ve mineralizasyonu araştırılmıştır. Bu popülasyonlardan biri PCP'ün fenole deklorasyonunu sağlarken diğeri sülfat veya demir indirgenme şartları altında fenolün ayrışmasını sağlamaktadır. Bu şekilde PCP'ün demir indirgenme şartlarında 17 günlük, sülfat indirgenme şartlarında ise 22 günlük inkübasyon sonunda tamamen fenole dönüştüğü belirlenmiştir. Bundan sonra her iki durumda da fenol giderimi 40 gün içinde gerçekleşmiştir. Bu çalışmada kullanılan anaerobik-anaerobik kombinasyonun PCP'ün biyolojik gideriminde oldukça etkili bir yöntem olduğu çalışmadan elde edilen sonuçlarla tesbit edilmiştir (Yazıcı, 2009).

Çizelge 2.9 Çalışmada elde edilen metal konsantrasyonları

Parametre	Birim	Ortalama	Önceki Çalışmalar
As	µg/l	5,5	10-1000
Ca	µg/l	131.000	10.000-7.200.000
Cd	µg/l	0,44	0,1-400
Co	µg/l	7,7	5-1.500
Cr	µg/l	15,3	20-1.500
Cu	µg/l	23	5-10.000
Fe	µg/l	6.500	3.000-5.500.000
Hg	µg/l	0,028	0,05-160
K	µg/l	411.000	50.000-3.700.000
Mg	µg/l	47.900	30.000-15.000.000
Mn	µg/l	1.152	30-1.400.000
Na	µg/l	476.000	70.000-7.700.000
Ni	µg/l	31	15-13.000
Pb	µg/l	4.4	5.000
Zn	µg/l	66	30-1.000.000

2.2.2.6 Sızıntı Suyunda Bulunan Diğer Kimyasallar

Sızıntı suyu ve yer altı suyu numuneleri sıklıkla VOC, metaller ve genel su kalite parametreleri bakımından analiz edilir. Depo sahalarından ileri gelen bir diğer kirletici türü sentetik organik bileşiklerdir (SOC) ki bu kimyasallar insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir. SOC'ler karbon ve hidrojen yapıda antropojenik kimyasallar olup VOC'lerden farkı uçucu olmamalarıdır. Bu kimyasallar yaygın olarak tarımsal uygulamalarından ileri gelir (pestisitler, herbisitler, fungusitler).

Sızıntı suyunda en sık rastlanan SOC'ler 2,4-D, endrin, lindane ve toksafendir. Bir diğer kirletici türü alkollerdir. Metanol, etanol gibi bazı alkoller depo sahasında gerçekleşen biyolojik aktiviteler sonucu ortaya çıkar. Butanol, etanol, propanol ve fenoller endüstriyel çözücülerde ve ev ürünlerinde bulunur. Alkoller aynı zamanda uçucu organik bileşik sınıfına girerler.

3. DÜZENLİ DEPO SAHALARI TABAN ÖRTÜLERİNDEN KİRLETİCİ GEÇİŞİ

Evsel katı atık ve tehlikeli atık depo sahaları sızıntı suları çok çeşitli organik ve inorganik bileşikleri bünyesinde bulundurur. Bu kirleticiler çevreyi kirletmekle birlikte yer altı suyu kalitesini de bozarlar. Depo sahaları ve çevresindeki ortamlar izlenerek yapılan değerlendirmeler sonucunda depo gazında, sızıntı suyunda, yer altı sularında organik kirleticiler olan VOC'lerin ve inorganik kirleticilerin depo saha dizaynına ve diğer faktörlere bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda bulunduğu tespit edilmiştir. Çoğu depo sahaları sızıntı sularında litrede binlerce mikrogram VOC'lere rastlanmaktadır.

Yer altı su kaynaklarının korunması bakımından depo sahalarının en önemli bileşenlerinden biri taban örtü sistemleridir. Taban sistemi teknolojisi ve ilgili mevzuat son yıllarda çok önemli gelişmeler göstermiştir. Sızıntı suyu bünyesinde bulunan organik ve inorganik kirletici geçişini engellemek amacıyla geçirimsizlik tabakası olarak modern inşa teknikleri kullanılarak düşük hidrolik iletkenlik derecesine sahip optimum nem içeriğine sahip olacak şekilde sıkıştırılmış kil tabaka ve geomembran kullanılmaktadır (Berger vd., 2002). Kirleticilerin geçirimsizlik tabakasından geçişinde etkin olan ana mekanizmalar adveksiyon-dispersiyon ve difüzyondur. Advektif geçiş, kirletici geçişinin kil boyunca su akımıyla gerçekleşmesi olarak tanımlanmaktadır (Edil, 2003). Difüziv geçiş ise taban örtüsünün üst ve alt kısmı arasında konsantrasyon farkına bağlı olan kirletici geçişi olarak tanımlanabilir (Rowe vd., 1995; Kim vd., 2001; Foose vd., 2002; Kalbe vd., 2002). Sızıntı suyunda çözülmüş halde bulunan ve geomembran ile temas halinde olan VOC'ler herhangi bir açıklık olmaksızın geomembran tabakadan difüze olma özelliğine sahiptir (Park ve Nibras, 1993; Park vd., 1996; Mueller vd., 1998; Foose vd., 2001; Kalbe vd., 2002). İnorganik kirleticiler geomembran döşenmesi esnasında meydana gelen deliklerden ve bağlantı yeri açıklıklarından sızarlar. Kompozit ve tek tabakalı taban sistemlerinden kirletici geçişi ile ilgili yapılan önceki çalışmalar sızma hızının baz alındığı advektif geçiş üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak son zamanlarda düşük konsantrasyonlarda bulunsalar bile inorganik bileşiklere oranla daha toksik ve geçişleri çok daha kritik olan VOC'lerin taban sistemlerinden geçişinde etkin olan mekanizmanın difüziv geçiş olduğu, adveksiyonun ihmal edilebilecek derecede önemsiz kaldığı kabulleri yapılmış ve sıvı fazda VOC geçişini değerlendirmek için retardasyon faktörü, hidrodinamik dispersiyon katsayısı, ayrışma hızı, sızma hızı, difüzyon katsayısı, ayrılma katsayısı birlikte değerlendirmeye alınmıştır (Rowe vd., 1995; Foose, 1996; Foose, 1997; Kim vd., 2001; Sangam ve Rowe, 2001; Foose vd., 2002; Kalbe vd., 2002, Edil, 2003; Haijian, 2009; Foose, 2010).

3.1 Toprak Örtüden Geçiş

3.1.1 Advectif Geçiş Prosesleri

Advectif kirletici geçişi, kirleticinin akışkan sıvı ile akma hareketidir. Ortalama geçiş hızı sızma hızına eşittir. Sızma hızı;

$$V_s = \frac{V}{n_e} \quad (3.1)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanır.

V_s : Sızma hızı

V : Akışkanın Darcy hızı

n_e : Efektif porozite

Akışkanın akım hızının hesaplanmasında;

$$V = \frac{Q}{A} = -K_s \frac{\partial h_t}{\partial x} = K_s * i \quad (3.2)$$

eşitliği kullanılabilir.

Q : Hacimsel debi

A : Akıma dik toplam kesit alan

K_s : Hidrolik iletkenlik

h_t : Toplam hidrolik yükseklik

x : Akım yönü

i : Hidrolik gradyan

Kirletici V_s hızı ile geçiş yapıyorsa, advectif kütle akımı;

$$J_A = -VC = -K_s i C = -n_e V_s C \quad (3.3)$$

eşitliği ile hesaplanır.

J_A : Advectif kütle akımı

C : Kirletici konsantrasyonu

Tek boyutlu advectif geçiş eşitliği ise şu şekildedir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -V \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.4)$$

t: Zaman

Geçirgen ortamdan sızan akışkan, ortalama hızın altında ve üstünde hızlarla hareket eder. Akışkan gözenekler boyunca hareket ederken gözeneklerin merkezinde hızı daha yüksektir. Bunun nedeni bazı akışkan partiküllerin diğerlerine oranla daha uzun bir akım yolu takip etmesidir. Esasen lineer uzaklık aynıdır. Bazen akım yollarında gözenekler daha büyüktür. Bu etkilerin birleşimi ile mekanik dispersiyon oluşur.

Taban örtülerinde advectif akım birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Anderson vd., 1991, Benson ve Daniel 1994a-b, Foose, 1997). Toprak örtülerde advectif akımı etkileyen faktörler arasında en kontrol edilebilir olanı hidrolik iletkenliktir. Hidrolik iletkenlik için olasılık dağılım fonksiyonlarından log-normal dağılımının geçerli olduğu varsayımı yapılır (Foose, 1997). Çizelge 3.1'de Benson ve Daniel (1994)'in çalışmasında yer alan tipik dağılım parametreleri verilmiştir. Benson (1993) tarafından birçok farklı depo sahasından elde edilen 57 set hidrolik iletkenlik datanın istatistiksel analizi yapılmış ve vakaların % 65-75'inin log-normal dağılıma uyduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.1 Toprak tabakaların hidrolik iletkenliği için dağılım parametreleri (Benson ve Daniel, 1994b).

Referans	K (cm/sn)	C _{VK} ^b	Numune Sayısı	Test Türü
<i>Benson (1993)</i>	3 x 10 ⁻⁸	58	31	İnfiltrometre
<i>Benson (1993)</i>	3 x 10 ⁻⁷	386	42	Laboratuar testleri
<i>Benson (1989) ve Rogowski (1990)</i>	2 x 10 ⁻⁶	200	184	Lizimetre
<i>Sunnyview Depo Sahası^a</i>	2 x 10 ⁻⁸	95	24	Laboratuar testleri
<i>Mallard Tepesi^a</i>	1 x 10 ⁻⁸	78	24	Laboratuar testleri
<i>Tork County Depo Sahası^b</i>	2 x 10 ⁻⁸	176	64	Laboratuar testleri

^a Wisconsin Doğal Kaynaklar Departmanı'nın dosyalarından veriler

^b Varyasyon Katsayısı

3.1.2 Mekanik Dispersiyon

Karıştırma üzerine hızın etkisinin ölçüsü mekanik dispersiyon katsayısıdır. Mekanik dispersiyon Fick'in birinci kuralı ile açıklanır.

$$J_m = -D^m (\text{grad } c) \quad (3.5)$$

J_m : Mekanik dispersiyona bağlı kütle akımı

D^m : Mekanik dispersiyon katsayısı

grad c : Konsantrasyon gradyanı

Birçok durumda mekanik dispersiyonun etkileri kimyasal difüzyon ile karıştırılabilir. Bu nedenle iki terim hidrodinamik dispersiyon katsayısı olarak adlandırılan bir parametre içinde gruplandırılmıştır.

3.1.3 Serbest Çözeltide Difüzyon

Difüzyon problemlerinin temel olarak 4 farklı tipi vardır (Foose, 1997).

- 1) Self-difüzyon
- 2) İz-difüzyon
- 3) Tuz difüzyonu
- 4) Ters difüzyon

Serbest çözeltilerde difüzyon, maddenin sistemin bir bölümünden diğerine kendiliğinden geçişidir. Difüziv geçiş, kimyasalların potansiyel gradyanları ile oluşur. Ancak çoğu uygulamada kimyasal konsantrasyon değişimleri kullanılmaktadır. Difüzyon sonucu, iyon veya molekül yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye geçiş yapar. Geçişin konsantrasyon değişiminin bir sonucu olduğu düşünülebilir .

Kararlı durum difüzyonu Fick'in birinci kuralı ile açıklanabilir;

$$J_D = -D_o (\text{grad } c) \quad (3.6)$$

J_D : Difüziv kütle akımı

D_o : Serbest çözeltide difüzyon katsayısı

grad c : Konsantrasyon gradyanı

Fick'in birinci kuralı, partikül üzerine uygulanan birim kuvvet sonucu çözeltildeki iyon veya molekülün hızını sınırlandırma prosesi için kullanılan ampirik bir ilişkidir. Partikül üzerindeki kuvvet kimyasal potansiyel değişimin (gradyanın) sonucudur.

Serbest çözeltilde difüzyon geçiş yalnız difüzyon katsayısı ve konsantrasyon gradyanına bağlıdır. Kirletici konsantrasyonu arttıkça kirletici ve çözeltil arasındaki etkileşim daha önemli hale gelir. Kirletici ve çözeltil arasındaki etkileşime etki eden faktörler sıcaklık, viskozite ve kirletici ve çözeltilin elektrokimyasal özellikleridir. Bu etkilerin kombinasyonu serbest çözeltil difüzyon katsayısıdır.

Shackelford (1989), çok sayıda basit elektrolit kullanarak yaptığı çalışmada konsantrasyon ve serbest çözeltil difüzyon katsayısı arasında sistematik bir ilişki tespit edememiştir. Bunun nedeni Stokes kuralı ile Nernst-Einstein eşitliklerinin kombinasyonunun karmaşık yapısıdır. Konsantrasyon, iyon ve moleküllerin mekanik hareketini etkiler. Bunun nedeni çözeltilin elektrokimyasal özelliklerindeki değişimin sebep olduğu çözücü viskozitesindeki değişimdir. Kirletici elektrokimyasal doğası da konsantrasyon ile değişir.

Serbest çözeltil difüzyon katsayısı elektrolitik kuvvet ve basınca da bağlıdır. Elektrolitler birleşik ve ayrı olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Birleşik elektrolitler daha düşük kimyasal potansiyele sahiptir ve çözeltildeki partiküllerin harekete gösterdiği direnç daha fazladır. Basınç, çözeltilin viskozitesini ve kirleticinin kimyasal potansiyelini etkiler. Ancak çözeltil su olduğunda bu etki düşüktür.

Fick'in birinci kuralı kararlı durum difüzyonunu tanımlamak için kullanılabilir. Zamana bağlı konsantrasyon değişim hızı ise Fick'in ikinci kuralı ile açıklanabilir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D_o \text{ grad } c) \quad (3.7)$$

t : zaman

Serbest çözeltildeki difüzyon tek boyutluysa eşitlikler aşağıdaki şekle indirgenir.

$$J_D = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_o \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.9)$$

Eğer serbest çözeltil difüzyon katsayısının pozisyon ve konsantrasyondan bağımsız olduğu varsayımı yapılırsa (3.9) numaralı eşitlik şu eşitliğe dönüşür:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

İyonlar için serbest çözelti difüzyon katsayıları Çizelge 3.2’de, basit elektrolitler için ise Çizelge 3.3’de verilmiştir. Serbest çözelti difüzyon katsayıları üzerine çözelti konsantrasyonun etkileri de Çizelge 3.4’de verilmiştir. Çizelge 3.4’den de görüldüğü üzere çözelti konsantrasyonu arttıkça, difüzyon katsayısı da çok az miktarda artmaktadır denilebilir.

Çizelge 3.2 Temsili iyonlar için 25 °C’de serbest çözelti difüzyon katsayıları (Foose, 1997)

Anyon	$D_o \times 10^{-6}$ (cm ² /sn)	Katyon	$D_o \times 10^{-6}$ (cm ² /sn)
OH ⁻	52.8	H ⁺	93.1
F ⁻	14.7	Li ⁺	10.3
Cl ⁻	20.3	Na ⁺	13.3
Br ⁻	20.8	K ⁺	19.6
I ⁻	20.4	Rb ⁺	20.7
HCO ₃ ⁻	11.8	Cs ⁺	20.5
NO ₃ ⁻	19.0	Be ⁺²	5.98
SO ₄ ⁻²	10.6	Mg ⁺²	7.05
CO ₃ ⁻²	9.22	Ca ⁺²	7.92
–	–	Sr ⁺²	7.90
–	–	Ba ⁺²	8.46
–	–	Pb ⁺²	9.25
–	–	Cu ⁺²	7.13
–	–	Fe ⁺²	7.19
–	–	Cd ⁺²	7.17
–	–	Zn ⁺²	7.02
–	–	Ni ⁺²	6.79
–	–	Fe ⁺³	6.07
–	–	Cr ⁺³	5.94
–	–	Al ⁺³	5.95

Çizelge 3.3 Temsili basit elektrolitler için 25 °C’de serbest çözelti difüzyon katsayıları
(Foose, 1997)

Elektrolit	$D_0 \times 10^{-6}$ (cm²/sn)
HCl	33.36
HBr	34.00
LiCl	13.66
LiBr	13.77
NaCl	16.10
NaBr	16.25
NaI	16.14
KCl	19.33
KBr	20.16
KI	19.99
CsCl	20.44
CsCl ₂	13.35
BaCl ₂	13.85

Çizelge 3.4 Konsantre elektrolitik çözeltilerin 25 °C’de serbest çözelti difüzyon katsayıları
(Foose, 1997)

Konsantrasyon (mol/litre)	$D_o \times 10^{-6}$ (cm ² /sn)								
	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI	CaCl ₂	HCl	HBr
0.05	1.507	1.53	1.52	1.864	1.899	1.89	1.121	3.07	3.15
0.1	1.483	1.51	1.52	1.844	1.87	1.86	1.110	3.05	3.14
0.2	1.475	1.50	1.53	1.838	1.87	1.85	1.107	3.06	3.19
0.3	1.475	1.51	1.54	1.838	1.87	1.88	1.116	3.09	3.24
0.5	1.474	1.54	1.58	1.850	1.88	1.95	1.140	3.18	3.38
0.7	1.475	1.56	1.61	1.866	1.91	2.00	1.168	3.28	3.55
1.0	1.484	1.59	1.66	1.892	1.97	2.06	1.203	3.43	3.87
1.5	1.495	1.62	1.75	1.943	2.06	2.16	1.263	3.74	–
2.0	1.516	1.66	1.84	1.999	2.13	2.25	1.307	4.04	–
2.5	–	1.70	1.92	2.057	2.19	2.34	1.306	4.33	–
3.0	1.565	–	1.99	2.112	2.28	2.44	1.265	4.65	–
3.5	–	–	–	2.160	2.35	2.53	1.195	4.92	–
4.0	1.594	–	–	–	2.43	–	–	5.17	–

3.1.4 Toprakta Difüzyon

Toprakta difüzyon serbest çözeltilerden daha komplekstir. Mitchell (1993) çalışmasında bunun nedenlerini şöyle sıralamıştır.

- 1) Katı partiküller nedeniyle kesit alan daha azdır.
- 2) Gözenekli ortamdaki partiküller nedeniyle difüzyon yolları lineer değildir.
- 3) Katı partiküllerin elektriksel alanı difüze olan kimyasal türlerinin yollarını etkileyebilir.
- 4) Bazı kimyasal türlerin gecikmesinin nedeni kil mineralleri veya organikler üzerine adsorpsiyonu ve iyon değişimidir.

Kimyasal türlerin difüzyonunda toprağın etkilerini izah etmek için efektif difüzyon katsayısı (D^*) sıklıkla kullanılır. Shackelford ve Daniel (1991a) efektif difüzyon katsayısını tanımlamak için pratik bir eşitlik oluşturmuşlardır.

$$D^* = D_o \tau_a \quad (3.11)$$

τ_a : Eğrilik boyutu

τ_a , eğrilik boyutu gerçek geometrik eğriliği ve difüzyon yolu üzerindeki katı partiküllerin elektriksel alanlarının etkisiyle oluşan eğriliği kapsar.

Reaktif kirlenici ve toprak arasındaki kimyasal reaksiyonları izah etmek için şu eşitlik kullanılır.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D^* \partial^2 C}{R_d \partial x^2} \quad (3.12)$$

R_d : Retardasyon faktörü

R_d şu eşitlik ile hesaplanabilir;

$$R_d = 1 + \frac{\rho_b}{n_t} K_p \quad (3.13)$$

ρ_b : Toprağın kuru yoğunluğu

K_p : Ayrılma katsayısı

n_t : Toplam porozite

Ayrılma katsayısı, birim toprak kütlesi başına adsorplanan kirlenici kütlesini tanımlar. Reaktif kirlenicilerin geçişinin gecikmesine sebep olan prosesler adsorpsiyon-desorpsiyon, ayrışma, çökeltme, oksidasyon-redüksiyon ve kompleks oluşturma reaksiyonlarıdır. Bu prosesler içinde adsorpsiyon-desorpsiyon ve ayrışma prosesleri yaygın olarak modellenmektedir. Belirli aralıktaki konsantrasyonlar için ayrılma katsayısını belirlemek için denge çalışmaları yapılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi lineer olduğunda K_p dağılım katsayısı K_d olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi lineer olduğunda;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D^* \partial^2 C}{R_d \partial x^2} \quad (3.14)$$

eşitliğinin analitik çözümü vardır. Bu nedenle birçok çalışmada deneysel veriler lineer olmasa da lineer varsayımı yapılır.

3.1.4.1 Görünür Eğrilik

Çeşitli iyon ve moleküller için serbest çözelti difüzyon katsayıları veritabanı mevcuttur. Toprakta difüzyon, toprak şekli ile doğrudan ilişkilidir. Ancak toprak şeklini ölçecek herhangi bir test mevcut değildir. Bu nedenle,

$$D^* = D_o \tau_a \quad (3.15)$$

eşitliği kullanılır.

Literatürde yer alan çeşitli tipik eğrilik değerleri Çizelge 3.5’de verilmiştir. Görünür eğrilik faktörü verileri tipik olarak 0,15-0,35 aralığında yer almaktadır. Killi topraklar için bu aralık 0,15-0,3 iken, kum-bentonit karışımları için en geniş aralık söz konusudur (Foose, 1997).

3.1.4.2 Adsorpsiyon parametreleri

Denge durumunda kirletici maddenin toprak partikülleri üzerine adsorpsiyonu adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilir. Adsorpsiyon izotermi her bir toprak türü ve kirletici için spesifikdir. Bu nedenle adsorpsiyon analizleri her bir toprak türü ve kirletici için farklı olarak gerçekleştirilmelidir. Çoğu toprak türü ve kirletici için adsorpsiyon parametreleri ile ilgili önemli miktarda veri mevcuttur. Retardasyon faktörü ve dağılım katsayısı (ayrılma katsayısı) adsorpsiyonu karakterize etmek için sıklıkla kullanılan iki parametredir.

Tablo 2.6’da dağılım katsayıları ve retardasyon faktörleri özetlenmiştir. Dağılım katsayıları 3-96 ml/g arasında değişmekle beraber ortalama değer yaklaşık 40 ml/g’dir. Çizelge 3.6’da verilen R_d (retardasyon faktörü) değerleri toprağın yoğunluğu ile ilişkilidir. R_d retardasyonfaktörü katyon değişim kapasitesi artıka artar. Bütün inorganikler için R_d değeri aralığı 0,25-23,5 arasında değişmekle beraber çoğu 0,25-14 arasında yer almaktadır.

Çizelge 3.5 Temsili görünür eğrilik faktörleri (Foose, 1997)

Toprak	Doymuş veya τ Değerleri	τ Değerleri	Referans
³⁶Cl İzleyicisi			
Bentonit : Kum Karışımları	Doymuş	0.59 – 0.84	<i>Gillham vd. (1984)</i>
% 50 Kum : Bentonit Karışımı	Doymuş	0.08 – 0.12	<i>Gillham vd. (1985)</i>
Bentonit : Kum Karışımları	Doymuş	0.04 – 0.49	<i>Johnston vd. (1984)</i>
Silt Toprak	Doymamış	* 0.05 – 0.55	<i>Warncke ve Barber (1972)</i>
Kum	Doymuş	* 0.28	<i>Clarke ve Graham (1968)</i>
Toprak	Doymuş	* 0.36	<i>Clarke ve Graham (1968)</i>
Kil	Doymuş	* 0.31	<i>Clarke ve Graham (1968)</i>
Cl⁻ İzleyicisi			
Kumlu Toprak	Doymamış	0.21 – 0.35	<i>Barracloough ve Nye (1979)</i>
Kum	Doymamış	0.025 – 0.29	<i>Porter vd. (1960)</i>
Siltli Kil Toprak	Doymamış	0.064 – 0.26	<i>Porter vd. (1960)</i>
Kil	Doymamış	0.091 – 0.28	<i>Porter vd. (1960)</i>
Silt Toprak	Doymamış	0.031 – 0.57	<i>Warncke ve Barber (1981)</i>
Siltli Kil Toprak; Kumlu Toprak	Doymuş	0.08 – 0.22	<i>Barracloough ve Tinker (1981)</i>
Siltli Kil	Doymuş	0.13 – 0.30	<i>Crooks ve Quigley (1984)</i>
Kil	Doymuş	0.28 – 0.31	<i>Rowe vd. (1988)</i>
Balçık Kil	Doymuş	* 0.15	<i>Desaulniers vd. (1981)</i>
Siltli Kil	Doymuş	* 0.13 – 0.30	<i>Crooks ve Quigley (1984)</i>
Siltli Kil	Doymuş	* 0.10	<i>Quigley vd. (1984)</i>
Kumlu Toprak	Doymuş	* 0.21 – 0.35	<i>Barracloough ve Nye (1979)</i>
Siltli Kil Toprak; Kumlu Toprak	Doymuş	* 0.08 – 0.22	<i>Barracloough ve Tinker (1981)</i>
Kaolinit	Doymuş	0.24 – 0.53	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Kaolinit	Doymuş	* 0.12 – 0.50	<i>Shackelford (1988)</i>
Likit Kristal Kil	Doymuş	0.24	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Likit Kristal Kil	Doymuş	* 0.07 – 0.24	<i>Shackelford (1988)</i>
Cl⁻ ve SO₄⁻²			
Kil	Doymuş	* 0.55	<i>Li ve Gregory (1974)</i>
Br⁻ İzleyicisi			
Siltli Kil Toprak; Kumlu Toprak	Doymuş	* 0.19 – 0.30	<i>Barracloough ve Tinker (1981)</i>
Kumlu Toprak	Doymuş	* 0.25 – 0.35	<i>Barracloough ve Tinker (1981)</i>
Kaolinit	Doymuş	* 0.15 – 0.42	<i>Shackelford (1988)</i>
Likit Kristal Kil	Doymuş	* 0.08	<i>Shackelford (1988)</i>
³H İzleyicisi			
Bentonit : Kum Karışımları	Doymuş	0.33 – 0.70	<i>Gillham vd. (1984)</i>
Bentonit : Kum Karışımları	Doymuş	0.01 0.22	<i>Johnston vd. (1984)</i>

* D_o değerleri kullanılarak değerler yeniden hesaplandı.

Çizelge 3.6 İnorganik kimyasallar için dağılım katsayıları ve retardasyon faktörleri (Foose, 1997).

Toprak	CEC (meq/gr)	Kimyasal	K _d (mL/gr)	R _d	Referans
Lufkin Kili	25	K	–	23	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Lufkin Kili	25	K	–	22.7	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Lufkin Kili	25	K	–	23.5	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Sarnia Balçığı	9.66 – 10.93	K	–	5.4	<i>Barone vd. (1989)</i>
Sarnia Balçığı – Sızıntı Suyu Modeli	5	K	–	12.5	<i>Barone vd. (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.75	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.83	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.95	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.2 – 3.9	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.5	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.0	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.5	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.2	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	10.0	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	4.66	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	4.45	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.44	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.45	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Kaolinit	5	K	–	3.36	<i>Liao ve Daniel (1989)</i>
Lufkin Kili	25	Zn	–	2.2	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Lufkin Kili	25	Zn	–	22.8	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Lufkin Kili	25	Zn	–	21.9	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	Zn	–	2.6 – 3.2	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Kaolinit	5	Zn	–	2.98	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	Zn	–	2.97	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	Zn	–	3.15	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	Cd	–	1.8 – 2.1	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Kaolinit	5	Cd	–	2.00	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	Cd	–	2.03	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	5	Cd	–	2.04	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Kaolinit	15.1	Cd	70.82 ± 7.33	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>
Lufkin Kili	25	Cd	–	11	<i>Shackelford ve Daniel (1991b)</i>
Lufkin Kili	25	Cd	–	10.35	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Lufkin Kili	25	Cd	–	10.8	<i>Shackelford vd. (1990)</i>
Catlin Silt Toprağı	18.1	Cd	96.3 ± 5.2	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>
Sangamon Paleotoprağı	16.73	Cd	70.69 ± 7.08	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>
Vandalia Balçığı	4.94	Cd	28.6 ± 2.34	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>
Sarnia Balçığı	9.66 – 10.93	Na	–	1.6	<i>Barone vd. (1989)</i>
Sarnia Balçığı	9.66 – 10.93	Na	–	2.9	<i>Barone vd. (1989)</i>
Sarnia Balçığı	9.66 – 10.93	Ca	–	13.8	<i>Barone vd. (1989)</i>
Sarnia Balçığı	9.66 – 10.93	Mg	–	11.3	<i>Barone vd. (1989)</i>
Sangamon Paleotoprağı	16.73	As	4.86 ± 0.3	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>
Kaolinit	15.1	As	3.2 ± 0.25	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>
Vandalia Balçığı	4.94	As	2.95 ± 0.19	–	<i>Griffin vd. (1986)</i>

Dağılım katsayıları ve R_d değerleri çeşitli organik kimyasallar için Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Kloroform için R_d değeri 1,2 iken, etil benzen için 269'dur. Toprakta çoğu organik için dağılım katsayıları 0-11 ml/g aralığında değişmektedir. Park vd. (1990) tarafından yapılan çalışmada toprakta bir organik için dağılım katsayısı topraktaki organik karbon oranı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Organik kimyasal türleri ve varsayım yapılan adsorpsiyon izotermi için dağılım katsayısı, K_d aşağıda eşitlik kullanılarak tahmin edilebilir;

$$K_d = K_{ow} f_{oc} \quad (3.16)$$

K_{ow} : Organik karbon-normalize edilmiş toprak sorpsiyon katsayısı

f_{oc} : Topraktaki organik karbon oranı

Hasset vd. (1983)'te yaptıkları geniş bir çalışmada hidrofobik bileşikler için aşağıdaki ilişkileri bulmuşlardır:

$$\log K_{oc} = 3,95 - 0,62 \log S \quad (3.17)$$

$$\log K_{oc} = 0,088 + 0,909 \log K_{ow} \quad (3.18)$$

S: Sıvının çözünürlüğü (mg/l)

K_{ow} : Oktanol-su ayrılma katsayısı

Schwattzenbach ve Westall (1981), 8 sedimentte 13 halojenli alken ve benzen üzerine yaptıkları çalışmada şu eşitliğe ulaşmışlardır:

$$\log K_{oc} = 0,490 + 0,720 \log K_{ow} \quad (3.19)$$

Çizelge 3.7 Organik kimyasallar için dağılım katsayıları ve retardasyon faktörleri (Foose, 1997).

Toprak	f _{OC} (%)	Kimyasal	K _d (mL/gr)	R _d	Referans
Modifiye Montmorilonit	1.2	1,2 DCB	0.609	–	<i>Lo vd. (1994)</i>
Modifiye Montmorilonit	1.2	TCB	1.319	–	<i>Lo vd. (1994)</i>
Modifiye Montmorilonit	1.2	TECB	4.499	–	<i>Lo vd. (1994)</i>
Glacial Balçığı	0.7 – 1.3	Benzen	10	44	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Woodburn	1.10	Benzen	0.34	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Buzlu Balçık	0.7 – 1.3	TCE	15	65	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TCE	1.00 ± 0.21	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TCE	1.80 ± 0.82	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TCE	0.97 ± 0.20	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Baton Rouge Yüksek Plastikli Kil	1.0	TCE	8.3	40	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MCL ve TOL'lü karışımındaki TCE	1.13 ± 0.32	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MCL ve TOL'lü karışımındaki TCE	0.99 ± 0.46	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Glacial Balçığı	0.7 – 1.3	TOL	19	82	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TOL	0.93 ± 0.49	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TOL	1.02 ± 0.53	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	TOL	26	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	TOL	11.3 – 26	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Glatt Vadisi, İsviçre	–	TOL	0.37	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MCL ve TCE'li karışımındaki TOL	0.82	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MCL ve TCE'li karışımındaki TOL	0.83 ± 0.59	–	<i>Edil vd. (1995)</i>
Glacial Balçığı	0.7 – 1.3	Etilbenzen	62	269	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MC	0.12 ± 0.03	–	<i>Edil vd. (1991)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MC	0.19 ± 0.08	–	<i>Edil vd. (1992)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	MC	0.12 ± 0.02	–	<i>Edil vd. (1995)</i>
Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TCE ve TOL'lü karışımındaki MC	0.22 ± 0.10	–	<i>Edil vd. (1991)</i>

Kirby Gölü Balçığı	0.91 CEC 17.4 meq/100 gr	TCE ve TOL'lü karışımındaki MC	0.31 ± 0.22	–	<i>Edil vd. (1995)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	Aseton	0.19	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Mevcut Değil	–	Aseton	0.0018	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	1,4 – Dioksin	0.17	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	Anilin	1.3	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	Kloroform	6.0	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Gacial Balçığı	0.58 CEC 10 meq/100 gr	Kloroform	4.2 – 6.0	–	<i>Barone vd. (1992)</i>
Mevcut Değil	–	Kloroform	–	1.2	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Mevcut Değil	–	N – bütül alkol	0.018	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Glatt Vadisi, İsviçre	–	N – bütülbenzen	3.69	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Mevcut Değil	–	Karbon tetraklorür	0.42	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Woodburn	1.10	Klorobenzen	0.50	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Haggerstown Sitli Toprak	1.94	3,5-Dikloroanilin	2.5	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Woodburn	1.10	Diklorobenzen	3.45	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Glatt Vadisi, İsviçre	–	1,4-Dimetilbenzen	0.50	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Catlin Siltli Toprak	4.04	Dikloroetan	4.10	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Glatt Vadisi, İsviçre	–	1,4-Dimetilbenzen	0.50	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Woodburn	1.10	Etilbenzen	0.91	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Haggerstown Sitli Toprak	1.94	Naftalin	8.0	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Mevcut Değil	–	Nitrobenzen	0.12	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Haggerstown Sitli Toprak	1.10	Kuinolin	4.3	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Glatt Vadisi, İsviçre	–	1,2,3,4 Tetraklorobenzen	10.48	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Catlin Siltli Toprak	4.04	Trikloroetilen	17.3	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Mevcut Değil	–	1,2,4 Triklorobenzen	–	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>
Catlin Siltli Toprak	4.04	o-ksilen	10.4	–	<i>Acar ve Haider (1990)</i>

1,2 DCB Diklorobenzen

1,2,4 TCB Triklorobenzen

1,2,4,5 TECB Tetraklorobenzen

TCE Trikloroetilen

TOL Toluen

MC Metilenklorür

3.1.4.3 Difüzyon Katsayılarının Özeti

Çok sayıda toprak tipinde birçok organik ve inorganik kimyasal için difüzyon katsayıları ile ilgili literatürde çok geniş bir veritabanı mevcuttur. Bu veriler çok çeşitli test ve test metotları kullanılarak elde edilmiştir. Bu nedenle sonucun elde edilmesinde hangi tip testin kullanıldığının bilinmesi önemlidir. Çeşitli kimyasal türleri için efektif difüzyon katsayıları Çizelge 3.8, Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.8 Difüzyon katsayıları tablosu (Foose, 1997)

Kimyasal	Toprak	Ölçüm Sistemi	Tür	Form	Değer $D^* \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sn}$	Referans
$^{36}\text{Cl}^-$	Kum	HC	Self	$D_{0\tau}$	5.6	Clarke ve Graham (1968)
$^{36}\text{Cl}^-$	Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}$	7.1	Clarke ve Graham (1968)
$^{36}\text{Cl}^-$	Kil	HC	Self	$D_{0\tau}$	6.1	Clarke ve Graham (1968)
$^{36}\text{Cl}^-$	Kum – Bentonit	HC	Tuz	$D_{0\tau}$	7.0 – 10	Gillham vd. (1984)
Cl^-	Siltli Kil Toprak; Kumlu Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}$	1.6 – 4.4	Barracloough ve Tinker (1981)
Cl^-	Siltli Kil	CCC	Tuz	$D_{0\tau}$	6, 10	Crooks ve Quigley (1984)
Cl^-	Killi Toprak	CDC	Tuz	$D_{0\tau}$	5.7 – 6.3	Rowe vd. (1988)
Cl^-	Kaolinit	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	4.4 – 10	Shackelford (1988)
Cl^-	Kil Toprak	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	1.5 – 4.7	Shackelford (1988)
Br^-	Siltli Kil Toprak; Kumlu Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}$	3.7 – 6.4	Barracloough ve Tinker (1981)
Br^-	Toprak Çekirdekleri (arazi)	HC	Ters	$D_{0\tau}$	5.0 – 7.0	Barracloough ve Tinker (1982)
Br^-	Kaolinit	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	4.8 – 9.9	Shackelford (1988)
Br^-	Killi Toprak	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	1.0 – 18	Shackelford (1988)
$^3\text{H}^+$	Kum – Bentonit	HC	Tuz	$D_{0\tau}$	8.0 – 17	Gillham vd. (1984)
$^3\text{H}^+$	Kaolinit	HC	Self	$D_{0\tau}$	5.3 – 10.9	Phillips ve Brown (1968)
$^3\text{H}^+$	Montmorilonit	HC	Self	$D_{0\tau}$	4.5 – 9.0	Phillips ve Brown (1968)
^{32}P	Montmorilonit	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.017 – 0.12	Phillips vd. (1968)
^{32}P	Kaolinit	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.0028 – 0.22	Phillips vd. (1968)
^{32}P	İllit	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.0002 – 0.0034	Phillips vd. (1968)
^{32}P	Siltli Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.0050 – 0.0350	Phillips vd. (1968)
^{32}P	Killi Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.0086 – 0.0400	Phillips vd. (1968)
K^+	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{0\tau}$	6.3, 7.0	Rowe vd. (1988)
K^+	Kaolinit	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	12 – 18	Shackelford (1988a)
Na^+	Siltli Kil	CCC	Tuz	$D_{0\tau}$	2.5, 3.5	Crooks ve Quigley (1984)
Na^+	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{0\tau}$	4.8, 5.7	Rowe vd. (1988)
$^{86}\text{Rb}^+$	Kaolinit	HC	Self	$D_{0\tau}$	2.4	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Silt Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}$	1.2	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Killi Balçık	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.68	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Montmorilonit	HC	Self	$D_{0\tau}$	0.54	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Kaolinit	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.82	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Silt Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.61	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Killi Balçık	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.48	Phillips ve Brown (1964)
$^{86}\text{Rb}^+$	Montmorilonit	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.39	Phillips ve Brown (1964)
Ca^{+2}	Killi Toprak	CDC	Tuz	$D_{0\tau}$	3.8	Rowe vd. (1988)
Cd^{+2}	Kaolinit	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	3.2 – 7.6	Shackelford (1988a)
Cd^{+2}	Kil Toprak	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	3.0 – 10	Shackelford (1988a)

Cu^{+2}	Kaolinit	SRCC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	4.2	<i>Ellis vd. (1970a)</i>
Cu^{+2}	Montmorilonit	SRCC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	0.27 – 0.95	<i>Ellis vd. (1970a)</i>
Fe^{+2}	Montmorilonit	SRCC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	1.0	<i>Ellis vd. (1970b)</i>
Mn^{+2}	Kaolinit	SRCC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	0.16 – 0.44	<i>Ellis vd. (1970b)</i>
Pu^{+4}	Bentonit	SRCC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	< 0.0001– 0.03	<i>Idemitsu vd. (1990)</i>
$^{85}\text{Sr}^{+2}$	Kum – Bentonit	HC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	5.0 – 20	<i>Gillham vd. (1984)</i>
Zn^{+2}	Kaolinit	SRCC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	5.1	<i>Ellis vd. (1970a)</i>
Zn^{+2}	Kaolinit	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	3.5 – 10	<i>Shackelford (1988a)</i>
Zn^{+2}	Kil Toprak	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}$	1.5 – 25	<i>Shackelford (1988a)</i>
C_6H_6	Killi Balçık	SRDC	Tuz	$D_{0\tau}/R_d$	0.11	<i>Myrand v.d. (1989)</i>
Doymamış						
$^{36}\text{Cl}^-$	Silt Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}$	0.63 – 12	<i>Warncke ve Barber (1972)</i>
Cl^-	Silt Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}$	1.0 – 11	<i>Warncke ve Barber (1972)</i>
NO_3^-	Kumlu Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}\theta$	4.1 – 7.0	<i>Barracough ve Nye (1979)</i>
NO_3^-	Cam Boncuklar	HC	Ters	$D_{0\tau}$	15	<i>Romkens ve Bruce (1964)</i>
NO_3^-	Kum	HC	Ters	$D_{0\tau}$	14	<i>Romkens ve Bruce (1964)</i>
^{32}P	Silt	HC	Ters	$D_{0\tau}$	13	<i>Romkens ve Bruce (1964)</i>
$^{86}\text{Rb}^+$	Siltli Kil Toprak	SS, HC	Self	$D_{0\tau}\theta$	0.04 – 1.55	<i>Barracough ve Bye (1979)</i>
	Kil; Kumlu Toprak; Silt	HC	Self	$D_{0\tau}\theta$	0.056 – 0.155	<i>Graham – Bryce (1963)</i>
$^{109}\text{Cd}^{+2}$	Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}/R_d$	0.064 – 0.450	<i>Patil vd. (1963)</i>
^{65}Zn	Siltli Toprak; Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.000052 – 0.00032	<i>Mullins ve Sommers (1986)</i>
^{65}Zn	Doğal Toprak	HC	Self	$D_{0\tau}/R_d$	0.006 – 0.82	<i>Gupta ve Deb (1982)</i>
^{65}Zn	Siltli Toprak; Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.000018 – 0.0017	<i>Mullins ve Sommers (1986)</i>
^{65}Zn	Siltli Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.000001	<i>Warncke ve Barber (1972)</i>
^{65}Zn	Siltli Toprak	HC	Ters	$D_{0\tau}/R_d$	0.1	<i>Warncke ve Barber (1972)</i>

SS = kararlı durum; CCC = sabit kaynak konsantrasyonlu kolom; CDC = azalan kaynak konsantrasyonlu kolon;
 HC = yarı – hücre; SRCC = sabit kaynak konsantrasyonlu tek rezervuar; SRDC = azalan kaynak konsantrasyonlu tek rezervuar

Çizelge 3.9 Seçilmiş kimyasallar için difüzyon katsayıları (Foose, 1997)

Kimyasal	Toprak	Ölçüm Sistemi	Tür	Form	Değer	Referans
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC (sızıntı)	Tuz	D ₀ τ	7.5	Barone vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D ₀ τ	5.9	Johnson vd. (1989)
Cl ⁻	Killi Balçık	arazi	Tuz	D ₀ τ	5	Barone vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	6.0	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	6.0	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	6.0	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Cl ⁻	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	7.6	Rowe vd. (1988)
Na ⁺	Killi Balçık	CDC (sızıntı)	Tuz	D ₀ τ	4.6	Barone vd. (1988)
Na ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D ₀ τ	5.6	Barone vd. (1988)
Na ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	4.8	Rowe vd. (1988)
Na ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	5.7	Rowe vd. (1988)
Na ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	4.4	Rowe vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC (sızıntı)	Tuz	D ₀ τ	6.0	Barone vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D ₀ τ	7.5	Barone vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	7.0	Rowe vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	6.3	Rowe vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	7.0	Rowe vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	7.6	Rowe vd. (1988)
K ⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	6.0	Rowe vd. (1988)
Ca ⁺⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D ₀ τ	3.8	Barone vd. (1988)
Ca ⁺⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	3.8	Rowe vd. (1988)
Ca ⁺⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	3.8	Rowe vd. (1988)
Ca ⁺⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	4.1	Rowe vd. (1988)
Mg ⁺⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D ₀ τ	4.0	Barone vd. (1988)
Mg ⁺⁺	Killi Balçık	CDC	Tuz	D _m + D ₀ τ	3.8	Rowe vd. (1988)

Çizelge 3.10 Seçilmiş organik kimyasallar için difüzyon katsayıları (Foose, 1997)

Kimyasal	Toprak	Ölçüm Sistemi	Tür	Form	Değer	Referans
Aseton	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{O\tau}$	5.6	<i>Barone vd. (1992)</i>
Aseton	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.4	<i>Sharma vd. (1991)</i>
Aseton	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.69	<i>Sharma vd. (1991)</i>
1,4-Dioksan	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{O\tau}$	4.0	<i>Barone vd. (1992)</i>
Anilin	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{O\tau}$	6.8	<i>Barone vd. (1992)</i>
Kloroform	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{O\tau}$	11.0, yüksek	<i>Barone vd. (1992)</i>
Tolüen	Killi Balçık	CDC	Tuz	$D_{O\tau}$	13.8, yüksek	<i>Barone vd. (1992)</i>
Tolüen	Killi Balçık	arazi	Tuz	$D_{O\tau}$	0.05	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Benzen	Killi Balçık	arazi	Tuz	$D_{O\tau}$	0.2	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Benzen	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.5	<i>Sharma vd. (1991)</i>
Benzen	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.6	<i>Sharma vd. (1991)</i>
Trikloroeten	Killi Balçık	arazi	Tuz	$D_{O\tau}$	0.05	<i>Johnson vd. (1989)</i>
1,2-dikloropropan	Killi Balçık	arazi	Tuz	$D_{O\tau}$	0.1	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Etilbenzen	Killi Balçık	arazi	Tuz	$D_{O\tau}$	0.02	<i>Johnson vd. (1989)</i>
Naftalin	Killi Balçık	arazi	Tuz	$D_{O\tau}$	0.02	<i>Johnson vd. (1989)</i>
2 – Bütan	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.46	<i>Sharma vd. (1991)</i>
2 – Bütan	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.58	<i>Sharma vd. (1991)</i>
4-Metil-2 – pentanon	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.46	<i>Sharma vd. (1991)</i>
4-Metil-2-pentanon	MH	CDC	Tuz	$D_m + D_{O\tau}$	0.58	<i>Sharma vd. (1991)</i>

Çizelge 3.8, Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'daki veriler D^* ile test metodu arasında bir ilişki olup olmadığını tespit etmek için istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Toprak tipinin etkisi de incelenmiş, toprak tipi ile difüzyon katsayısı arasında sistematik bir ilişki bulunamamıştır. Sadece kum bentonit karışımlarının diğer topraklara oranla daha yüksek difüzyon katsayılarına sahip olduğu belirlenmiştir. Killi topraklar için kimyasalların difüzyon katsayıları $1-6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ arasında değişmektedir. Cd'un difüzyon katsayısı ise Cl^- ve Na^{+1} 'a oranla daha düşüktür. Toluen'in difüzyon katsayısı inorganik kimyasalların difüzyon katsayılarına oranla daha yüksektir.

3.1.4.4 Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması

Difüzyon katsayısı görünür eğrilik ile serbest çözelti difüzyon katsayısının bir sonucudur. Bu nedenle partiküler toprağın kavis özelliği yeterli derecede karakterize edilirse, çoğu kimyasal için efektif difüzyon katsayısı hesaplanabilir.

Görünür eğriliği ölçmede Klorid, Bromid gibi kimyasallar yardımıyla uygulanan metotlar nispeten basittir. Bu ölçümler sonucu, serbest çözelti difüzyon katsayısı da biliniyorsa uçucu organik bileşikler gibi efektif difüzyon katsayısının laboratuarda ölçümü zor olan kimyasallar için difüzyon katsayıları hesaplanabilir.

3.1.4.5 Uçucu Organik Bileşiklerin Ayrışması

Uçucu organik bileşiklerin ayrışma hızları ile ilgili sınırlı sayıda literatür çalışması mevcuttur. Biyolojik olarak ayrışma ve hidroliz iki temel ayrışma prosesidir. Analiz edilen uçucu organik bileşikler için birinci derece ayrışma sabiti 0,019 ile 0-045 1/gün arasında değişmektedir.

3.1.5 Difüzyon ve Mekanik Dispersiyon

Difüzyon ve mekanik dispersiyonun miktarını ölçmek Peklet sayısı ile mümkündür. Peklet sayısı adveksiyon ile geçen kütle miktarı ile difüzyon ve mekanik dispersiyon ile geçen kütle miktarı arasındaki boyutsuz orandır.

$$P_L = \frac{D^M}{D^*} \quad \text{veya} \quad P_L = \frac{V_s L}{D^*} \quad (3.20)$$

P_L : Boyutsuz Peklet Sayısı

L: Nüfuz bölgesi uzunluğu

Eğer Peklet sayıları 0,4'ten küçükse, geçiş difüzyon ile gerçekleşir. Peklet sayıları 0,4 iken geçişte tamamen difüzyon etkiliyken 6'ya doğru arttıkça mekanik dispersiyon difüzyonun etkilerinin üzerine baskın olmaya başlar.

3.2 Geosentetik Taban Malzemelerinden Geçiş

Geosentetik taban malzemeleri özellikle de geomembranlar akışkanların veya buharların hareketini engellemek için kullanılan polimerik materyallerdir. Üretim veya kurulum hataları dışında geomembranlar boşluk içermeyen gözeneksiz polimerlerdir. Geomembran boyunca geçiş iki proses sonucu gerçekleşir:

- 1) Üretim hataları, kurulum hasarları sonucu oluşan deliklerden ve döşeme esnasında oluşan açıklıklardan advektif geçiş
- 2) Kusursuz geomembrandan difüzyif geçiş

3.2.1 Advektif Geçiş Prosesleri

Geomembran boyunca Advektif kirletici geçişi geomembranlardaki deliklerden ve bağlantı yerlerindeki açıklıklardan gerçekleşir (Şekil 3.1). Geomembranlardaki delik ve hatalar; geomembran bağlantı yerlerindeki açıklıklar, geomembran tabakanın altındaki keskin materyallerin sebep olduğu küçük deliklerden oluşmaktadır. Giroud ve Bonaparte (1989) geomembran tabakalardaki kusurların oluşumunu araştırmış, 1-2 delik/ha için mükemmel kaliteli, 8-10 delik/ha iyi kaliteli ve 17 delik/ha kötü kaliteli geomembran sınıflandırması yapmışlardır (Foose, 1997).

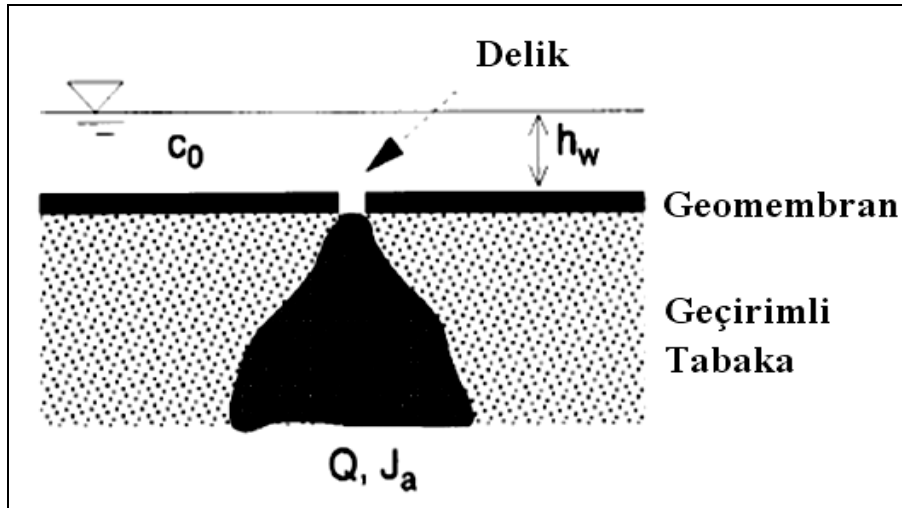
Adveksiyon ile kirletici geçişinde kütle akım hızı şu eşitlik ile hesaplanır :

$$J_A = -Qc \quad (3.21)$$

J_A : Advektif kütle akımı

Q : Akış hızı

C : Kirletici konsantrasyonu



Şekil 3.1 Geomembrandaki deliklerden sızma (Katsumi vd., 2001)

Geomembran boyunca akışkanın sızması üretim ve kurulum sonucu meydana gelen deliklerden, bağlantı yerlerinde oluşan yırtık ve açıklıklardan gerçekleşir. Geomembranlardaki deliklerden meydana gelen sızma ile ilgili yapılan ilk deneysel çalışma Brown vd. (1987)'e aittir. Bu çalışmada yuvarlak deliklere, dikey yarıklara ve bağlantı yeri

kusurlarına sahip polivinil klorür (PVC), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), etilen propilen lastik (EPDM) ve kloro sülfürlü polietilen (CSPE) geomembranlar test edilmiştir. Geomembranlar kaba çakıl veya sıkıştırılmış kil altına döşenmiştir. Brown vd., (1987) yaptıkları çalışmada sızma hızının delik büyüklüğü ve delik üzerindeki sıvının yüksekliği ile doğru orantılı olduğunu tespit etmişlerdir. PVC ve CSPE geomembranlardan sızma hızının diğerlerine oranla önemsenmeyecek derecede daha az olduğu ve geomembran kalınlığının sızma hızı üzerinde çok az etkisi olduğunu belirlemişlerdir.

Giroud ve Bonaparte, (1989) yaptıkları çalışmada geomembran kalınlığından çok daha düşük çapta deliklerden sızma hızını hesaplamak için şu eşitliği vermişlerdir. Geomembran dren tabakası altında yer alır ve kullanılan eşitlik Poiseuille akımı eşitliğidir.

$$Q = \frac{\pi \rho_f g h_p d^4}{128 \mu t_{gm}} \quad (3.22)$$

Q : Deliklerden sızma hızı

ρ_f : Akışkanın yoğunluğu

g : Yerçekimi ivmesi

h_p : Geomembran üzerindeki sıvının yüksekliği

μ : Sızıntı suyu dinamik viskozitesi

t_{gm} : Geomembran kalınlığı

Giroud ve Bonaparte (1989) geomembran kalınlığından daha büyük çapa sahip deliklerden sızma hızını hesaplamak için ise şu eşitliğin kullanılabileceğini belirlemişlerdir (Foose, 1997).

$$Q = c_B a \sqrt{2gh_p} \quad (3.23)$$

C_B : Deliklerin şekline bağlı boyutsuz katsayı

a : Delik alanı

Keskin kenarlı delikler için $C_B=0,6$ olarak alınabilir.

Gilbert ve Tang, (1993), Brown vd., (1987) yaptıkları çalışmalarda dairesel deliklere sahip HDPE geomembranlar için ortalama C_B değerini 0,87 olarak bulmuşlardır. Benson vd., (1995) tarafından yapılan laboratuvar çalışmasında deneysel olarak bulunan dairesel deliklerden sızma hızı, Giroud ve Bonaparte, (1989) tarafından verilen eşitliği kullanarak hesaplanan sızma hızı ile karşılaştırılmıştır. 1,0 ve 1,5 mm kalınlığa sahip HDPE geomembranlar için ortalama giriş

katsayısı (C_B) 0,61 ve 2,5 mm kalınlığında HDPE geomembranlar için ise 0,78 olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.11’de geomembranlardaki delikler için C_B değerleri verilmiştir (Foose, 1997).

Geomembranlardaki yarıklar için Benson vd., (1995)’nin bulduğu sızma hızları Giroud ve Bonaparte (1995) tarafından verilen eşitlik ile hesaplanan sızma hızlarından düşüktür. Benson vd. (1995)’nin çalışmasında bulduğu sonuçlara göre sızma hızını etkileyen ana faktör geomembranın sertliğidir. Daha esnek geomembranlardaki yarıklar daha sert HDPE geomembranlara göre açılmaya daha müsaittir.

Çizelge 3.11 Geomembranlardaki delikler için giriş katsayıları (Benson vd., 1995)

Giriş Katsayısı, C_B	Yorum	Referans
0.6	Keskin kenarları olan delikler	<i>Giroud ve Boneparte (1989)</i>
0.87	Laboratuar çalışmasının sonuçları	<i>Gilbert ve Tang (1993)</i>
0.61	1 ve 1.5 mm kalınlıkta geomembran	<i>Benson vd. (1995)</i>
0.78	2.5 mm kalınlıkta geomembran	<i>Benson vd. (1995)</i>

Benson vd., (1995) kurulum hasarlarının ve bağlantı yeri kusurlarının da etkilerini incelemiştir. Tornavida ve taş deliklerini laboratuarda simüle etmişlerdir. Çalışma sonucunda tornavida deliklerinin ortalama giriş katsayısının (C_B) 0,36, taş deliklerinin C_B değerlerinin ise 0,48-0,67 arasında olduğunu tesbit etmişlerdir. Sert geomembranlarda sızma hızının daha yüksek olduğunu, düzgün kenarlara sahip deliklerin C_B değerlerinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ancak bağlantı yeri kusurları ile ilgili bulunan sonuçlar çok değişken olduğundan dolayı anlamlı bir sonuca ulaşamamıştır.

3.2.2 Difüviz Geçiş Prosesleri

Geomembran tabakalardan difüviz geçiş materyalin polimer molekülleri arasındaki dokularda yer alan boşluklardan gerçekleşir. Kimyasalların geomembran boyunca geçişinde 3 basamak proses etkindir.

- 1) Geomembran üzerinde yer alan sıvıdan kimyasalın geomembran iç yüzeyine geçişi (adsorpsiyon)
- 2) Kimyasalın geomembran boyunca difüzyonu
- 3) Kimyasalın geomembran dış yüzeyinden ortama geçişi (desorpsiyon)

Sakti vd., (1993) yaptıkları çalışmada, organik kimyasal türlerinin önemli oranlarda geomembran boyunca difüze olabildiklerini ispatlamışlardır. Park ve Nibras, (1993) tarafından yapılan çalışmada yer alan laboratuvar testleri ve hesaplamaların sonuçlara göre; 0,75 mm kalınlıkta HDPE geomembrandan organik kimyasalların geçiş süresinin 1 gün olduğu ve 1 haftalık sızma sonucu kararlı akıma ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Temel kimyasal geçiş mekanizmaları Şekil 3.2’de verilmiştir. C_0 konsantrasyonuna sahip olan organik kimyasal öncelikle geomembran yüzeyine geçer, daha sonra geomembran boyunca ($K_g C_0$) difüze olur ve geomembran alt yüzeyinden tabandaki sıvıya geçer (C_e). Park vd., (1996) tarafından yapılan çalışmada organik kimyasalların moleküler difüzyonunun geomembran kusurlarından sızmasından daha önemli olduğu belirtilmiştir.

Geomembranlar ince olduğundan kararlı-durum şartlarına çok çabuk ulaşılır, geomembran boyunca konsantrasyon gradyanı sabit kabul edilir, organik kimyasalın kütle akımı şu eşitlikle hesaplanabilir (Park vd., 1996).

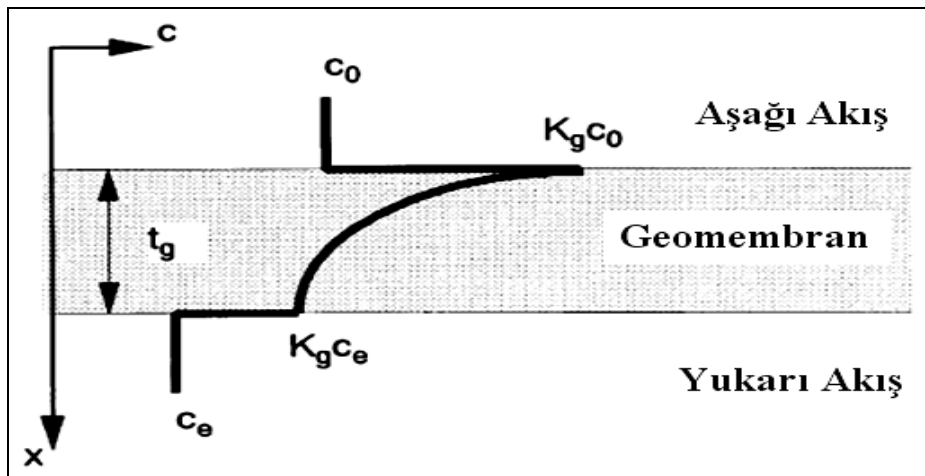
$$J_d = D_g K_g \frac{c_o - c_e}{t_g} \quad (3.24)$$

D_g : Kirleticinin difüzyon katsayısı

K_g : Kirleticisi-geomembran ayrılma katsayısı

C_e : Geomembran çıkışında kirleticisi konsantrasyonu

Haxo, (1990) tarafından yapılan çalışmada inorganik kirleticilerin geomembrandan difüzyon yoluyla geçemediği belirlenmiştir.



Şekil 3.2 Geomembrandan organik kirleticilerin geçişi için konsantrasyon profillerinin şematik görünüşü (Katsumi vd., 2001)

3.2.2.1 Ayrılma

Geomembran için ayrılma katsayısı denge durumunda geomembrana gelen kimyasal konsantrasyonun, geomembran ile temas halindeki ortamdaki kimyasal konsantrasyonuna oranıdır. Bu oran;

$$K_{d, gm} = \frac{(M_{\infty} / M_s) \rho_{gm}}{c_{ex}} \quad (3.25)$$

eşitliği ile ifade edilir.

M_{∞} : Denge halinde adsorplanan kirleticinin kütlesi

M_s : Geomembranın başlangıç kütlesi

ρ_{gm} : Geomembranın yoğunluğu

C_{ex} : Geomembran ile temas halindeki kirleticinin konsantrasyonu

Geomembrandan geçiş ile ilgili mevcut veriler sızma hızı ve geçiş süresi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu nedenle literatürde verilen parametreler gerçek geçiş parametreleri değildir (ayrılma katsayısı, difüzyon katsayısı). Park ve Nibras, (1993) tarafından belirlenen saf organik çözeltilerin HDPE geomembranlar için ayrılma katsayıları değerleri Çizelge 3.12'de verilmiştir. Çizelge 3.12'den de görüldüğü üzere saf organik çözeltiler için verilen ayrılma katsayıları 0,012-0,11 mL/g arasında değişmektedir. Ortalama değer 0,08 mL/g'dır.

Teoride ayrılma katsayısı HDPE kalınlığından bağımsızdır. Park ve Nibras, (1993) yaptıkları çalışmada 5 farklı kalınlıkta HDPE geomembran ve çözelti olarak toluen kullanmışlar, farklı kalınlıkta HDPE geomembranlar için ölçülen ayrılma katsayıları arasında fark tespit edememişlerdir. Toluene için ortalama ayrılma katsayısı 0,089'dur.

Park ve Nibras, (1993), Sakti, (1993), Haxo ve Lahey, (1988) ve Nibras, (1994) tarafından yapılan çalışmalarda doymuş sulu konsantrasyonlarda çeşitli organik bileşiklerin HDPE için ayrılma katsayıları Çizelge 3.13'de verilmiştir.

Nibras, (1994), toluen, trikloroetilen, metil klorür ve m-ksilen'in sulu çözeltileri için HDPE'nin ayrılma katsayılarını ölçmüştür (Çizelge 3.14).

Sakti (1993) VLDPE, PVC ve HDPE geomembranlar için ayrılma katsayılarını karşılaştırmış, analiz edilen organik kimyasallar için PVC taban örtüsünün en yüksek ayrılma katsayısına sahip olduğunu tespit etmiştir (Çizelge 3.15). Çizelge 3.16'da Park ve Nibras (1993) tarafından tespit edilen organik kimyasal karışımlar için ayrılma katsayıları verilmiştir.

Çizelge 3.12 Saf Organik çözeltilerin HDPE için ayrılma katsayıları (Park ve Nibras, 1993)

Kimyasal	K ± σ * mL/gr
Aseton	0.012 ± 0.001
Klorobenzen	0.083 ± 0.001
Etil asetat	0.024 ± 0.000
Etilbenzen	0.100 ± 0.002
n-Hekzan	0.086 ± 0.001
Metil klorür	0.060 ± 0.001
n-Oktan	0.080 ± 0.001
Toluen	0.090 ± 0.001
Toluen	0.090 ± 0.001
Toluen	0.095 ± 0.002
Toluen	0.087 ± 0.001
Toluen	0.093 ± 0.003
Toluen	0.080 ± 0.001
Trikloroetilen	0.11 ± 0.001
m-Ksilen	0.093 ± 0.001

* σ = Standart sapma

Çizelge 3.13 Doymuş sulu konsantrasyonlardaki organik kimyasallar için HDPE ayrılma katsayıları (Foose, 1997)

Kimyasal	K_d, gm	Referans
Toluen	140	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	148	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	150	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	137	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Toluen	158	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Trikloroetilen	113	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	115	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	114	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	131	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Trikloroetilen	88	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Trikloroetilen	52.25 ± 0.10	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Metilen klorür	6.3	<i>Sakti (1993)</i>
Metilen klorür	6.2	<i>Sakti (1993)</i>
Metilen klorür	6.4	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	455	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	450	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	465	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	366	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
m-ksilen	322	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
O-ksilen	422	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
O-ksilen	352	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
p-ksilen	387	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
p-ksilen	390	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Aseton	> 0.0128	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Aseton	< 167	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Benzen	54.3	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Benzen	30	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Metil Etil Keton	> 0.0246	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Metil Etil Keton	< 71	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
1,1,1-Trikloroetan	78.2	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
1,1,1-Trikloroetan	112	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>

Çizelge 3.14 Çeşitli sulu konsantrasyonlardaki organik kimyasallar için HDPE ayrılma katsayıları (Foose, 1997)

Kimyasal	Çözünürlüğün Sulu Konsantrasyon %'si		K _d , gm	Referans
	Giriş	Nihai		
Toluen	100	–	140	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	100	–	148	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	100	–	150	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	100	–	137	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Toluen	100	–	158	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Toluen	90	73	63.45 ± 14.90	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Toluen	60	46	86.27 ± 20.5	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Toluen	50	–	145	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	30	–	83.92 ± 2.76	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Toluen	10	–	135	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	5	3.5	151.03 ± 10.8	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Trikloroetilen	100	–	113	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	100	–	115	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	100	–	114	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	100	–	131	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Trikloroetilen	100	–	88	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Trikloroetilen	100	83	52.25 ± 0.10	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Trikloroetilen	60	51.3	44.48 ± 1.82	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Trikloroetilen	50	–	113	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	30	25.1	53.79 ± 2.29	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Trikloroetilen	10	–	112	<i>Sakti (1993)</i>
Trikloroetilen	5	3.8	82.31 ± 4.28	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Metilen Klorür	100	–	6.3	<i>Sakti (1993)</i>
Metilen Klorür	100	–	6.2	<i>Sakti (1993)</i>
Metilen Klorür	100	–	6.4	<i>Sakti (1993)</i>
Metilen Klorür	90	89	2.36 ± 0.053	<i>Park ve Nibras (1993)</i>

Metilen Klorür	60	60	2.10 ± 0.00	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Metilen Klorür	50	–	6.5	<i>Sakti (1993)</i>
Metilen Klorür	45	45	1.68 ± 0.056	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Metilen Klorür	30	30	1.77 ± 0.01	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Metilen Klorür	10	–	6.3	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	100	–	455 ± 2.85	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	100	–	450	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	100	–	465	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	100	–	366	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
m-ksilen	100	–	322	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
m-ksilen	90	50	201.32 ± 4.5	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
m-ksilen	60	34	192.63 ± 0.57	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
m-ksilen	50	–		<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	30	16	215.81 ± 6.76	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
m-ksilen	10	5	310.22 ± 6.00	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
m-ksilen	10	–	440	<i>Sakti (1993)</i>
o-ksilen	100	–	422	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
o-ksilen	100	–	352	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
p-ksilen	100	–	387	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
p-ksilen	100	–	390	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Aseton	100	–	> 0.0128	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Aseton	100	–	< 167	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Benzen	100	–	54.3	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Benzen	100	–	30	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Metil Etil Keton	100	–	> 0.0246	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
Metil Etil Keton	100	–	< 71	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
1,1,1-Trikloroetan	100	–	78.2	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>
1,1,1-Trikloroetan	100	–	112	<i>Haxo ve Lahey (1988)</i>

Çizelge 3.15 Doymuş sulu konsantrasyonlardaki organikler için VLDPE, PVC ve HDPE'nin ayrılma katsayıları

Kimyasal	$K_{d, gm}$		
	VLDPE	PVC	HDPE
m-ksilen	800	3300	465
Toluen	245	1160	150
Trikloroetilen	218	770	114
Metilen Klorür	20.5	39.0	6.4

Çizelge 3.16 0.76 mm HDPE'deki organik karışımlar için deneysel ve hesaplanan kütle akım parametreleri (Nibras, 1994)

Karışım	Kütlesel Oranı	Mol fraksiyonu	$D_{gm} \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sn}$		$K_{d, gm} \text{ mL/gr}$	
			Ölçülen	Saf Kimyasallardan Hesaplanan	Ölçülen	Saf Kimyasallardan Hesaplanan
TCE + Toluen	1 : 3	0.19 : 0.81	4.64	5.863	0.09	0.094
TCE + Toluen	1 : 1	0.41 : 0.59	4.44	7.49	0.095	0.098
TCE + Toluen	3 : 1	0.68 : 0.32	5.56	9.51	0.101	0.104
TCE + MCL	1 : 3	0.18 : 0.82	6.94	6.13	0.073	0.067
TCE + MCL	1 : 1	0.39 : 0.61	8.33	7.61	0.085	0.079
TCE + MCL	3 : 1	0.66 : 0.34	9.17	9.51	0.098	0.093
Tolüen + MC	1 : 3	0.23 : 0.77	3.33	4.76	0.066	0.067
Tolüen + MC	1 : 1	0.48 : 0.52	3.06	4.66	0.073	0.074
Tolüen + MC	3 : 1	0.74 : 0.26	2.78	4.55	0.080	0.082
TCE + Toluen + MCL	1 : 1 : 1	0.25:0.36:0.39	5.83	6.47	0.085	0.083

3.2.2.2 Geomembranlarda Difüzyon

Geomembranlar boyunca difüzyon topraktan difüzyon ile benzerlik gösterir ve Fick'in birinci kuralı ile açıklanabilir:

$$J_D = -D_{gm} (\text{grad } c) \quad (3.26)$$

J_D : Difüziv kütle akımı

D_{gm} : Geomembranın difüzyon katsayısı

grad c: Konsantrasyon gradyanı

Konsantrasyon gradyanı şu eşitlik ile hesaplanabilir:

$$\text{grad } c = \frac{c_i - c_l}{t_{gm}} \quad (3.27)$$

C_i : Geomembran yüzeyine gelen kirletici konsantrasyonu

C_l : Geomembrandan ayrılan kirletici konsantrasyonu

t_{gm} : Geomembran kalınlığı

Zamana bağlı konsantrasyon değişim hızı Fick'in ikinci kuralı ile hesaplanır:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D_{gm} \text{grad } c) \quad (3.28)$$

Difüzyon bir boyutluysa yukarıda verilen eşitlikler;

$$J_D = -D_{gm} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{gm} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.30)$$

şekline dönüşür.

Eğer D_{gm} pozisyon ve konsantrasyondan bağımsızsa 3.30 numaralı eşitlik;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{gm} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.31)$$

şekline indirgenir.

Geomembranlardan organiklerin difüzyonunda önemli etkileri olan çeşitli faktörler vardır. Difüzyon katsayıları sıvının konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Geomembrandan daha fazla organik kimyasal geçtiğinde difüzyon katsayısı artar çünkü polimerin yapısı değişikliğe

uğrar. Yine kimyasalın moleküler boyutu arttıkça difüzyon hızı düşer. Hacimli moleküller daha yavaş difüze olur. Nibras (1994)'a göre ayrılma ve difüzyon katsayıları arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile açıklanabilir;

$$K_{d,gm} = K_{d,gm_0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3.32)$$

$$D_{gm} = D_{gm_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (3.33)$$

K_{d,gm_0} : Ayrılma katsayısı (standart sıcaklıkta)

D_{gm_0} : Difüzyon katsayısı (standart sıcaklıkta)

ΔE : Difüzyon aktivasyon enerjisi

ΔH : Çözelti sıcaklığı

R: Gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

Çeşitli araştırmacılar tarafından ölçülen farklı saf kimyasallar için difüzyon katsayıları Çizelge 3.17'de verilmiştir (Sakti, 1993; Park ve Nibras, 1993; Foose, 1997). Birden fazla difüzyon katsayısına sahip kimyasallar metilen klorür ve toluendir. Park ve Nibras (1993) toluen ile yaptıkları çalışmada HDPE için 6 farklı difüzyon katsayısı bulmuşlardır. Çalışmada 5 farklı kalınlıkta (0,76-2,54 mm) HDPE kullanılmış, toluen için ortalama difüzyon katsayısı $5,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Difüzyon katsayısı moleküler çap arttıkça düşer. Klorlu bileşikler benzer dipol moment ve çözünürlüğe sahip organik kimyasallara göre yüksek difüzyon hızına sahiptir.

HDPE için sulu organik çözeltilerin difüzyon katsayıları Çizelge 3.18'de verilmiştir. Difüzyon katsayıları sulu çözeltilerin konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Çizelge 3.18'den de görüldüğü üzere Metilen klorür en yüksek, m-ksilen en düşük difüzyon katsayısına sahiptir.

Çizelge 3.17 Saf organik kimyasalların HDPE için difüzyon katsayıları (Foose, 1997)

Kimyasal	$D_{gm} \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sn}$	Referans
1,1,2 Trikloroetan	1.42	<i>Britton vd. (1989)a</i>
1,2–Dikloroetan	2.25	<i>Britton vd. (1989)a</i>
Metilen Klorür	8.89	<i>Britton vd. (1989)a</i>
Metilen Klorür	4.86	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Stiren	5.00	<i>Britton vd. (1989)a</i>
Benzen	4.17	<i>Britton vd. (1989)a</i>
Toluen	7.22	<i>Britton vd. (1989)a</i>
Toluen	3.61	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Toluen	5.00	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Toluen	4.17	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Toluen	4.17	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Toluen	9.8	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Aseton	0.51	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Klorobenzen	2.42	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Etil asetat	0.79	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Etilbenzen	2.78	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
n–Hekzan	3.61	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
n–Oktan	1.89	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Toluen	4.44	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
Trikloroetilen	11.9	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>
m–ksilen	3.68	<i>Park ve Nibras (1993)b</i>

^a 22 °C'lik bir sıcaklıkta kaydedilen değerler

^b 20 °C'lik bir sıcaklıkta kaydedilen değerler

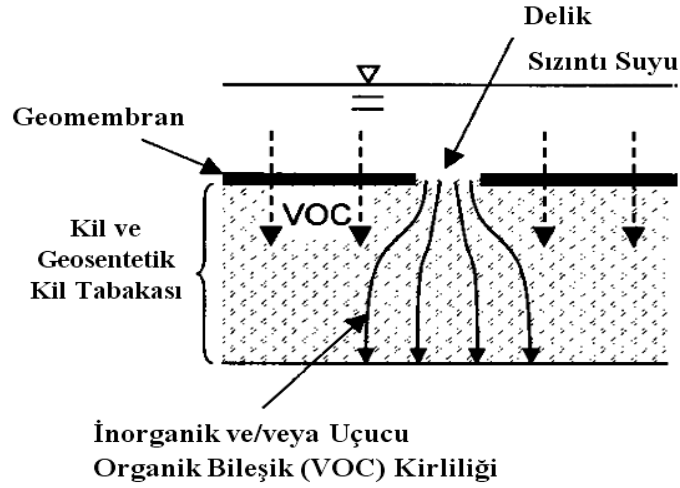
Çizelge 3.18 Seçilmiş sulu organik çözeltilerin için difüzyon katsayıları (Foose, 1997)

Kimyasal	Başlangıç konsantrasyonu (mmol/L)	Çözünürlüğün Sulu Konsantrasyon %'si		$D_{gm} \times 10^{-9}$ (cm^2/sn)	Referans
		Giriş	Nihai		
Toluen	–	–	–	5.28	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	–	100	–	4.33	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	–	100	–	3.67	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	5.03	90	73	5.14	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Toluen	3.35	60	46	4.72	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Toluen	–	50	–	3.56	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	1.68	30	25	3.47	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
Toluen	–	10	–	3.17	<i>Sakti (1993)</i>
Toluen	0.28	5	3.5	5.55	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
TCE	–	100	–	4.22	<i>Sakti (1993)</i>
TCE	–	100	–	5.22	<i>Sakti (1993)</i>
TCE	–	100	–	6.58	<i>Sakti (1993)</i>
TCE	8.37	100	83	7.55	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
TCE	5.02	60	51.3	7.22	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
TCE	–	50	–	4.69	<i>Sakti (1993)</i>
TCE	2.5	30	25.1	5.00	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
TCE	–	10	–	4.06	<i>Sakti (1993)</i>
TCE	0.42	5	3.8	4.44	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
MCL	234.4	90	89	22.8	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
MCL	157.5	60	60	15.8	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
MCL	117.1	45	45	19.7	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
MCL	78.75	30	30	44.7	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
MCL	13.12	5	5	5.83	<i>Park ve Nibras (1993)</i>
m-ksilen	–	–	–	3.59	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	–	–	–	2.92	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	–	–	–	2.6	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	1.61	50	50	3.33	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	1.07	34	34	3.61	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	–	–	–	2.4	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	0.54	16	16	3.06	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	0.19	5	5	3.10	<i>Sakti (1993)</i>
m-ksilen	–	–	–	2.19	<i>Sakti (1993)</i>

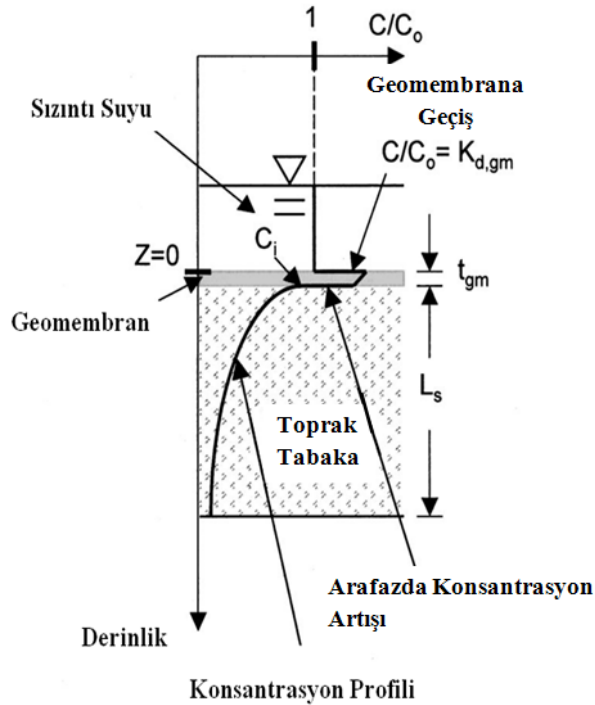
3.3 Kompozit Taban Örtülerinden Geçiş

Kompozit taban örtülerinden kirletici geçişi için iki yol vardır.

1. Organik ve inorganik kirleticilerin önce geomembran kusurlarından adveksiyon ve difüzyonu ve daha sonra toprak örtüden difüzyonu (Şekil 3.3)
2. Organik kirleticilerin kusursuz geomembrandan ve toprak örtüden difüzyonu (Şekil 3.4)



Şekil 3.3 Kompozit tabakalardaki kirletici geçiş yolları (Foose vd., 2002)



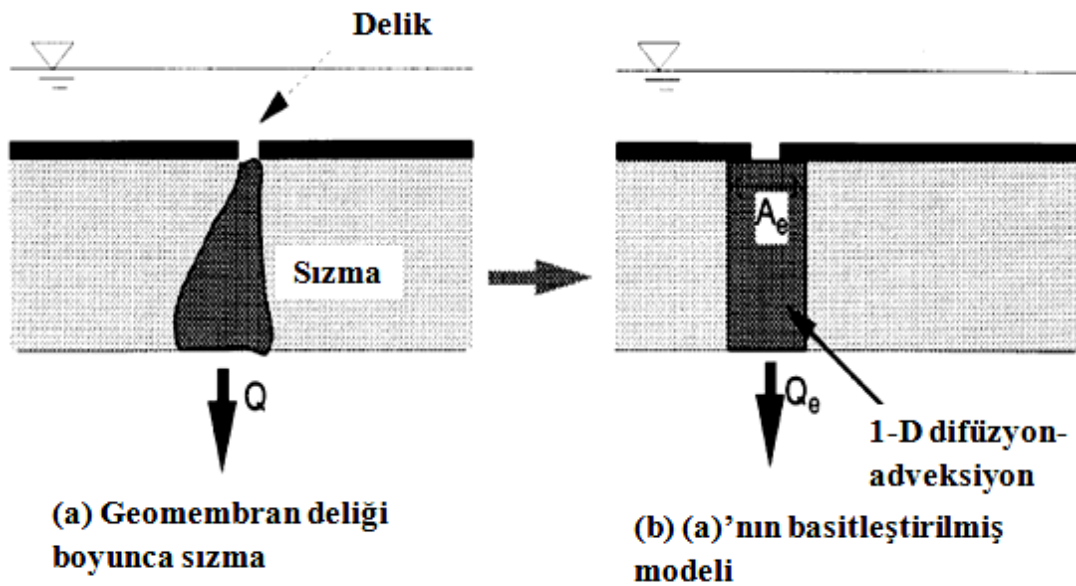
Şekil 3.4 Kusursuz kompozit taban örtülerinden uçucu organik bileşiklerin geçişinin şematik gösterimi (Foose vd., 2002)

Net kirlenici geçişi bu iki prosesin kombinasyonu ile gerçekleşir. Örneğin sızıntı suyu geomembrandaki hatalardan akarak geçer ve toprak katmanından difüze olur.

Kompozit taban örtüleri geomembran ve kil tabakalarının avantajını kullanır. Geomembran sızmanın gerçekleştiği alanı sınırlarken, kil tabaka geomembran kusurlarından sızmayı minimize eder. Sonuç olarak kompozit tabakalardan sızma şiddeti, tek geomembran veya tek kil tabakadan sızmadan daha az miktardadır.

Kompozit taban örtülerinde geomembran kusurlarından geçişte sızma hızının hesaplanması için çeşitli eşitlikler verilmiştir (Katsumi, 2001; Foote, 1997). Sızma hızını hesaplamak için geomembran ve kil tabaka arasındaki temas, deliğin boyutu, deliğin şekli ve kil tabakanın kalınlığı bilinmelidir. Geomembran ile kil tabaka arasında iyi temas sızmayı minimize eder. Çünkü kil tabakasındaki akış için daha az alan mevcuttur. Zayıf temas durumunda ise sıvı geomembran ve kil arasında serbestçe hareket eder. Zayıf temas geomembran serilirken meydana gelen katlardan ve kil tabakanın düzensiz döşenmesinden ileri gelir.

Kompozit taban örtülerinden inorganik kimyasalların geçişinde geomembran kusurlarından sızma ana geçiş mekanizmasıdır. Bu geçiş prosesi üç boyutludur. Üç boyutlu sistem Q_e debisinin A_e alanından geçtiği bir boyutlu sistem eşitliğine yaklaştırılırsa analiz edilebilir. Geçiş hesaplamaları bir boyutlu adveksiyon – difüzyon eşitliği kullanılarak yapılabilir. Efektif alan A_e , geçiş alanının, ortalama sızma alanına eşit olduğu varsayımı yapılarak tanımlanır. Bu varsayım yapılarak A_e Darcy Kanunu kullanılarak hesaplanır:



Şekil 3.5 Kompozit taban örtülerinden inorganik kirlenici geçişi basitleştirilmiş analizi kavramsal şekli (Katsumi vd., 2001)

$$A_e = \frac{Q_e}{k_i} \quad (3.34)$$

i : Bir boyutlu akış için ortalama dikey gradyan ($i = 1 + h_w / L$)

Q_e büyüklüğü deliklerin şekline, toprak ile geomembran arasındaki temas oranına ve sızıntı suyu yüksekliğine bağlıdır.

Giroud vd. (1998), Rowe (1998) ve Foose (1997) tarafından verilen eşitlikler Q_e hesaplamasında kullanılabilir,

$$Q_e = F_r k h_t r \quad (3.35)$$

eşitliğiyle hesaplanabilir.

Lineer açıklık için Q_e 'nin hesaplanmasında;

$$Q_e = F_w k h_t \quad (3.36)$$

eşitliği kullanılabilir.

h_t : toplam yükseklik

r : delik yarıçapı

F_r, F_w : akış faktörleri

Akış faktörleri listesi Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19 Akış faktörleri listesi (Katsumi, vd., 2001)

Temas Durumu	Dairesel Delik (F_r)	Uzun Yarık (F_w)
Mükemmel temas	$F_r=4+3,35(r/L)$	$F_w=1/(0,52-0,76\log(w/L))$
İyi temas	$F_{r,g}=168,5r^{0,85}F_r$	$F_{w,g}=6,45 F_w$
Zayıf temas	$F_{r,p}=5,48 F_{r,g}$	$F_{w,p}=2,35 F_{w,g}$

Taban örtüsünün kütle akımı hesaplanırken toplam alan yerine A_e kullanılır;

$$J_{toplamlam} = J_e N A_e \quad (3.37)$$

Organik kimyasalların kompozit taban örtülerinden geçişinde şu varsayımlar yapılır;

- Geomembran kusurları boyunca sızıntı ihmal edilebilir çünkü geomembran boyunca moleküler difüzyon çok daha önemlidir.

- Geomembran boyunca difüzyon ihmal edilebilir çünkü geomembran kil tabakaya oranla çok incedir.
- Adveksiyon sıfır kabul edilir çünkü geomembran sızmayı çok küçük miktarlara indirger.

3.3.1 Advektif Geçiş Prosesleri

Kompozit taban örtülerinden advektif geçiş üç basamaklı proses ile tanımlanabilir. İlk olarak akışkan membrandaki delik veya hatalardan geçer, daha sonra geomembran ile toprak arasında boşluk varsa bu boşlukta yana doğru akar ve son olarak akışkan alt katmandaki toprağın içine nüfuz eder ve toprak boyunca ilerler.

Kompozit taban örtülerinden advektif geçiş için üç aşama içinde ikinci aşama en az anlaşılır olanıdır. Geomembran ile toprak tabaka arasındaki boşluklar geomembranın serilirken katlanmış olmasından veya toprak tabakanın düzensizliğinden kaynaklanabilir. Geomembran ve toprak tabaka arasındaki ara yüzeyin boyutu ve düzgünlüğü ile ilgili çok az veri mevcuttur. Giroud vd., (1992), ara yüzeyi iyi ve kötü olarak tanımlamışlardır.

Giroud vd., (1992)'nin çalışmasına göre;

- İyi temas şartları: Geomembranın mümkün olduğunca düzgün ve katlamasız serildiği, geomembranın altında az geçirgen, yeterli derecede sıkıştırılmış, pürüzsüz yüzeye sahip toprak tabakanın olduğu durum.
- Kötü temas şartları: Geomembranın birçok kat oluşacak şekilde serildiği ve/veya geomembranın altındaki az geçirgen toprak tabakanın iyi şekilde sıkıştırılmadığı ve pürüzsüz olmadığı durum.

şeklinde tanımlanır.

Kompozit taban örtüsünden akış hızının değerlendirilmesinde önemli diğer faktörler deliğin boyutu, toprak tabakanın hidrolik iletkenliği ve örtü üzerindeki sıvının yüksekliğidir (Giroud vd., 1992). Geomembranın tipi ve kalınlığı sızma hızı üzerinde çok küçük bir etkiye sahiptir.

Geomembran ve toprak örtü arasındaki ara yüzeyin kalitesi ıslanma çapını etkiler. Islanma çapı akışkanın geomembrandaki kusur veya delikten geçtikten sonra yana doğru yayılmasının bir ölçüsüdür. Eğer geomembran ve toprak örtü arasında mükemmel temas varsa (ıslanma çapının delik çapına eşit olduğu ideal durum), aşağıdaki eşitlik kompozit taban örtüsünde dairesel delik boyunca akımın hesaplanması için kullanılır (Giroud ve Bonaparte, 1989).

$$Q = \frac{K_s a (h_p + H_s)}{H_s} \quad (3.38)$$

Q : Geomembrandaki deliğin birim uzunluğu başına sızma hızı

K_s : Toprak tabakanın hidrolik iletkenliği

a : Delik alanı

h_p : Geomembran üzerindeki sıvının yüksekliği

H_s : Toprak tabakanın kalınlığı

Bu eşitlik akışkanın toprak tabakada yana doğru yayılmadığı varsayımı üzerine kurulmuştur. Sızma hızı için daha gerçeğe yakın bir yaklaşım için geomembran ve toprak tabaka arasında mükemmel temasın yanında yatay yayılmanın etkileri de göz önünde bulundurulur.

$$Q = \pi K_s h_p d \quad (3.39)$$

d : Delik çapı

Bachel (1993) yaptığı çalışmada bu eşitliğin doğruya yakın olduğunu tespit etmiştir. Kompozit taban örtüsünde ortalama hidrolik gradyan Giroud vd., (1992), tarafından verilen şu eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$i_{avg} = 1 + \left[\frac{h_t}{2 T_s \ln \left(\frac{R_w}{r} \right)} \right] \quad (3.40)$$

i_{avg} : Ortalama hidrolik gradyan

R_w : Islanma yarıçapı

r : Delik yarıçapı

Gradyan eşitliği sızıntı suyu derinliğinin taban örtüsü kalınlığından fazla olduğu durumlarda kullanılmalıdır. Giroud ve Bonaparte, (1996) yaptıkları çalışmada mükemmel ara yüzey temasını, geomembran ve toprak örtü arasındaki boşluğun 0,02 – 0,15 mm aralığında olduğu durum olarak tanımlamışlardır. Giroud ve Bonaparte (1989b) tarafından yapılan bir diğer çalışmada dairesel delik için ıslanma yarıçapını ve sızma hızını hesaplamak için aşağıdaki ampirik eşitlikler verilmiştir:

$$Q = 0.7 a^{0.1} K_s^{0.88} h_p \quad (3.41)$$

$$R_w = 0,5 a^{0.05} K_s^{-0.06} h_p^{0.5} \quad (3.42)$$

Eşitliklerde yer alan a , K_s ve h_p birimleri sırasıyla m^2 , m/s ve m 'dir.

İyi temas durumunda eşitlikler;

$$Q = 0.21 a^{0.1} K_s^{0.74} h_p^{0.9} \quad (3.43)$$

$$R_w = 0.26 a^{0.05} K_s^{-0.13} h_p^{0.45} \quad (3.44)$$

Kötü temas durumunda ise;

$$Q = 0.15 a^{0.1} K_s^{0.74} h_p^{0.9} \quad (3.45)$$

$$R_w = 0.61 a^{0.05} K_s^{-0.13} h_p^{0.45} \quad (3.46)$$

şeklindedir.

Giroud vd., (1992)'in çalışmasında uzunluğu genişliğinden büyük olan delikler içinde eşitlikler yer almaktadır. Bu tip delikler bağlantı yeri açıklıklarını da temsil eder. Bu tip delik ve yarıklar için deliğin birim uzunluğundan sızma hızı şu eşitlik yardımıyla hesaplanabilir;

$$Q = K_s i_{avg} 2R_w (L - w) \quad (3.47)$$

L : Delik, yarık uzunluğu

w : Delik, yarık genişliği

Bu eşitliklerde şu varsayımlar yapılmıştır;

- Geomembran üzerindeki sıvının derinliği, toprak tabakanın kalınlığından küçüktür,
- Sıvı sıcaklığı $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir,
- Toprağın hidrolik iletkenliği 10^{-8} ve 10^{-10} m/s arasındadır,
- Toprak tabakanın hidrolik iletkenliği geomembran üzerindeki materyalin hidrolik iletkenliğinden düşüktür.

Sızıntı suyunun derinliğinin, taban örtüsünün kalınlığından büyük olduğu durumlarda sızma hızının hesaplanmasında şu eşitlik kullanılır,

$$Q = K_s i_{avg} A_w \quad (3.48)$$

A_w : Islak alan

3.3.2 Difüviz Geçiş Prosesleri

Kompozit taban örtülerinden difüviz geçiş iki temel aşamada gerçekleşir:

- 1) Geomembrandan geçiş
- 2) Toprak tabakadan geçiş

Kompozit taban örtülerinden difüviz geçiş için hesaplamalar, kompozit taban örtüsünü bileşenleri olan geomembran ve toprak tabakadan difüviz geçişin birleşimi olarak uygulanabilir.

Kirletici Geçişi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Johnson vd. (1989) tarafından Ontario Kanada'nın güneybatısında yer alan 5 yaşındaki tehlikeli atık depo sahasında yapılan çalışmada, depo sahası tabanındaki kil tabakanın çeşitli derinliklerinden numune alınarak klorür ve uçucu organik bileşiklerin nüfuz ettiği derinlik araştırılmıştır. Çalışmada tesbit edilen dominant organik kirleticiler benzen, toluen ve etilbenzendir. Çalışma sonucunda klorür depo sahası tabanından 83 cm derinlikte tesbit edilirken, en hareketli organik bileşikler en fazla 15 cm derinlikte tesbit edilmiştir. Darcy kanununa göre kirletici geçişinde etkili olan mekanizma sadece adveksiyon olsa klorürün ulaşabileceği derinlik 0,75 cm iken üç ayrı bölgede klorürün sızma uzaklığı 83, 75 ve 46 cm'dir. Çalışma sonucunda beklenen ve gözlemlenen difüzyon uzaklıkları yanında adveksiyon uzaklığının ihmal edilebileceği, elde edilen sonuçlarla model yapıldığında birçok organik kirleticinin kil tabakayı geçerek yer altı sularına ulaşacağı, adsorplanmayan kirleticilerin geçişini geçirimsizliği az kil tabakaların engellemeyeceği, adsorpsiyonun geçiş zamanını uzatacağını ancak bazı öncelikli kirleticilerin geçişini engelleyemeyeceği tesbit edilmiştir.

Smith ve Jaffe (1994) tarafından yapılan çalışmada, Ottawa kumu, işlem görmemiş bentonit ve organobentonit karışımının organik kirletici geçişi üzerine etkileri araştırılmış, organik olarak modifiye edilen bentonitlerin atık bertaraf sahalarında taban malzemesi olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Ağırlık olarak %88 Ottawa kumu, %8 işlem görmemiş bentonit ve %4 organobentonit karışımının hidrolik iletkenliği 10^{-8} cm/sn'dir. Sulu çözülden Ottawa kumu, bentonit ve iki farklı organobentonit üzerine benzen sorpsiyonu çalışmaları yapılmış, çalışma sonucunda, organobentonitlerin benzeni kum ve bentonite oranla daha yüksek adsorplama kapasitesi olduğu belirlenmiş, tek boyutlu kirletici geçiş modeli elde edilen deneysel verilere uygulandığında taban örtüsü olarak organobentonit kullanımının klasik taban malzemelerine oranla benzen geçişini önemli oranda azalttığı tesbit edilmiştir.

Foose vd. (1996) yaptıkları çalışmada, 3 performans kriterini (sızma hızı, kimyasal konsantrasyonu, kirletici akışı) karşılaştırmış ve taban örtüsünün verimliliğinin seçilen performans kriterine dayandığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada geomembrandan, kil ve kompozit örtülerden kimyasal geçişini etkileyen faktörler incelenmiş, depo sahası taban örtü sistemlerini değerlendirmek için sadeleştirilmiş performans-bazlı metot verilmiştir. Önerilen metot mühendislik uygulamalarında kullanılmakta ve sadece kimyasal geçişi içermektedir. Tek geomembran tabaka, tek 60 cm'lik kil tabaka (hidrolik iletkenlik = 10^{-7} cm/sn) ile sızma miktarı anlamında benzer sonuçlar verse de geomembran tabakanın daha büyük miktar

organik kimyasalın, moleküler difüzyon ile geçişine izin verdiği, kil tabakanın kalınlığının 60 cm'den 120 cm'ye artırılmasının kimyasal geçişini azalttığı, gecikme etkisini arttırdığı, ancak 60 cm kil tabakanın üzerine geomembran yerleştirilmesinin kimyasal geçişinin azaltılmasında daha büyük katkı sağladığı ve gecikme etkisini arttırdığı, tek geomembran ve 10^{-6} cm/sn hidrolik iletkenliğe sahip tek kil tabakadan oluşan sisteme oranla daha düşük miktarda inorganik geçişine sebep olduğu sonuçlarına varılmıştır.

Fatta vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada, Yunanistan Ano Liosis düzenli depo sahası sızıntı suyu kompozisyonu konvansiyonel parametreler bakımından değerlendirilmiş, depo sahası yakınında yer alan yer altı suyu aynı parametreler bakımından karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucu yer altı suyunun çoğu fiziksel ve kimyasal parametresinin izin verilen limitleri aştığı, içme suyu olarak kullanılmaya uygun olmadığı tesbit edilmiştir. Çalışma kapsamında depo sahası tabanından depo sahası kapatıldıktan sonra yıllık sızma miktarını belirlemek için düzenli depo sahası performansı hidrolojik değerlendirme uygulaması yapılmıştır. Depo sahası performansı hidrolojik değerlendirme modeli uygulaması sonucu depo sahası kapatıldıktan sonra yıllık toplam yağışın %42,76'sının tabandan sızdığı belirlenmiştir. Sızıntı suyunun organik yükünün yüksek olduğu, sızıntı suyu bünyesinde bulunan organik maddenin kolay ayrışabilir olmadığı, stabilizasyonun son safhada olduğu, yüksek klorür konsantrasyonunun yer altı suyu kalitesi bakımından tehdit oluşturduğu ve sızıntı suyunun taban sisteminden yer altı suyuna karıştığı sonuçlarına varılmıştır.

Oman ve Rosqvist (1999) tarafından yapılan çalışmanın amacı organik bileşiklerin pilot ölçekli depo sahasından sızan su ile geçişinin incelenmesidir. Pilot ölçekli depo sahası gerçek depo sahasına inşa edilmiş olup 540 m^3 evsel atık içermektedir. Organik bileşikler depo sahasının üzerinden verilmiş ve atık günde 10 ml su ile sulanmıştır. Sızıntı suyu numuneleri haftalık olarak analiz edilmiştir. Sonuç olarak önemli miktarlarda suyun organik bileşikler ile birlikte depo sahası boyunca tercihli akış yollarında sızdığı, geçiş esnasında organik bileşiklerin sorpsiyon ile kısmen tutulduğu, fakat sorpsiyon prosesinin dengeye ulaşmadığı tespit edilmiştir. Depo sahası emisyonlarını modellemek için bu sonuçlar göz önünde bulundurulmalıdır. Ek olarak bileşiklerin hidrofobiklik derecesi arttıkça geçişin geciktiği belirlenmiştir.

Sangam ve Rowe (2001) tarafından yapılan çalışmada, sulu fazda bulunan organik kirleticilerin HDPE geomembrandan geçişi incelenmiştir. Çalışmada sızıntı suyunda sıklıkla bulunan, klorlu hidrokarbonlardan diklorometan, 1-2 dikloroetan, trikloroetilenin ve aromatik hidrokarbonlardan benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenin 2mm kalınlığında yüksek

yoğunluklu polietilen (HDPE) geomembrandan geçişi izlenmiştir. Deneyler kirleticilerin sızıntı suyunda tespit edilen tipik konsantrasyonlarını temsil eden stok çözeltiler hazırlanarak yürütülmüştür. Çalışma süresince kirletici kaynağı ve alıcı ortamdaki konsantrasyonlar zamana bağlı olarak izlenmiş, difüzyon çalışmaları iki bölmeli reaktörler ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edildikten sonra analiz edilmiştir. Kirletici kaynağı karışık çözünmüş kimyasallar ile alıcı ortam ise distile su ile doldurulmuştur. Difüzyon çalışmalarına paralel olarak adsorpsiyon çalışmaları da yürütülmüştür. Çalışma sonucunda kaynaktan kirletici konsantrasyonunun zamana bağlı azaldığı, alıcı ortamda kirletici konsantrasyonunun zamana bağlı arttığı, kirleticilerin geomembrandan difüzyon ile geçtiği, geomembrandan organik kirletici geçişinin kirleticiye bağlı olduğu tesbit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında geomembranın her bir kirleticiyi farklı oranda adsorpladığı belirlenmiş ve ayrılma katsayıları tesbit edilmiştir. HDPE geomembrandan klorlu hidrokarbonlardan trikloroetilenin, aromatik hidrokarbonlardan toluen ve benzenin diğer kirleticilere oranla daha hızlı geçtiği belirlenmiştir.

Foose vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, üç farklı kompozit taban örtüleri sızma hızı, kütle akımı ve sorplama kapasiteleri baz alınarak karşılaştırılmıştır. Birinci taban örtüsü geomembran ve geosentetik kil tabakasından, diğer iki taban örtüsü geomembran ve kalın toprak bariyerden (61 ve 122 cm) oluşmaktadır. Kompozit taban örtülerinin geomembran bileşenindeki kusurlarından kirletici geçişini ve kusursuz geomembran tabakaya sahip kompozit taban örtülerinden uçucu organik bileşiklerinin geçişi analiz edilmiş, sonuçlar bir ve üç boyutlu modeller ile modellenmiştir. Sızıntı suyunun inorganik bileşenini temsil etmek için Cd, organik bileşenini temsil etmek için toluen kullanılmıştır. Analiz sonuçları; sızma hızına bağlı olarak yapılan değerlendirmeler ile yanlış sonuçlar elde edileceğini göstermiştir. Kirletici geçişi bazlı değerlendirmelerin daha uygun olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda, farklı taban sistemlerinden inorganik kirleticilerin geçişinde akım hızlarındaki değişim oranının önemsiz olduğu, VOC'ler için ise kalın toprak bariyerlere sahip taban sistemlerinin sorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sızıntı hızına bağlı analiz sonucu tam tersi sonuç vermektedir. Geosentetik kil tabakası içeren kompozit örtünün üç tabaka arasında en düşük sızma hızına sahip olduğu belirlenmiştir. Cd için kütle akış hızı ve sorpsiyon kapasitesi her üç taban örtüsü içinde belli bir düzene bağlı olarak değişiklik gösterirken, toluen için kütle akış hızı geosentetik kil içeren taban örtüsünde daha fazladır. Ek olarak aynı konsantrasyonda Cd ve toluen içeren sızıntı suyu için toluenin akış hızı Cd'un akış hızının yaklaşık 7 katı olarak belirlenmiştir. Kompozit taban örtüleri üzerine toluen sorpsiyonu daha yüksektir. Diğer organik ve inorganik çözümler için benzer davranış beklenmektedir.

Kompozit taban sistemlerinden kirletici geçişi üzerine çalışma yapılırken laboratuvar veya saha ile ilgili veriler göz önüne alınmamıştır. Sonuçlar sadece kirletici geçişi baz alınarak elde edilmiştir. Ek olarak membran kusurlarının tipi ve büyüklüğü de önemsenmemiştir. Sınırlı oranda materyal ve kirletici özelliği kullanılmış, kirletici ayrışması ihmal edilmiş ve sızıntı suyu kaynağının sabit konsantrasyon ve derinlikte olduğu varsayımı yapılmıştır. Kirletici özelliğinde çok az bir değişim bile analiz sonuçlarını önemli oranda değiştirebilir.

Foose vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, alternatif taban sistemleri dizaynı ve kompozit taban sistemlerinden kirletici geçişi için pratik eşitlikler verilmiştir. Eşitlikler hesap makineleri ve basit bilgisayar uygulamaları ile hesaplanabilir özelliktedir. Çalışmada verilen eşitlikler kütle akımı ve kirletici geçiş süresi ile ilgili kompleks bir ve üç boyutlu sayısal modeller ile benzer sonuçlar vermektedir. Hesaplamalar yapılırken kompozit tabakaların iyi temas özelliğine sahip olduğu, deliklerin dairesel olduğu, kaynak konsantrasyonunun sabit olduğu kabulleri yapılmıştır. Çalışmada verilen eşitlikler alternatif taban örtüsü seçiminde ve istenilen performans özelliğine sahip taban örtüsü inşaa etmede, yer altı suyu kalitesini değerlendirmek için hidrojeolojik model oluşturmada kullanılabilir.

Kalbe vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, test hücrelerinde konsantre organik kirletici karışımının kompozit taban sistemi materyalleri üzerine etkisi araştırılmış, organik hidrokarbonların HDPE geornembrandan sızdığı, daha sonra mineral tabakadan geçtiği veya adsorplandığı tespit edilmiştir. Çalışmanın amacı farklı mineral tabakalara sahip kompozit taban rtlerinden konsantrasyon profillerine dayalı uzun dönemli testler ile organik kirleticilerin geçişinin incelenmesidir. Deneysel olarak belirlenen kirletici dağılımı kirleticilerin ve mineral tabakaların bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Konsantrasyon profilleri, kompozit taban rtlerinden kirletici geçişinin modellenmesi ile elde edilen hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Kirletici karışımı metanol, aseton, tetrahidrofuran, izo-oktan, trikloroetilen, toluen, tetrakloroetilen, klorobenzen, ksilenden oluşmuş, mineral tabaka olarak da sıkıştırılmış kumlu, killi, toprak⁽¹⁾, sıkıştırılmış milli,killi kum⁽²⁾, sıkıştırılmış granülometrik⁽³⁾ kalitede toprak ve bentonit-imento karışımı⁽⁴⁾ kullanılmıştır. Sonuç olarak tüm mineral materyallerde hidrofobik bileşenlere oranla hidrofilik bileşenler yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiş, suda znrlğ yüksek olan hidrofobik bileşenlerin diğer hidrofobik bileşenlere oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu belirlenmiştir. Hidrofobik kirletici birleşenleri oranının ve konsantrasyon gradyanlarının, 1 numaralı mineral tabakada daha yüksek olduğu, 3 numaralı mineral tabakada tüm kirletici bileşen konsantrasyonlarının düşük olduğu, mineral taban materyalı su içeriği arttığı hidrofilik

bileşenlerin konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ek olarak kirletici dağılımının mineral tabaka kalınlığı ile ilişkili olduğu, geomembrandan aynı uzaklıktaki kirletici içeriğinin tabaka kalınlığı ile arttığı ve bunun nedeninin mineral tabakanın difüzyon direncinin kalınlığa bağlı olarak artması olduğu belirlenmiştir.

Baun vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada, sızıntı suyundan yeraltı suyuna kirletici geçişinin izlenmesi amacıyla depo sahasından 150 m'lik mesafe içerisinde açılan izleme kuyularından alınan numunelerde ksenobiyotik organik bileşikler analiz edilmiştir. Uygulanan analitik yöntemler 27 fenol bileşiğini tayin edebilirken, bunların 12'si yeraltı suyunda bulunmuştur. Alkilfenoller, klorofenollere göre daha yüksek konsantrasyonlarda mevcut olup depo sahası sınırlarında maksimum 44 µg/l, sahadan 135 m uzaklıkta ise <2 µg/l konsantrasyonunda belirlenmiştir. Çalışmada incelenen 4 klorofenolün (2-CP, 3-CP, 4-CP ve 3,5-DCP) depo sahası sınırında maksimum konsantrasyonu 0,3 µg/l iken 30 m'den daha uzak mesafelerde <0,01 µg/l konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. Aynı bölgede 10 yıl önce yapılmış olan ölçümlerle bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçen miktarları incelenmiştir.

Edil (2003) tarafından yapılan çalışmada, taban örtüsü olarak düşük plastisiteye sahip toprak, VOC olarak da kloroform, etilbenzen, metilen klorür, toluen, 1,1,1-trikloroetan, trikloroetilen, m-ksilen kullanılmıştır. Bu VOC'lerin seçilmesinin nedeni laboratuvar şartlarında temin edilmesinin kolay olması ve sızıntı suyunda sık rastlanabilir olmasıdır. Çalışma kapsamında iki tip deneysel çalışma yürütülmüştür. Bunlar; birincisi kesikli izoterm çalışmaları ve ikincisi sürekli reaktör çalışmalarıdır. İzoterm çalışmaları toprak tabakanın kimyasal sorplama kapasitesini belirlemek için yapılmıştır. Bu deneysel çalışma yardımıyla VOC'lerin ayrılma katsayıları hesaplanabilir. Ayrılma katsayısı denge durumunda toprak tarafından sorplanan kütlenin katı-faz konsantrasyonunun çözelti-faz konsantrasyonuna oranıdır. Bu oran toprağın kimyasal sorplama kapasitesinin göstergesidir. Kesikli izoterm çalışmalarında elde edilen bulguları desteklemek amacıyla tabanı sıkıştırılmış kilden oluşan reaktör düzeneği ile çalışmalar yapılmıştır. Kil tabakasının altında ve üstünde giriş ve çıkış suları su haznelerinde bulunmaktadır. Suyun toprak tabaka boyunca akımı izlenmiştir. VOC'lerin atmosfere kaçışını engellemek için su hazneleri yapımında teflon malzeme kullanılmıştır. Çalışma kapsamında VOC'lerin kil tabaka ve geomembrandan geçişi için geçiş parametreleri sistematik bir yaklaşımla belirlenmiş, modern kompozit taban örtülerinden sulu fazda difüzyon ile kirletici geçişini tanımlayan modeller geliştirilmiştir. Gözenekli ortamda bozunmayan kirleticinin bir boyutlu kütleli geçişi analiz edilmiş, geçiş parametreleri

hesaplanmıştır. Çalışma 300-900 gün sürmüş, kil tabakadan numuneler alınarak sorplanan kimyasallar ekstrakte edilmiş ve derinliğe bağlı konsantrasyon profilleri elde edilmiştir. Çalışma sonucunda sızma hızına dayalı (sadece adveksiyon mekanizması) değerlendirmelerin yanıltıcı olabileceği, kirletici geçişi esas alınarak yapılan değerlendirmelerin uygun olacağı, VOC'ler için kalın toprak bariyerlere sahip kompozit taban örtülerinin geosentetik kil tabakalarına oranla daha düşük kütle akımına ve daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

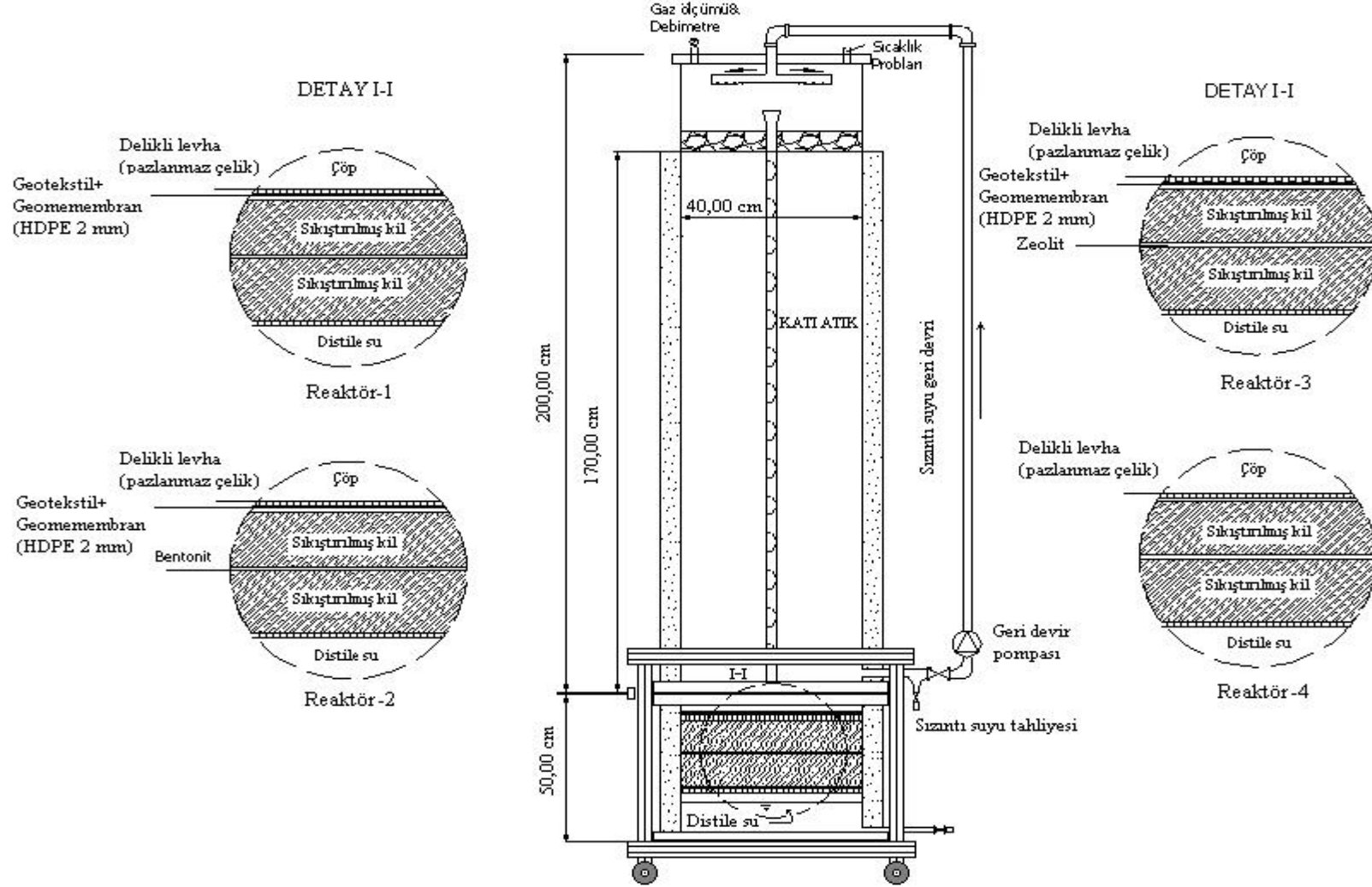
Haijian vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada, çok tabakalı bariyerlerden difüzyon ve adsorpsiyon prosesleri ile geçiş araştırılmıştır. Beş farklı taban sisteminin kirletici geçiş süresi bakımından karşılaştırıldığı çalışmada, kirletici konsantrasyonunun ve kütle akımının sürekli olduğu varsayımı yapılmıştır. Taban sisteminin altında organik kirleticilerin konsantrasyonlarını hesaplamak için kompozit taban örtüsünden tek boyutlu kirletici geçişinin analitik çözümü kullanılmıştır. Sonuç olarak hidrofobik kirleticilerin 2 m kalınlığında sıkıştırılmış kil tabakasından geçiş süresinin, geosentetik kil tabakasından geçiş süresinin 3-4 katı olduğu tesbit edilmiş, hidrofilik bileşikler için geomembran-sıkıştırılmış kil tabakasının geomembran- geosentetik kil tabakasından daha kuvvetli difüzyon bariyeri olduğu ve HDPE geomembranın hidrofobik bileşikler için hidrofilik bileşiklere oranla daha iyi geçirimsizlik sağladığı belirlenmiştir.

4. MATERYAL METOT

4.1 Pilot Ölçekli Katı Atık Reaktörleri

Düzenli depo sahalarında atıkların anaerobik ayrışma proseslerinin ve yeraltı suyu kirlenmesine neden olan sızıntı suyunun farklı taban sistemlerinden geçişinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen pilot ölçekli bu çalışmada, her biri 40 cm iç çap ve 250 cm yüksekliğe sahip olan 4 adet reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin yapımında 0.5 cm kalınlığında 6 atü basınca dayanıklı borular kullanılmıştır. Taban örtülerini yerleştirmek amacıyla reaktörler, alt kısmı 50 cm ve üst kısmı 200 cm olmak üzere iki ayrı parçadan oluşturulmuştur. Reaktör tabanında oluşan sızıntı sularının drenajını sağlamak için 2.5 cm çaplı delikli borular kullanılmıştır. Bu drenaj borusunun üzeri atıklar reaktörlere doldurulmadan önce 10-15 cm çakıl tabakasıyla örtülmüştür. Oluşan depo gazlarının toplanması amacıyla 4 cm çapında ve 170 cm yüksekliğinde delikli borular kullanılmıştır. Taban örtüsünün alt kısmına ise yeraltı suyunu temsilen saf su doldurulmuş ve numune alma musluğu yerleştirilmiştir. Sızıntı suyu geri devir uygulaması atık yüzeyinden yağmurlama metoduyla gerçekleştirilmiştir. Bu maksatla, reaktörlerin kapaklarına delikli borularla teşkil edilmiş birer T parçası yerleştirilmiştir. Reaktörlerin üst kapağında gaz çıkışı, sızıntı suyu geri devir borusu ve sıcaklık probu yerleştirilmesi için gerekli düzenekler hazırlanmıştır. Katı atıklar yerleştirildikten sonra reaktörlerin üst kısmına yağmurlama metodu ile sızıntı suyunun geri devrini gerçekleştirecek olan T parçasının altına basınç sağlamak amacıyla iri çakıllar yerleştirilmiştir. Reaktörlerde geri devir uygulaması reaktörlerdeki O_2 'nin tükenerek CH_4 oluşumunun başlamasından sonra gerçekleştirilmiştir. Geri devir oranı, anaerobik ayrışmanın olumsuz yönde etkilenmesini önlemek amacıyla başlangıçta düşük tutulmuş, metan oluşum safhasının başlamasıyla birlikte geri devrettirilen sızıntı suyu miktarı da arttırılmıştır..

Kurulan reaktörlere ait detaylar Şekil 4.1'de, reaktörlere ait görüntüler Şekil 4.2-Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.1 Pilot ölçekli 4 adet reaktöre ait detaylar



Şekil 4.2 Katı atık reaktörleri genel görünüşü



Şekil 4.3 Numune alma musluğu ve reaktörlerin alt bölümü



Şekil 4.4 Sızıntı suyu ve yer altı suyunu temsil eden saf su numune alma muslukları



Şekil 4.5 Reaktörün içine yerleştirilen sıcaklık probu



Şekil 4.6 Katı atık reaktörleri tabanına yerleştirilen sıkıştırılmış kil tabakası

Reaktörlerin her birinin taban örtü malzemesi farklı olarak dizayn edilmiştir. Çizelge 4.1’de çalışmada kullanılan reaktörler ve zemin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reaktörler ve zemin özellikleri

Reaktör	Geçirimsizlik Tabakası Özellikleri
R1	Kil tabakası (10 cm + 10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
R2	Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
R3	Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + bentonit tabakası (2 cm)+ sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
R4	Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + zeolit tabakası (2 cm) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)

Reaktörlerin tabanında kullanılan kil, İstanbul Anadolu yakası katı atıklarının bertaraf edildiği Kömürcüoda Depo Sahasından temin edilmiştir. İri parçalar halinde alınan kil numuneleri küçük parçalara ayrılarak 103–105 °C de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan malzeme öğütülerek 4 numaralı elekten elenmiş ve sıkıştırılarak reaktörlere 10 cm lik tabakalar halinde yerleştirilmiştir. Reaktörlerin tabanına yerleştirilen sıkıştırılmış kil tabakası Şekil 4.6’da verilmiştir. Geomembran (2 mm HDPE) da Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahasından temin edilmiştir. Sızdırmazlığı sağlamak üzere iki reaktöre 10’ar cm lik kil tabakaları arasına 2 cm kalınlığında zeolit ve bentonit yerleştirilmiştir. Reaktörlerde kullanılan zeolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.2’de, bentonitin kimyasal ve fiziksel özellikleri ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Zeolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellik	Miktar	Özellik	Miktar
SiO ₂	71,0 %	Sr	696 ppm
CaO	3,4 %	Ba	450 ppm
Fe ₂ O ₃	1,7 %	Renk	Krem-Fildişi
Al ₂ O ₃	11,8 %	Sertlik	2-3 Mohs
K ₂ O	2,4 %	Porozite	% 49,3
MgO	1,4 %	Aşındırma	87 mg/100g
Na ₂ O	0,4 %	Yağ Emme	57 mg/100g
TiO ₂	0,10 %		

Çizelge 4.3 Bentonitin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellik	Miktar	Özellik	Miktar
SiO ₂	69,51 %	TiO ₂	0,03 %
CaO	2,4 %	Renk	Sarı
Fe ₂ O ₃	2,66 %	Nem içeriği	9-11%
Al ₂ O ₃	18,10 %	Nem adsorpsiyon kapasitesi	0,9 +- 0,05 ton/m ³
K ₂ O	0,6 %	pH	8,5+-0,5
MgO	4,5 %	Spesifik yoğunluk	2,5 ton/m ³
Na ₂ O	2,2 %	Partikül boyut dağılımı	0,5-2,5 mm

Katı atıklar, bileşenleri bakımından çok büyük farklılıklar gösteren heterojen karışımlardır. Atık bileşiminde gözlenen büyük farklılıklara rağmen, atıkları oluşturan en büyük bileşenin organik maddeler olduğu söylenebilir. Atık bileşenleri katı atık depo sahalarında ayrışmayı etkileyen en önemli faktörlerden biri olup atık stabilizasyon hızı üzerinde de önemli etkileri vardır. Bu çalışmada İstanbul'un Avrupa yakasını temsil eden katı atıklar kullanılmıştır. Reaktörlere depolanan atık bileşenleri yapılan madde grubu analizi sonuçlarına göre, kuru bazda %32 organik madde, %15 naylon, %10 metal, %10 cam, %8 plastik, %7 çocuk bezi, %7 kül ve %5 teksitildir.

Reaktörlerin özellikleri ve teorik olarak depolanacak atık miktarları ile ilgili bilgiler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Reaktörlere yerleştirilen atık miktarları teorik hesaplamalarla tutarlılık içinde olup R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerine depolanan atık miktarları yaklaşık olarak birbirine eşit ve yaklaşık 150 kg'dır.

Çizelge 4.4 Reaktörlerin özellikleri ve teorik olarak depolanacak atık miktarları

Reaktörlerin ve atık özellikleri	
Yükseklik (m)	2
Çap (m)	0.4
Çakıl tabakası yüksekliği (m)	0.1
Atık yüksekliği (m)	1.70
Toplam reaktör hacmi (m ³)	0.251
Etkin hacim (m ³)*	0.201
Sıkıştırılmamış atık yoğunluğu (kg/m ³)	500

*Gaz toplama borularından kaynaklanan kayıplar ihmal edilmiştir.

4.2 Deneysel Çalışmalar

Proje kapsamında yapılan deneysel çalışmaları, sızıntı suyu analizleri, reaktörün tabanında yer alan distile su analizleri, adsorpsiyon çalışmaları, ve taban malzemeleri zemin analizleri ana başlıkları altında toplamak mümkündür.

4.2.1 Düzenli Depo Alanı Doğal Taban Materyalleri İçin Geoteknik Analizler

Bu çalışmada, katı atık düzenli depo alanlarında taban geçirimsizliğini sağlamak amaçlı kullanılan doğal örtü materyallerinden kil, ve kullanılabilirliği araştırılan bentonit ve zeolitin mühendislik özellikleri deneysel olarak belirlenerek, bu materyallerin geoteknik özelliklerinden kıvam limitlerinin sızıntı suyu karışındaki davranışları incelenmiştir.

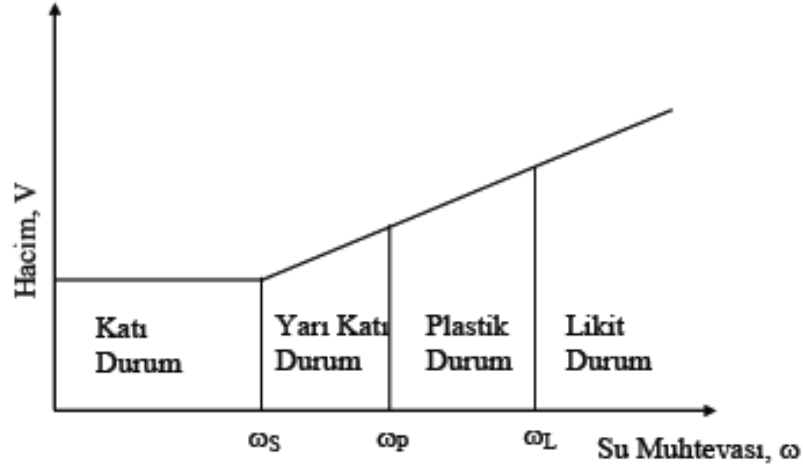
Kıvam limitleri, zemin davranışının önemli bir göstergesidir. Zeminlerin geçirimsizlik, sıkışabilirlik, şişme, çatlak oluşumu ve kayma dayanımı gibi birçok mühendislik özellikleri kıvam limitleri ile ilişkilidir. Bu sebeple, zeminlerin belirlenmesinde uzun süren bazı özelliklerinin tahmininde kıvam limitleri ile yapılan çalışmalar kabul edilebilir bir doğrulukla kullanılabilir. Çalışma kapsamında; referans olarak şebeke suyu ile yapılan piknometre, hidrometre ve kıvam limitleri deneyleri sonuçlarına göre kil, bentonit ve zeolitin geoteknik özellikleri belirlenmiştir. Geoteknik özellikleri belirlenen zemin numuneleri Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırması Sistemine (USC) göre sınıflandırılmıştır.

4.2.1.1 Kıvam Limit Deneyleri

Killerin kıvamında su muhtevasına bağlı olarak meydana gelen değişimleri deneysel olarak saptayabilmek için bazı sınır su muhtevası değerleri tanımlanmıştır. Kıvam limitleri olarak bilinen bu su muhtevası değerlerini belirlemek için kullanılan deney yöntemleri Atterberg (1911) tarafından geliştirilmiştir. Başlıca üç kıvam limiti (veya Atterberg Limiti) tanımı kullanılmaktadır.

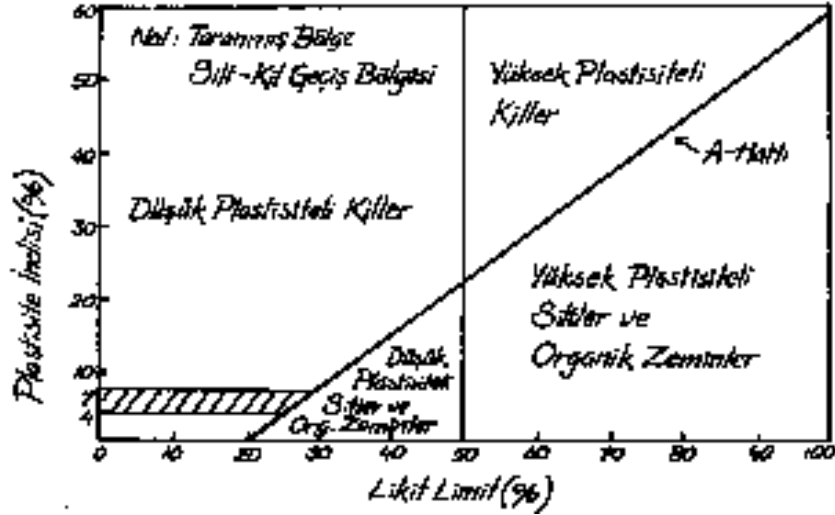
İnce daneli zeminlerin mühendislik özellikleri, boşluklarında yer alan su miktarına bağlı olarak değişmektedir. Zeminler, belirli bir sınır su muhtevası değerine kadar katı kıvamda (w_s) iken, bu sınır su muhtevası değerinden belirli bir sınır su muhtevası değerine kadar plastik davranış sergilemektedir. Belirli bir sınır su muhtevası değerinden daha büyük su muhtevasına sahip iken ise akıcı bir kıvamda olmaktadır. Kıvam limitlerinin küçükten büyüğe doğru aldıkları isim ise sırası ile rötire limiti, plastik limit ve likit limit'dir.

Rötire limiti (w_s); zeminin yarı plastik bir malzemedan katı bir malzemeye dönüştüğü su muhtevasıdır. Plastik limit (w_p); zeminin plastik bir malzemedan yarı plastik bir malzemeye dönüştüğü su muhtevasını ifade etmektedir. Likit limit (w_L); zeminin viskoz bir sıvıdan plastik bir kıvama dönüştüğü su muhtevasıdır. Su muhtevasına bağlı olarak zeminin hacminde meydana gelen değişimlerin kıvam limitleri ile ilişkisi ile Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Zeminlerde su muhtevası-hacim değişimi davranışı

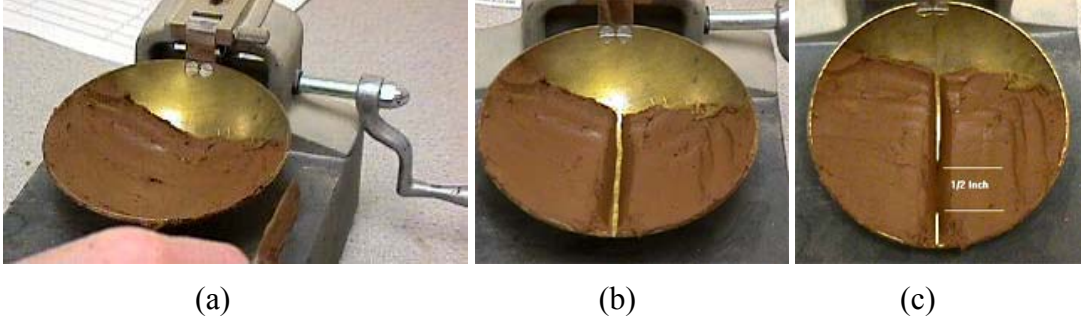
Likit limit değerine kadar su muhtevası değişimleri ile hacim değişimi arasında doğrusal bir ilişki varken likit limit ile plastik limit arasında bu ilişki doğrusal olmaktan uzaklaşmakta, rötire limiti değerinden sonra ise zeminin hacmi sabit kalmaktadır (daha fazla kuruma zemin hacminde azalmaya yol açmaktadır). Likit limit ile plastik limit arasında kalan su muhtevalarında zemin plastik davranış gösterdiği için, bu iki limitin farkı plastisite indisi ($I_p = W_L - W_p$) ile tanımlanmaktadır. Plastisite indisi, zeminin plastik davranış gösterdiği su muhtevaları aralığının genişliğini göstermektedir. Likit limit ve plastisite indisinin birlikte değerlendirilmesi zeminin plastisitesinin bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Şekil 4.8’de gösterilen Casagrande plastisite kartında, $W_L = \%50$ ’den geçen düşey doğru ile A-hattı olarak bilinen eğik doğrunun ayırdığı dört bölge tanımlanmaktadır. Yüksek plastisiteli zeminlerin $W_L = \%50$ doğrusunun sağında, düşük plastisiteli zeminlerin ise bu doğrunun solunda yer aldığı kabul edilirken, A-hattının üstündeki zeminler killeri, altındaki zeminler ile siltleri oluşturmaktadır. Casagrande plastisite kartı olarak bilinen bu şekildeki taranmış alana düşen zeminlerin ise düşük plastisiteli siltler ile killer arasında geçiş bölgesi oluşturduğu kabul edilmektedir.



Şekil 4.8 Casagrande plastisite kartı

Likit limit deneyi

Likit limit deneyinde Cassagrande yöntemi kullanılmıştır. 40 No'lu elekten geçen malzemeden (0.42 mm) 200 g ağırlığında numune alınmış ve zeminin 40 No'lu elekten geçen yüzdesi kaydedilmiştir. Numune yarım küre şeklinde porselen bir kaseğin içine koyularak damıtık su katılarak, pek ve homogen bir hamur durumuna gelene kadar spatulayla iyice karıştırılmıştır. Elde edilen zemin-su karışımından bir miktar alınarak likit limit (Cassagrande tipi) kabı içine yerleştirilmiştir. Bu kap Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Numune yüzeyi tabana paralel olarak düzlenmiş ve oluk açma bıçağı, menteşenin ortasından geçen çap boyunca kap içinde hareket ettirilerek, numune ikiye bölünmüştür. Krank kolu saniyede 2 devirlik bir hızla çevrilerek, iki yanda kalan zemin, oluğun dip kısmında 13 mm boyunca birbirine değene kadar, kap kaldırılıp düşürülmüştür. Değmenin sağlandığı kesimin uzunluğu, oluk açma bıçağının ucuyla veya bir cetvelle ölçülmüş ve oluktaki bu kapanmayı sağlayan düşüş sayısı kaydedilmiştir. Oluğun kapanmış olan kesiminin çevresinden spatulayla alınan yaklaşık olarak 10 g ağırlığında numune, deney kabına konmuş ve su muhtevası ölçülmüştür. Aynı numune kullanılarak ve su muhtevası gittikçe artırılarak deney üç defa tekrarlanmıştır. Seçilen başlangıç su ve deney sırasında eklenen su miktarları, elde edilen düşüş sayılarının 10 ile 50 arasında eşit aralıklarla dağılmasını sağlayacak biçimde ayarlanmıştır.



Şekil 4.9 Likit limit deney düzeneği

Her denemede elde edilen su muhtevasına karşı düşüş sayısı, yarı logaritmik bir grafik kağıdı üzerine işaretlenmiştir. Bu işlem için, su muhtevası değerleri aritmetik ordinat eksenini boyunca, düşüş sayısı ise logaritmik olarak apsis eksenini boyunca işaretlenerek elde edilen noktalara en uygun doğru çizilmiştir. Elde edilen "akış doğrusu" üzerinde 25 düşüş karşısındaki su muhtevası belirlenmiştir. Bu deney, katı atık depolama alanlarında taban malzemesi olarak seçilen kil, bentonit ve zeolit için ayrı ayrı yapılmıştır.

Plastik limit deneyi

Örselenmiş maddelerin deneye hazırlanması metoduna uygun olarak elde edilmiş 40 No.'lu elekten geçen 20 g numune alınmıştır. Açıkta kurutulmuş zemin homojen duruma gelene ve küçük bir top biçimini alabilecek kadar plastik olana kadar cam plaka üzerinde damıtık su ile iyice karıştırılıp yoğrulmuştur. Böylece hazırlanmış numune yaklaşık iki eşit parçaya bölünmüş ve her iki parçadaki küre şeklindeki numune silindirik makarna şeklini alana kadar cam plaka ile el ayası arasında yuvarlanmıştır. Numune çapı 3 mm ye düştüğü anda çatlama ve kopma meydana gelene kadar işlem sürdürülmüştür. Dağılan numune parçaları toplanıp bir kaba konularak su muhtevası ölçülmüştür. Bu deney kil, bentonit ve zeolit numunelerine ayrı ayrı uygulanmıştır.

4.2.1.2 Hidrometre Deneyi

Ön işlemler

Bu deney, ince daneli zeminlerin dane çapı dağılımının bulunması maksadıyla yapılır. Örselenmiş numunelerin deneye hazırlanması metoduna uygun olarak elde edilen havada kurutulmuş numuneden yaklaşık olarak 50 g ağırlığında numune alınmıştır. Numune 0,01 g hassasiyetle terazide tartılarak geniş ağızlı porselen kaba yerleştirilmiştir. Üzerine 125 ml sodyumhexametfosfat (NaHPO_4) çözeltisi eklenerek süspansiyon haline getirilmiş, bir kaç dakika süreyle cam çubukla hafifçe karıştırılmış ve porselen kap içindeki numuneler 24 saat

süreyile bekletilmiştir. Bu işlem; kil bentonit ve zeolit zemin numuneleri için ayrı ayrı yapılmıştır.

Hidrometre

24 saat beklemenin ardından süspansiyon, 1000 ml'lik mezüre aktarılmış ve damıtık su eklenerek 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Mezürün ağzı lastik bir tıpa ile kapatılmış ve mezür içinde homojen bir süspansiyon oluşana kadar sert bir biçimde çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra mezür, düz bir yüzey üzerine oturtulmuş ve kronometre çalıştırılarak hidrometre yüzme durumunun az altına gelene kadar süspansiyona daldırıldıktan sonra serbestçe yüzmeye bırakılmıştır. Kronometreye bakılarak 1/2, 1, 2 ve 4'üncü dakikalarda hidrometre okumaları alınmıştır. Bundan sonra hidrometre, yavaşça süspansiyondan çıkarılmış, damıtık suyla yıkanmış ve zemin süspansiyonu ile aynı sıcaklıkta tutulan damıtık su dolu diğer bir mezür içinde bekletilmiştir. Kronometre 8' inci dakikaya yaklaşırken (yaklaşık olarak 15 saniye kala) hidrometre yeniden süspansiyona daldırılmış ve hidrometre okuması alınıp kaydedilmiştir. Okuma alındıktan sonra hidrometre çıkarılmış, yıkanmış ve damıtık su içine yerleştirilmiştir. Aynı biçimde, 15 ve 30'uncu dakikalarda ve 1, 2 ve 4' üncü saatlerdeki hidrometre okumaları gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra, iki gün süreyle günde 1 veya 2 kez okuma alınarak bu okumalara karşılık gelen çökme süreleri kaydedilmiştir. Su banyosunun kullanılmadığı deneylerde süspansiyonun sıcaklığı, ilk 15 dakikada bir kez ve daha sonraki her okumadan sonra ölçülüp kaydedilmiştir. Hidrometre deneyi kil, bentonit ve zeolit zemin numuneleri için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.3 Piknometre Deneyi

Dane birim hacim ağırlık, belli hacimdeki zemin tanelerinin havadaki ağırlığının, aynı sıcaklıkta +4 C⁰ de eşit hacimdeki arı suyun havadaki ağırlığına oranıdır. Bu deneyin amacı, zemin malzemesinin dane birim hacim ağırlığını belirlemektir. Piknometre şişesi kısa bir süre vakum uygulandıktan sonra belirli hacim işaretine kadar su ile doldurulmuştur. İçi havası alınmış su ile dolu piknometre şişesi hassas terazide tartılmış, bu değer kaydedilmiş; ve piknometre şişesi boşaltılmıştır.

Kurutulmuş ve ezilip toz haline getirilmiş olan zemin numunesinden 10 g zemin numunesi kullanılarak numune ağırlığı belirlenmiş piknometre şişesi içerisine konmuş ve şişenin 2/3'ü kadar su doldurularak piknometre şişesine en az 20 dakika kuvvetli bir vakum uygulanmıştır. Bu sırada piknometre şişesi sarsılarak içerisindeki hava kabarcıklarının çıkışı sağlanmış ve hava kabarcıklarının çıkışı bitinceye kadar vakum uygulanmaya devam edilmiştir.

Vakumlama işlemi bittikten sonra belirli hacim işaretine kadar dikkatli bir şekilde dinlendirilmiş, piknometre şişesi havası alınmış su ile tamamlanmış ve piknometrenin ağzı kurulanmıştır. Piknometre şişesi ve içerisindeki zemin su karışımı tartılmış ve değer kaydedilmiştir.

4.2.1.4 Aktivite Katsayısı ve Şişme Potansiyeli

Aktivite, bir zemin içerisindeki kil boyutundaki danelerin plastisite indeksinin, zemin içerisindeki kil boyutundaki tanelerin yüzdesine oranıdır.

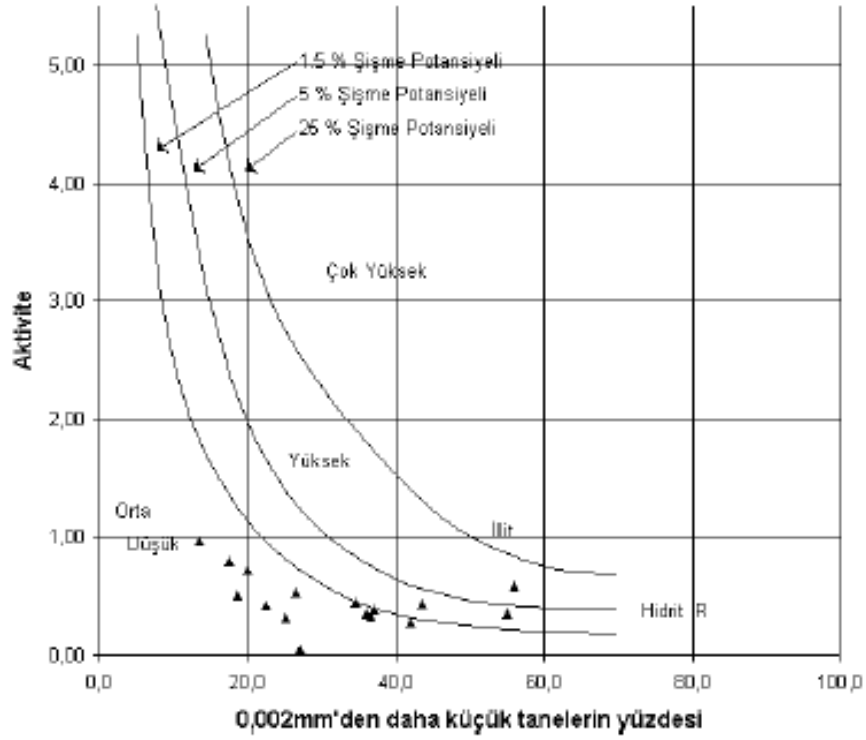
$$Ac = \frac{I_p}{\%kil} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.5 'de aktivite katsayısına bağlı, killerin aktifliği belirtilmiştir. Aktivite katsayısının 0.75'den küçük olduğu killer aktif olmayan killer; 1.25'ten büyük olduğu killer aktif killer; 0.75 - 0.25 arasında olduğu killer normal killer olarak sınıflanmaktadır.

Çizelge 4.5 Aktivite katsayısına bağlı killerin aktifliği

Ac	Aktiflik
$Ac < 0,75$	Aktif olmayan kil
$0,75 < Ac < 1,25$	Normal kil
$1,25 < Ac$	Aktif kil

Suya doymun olmayan bazı killi zeminlerin su emerek hacminin artması şişme denir. Şişme potansiyeli, bir zemin numunesinin belirli bir yük altında suya doymun hale gelinceye kadar oluşan hacim artışının, numunenin başlangıçtaki hacmine oranıdır. Kısaca, belirli bir yük ve su muhtevası altında zemin numunesinde meydana gelen hacimsel artış yüzdesidir. Şişme potansiyeli, aktivite ve kil boyutundaki tanelerin ilişkisiyle saptanır; ve zeminin hacminin artmasıyla sonuçlanan bir zemin davranışı şeklindedir. Şekil 4.10'da zeminin aktivite değerleri ve kil yüzdelere göre şişme potansiyeli grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Aktivite değerleri ve kil yüzdelerine bağlı şişme potansiyeli

Şişme potansiyeli yüksek zeminler kurduklarında büzölmeye maruz kalırlar. Bu özellik zeminlerde deformasyonlara yol açtığından mühendislik açısından istenmeyen bir durumdur. Bir zemin tabakasında su muhtevasının artması sonucu ortaya çıkacak kabarmalar zeminin yüklenmesine göre önemli veya önemsiz olabilir. Örneğin özgül şişme miktarı oldukça büyük olan montmorillonit kili üzerine uygulanan yük etkisi ile zemin şişme potansiyeli açısından çok farklı durumlarda bulunabilir ve hatta hiç şişme göstermeyebilir. Genel olarak, ince daneli zeminlerin plastisite indisi arttıkça şişme potansiyeli artmaktadır.

4.2.2 Sızıntı Suyu Analizleri

Sızıntı suyunun bileşenleri, reaktörlerin sızıntı suyu çıkışından numune alınarak APHA (2005)'de verilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sızıntı suyu oluşum hızına bağlı olarak haftalık ve aylık periyotlarla gerçekleştirilmiş ve analizler için gerekli olan numuneler bu esnada alınmıştır.

Anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı sularının pH, iletkenlik, toplam alkalinite, KOİ, TOC, Cl⁻, SO⁴⁼, TN, NH₃ parametrelerinin zamana bağlı olarak değişimi izlenmiştir. Ayrıca, ağır metaller (Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Pb), Fe, Ca, K, Mg bileşenleri, uçucu yağ asitleri, fenol ve fenol bileşikleri analiz edilmiştir. Reaktörün tabanında yer alan ve yeraltı suyunu temsil eden distile sularda ise KOİ, TOC, TN, iletkenlik gibi konvansiyonel parametreler, ağır metaller (Cu, Zn,

Cd, Cr, Ni, Pb), fenol ve fenol bileşikleri analiz edilmiştir. Çalışma süresince yapılan analizlere ait yöntemler Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Sızıntı suyu analizleri

Parametre	Analiz yöntemi
pH	Jenway 3040 Ion Analyser
İletkenlik	AGB-1001 μ P Conductivity and Temperature meter
Toplam Alkalinite	APHA (2005) 2320-B
KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	APHA (2005) 5220-D
TOC	APHA (2005)-5310 B
SO ₄ ⁼ (Sülfat)	APHA (2005) 4500-E
Cl ⁻ (Klorür)	APHA (2005) 4500-Cl ⁻
TN	APHA (2005) 5310 B
NH ₃	APHA (2005) 4500-NH ₃ - B
Metaller(Fe, Ca, K, Na, Mg)	APHA (2005) 3500 - B
Ağır Metaller (Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni)	APHA-(2005) 3500 - B

Katı atık reaktörlerinde oluşan sızıntı sularının ağır metal muhtevalarını belirlemek için öncelikle bu metallerin tamamen çözeltiye geçirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu maksatla ETHOS-1600 marka mikrodalga fırın kullanılmıştır. Sızıntı suyu numunelerinden 5 ml alınarak teflondan yapılmış basınca dayanıklı özel kaplara konulmuş ve üzerine 6 ml %65’lik HNO₃, 3 ml % 35’lik HCl ve 0.25 ml %30’luk H₂O₂ ilave edilerek mikrodalga fırında parçalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Parçalama işlemi tamamlandıktan sonra numune hacmi 100 ml’ye tamamlanmış ve ağır metal analizleri Perkin-Elmer marka Simaa-6000 model atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle gerçekleştirilmiştir. Sızıntı sularının ve reaktörlerin tabanında yer alan distile suların toplam organik karbon ve toplam azot muhtevaları Hachlange marka, IL 550 TOC-TN model cihaz kullanılarak yüksek ısıda termal oksidasyon yöntemi ile tesbit edilmiştir.

Uçucu yağ asitleri analizleri için Varian 3900 model GC/FID Gaz Kromatograf kullanılmıştır. Su ve atıksu analizleri için standart metotta, uçucu asitler sulu çözeltilerden distilasyon ile uzaklaştırılmakta, ve fenolftalein indikatörü kullanılarak standart alkali çözelti ile dönüm noktasına kadar titre edilmektedir. Bu yöntemde inorganik asitlerden ileri gelen girişim riski söz konusudur (Yan ve Jen, 1992). Uçucu organik asit analizlerinde gaz kromatograf kullanımı literatürde yaygın bir uygulamadır. Ancak sızıntı suları komplike yapıdadır, bu nedenle analizlerden önce ön arıtım için daha detaylı araştırmalar gerektirmektedir.

Optimum sonuçların alınması ve kolonların tıkanmalara karşı korunması için distilasyon en iyi ve uygulanabilir metottur. Yan ve Jen (1992) kromatografik analizlerden önce numunenin ön arıtımında kullanılan distilasyon prosedürü için optimum şartları belirlemişlerdir. Yan ve Jen tarafından geliştirilen yöntemde; distilasyon prosesinde sızıntı suyu bünyesinde yer alan asit tuzlarını serbest asit formuna dönüştürmek için sızıntı suyuna sülfirik asit ilave edilmekte ve sızıntı suyu asitlendirilmektedir. Numuneden 100 ml alınarak 250 ml'lik erlene konulmakta, buz banyosu ile numune soğutulmakta, daha sonra 5 ml sülfirik asit (1+1) numuneye ilave edilerek çözelti karıştırılmaktadır. Karıştırma süresinin sonunda erlen buz banyosundan çıkarılmakta ve numune oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenilmektedir. Distilasyon aparatının sıcaklığı distilat üretim hızı 5 ml/dakika olacak şekilde ayarlanmakta ve ilk 10 ml'lik distilat atılmaktadır. Kromatografik analiz için 50 ml distilat yeterlidir. 1 µl ön arıtımı yapılmış numune gaz kromatografına enjekte edilmekte ve numunelerin uçucu yağ asidi konsantrasyonları belirlenmektedir.

Bu çalışmada sızıntı suyu içerisinde bulunması muhtemel olan fenol ve fenol bileşikleri anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyundan katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografi (GC/FID) cihazı ile tayini gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında analizi gerçekleştirilen 14 fenol bileşiğinin anaerobik depo sahası ortamındaki davranışları araştırılmıştır.

Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (SPME)

Sızıntı suyunda fenoller gibi organik kirleticilerin tayini diğer su ve atıksu analizlerine göre daha zordur. Bu durum sızıntı suyunun kompleks yapısından ve içerdiği humik ve fulvik asitler ile tuz konsantrasyonlarının yüksek olmasından ve bunların girişimlere sebep olmasından ileri gelmektedir. Ayrıca söz konusu kirleticiler çok değişik konsantrasyonlarda bulunabileceğinden uygulanacak yöntemin çok geniş bir konsantrasyon aralığında etkili olması gerekmektedir.

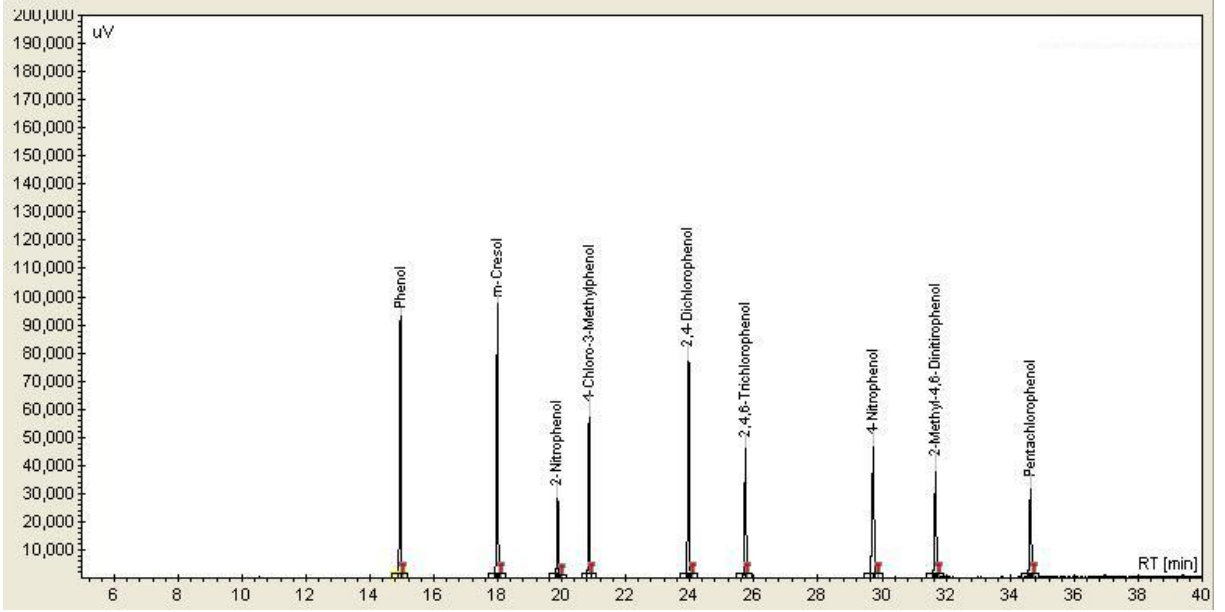
Sıvı numunelerde fenollerin tayini genel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonundan sonra ECD veya FID detektöre sahip gaz kromatograf cihazı ile gerçekleştirilmektedir. Sızıntı suları, girişimlerin analizlerinden kaçınmak için spesifik ekstraksiyon prosedürleri gerektiren yüksek organik madde içerikli kompleks sıvılardır. Çünkü klorofenoller asidik ve polarite koşullarında farklı davranış göstermekte ve sızıntı suyu ile kirleticiler arasında farklı etkileşimler oluşmaktadır. Bazı çalışmalar sıvı-sıvı ekstraksiyonun yerine sulu örneklerde klorofenollerini ekstrakte etmek için katı faz mikroekstraksiyon (SPME) tekniğini alternatif olarak tanımlamışlardır. SPME metodu, hızlı bir metottur ve solvent kullanılmaz. Bazı araştırmacılar, atıksu, su numuneleri, standart karışım ve sulu örneklerde düşük pH seviyelerinde tuza doymuş koşullarda fenolün SPME ile analizini çalışmışlardır (Bartak ve Cap, 1997; Llompert, vd., 1999; Alpendurada, 2000). Sızıntı suyu gibi kompleks matrislerde ise klorofenoller bazı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Ribeiro, vd., 2002; Lee vd., 1998). Diğer taraftan Lee, vd., sızıntı suyunda beş klorofenolün hesaplanması için GC-MS ile SPME'yi geliştirmişlerdir. SPME deneysel prosedür poliakrilat kaplı fiberle 40 dakika ekstraksiyon süresince pH 1'de optimize edilmiştir. Ribeiro et al, sızıntı suyundaki farklı fizikokimyasal özellikler ile birçok sayıda klorofenol türevlerini SPME ve GC-MS gibi son analitik tekniklerle test etmişlerdir. Çeşitli çalışmalar göstermiştir ki fenoller, iyi geri kazanım ve $\mu\text{g/l}$ seviyesinin de altında algılama limitleriyle SPME ile ekstrakte edilebilir. Ribeiro et al., sızıntı suyunun içerdiği fenol ve 13 klorofenolün belirlenmesi için SPME'yi araştırmıştır. SPME ile poliakrilat fiber (PA) ve 0,005–2,5 $\mu\text{g/l}$ aralığında algılama limitleri ve % 10'un altında çoğalabilirliği ile iyi sonuçlar gözlenmiştir.

SPME yöntemi, numunelerin düşük pH'da ($\text{pH} < 2$) doymuş tuz ortamında klorofenollerin 40 °C'de 750 rpm'de karıştırılarak 85 μm Poliakrilat (PA) Fiber içerisinde tutulması esasına dayanır. Klorofenollerin SPME yöntemi ile ekstraksiyonunda katı faz olarak Poliakrilat fiber kullanılmış, numunelerin pH'sı H_2SO_4 ile düşürülmüş ve numunelerin doymuş hale getirilmesi işlemi genellikle Na_2SO_4 ile gerçekleştirilmiştir. PA fiberin temizlenmesi işlemi 1 saat süre ile 250 °C'de gerçekleştirilmiş ve bu işlem her deneyin sonunda tekrarlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra gaz kromatografına (Varian 3900 Model GC/FID; 0,25mm×30m×0,25 μm kolon) enjeksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sızıntı suyundaki klorofenoller belirlenmiştir. Katı faz mikro ekstraksiyon düzeneği Şekil 4.11'de verilmiştir.

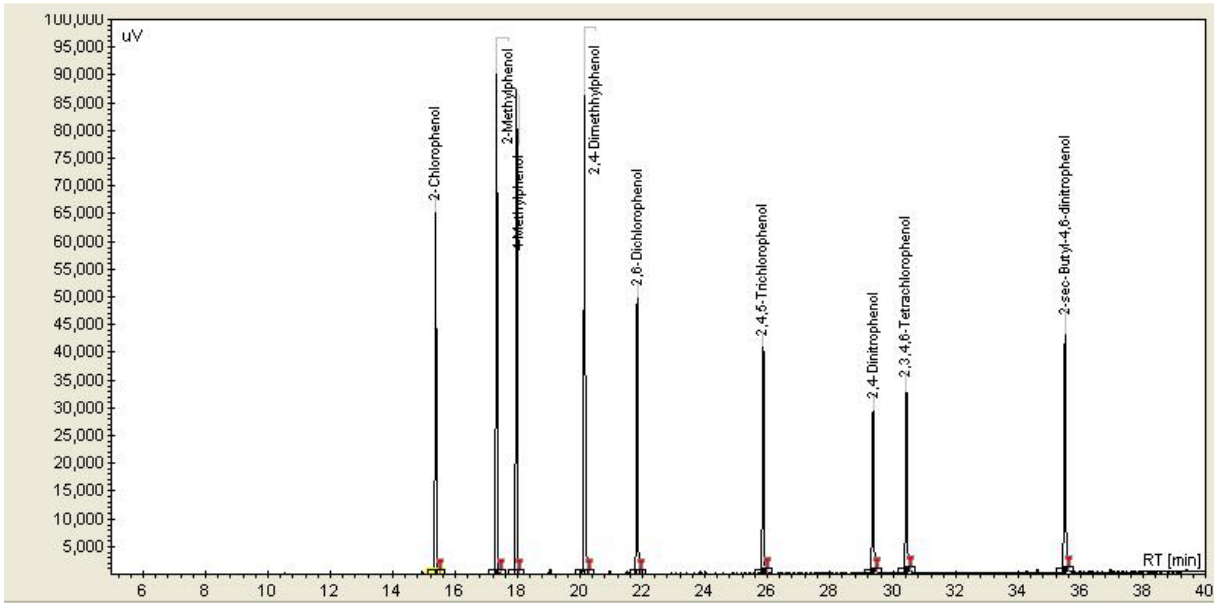


Şekil 4.11 Katı faz mikroekstraksiyon düzeneği

Sızıntı suyunda ve yeraltı suyunu temsil eden saf suda fenol ve fenol bileşiklerinin belirlenmesi için 18 adet fenol türü içeren isopropil alkol içerisinde her bileşenin konsantrasyonu 2000 $\mu\text{g/ml}$ olan kalibrasyon karışımı kullanılarak GC/FID yardımıyla kalibrasyon kromatogramı elde edilmiştir. GC/FID’de 10 ml/dk helyum taşıyıcı gaz, enjeksiyon ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 250 ve 320 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiş ve sıcaklık programı 6 $^{\circ}\text{C/dak}$ lık hızla 280 $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar artırılarak bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Kalibrasyon işlemi için EPA 8040A ve EPA 8040B fenol kalibrasyon karışımları kullanılmıştır. Bu kalibrasyon karışımları izopropil alkol içerisinde her birinin konsantrasyonu 2000 $\mu\text{g/l}$ olan toplam 18 fenol türü içeren standartlardır (SUPELCO). Sızıntı suyu ile aynı şartlarda ekstrakte edilen fenollerin kalibrasyonu için elde edilen kromatogramlar sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Her bir bileşen için elde edilen pik alanların %’si ile sızıntı suyu için elde edilen pik alanları karşılaştırılarak fenol bileşiklerinin konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 4.12 EPA 8040A kalibrasyon karışımı için elde edilen kromatogram



Şekil 4.13 EPA 8040B kalibrasyon karışımı için elde edilen kromatogram

4.2.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Proje kapsamında katı atık depo sahalarını temsil eden reaktörlerin geçirimsiz taban sisteminde kullanılan kil, zeolit ve bentonit malzemelerin toksik organik (4NP, Pentaklorofenol) ve inorganik kirleticileri (Zn, Ni, Pb) adsorblama kapasitelerini belirlemek amacıyla adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sulu çözeltilerden organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonu için kullanılan bentonit, Bensan A.Ş., zeolit, Rota Madencilik, kil ise İSTAÇ A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli denge metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmada numuneler sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda

(Gallenkamp Orbital Incubator) 25 °C'de 180 rpm de karıştırılarak dengeye ulaşması beklenmiştir. Deney süresi sonunda adsorplanan kirletici miktarının belirlenebilmesi için numuneler Whatman GF/C filtre kağıdından süzöldükten sonra çözeltili içerisinde kalan ağır metaller Perkin-Elmer marka atomik absorpsiyon cihazı ile, fenol bileşikleri ise Varian Cary 50 marka UV/VIS Spektrofotometre cihazı ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar iki ve üç bilinmeyenli adsorbsiyon izoterm modelleri kullanılarak modellenmiş ve izoterm katsayıları MATLAB bilgisayar programı kullanılarak elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

5.1 Kil, Bentonit ve Zeolit için Zemin Analizi Sonuçları

Düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun depo tabanında kullanılan kil, bentonit ve zeolitin geoteknik özelliklerine etkisini belirlemek ve bu malzemelerin depo tabanlarında kullanılabilirliğini araştırmak üzere gerçekleştirilen deneylerde kullanılan sızıntı suyu numunesi karakterizasyonu Çizelge 5.1’de verilmiştir.

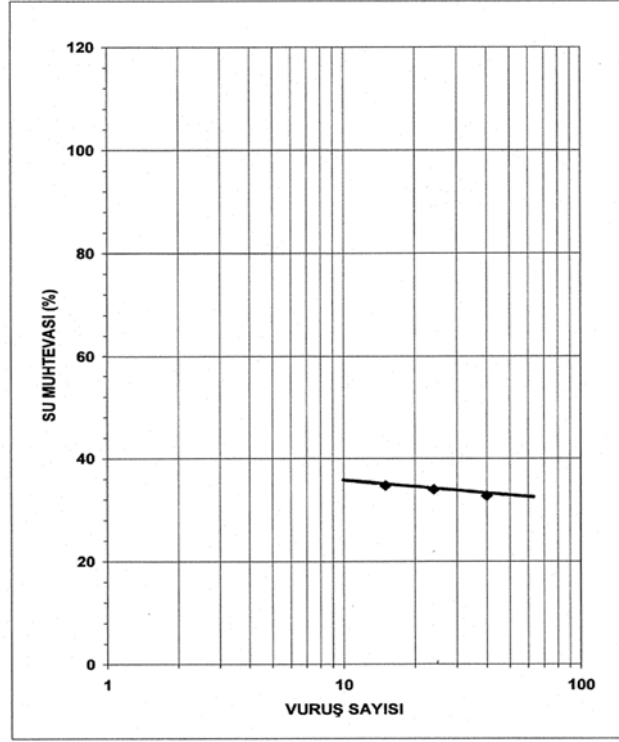
Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan sızıntı suyunun karakteristiği

Parametre	Değer
pH	5,35
İletkenlik (mS)	23,1
KOI (mg/l)	55100
TDS (ppt)	11,5
TKN (mg/l)	2175
NH ₄ -N (mg/l)	1220
Sülfat (mg/l)	4640
Top.Alkalinite	6192
Klorür (mg/l)	2235

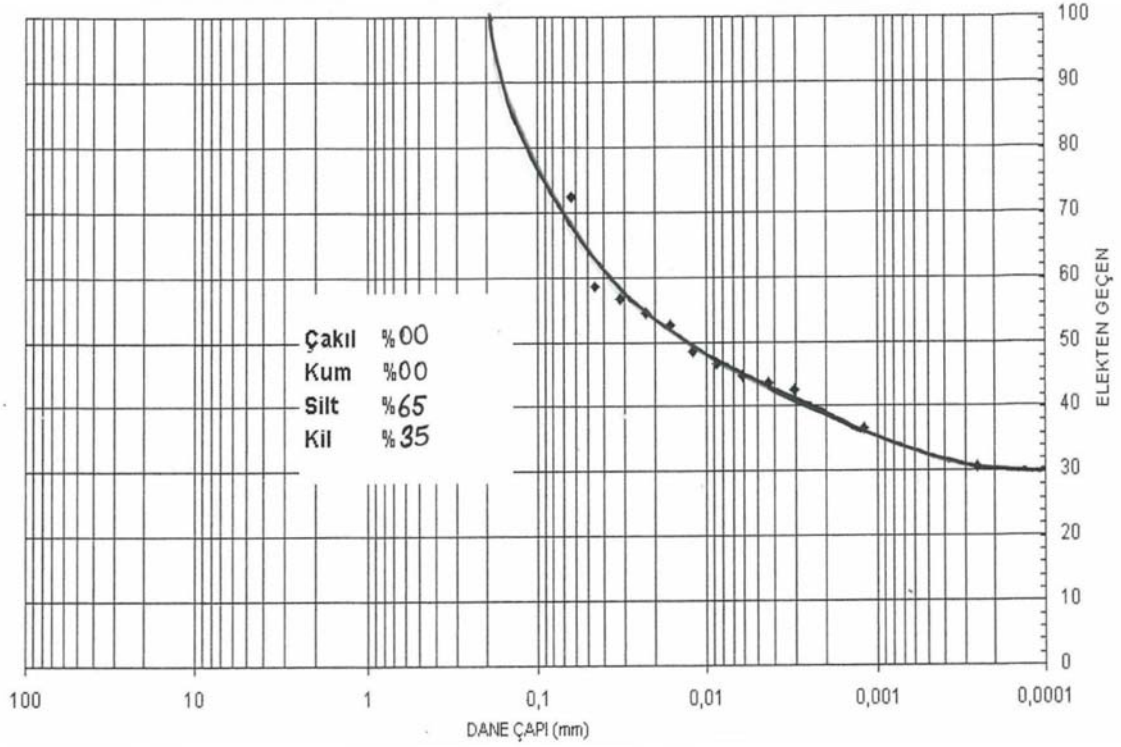
Çalışmanın bu bölümünde, referans olarak şebeke suyu kullanılarak yapılan piknometre, hidrometre ve kıvam limit deneyleriyle numunelerin geoteknik özellikleri belirlenerek zemin sınıflandırılması yapılmıştır.

5.1.1 Kilin Geoteknik Özellikleri

Şekil 5.1’de çalışmada kullanılan kilin likit limit değerine ait grafik verilmiştir. Şekil 5.1’den görüldüğü üzere, 25 vuruşa karşı gelen su muhtevası değeri %33 olup, likit limit değerini vermektedir. Şekil 5.2’de kile ait granülometre eğrisi verilmiştir. Şekil 5.2’den görüldüğü üzere göre taban malzemesi olarak kullanılan kil; %35 kil, %65 silt içermektedir.



Şekil 5.1 Kile ait likit limit grafiği



Şekil 5.2 Kile ait Granülometre Eğrisi

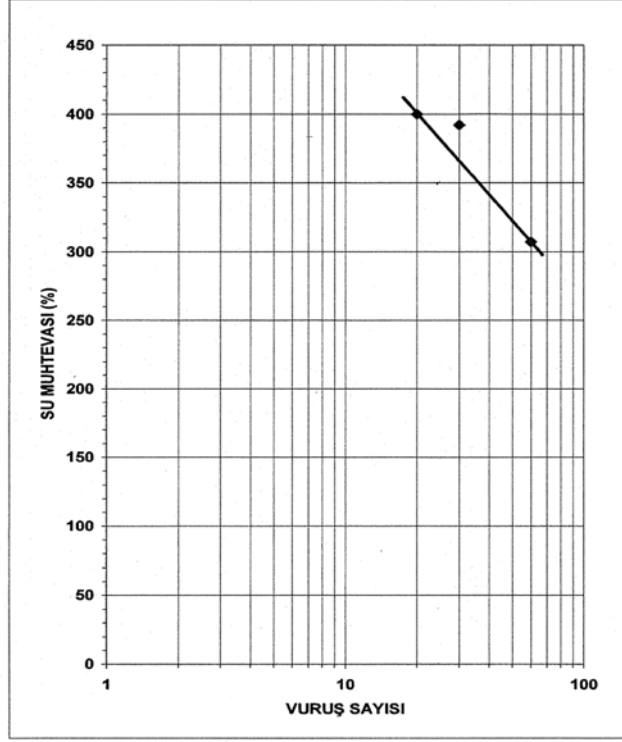
Bu çalışmada kullanılan kil, Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemi'ne (USC) göre ($W_L < \% 50$) CL sınıfına aittir. CL sınıfı killer, plastisitesi düşük killer olup inorganik killer, siltli killer, çakıllı killer, kumlu killer olarak adlandırılmaktadır. CL sınıfı bu kil; Granülometre Eğrisine göre %35 kil, %65 silt içeriğine sahip; USC'ye göre CL sınıfı düşük plastisiteli siltli kil sınıfına girmektedir. Çizelge 5.2'de çalışmalarda kullanılan kilin geoteknik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 Deneylerde kullanılan kilin geoteknik özellikleri

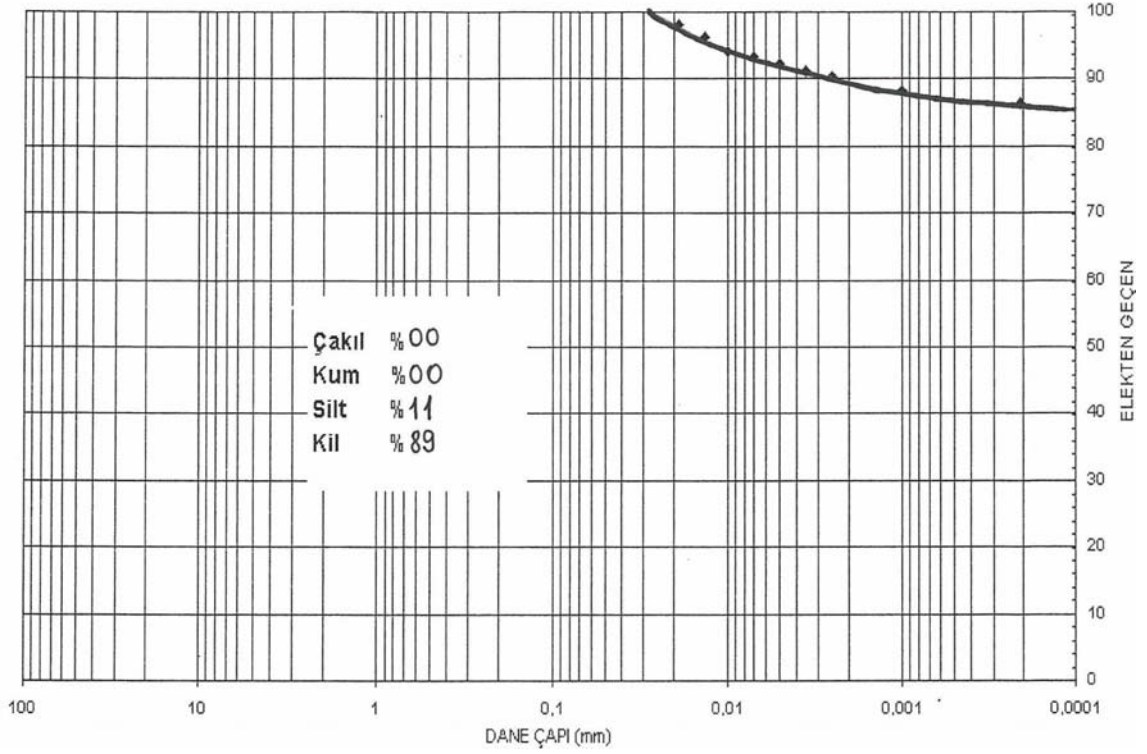
Özellik	Birim	Değer
Özgül ağırlık	g /cm ³	2,63
Kil içeriği	%	35
Silt içeriği	%	65
Likit Limit	%	33
Plastik Limit	%	17
Plastisite İndisi	%	16
Aktivite katsayısı	-	0,46
Şişme potansiyeli	-	Düşük

5.1.2 Bentonitin Geoteknik Özellikleri

Şekil 5.3'de çalışmada kullanılan bentonitin likit limit değerine ait grafik verilmiştir. Şekil 5.3'den görüldüğü üzere, 25 vuruşa karşı gelen su muhtevası değeri %382 olup, likit limit değerini vermektedir. Bentonit killeri suyla temasa geçtiğinde hacminin 2-10 katı su emme özelliğine sahip olduğundan likit limit değeri yüksek değerlerde elde edilmiştir. Şekil 5.4'de bentonite ait granülometre eğrisi verilmiştir. Şekil 5.4'de verilen granülometre eğrisine göre bentonit %89 kil, %11 silt içermektedir.



Şekil 5.3 Bentonite ait likit limit grafiği



Şekil 5.4 Bentonite ait Granülometre Eğrisi

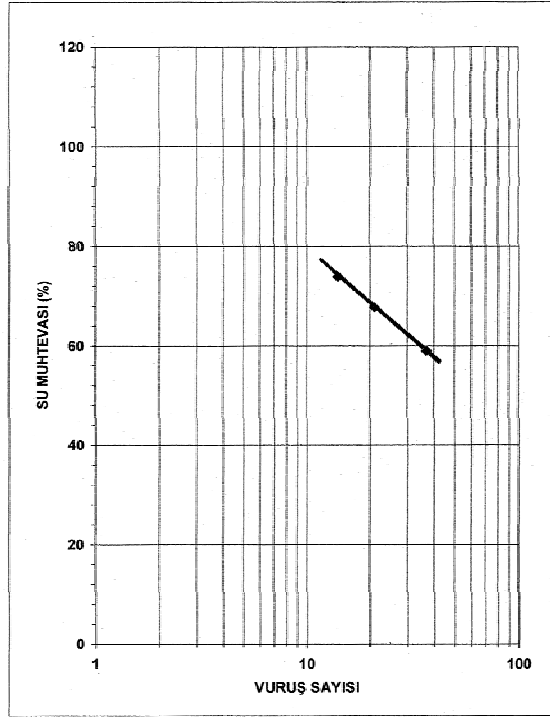
Bu çalışmada kullanılan bentonit Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemine (USC) göre ($W_L > \% 50$) CH sınıfına aittir. CH sınıfı killer, plastisitesi yüksek killer olup inorganik killer olarak adlandırılmaktadır. CH sınıfı kil; granülometre eğrisine göre %89 kil, %11 silt içeriğine sahip, Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemi'ne (USC) göre CH sınıfı yüksek plastisiteli kil sınıfına girmektedir. Çizelge 5.3'de deneylerde kullanılan bentonitin geoteknik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Deneylerde kullanılan bentonitin geoteknik özellikleri

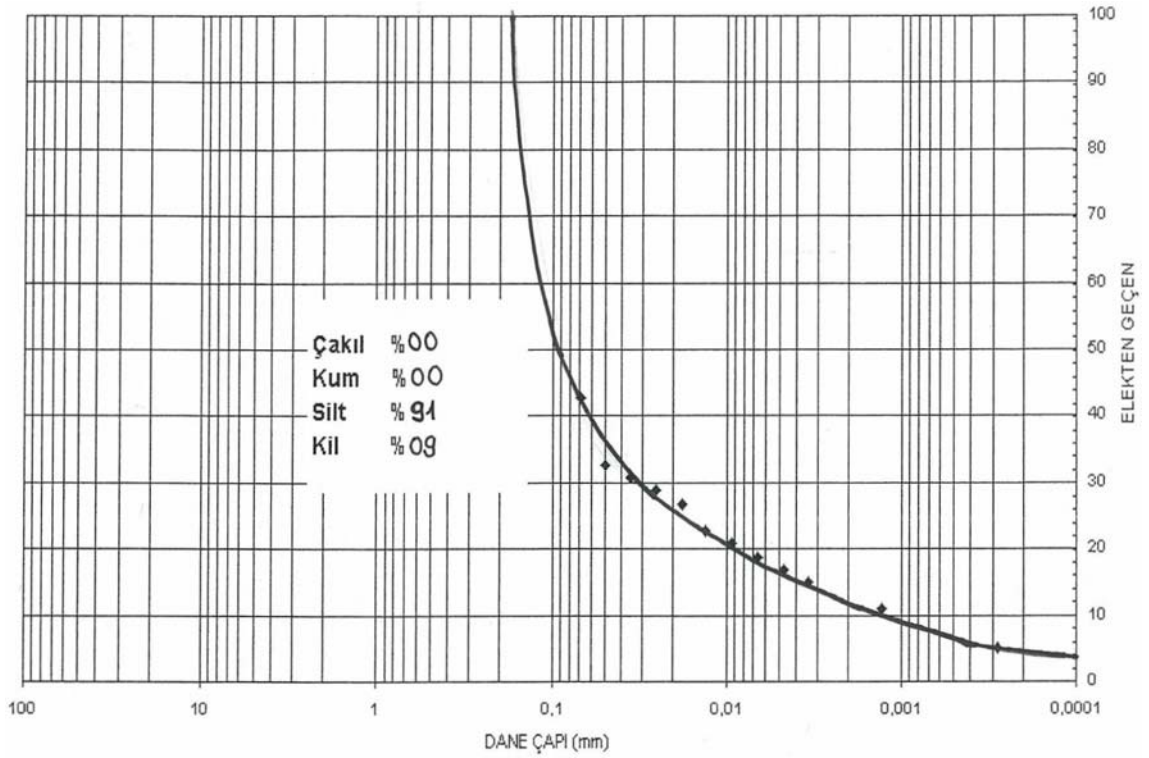
Özellik	Birim	Değer
Özgül ağırlık	g /cm ³	3,75
Kil içeriği	%	89
Silt içeriği	%	11
Likit Limit	%	382
Plastik Limit	%	53
Plastisite İndisi	%	329
Aktivite katsayısı	-	3,62
Şişme potansiyeli	-	Çok yüksek

5.1.3 Zeolitin Geoteknik Özellikleri

Şekil 5.5'de çalışmada kullanılan zeolitin likit limit değerine ait grafik verilmiştir. Şekil 5.5'den görüldüğü üzere 25 vuruşa karşı gelen su muhtevası değeri %65 olup, likit limit değerini vermektedir. Şekil 5.6'da zeolite ait granülometre eğrisi verilmiştir. Şekil 5.6'dan görüldüğü üzere zeolit %91 silt, %9 kil içermektedir. Siltli zeminlerin dane boyutu 0,002-0,0075 mm aralığında olup killere göre daha iri daneli zeminlerdir.



Şekil 5.5 Zeolite ait likit limit grafiği



Şekil 5.6 Zeolite ait Granülometre Eğrisi

Yapılan kıvam limitleri deneyleri sonucunda zeolite ait plastik limit ve plastisite indisi değerleri elde edilememiştir. Plastisite indisi bulunmayan bu tür zeminler, non-plastik (plastikliği olmayan) zeminler olarak adlandırılır. Bu çalışmada kullanılan zeolit Granülometre Eğrisine göre %91 silt içeriğine sahip Birleştirilmiş Zemin Sınıflandırma Sistemi'ne (USC) göre MH sınıfı plastisitesi olmayan siltli zemin sınıfına girmektedir. Deneylerde kullanılan zeolite ait zeminin geoteknik özellikleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Deneylerde kullanılan zeolitin geoteknik özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Özgül ağırlık	g /cm ³	2,08
Kil içeriği	%	9
Silt içeriği	%	91
Likit Limit	%	65
Plastik Limit	%	*NP
Plastisite İndisi	%	*NP
Aktivite katsayısı	-	-
Şişme potansiyeli	-	-

*NP: Non-plastik (plastik olmayan) zemin

*Zeolit için aktivite katsayısı ve şişme potansiyeli değerleri elde edilememiştir

5.1.4 Kil, Bentonit ve Zeolit için Sızıntı Suyuyla Yapılan Zemin Analizi Sonuçları

Katı atık depo alanlarında gerçekleşen fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler taban malzemelerini önemli ölçüde etkiler. Kıvam limitlerin değerlendirilmesi, zemin hakkında birçok temel bilginin elde edilmesini sağlarken; depo alanlarında oluşan sızıntı suyundaki organik ve inorganik kirleticilerin de taban malzemelerini nasıl etkilediğini açıklar.

Literatürde, sızıntı suyunun kimyasal bileşiminin zeminin kıvam limitleri üzerindeki etkisini araştıran az sayıda çalışma bulunmaktadır. Kil partikülü etrafında su ve iyonlardan oluşan tabakaya difüzyon çift tabaka (DDL) denir; ve killerin mühendislik özellikleri büyük oranda DDL'nin kalınlığından etkilenir. Kirleticiler ile killer arasındaki ilişkiyi konu alan birçok çalışmada, DDL'ye dikkat çekilmiş ve DDL kalınlığının azalmasıyla geçirimsizliğin artacağı ifade edilmiştir. Sızıntı suyu bünyesinde bulunan organik ve inorganik bileşenler, DDL kalınlığını azaltarak, kil danelerinin elektriksel itme kuvvetlerinin azalmasına neden olur. Kil mineral katmanı arasındaki elektriksel itme kuvvetlerin azalmasına neden olan diğer bir etken ise, artan katyon konsantrasyonu ve katyon değerliğidir. Bu kuvvet dengesizliği sonucunda kil

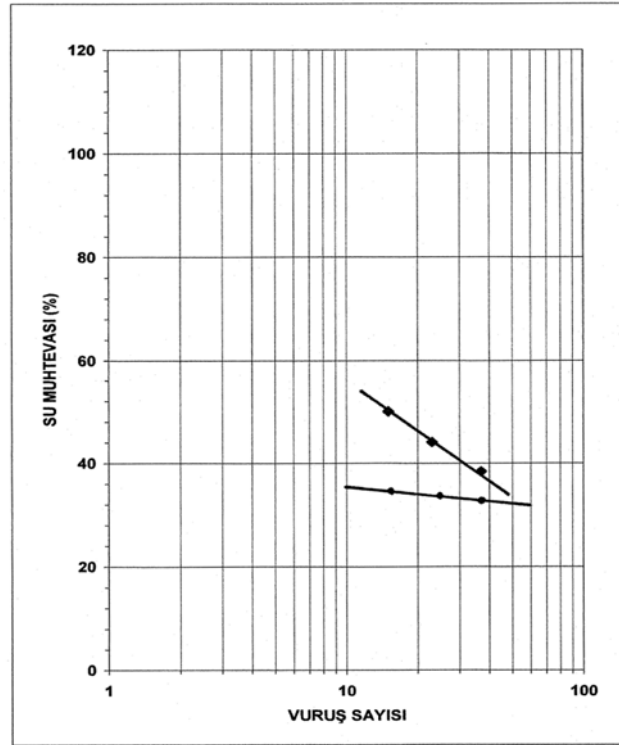
partikülleri kolloidal özellik göstererek flokülasyona uğrayarak granülleşir (Özel, 2007). Çalışmalarda taban malzemesi olarak kullanılan kil, bentonit ve zeolitin kıvam limit deneyleri sızıntı suyuyla tekrarlanarak sonuçlar referans olarak kullanılan şebeke suyu ile yapılan kıvam limitleri sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

5.1.4.1 Sızıntı Suyunun Kilin Kıvam Limitlerine Etkileri

Çizelge 5.5’de CL sınıfı kilin kıvam limit değerlerindeki değişim, Şekil 5.7’de ise CL sınıfı kilin likit limit değerindeki artış grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 5.5 CL sınıfı kilin kıvam limit değerlerindeki değişim

CL sınıfı kil	Şebeke suyu	Sızıntı suyu
Likit Limit	%33	%42
Plastik Limit	%17	%20
Plastisite İndisi	%16	%22



Şekil 5.7 CL sınıfı kilin likit limit değerindeki artış

* üst doğru şebeke suyu ile yapılan deney verilerine; alt doğru sızıntı suyu ile yapılan deney verilerine aittir

Çizelge 5.5'den görülmektedir ki; sızıntı suyu bünyesinde bulunan organik ve inorganik kirleticiler, kilin kıvam limit değerlerini arttırarak, DDL kalınlığının azalmasına ve zeminin büzülmesine neden olmuştur. Artan katyon konsantrasyonu ve azalan DDL kalınlığı, kil partikülleri arasındaki itme kuvvetini azaltır. Ortaya çıkan kuvvet dengesizliği sonucu kil partikülleri koloidal özellik göstererek flokülasyona uğrayarak granüleleşir. DDL kalınlığının azalmasıyla büzülen ve flokülasyona uğrayarak topaklanan zeminin geçirimsizliği artar. Ayrıca kirleticiler ile kil etkileşime girdiğinde kil partikülleri dispersiyona uğrayarak dağılma eğilimi gösterir. Killerin dispersiyonu ve flokülasyonuna bağlı olarak özellikle hidrolik iletkenlik olmak üzere kilin geoteknik özelliklerinde belirgin şekilde değişiklik gözlenir. CL sınıfı killerde bu durum likit limit ve plastik limit değerlerinin artmasıyla anlaşılır.

5.1.4.2 Sızıntı Suyunun Bentonit Kıvam Limitlerine Etkileri

Sızıntı suyu bileşimindeki azot, alkali metal ve ağır metal konsantrasyonu CH sınıfı kilin likit limit değerini etkilemektedir. CH sınıfı killerde, sızıntı suyundaki azot, alkali metal ve ağır metal konsantrasyonu arttıkça likit limit değerinde azalma gözlenir. Plastik limit değeri ise kirleticilerin konsantrasyonuna bağlı artma, azalma yada sabit kalma eğilimindedir (Arasan ve Yetimoğlu; 2008). Çizelge 5.6'da sızıntı suyuna maruz kaldığında, CH sınıfı kilin kıvam limit değerlerindeki değişim verilmiştir. Çizelge 5.6'dan da görüldüğü gibi CH sınıfı kilin sızıntı suyuyla yapılan deneylerinde likit limit değerinde azalma, plastik limit değerinde ise artma gözlenerek buna bağlı plastisite indisinde azalma gözlenmiştir.

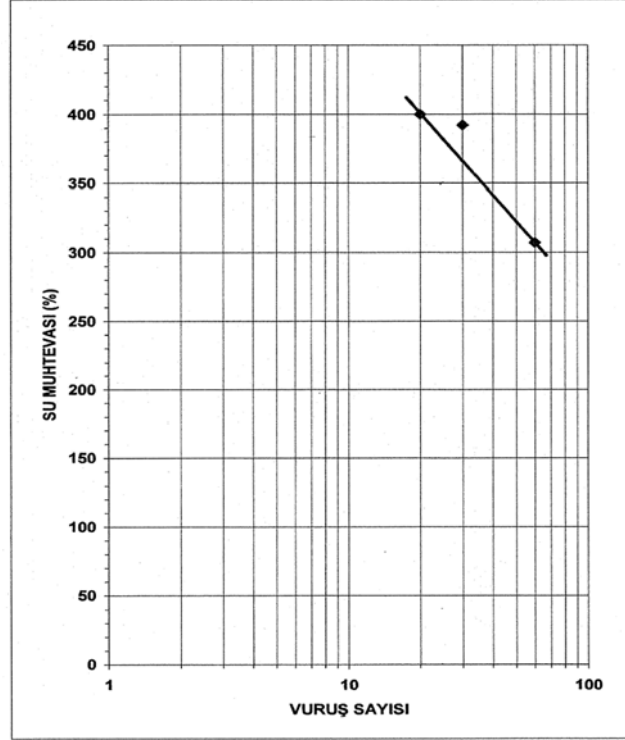
Çizelge 5.6 CH sınıfı kilin kıvam limit değerlerindeki değişim

CH sınıfı bentonit	Şebeke suyu	Sızıntı suyu
Likit Limit	%382	%170
Plastik Limit	%53	%86
Plastisite İndisi	%329	%84

Azot, alkali metal ve ağır metal konsantrasyonunun CH sınıfı kilin üzerindeki etkisi katyon değerliklerinden kaynaklanır. Azalan DDL kalınlığı, ve artan katyon konsantrasyonu kil partikülleri arasındaki itme kuvvetini azaltır.

+2 değerlikli ve +3 değerlikli katyonların CH killeri üzerindeki etkisi çok değerlikli katyonlarınkinden farklıdır. Çok değerlikli katyonların DDL kalınlığı ve zeminin şişmesi üzerindeki etkisi; +2 ve +3 değerlikli katyonlarınkinden daha fazladır. +3 değerlikli katyon konsantrasyonunun fazla olduğu bileşiklerde en ince çift tabaka kalınlığı ve zeminde en az

şişme gözlenir. Bununla birlikte, +2 değerlikli katyonlar özellikle bentonit killerinin sıkışabilirliğini ve geçirimsizliğini bozma eğiliminde daha az etkilidir (Arasan ve Yetimoğlu, 2008). Şekil 5.8’de CH sınıfı kilin likit limit değerindeki azalma grafiksel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 5.8 CH sınıfı kilin likit limit değerindeki azalma

* üst doğru şebeke suyu ile yapılan deney verilerine; alt doğru sızıntı suyu ile yapılan deney verilerine aittir

Sonuç olarak, sızıntı suyu bileşimindeki azot, alkali metal ve ağır metal konsantrasyonu zemindeki katyon konsantrasyonu arttırmıştır. Ortaya çıkan kuvvet dengesizliği sonucunda kil partikülleri koloidal özellik göstererek flokülasyona uğrayarak granülleşir. DDL kalınlığının azalmasıyla büzülen ve flokülasyona uğrayarak topaklanan zeminin geçirimsizliği artar.

5.1.4.3 Sızıntı Suyunun Zeolitin Kıvam Limitlerine Etkisi

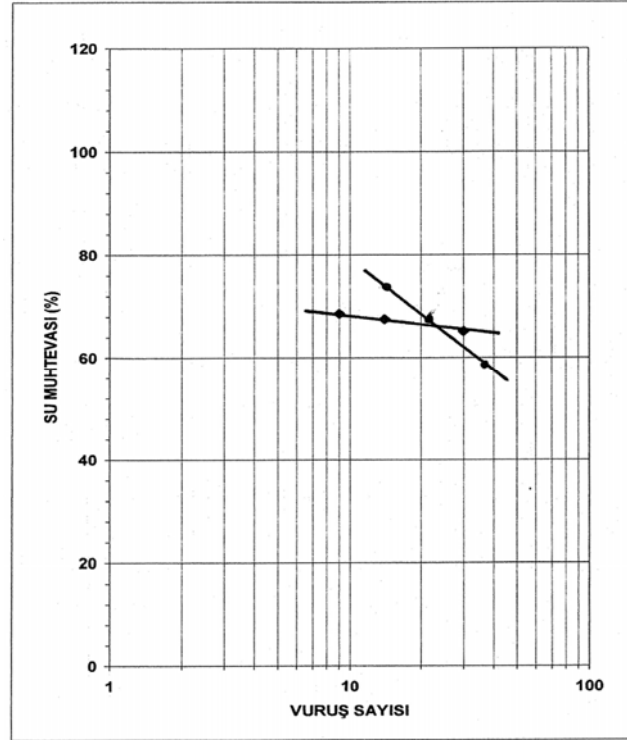
Yapılarında bulunan değişebilir katyonların çözeltilerde bulunan katyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanan iyon değiştirme zeolitlerin en önemli özelliğidir (Özel, 2007). Zeolit yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve adsorbsiyon özelliğinden dolayı sızıntı suyundaki organik ve inorganik kirleticiler ile etkileşime girer. Ancak bu etkileşim DDL kalınlığında azalmaya neden olmaz veya katyon konsantrasyonunda bir artış görülmez. Zeminde bir kuvvet dengesizliği oluşmadığından flokülasyon etkisi oldukça az görülmektedir. Çizelge 5.7’de MH sınıfı zeolitin kıvam limit değerlerindeki değişim verilmiştir, Şekil 5.9’da ise MH sınıfı zeolitin likit limit değerindeki değişim grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Çizelge 5.7' den de görüldüğü üzere MH sınıfı zeolitin sızıntı suyuyla yapılan deneylerinde likit limit değerinde görülen artış ihmal edilebilecek kadar azdır. Şebeke suyuyla yapılan deneylerde olduğu gibi sızıntı suyuyla yapılan kıvam limitleri deneylerinde de zeolite ait plastik limit ve plastisite indisi değerleri elde edilememiştir.

Çizelge 5.7 MH sınıfı zeolitin kıvam limit değerlerindeki değişim

MH sınıfı zeolit	Şebeke suyu	Sızıntı suyu
Likit Limit	%65	%66
Plastik Limit	NP	NP
Plastisite İndisi	NP	NP

*NP: Non-plastik (plastik olmayan) zemin



Şekil 5.9 MH sınıfı zeolitin likit limit değerindeki değişim
* yatay doğru sızıntı suyu ile yapılan deney verilerine aittir

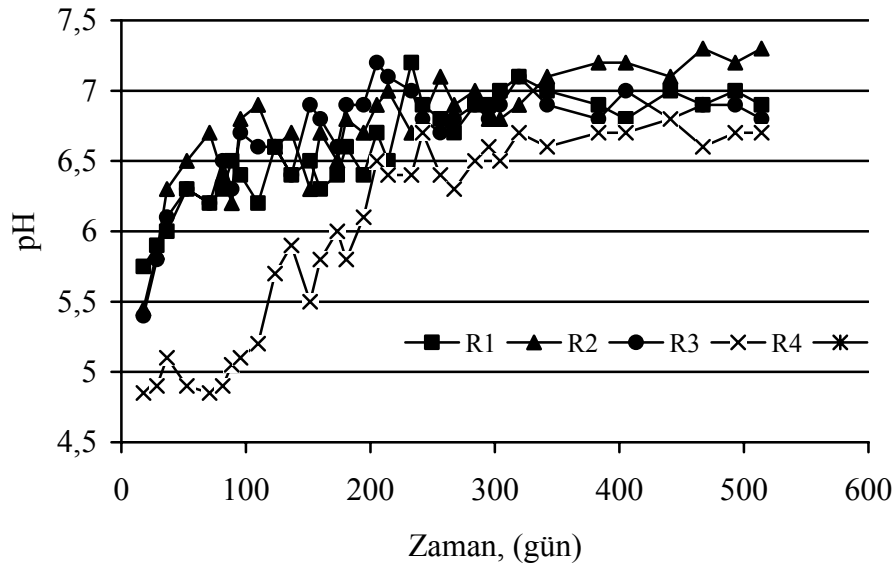
5.2 Sızıntı Suyu Analizleri

Katı atık düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyundaki organik ve inorganik kirleticilerin muhtelif depo tabanı geçirimsizlik sistemlerinden geçişinin incelendiği bu çalışmada kullanılan reaktörlerde, öncelikle depo sahalarında olduğu gibi, atıkların anaerobik ayrışma süreçleri kontrol edilmiştir. Bu kapsamda, ayrışmanın hangi safhada olduğunun belirlenmesi maksadıyla her bir reaktörün sızıntı suyundan alınan numuneler üzerinde pH, alkalinite,

iletkenlik, klorür, KOİ, TOC, TN ve NH₃ analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sızıntı suyunda ağır metal, alkali metal, fenol ve fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi de incelenmiştir.

5.2.1 pH

Depo sahalarında sızıntı suyunun pH değeri, atıkların ayrışma kademeleri ile ilgili ipuçları vermektedir. Mikrobiyal aktivitenin asidik safhadan metanojenik safhaya doğru ilerlemesi ile sızıntı suyunun pH değerinin de 4.5-7 arasında değişen değerlerden 7-8.2 arasında değişen metanojenik değerlere ulaşması beklenir (Krug ve Ham, 1997). Bu çalışmada anaerobik reaktörlerde pH parametresinin zamanla değişimi Şekil 5.10'da verilmiştir.



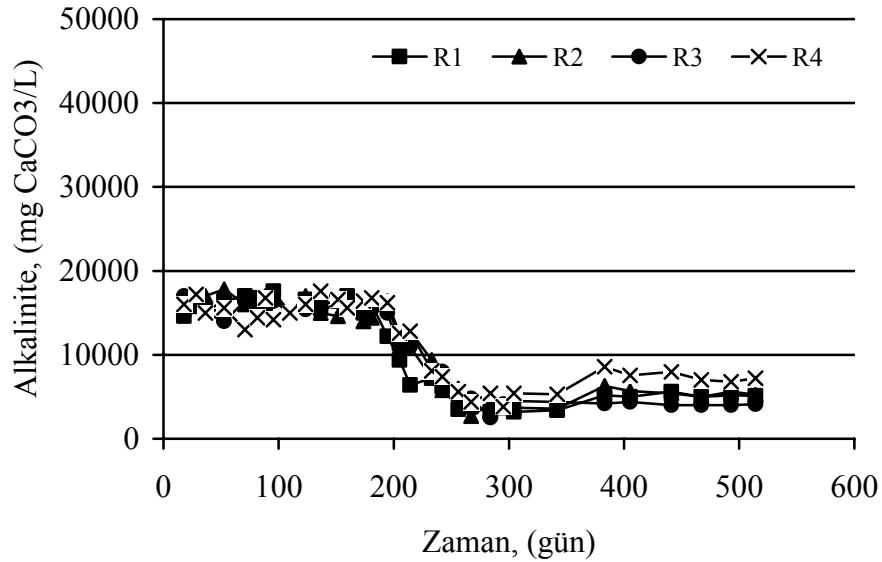
Şekil 5.10 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda pH'nın değişimi

Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi, depolamanın başladığı ilk günlerde reaktörlerde pH değeri 5-5,5 civarında iken zamanla artarak 100 gün sonunda 6,5 seviyelerine ulaşmış, anaerobik ayrışmanın başlamasıyla birlikte 200 günden sonra 7 seviyelerinde seyretmeye başlamıştır. Depolamanın başlangıcında sızıntı suyu pH değerinin asidik değerlerde olmasının sebebi ayrışmanın 1. kademesinde oluşan uçucu yağ asitlerinin pH değerini düşürmesidir. Depolamadan 200 gün sonra sızıntı suyu geri devir uygulamasının da başlamasıyla birlikte pH'daki değişimin stabil hale gelmiş ve 500 gün sonuna kadar nötr değerlere yakın bir şekilde seyretilmiştir.

R4 reaktöründe başlangıçta pH değeri 5 civarında tesbit edilmiş ve yaklaşık 100 gün boyunca bu değerler ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra reaktöre yapılan çamur ilavesi sonucunda pH da bir artış eğilimi gözlenmiş, 200 gün sonunda pH 6, 300 gün sonunda ise 6,5 değerinin üzerinde tesbit edilmiştir. Sonuç olarak, başlangıçta problemlili olan bu reaktörde de anaerobik bakteriyel faaliyetin başlaması ve optimum şartlarda devam edebilmesi için gerekli olan pH değerine 300 gün sonunda ulaşılmıştır. Bu safhadan sonraki ölçümlerde pH değeri bu reaktörde de stabil hale gelmiş ve 6.5-7 değerleri arasında 500 gün sonuna kadar seyretmiştir.

5.2.2 Alkalinite

Biyolojik sistemlerde alkalinite, ayrışma için gerekli pH değerinin istenen seviyenin altına düşmesine yol açan uçucu ve diğer asitlerin tamponlanma kapasitesini göstermektedir. Evsel katı atıklar içerisinde yer alan kolay ayrışabilen organik maddelerin (meyve ve sebze artıkları gibi) depolandıktan sonra hızlı bir şekilde ayrışması uçucu yağ asidi birikimine sebep olabileceği için ortamda yeterli alkalinitenin bulunması, pH'nın tamponlanması açısından önemlidir. Düşük alkalinite değerlerinde ortamdaki asitler pH değerinin düşmesine sebep olarak biyolojik aktivitenin yavaşlamasına veya tamamen durmasına yol açabilirken, yüksek alkalinite değerleri sistemi düzensiz pH değişimlerine karşı tamponlar. Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında alkalinitenin zamanla değişimi Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda alkalinitenin değişimi

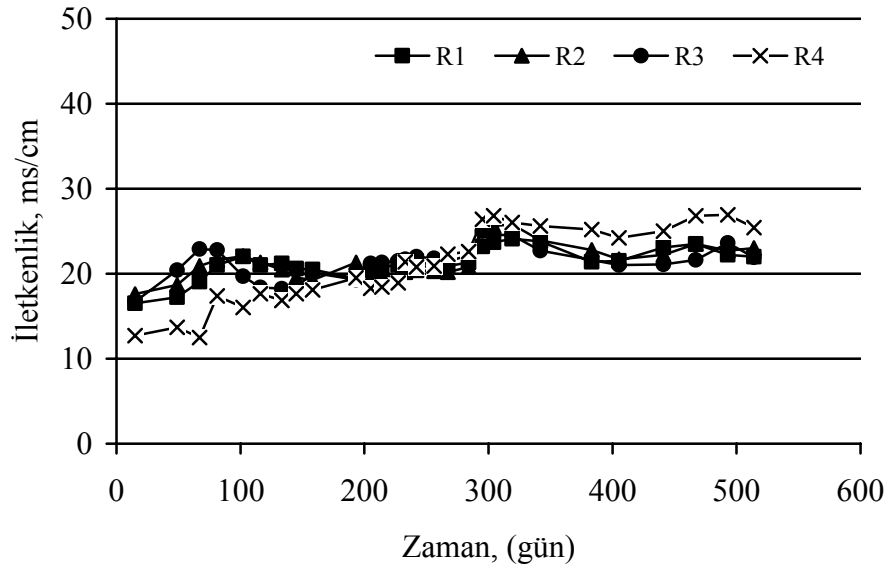
Depolamanın başlangıcında tüm reaktörlerde alkalinite değerinin 14000-20000 mg/L arasında değiştiği ve bu değerlerin zamanla 2000-4000 mg/L konsantrasyonlarına düştüğü tesbit edilmiştir.

Anaerobik sistemlerde optimum metan oluşumu için gerekli toplam alkalinite değeri 2000–3500 mg/L CaCO₃'tür (Öztürk, 1999). Buna göre, atıkların anaerobik ayrışması için gerekli olan toplam alkalinitenin tüm reaktörlerde depolamadan sonraki her aşamada mevcut olduğu görülmektedir. Yüksek alkaliniteye sahip sızıntı sularının geri devrettirilmesi ile atık gövdesinin asitleri tamponlama kapasitesinin düşük olduğu bölgelerine alkalinite ilave edilmesi sağlanmış olmaktadır.

5.2.3 İletkenlik

Suyun elektrik iletkenliği, iyonik gücünün bir fonksiyonudur. Çözülmüş katı madde konsantrasyonlarının belirlenmesi için suyun elektrik iletkenliği ölçülerek yaklaşık bir tahminde bulunulabilir. Sadece iyonize olan maddeler iletkenliğe katkıda bulunurken, iyonize olmadan çözünen bileşikler ve organik moleküller ölçülmediğinden iletkenlik ile TDS birebir eşit değildir.

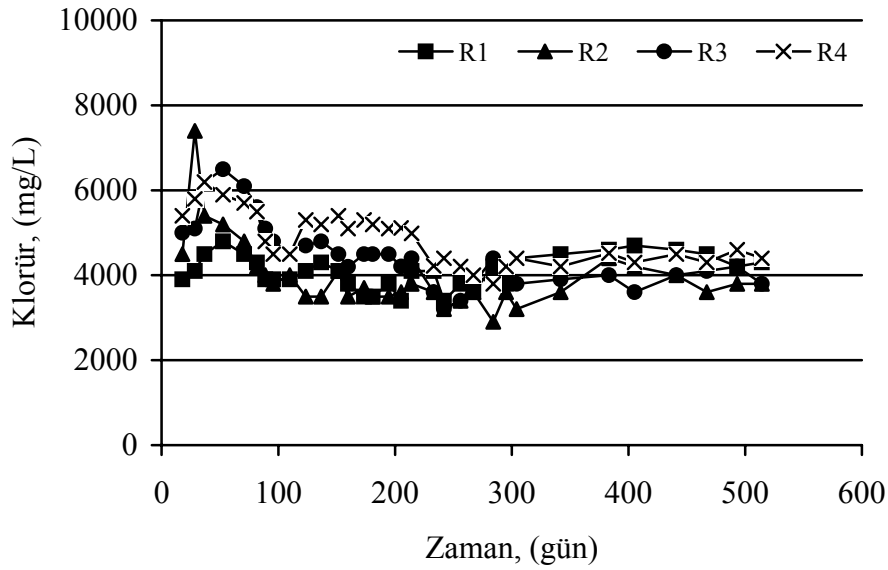
Reaktörlerde ölçülen iletkenlik değerlerinin zamanla değişimleri Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda iletkenliğin değişimi

5.2.4 Klorür

Klorür biyolojik ayrışmaya karşı dirençli bir madde olduğundan, klasik anaerobik depo sahalarında genellikle sızıntı suyunda seyrelme olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılır. Ehrig ve Scheelhaase (1993), klasik depo sahalarında asidojenik ve metanojenik fazlar arasında Cl^- konsantrasyonları bakımından bir fark olmadığını tesbit etmişlerdir. Andreottola ve Cannas (1992) da benzer bir şekilde sızıntı suyunun geri devrettirilmediği depo sahalarında Cl^- konsantrasyonlarının depo yaşına bağlı olarak infiltrasyon sonucu çok yavaş bir şekilde azaldığını bildirmişlerdir. Şekil 5.13’de reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda klorür konsantrasyonlarının değişimi verilmiştir.



Şekil 5.13 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Cl^- konsantrasyonlarının değişimi

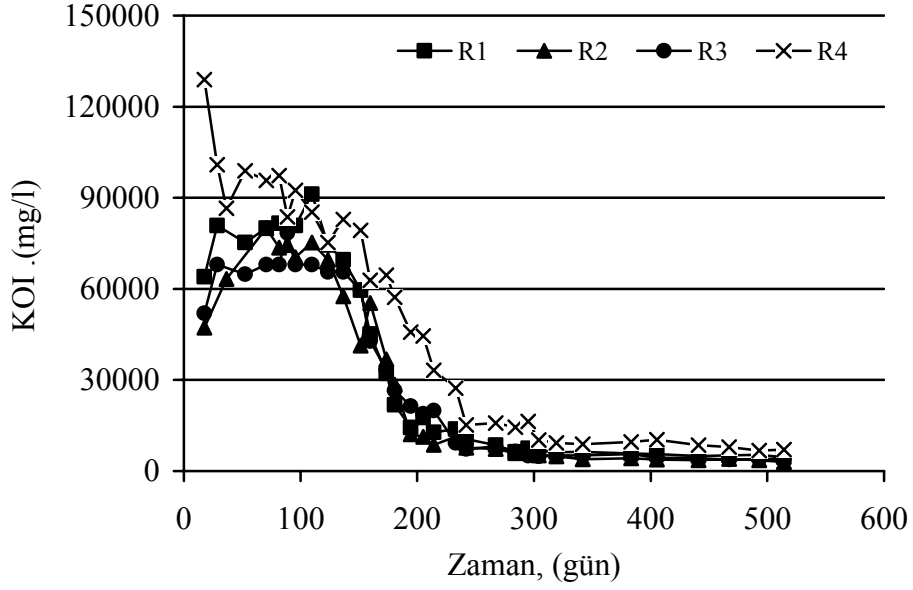
Depolamanın başlangıcında 4000-6000 mg/L arasındaki klorür konsantrasyonları 500 gün sonunda tüm reaktörlerde 3000-4000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir. Bu durum sızıntı suyunda herhangi bir seyrelmenin söz konusu olmadığını göstermektedir.

5.2.5 Organik İçerik

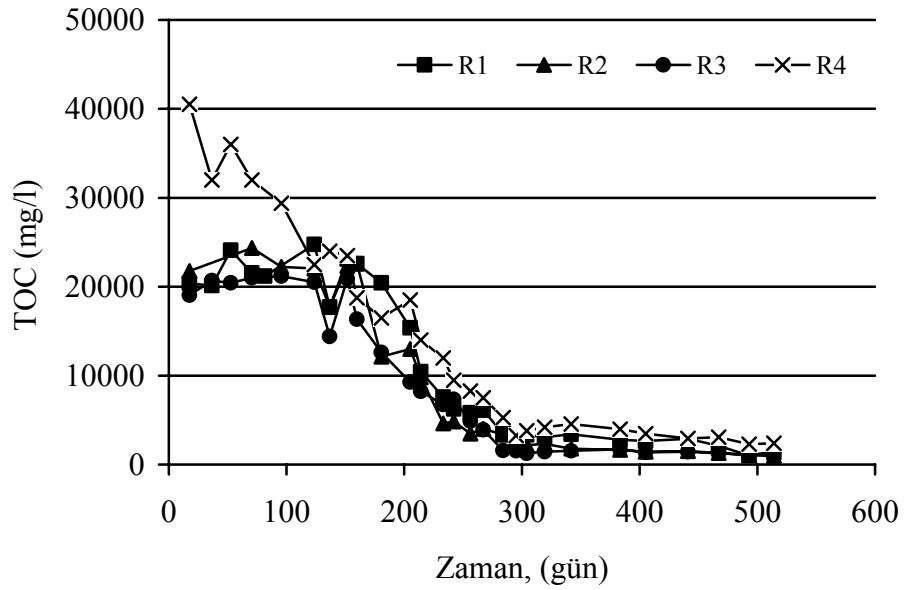
Organik madde içeriğinin depo yaşı ile değişimi sızıntı suyu arıtım metodunun seçiminde oldukça önemlidir. Sızıntı suları atık ayrışmasının ilk kademelerinde yüksek KO_2 , BO_2 ve UYA (Uçucu Yağ Asidi) konsantrasyonları ile karakterize edilir. Genç depo sahalarında oluşan sızıntı sularının muhteviyatındaki organik maddelerin önemli bir kısmı (%90) organik asitlerden kaynaklanır ve bu organik asitlerin de %90'a varan kısmı asetik, propiyonik ve

bütirik asitlerden ileri gelir. Düşük organik asit konsantrasyonu biyolojik ayrışma hızının yavaş olduğunu ya da sızıntı suyu ve atıkların etkili bir şekilde stabilize olduğu ikinci anaerobik ayrışma safhasını karakterize eder. Organik atıkların biyolojik aktiviteye bağlı olarak hızlı bir şekilde ayrıştığı dönemde ortaya çıkan sızıntı suları yüksek BOİ/KOİ oranına (biyolojik olarak kolay parçalanabilme) sahiptir. Sızıntı suyu geri devir uygulamalarında atık ayrışmasının ilk kademelerinde ilave edilen sızıntı suları nem muhtevasının düşük olduğu kısımlarda organik maddenin hidroliz ve çözünürlüğünü artırır. Bu yüzden ayrışmanın ilk kademelerinde klasik ve geri devirli depo sahalarından oluşan sızıntı sularının organik madde konsantrasyonlarında farklılık gözlenmemekle birlikte geri devirli sızıntı sularının organik içeriği nisbeten yüksek konsantrasyonlarda olabilir. Atık ayrışmasının ilerleyen kademelerinde geri devirli depo sahalarından sızan sızıntı sularının organik madde muhtevası daha hızlı azalmaktadır (Reinhart, 1996).

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda KOİ ve TOC konsantrasyonlarının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de verilmiştir. Depolamanın ilk safhasında sızıntı suyu muhteviyatındaki organik kirletici konsantrasyonlarının yüksek olması, ayrışmanın kompleks organiklerin suda iyi çözünen organik asitlere dönüştüğü birinci anaerobik ayrışma safhasında (asit safhası) olduğunu göstermektedir. Depolamadan yaklaşık 150 gün sonra tüm reaktörlerde anaerobik mikrobiyal aktivite için gerekli optimum şartların sağlanmış olması sebebiyle ortamda bulunan organik maddenin hızlı bir şekilde ayrışması sonucu sızıntı suyu KOİ içeriğinde hızlı bir azalma gözlenmiştir. 300 gün sonunda sızıntı suyundaki KOİ konsantrasyonları 5000-8000 mg/L arasında değişmektedir. R4 reaktöründe başlangıçta KOİ değerleri diğer reaktörlere nazaran daha yüksek konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir. Çamur ilavesi ve sızıntı suyu geri devir uygulaması ile bu reaktörde de depolamadan yaklaşık 150 gün sonra KOİ konsantrasyonları hızla azalmaya başlamış ve 300 gün sonunda 10000 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Depolamadan 500 gün sonra R1, R2, R3 reaktörlerinde oluşan sızıntı sularının KOİ konsantrasyonları 3000-4000 mg/l değerleri arasında, R4 reaktörü sızıntı suyu KOİ konsantrasyonu ise yaklaşık 7000 mg/l olarak tesbit edilmiştir.



Şekil 5.14 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda KOİ değişimi



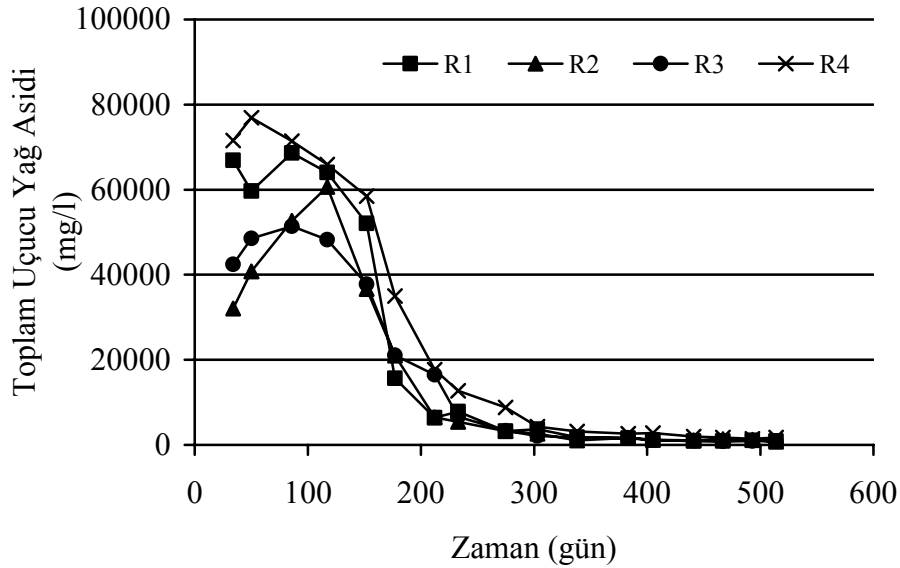
Şekil 5.15 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda TOC değişimi

TOC konsantrasyonunda da KOİ'dekine benzer bir eğilim belirlenmiştir. R1, R2 ve R3 reaktörlerinde oluşan sızıntı sularında TOC değerleri 1000 mg/l değerlerine R4 reaktöründe ise 2500 mg/l civarına kadar düşmüştür. 300 günden sonra önemli miktarda bir düşüş gözlenmemiştir.

5.2.6 Sızıntı Suyunda Toplam Uçucu Yağ Asidi

Klasik depolama sahalarında organik maddenin indirgenmesi bir dizi proses sonucu gerçekleşir. Bu prosesler sırasıyla kompleks organik maddenin öncelikle basit karbonhidratlara, aminoasitlere ve daha sonra da yağ asitlerine hidrolizidir. Basit hidrokarbonlar ve aminoasitler, bakterilerin büyümesi için gerekli enerjiyi sağlamak üzere uçucu asit ve hidrojen üretirler. Uçucu asitler daha sonra metanojenik bakterilerin metan üretmek için kullandığı temel substrat olan hidrojen ve asetik asiti üretmek için kısmen okside olurlar (Tchobanoglous vd. 1993, Cardoso vd., 2006). Bu nedenle uçucu asit konsantrasyonu mikrobiyal aktivite için anahtar aktivite olarak kullanılabilir.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Toplam Uçucu Yağ Asidi konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere reaktörlerdeki asidojenik faz süresince uçucu yağ asidi konsantrasyonları yüksek değerlerdedir. Toplam uçucu yağ asidi konsantrasyonları tüm reaktörlerde yaklaşık 400 gün sonra 1000 mg/l'nin altına düşmüştür.



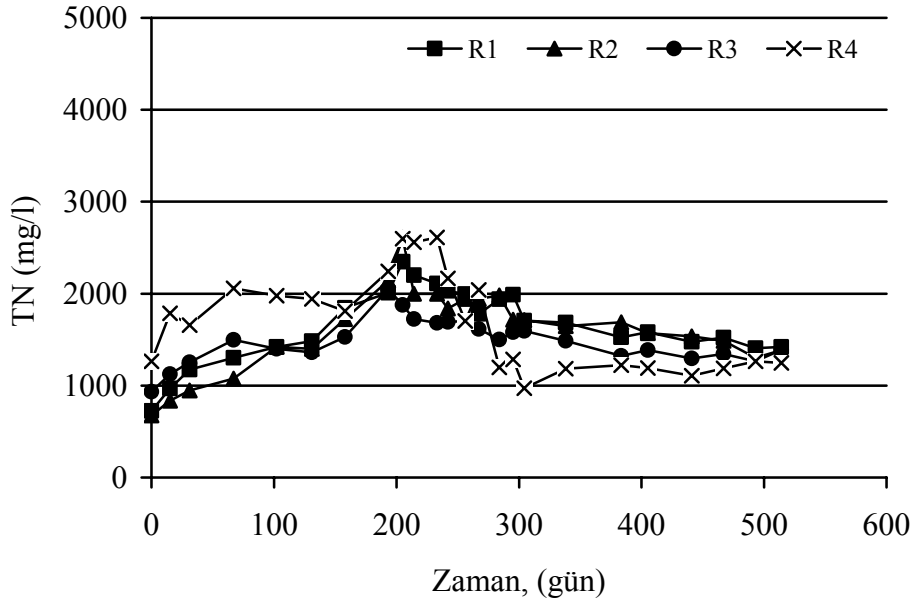
Şekil 5.16 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Toplam Uçucu Yağ Asidi değişimi

5.2.7 Azot İçeriği

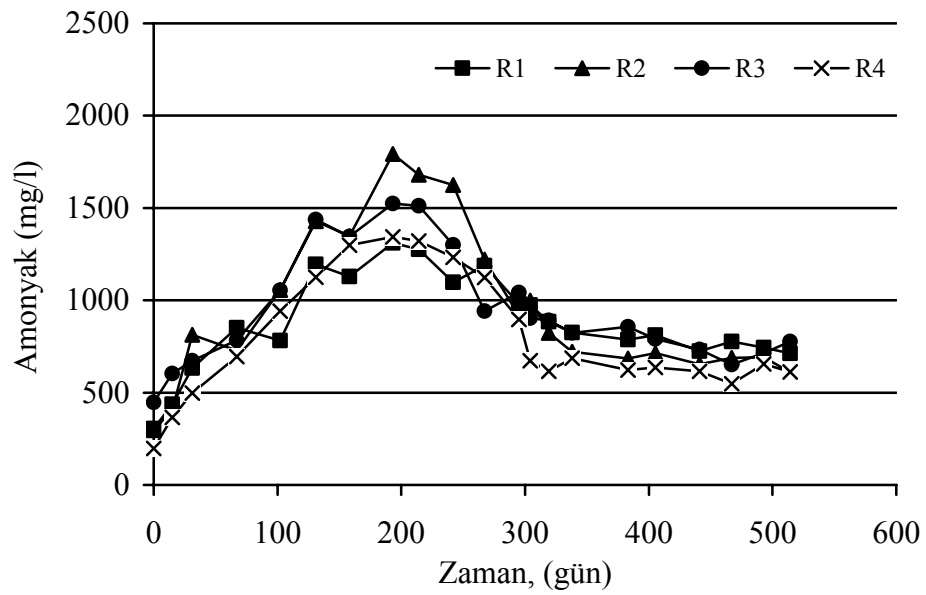
Amonyak, depo sahalarında genellikle proteinlerin ve aminoasitlerin ayrışması sonucu ortaya çıkar. Atıkların ayrışması sırasında sızıntı suyunda ortaya çıkan azotun büyük bir kısmını amonyak azotu oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda amonyak konsantrasyonlarının sızıntı suyunda 500-1000 mg/L arasında değiştiği ve bu konsantrasyonlarda zamanla önemli bir değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir (Kjeldsen, vd, 2002). Bu nedenle bazı

araştırmacılar amonyağı, sızıntı suyunun en önemli bileşeni olarak göstermişlerdir (Kruempelbeck ve Ehrig, 1999; Christensen, vd, 1998). Kruempelbeck ve Ehrig (1999) tarafından yapılan çalışmada, Almanya'da bulunan 50 depo sahasında, sahalardan kapatılmasından yaklaşık 30 yıl sonra dahi amonyak konsantrasyonlarında önemli bir azalma meydana gelmediği tesbit edilmiştir.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Toplam Azot ve amonyak konsantrasyonlarının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.17 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda TN konsantrasyonlarının değişimi



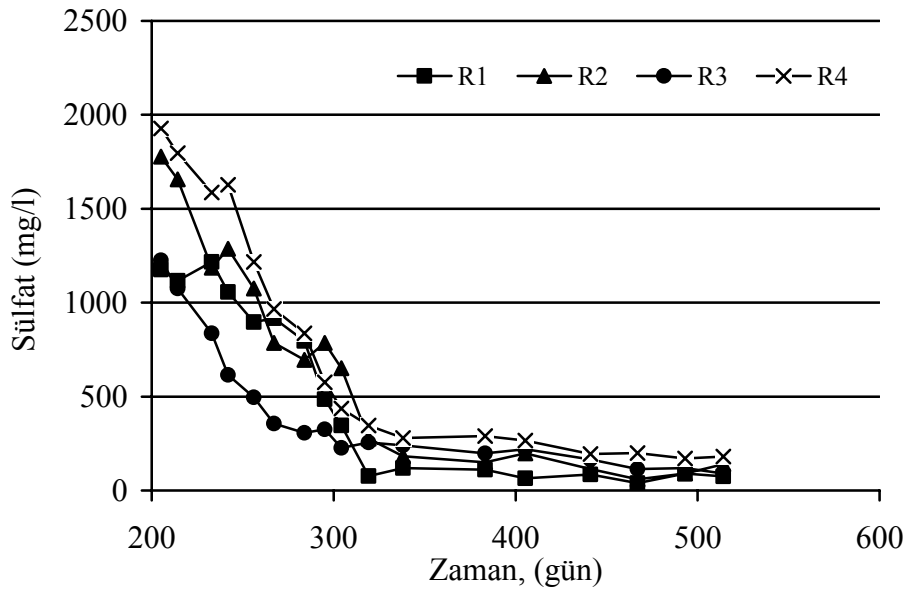
Şekil 5.18 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda NH₃ konsantrasyonlarının değişimi

Sızıntı suyunda toplam azot konsantrasyonu 2000-2500 mg/L arasında tesbit edilmiş bu değerler zamanla çok yavaş bir şekilde azalarak 1500 mg/L seviyelerine düşmüştür. Benzer şekilde reaktörlerde amonyak konsantrasyonlarında da zamanla önemli bir değişim olmamakla birlikte 200 günden sonra çok yavaş bir şekilde azalarak 300 gün sonunda 1000 mg/L seviyelerine gerilemiştir ve 300-500 gün aralığında da bu değerlerde seyretmiştir.

5.2.8 Sülfat İçeriği

Sülfür bileşikleri katı atık ve sızıntı suyunda çözünebilir sülfat ve çökelebilen sülfid formlarında bulunurlar. Sülfid bileşikleri, anaerobik ayrışma sırasında, sülfat ve diğer sülfat ihtiva eden inorganik bileşiklerin ayrışması ve ayrıca proteinlerin parçalanması sonucu ortaya çıkarlar. Ehrig ve Scheelhaase (1993) anaerobik sistemlerde asit safhasından metan oluşum safhasına geçişte sülfat konsantrasyonlarının azaldığını belirtmişlerdir. Bu azalmanın sebebi sülfatın sülfite indirgenmesi olarak açıklanmıştır.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyundaki sülfat konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.19'da verilmiştir. Görüldüğü gibi 200 gün sonunda 1500 mg/L civarındaki sülfat konsantrasyonlar anaerobik safhanın başlaması ile birlikte hızla azalarak 500 gün sonunda tüm reaktörlerde 100-200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.



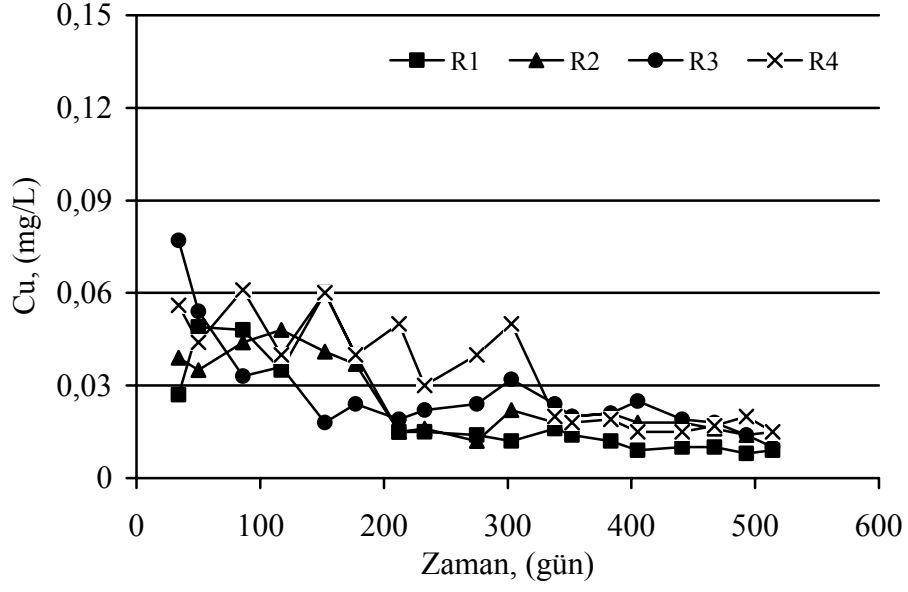
Şekil 5.19 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda SO₄-2 konsantrasyonlarının değişimi

5.2.9 Ağır Metal Konsantrasyonları

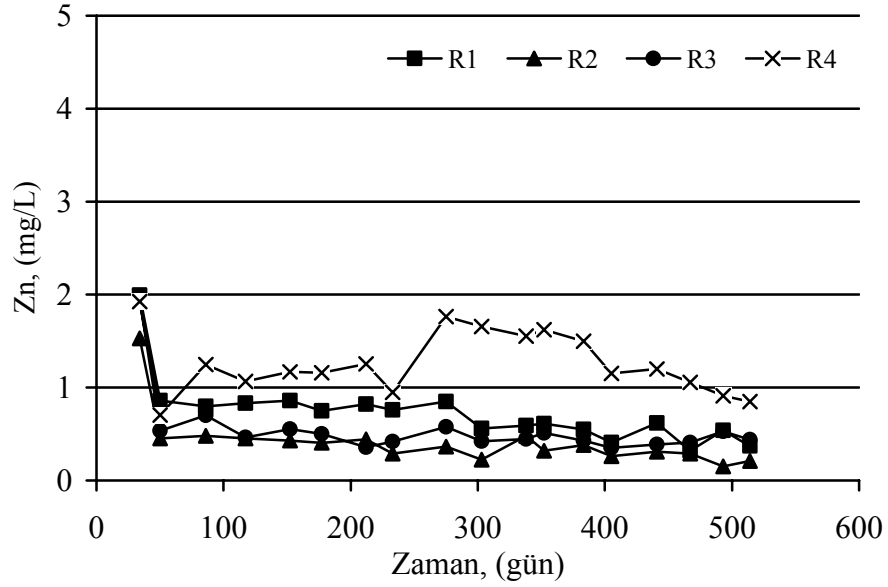
Sızıntı suyundaki önemli kirletici gruplarından biri de bakır, çinko, kadmiyum, krom, kurşun ve nikelden oluşan ağır metallerdir. Sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişiminin araştırıldığı çok sayıda tam ölçekli, arazi ölçekli ve laboratuvar ölçekli çalışmada sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonlarının çok geniş bir aralıkta değiştiği tesbit edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin sızıntı suyunda öncelikli kirleticilerden olmadığı ifade edilmiştir (Christensen, vd. 2001; Revans, vd., 1999; Kjeldsen ve Christophersen, 2002, Reinhart ve Grosh, 1997).

Metal konsantrasyonlarının sızıntı suyunda düşük olmasında etkili olan prosesler sorpsiyon ve çökelmedir. Katı atıklar, özellikle metan safhasında meydana gelen nötr pH değerlerinde sorpsiyon kapasitesi yüksek olan toprak ve organik maddeleri ihtiva ederler (Bozkurt, vd. 1999). Ayrıca, sızıntı suyunda yüksek konsantrasyonlarda bulunan sülfid ve karbonatların metal bileşiklerinin çözünürlüğü oldukça düşüktür. Sülfid, atıkların anaerobik ayrışması sırasında sülfatın sülfide indirgenmesi sonucunda ortaya çıkar. Metallerin sülfid bileşiklerinin çökmesi depo sahalarında düşük metal konsantrasyonlarının görülmesinin en önemli sebeplerinden biri olarak açıklanmaktadır. Sülfid ve karbonatlar Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn ile çökelti oluşturabilirler. Ancak Cr bu durum için bir istisna teşkil ederek OH⁻ ile çökelti oluşturma eğilimindedir. Hidroksit çökeltileri metan safhasının karakteristik özelliği olan nötr veya daha yüksek pH değerlerinde oluşur.

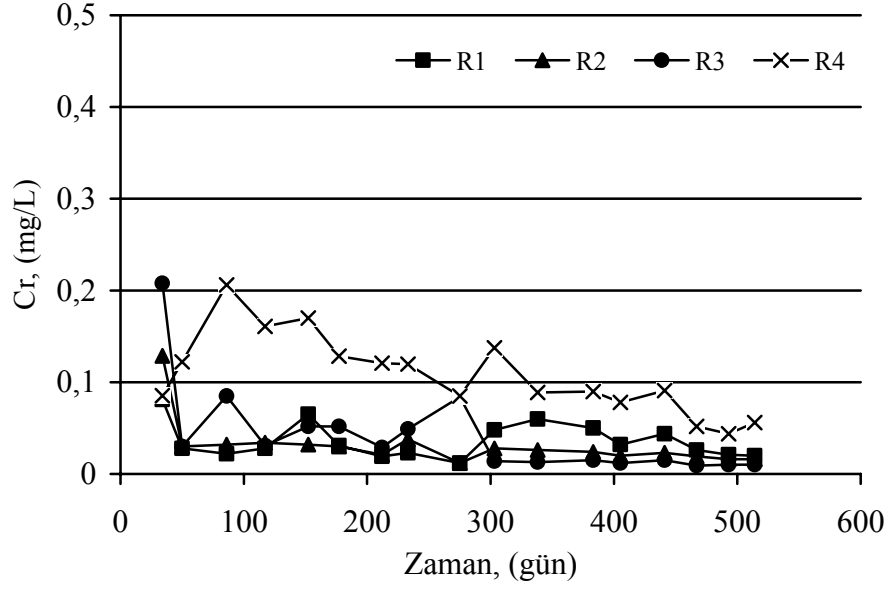
Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda bakır, çinko, krom, kurşun ve demir konsantrasyonları sırasıyla Şekil 5.20-Şekil 5.24'de verilmiştir. Bakır konsantrasyonu ayrışmanın tüm safhalarında 0,1 mg/L konsantrasyonun altında tesbit edilmiş, 500 gün sonunda 0,02 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Reaktörlerde çinko konsantrasyonları depolamanın başlangıcında 2 mg/L civarında tesbit edilmiştir. Depolamadan 50 gün sonra tüm reaktörlerde çinko konsantrasyonları 1 mg/L nin altında tesbit edilmiş ve 500 gün sonuna kadar bu değerler arasında olduğu belirlenmiştir. Krom, kurşun konsantrasyonları tüm reaktörlerde ayrışma süresince 0,3 mg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir.



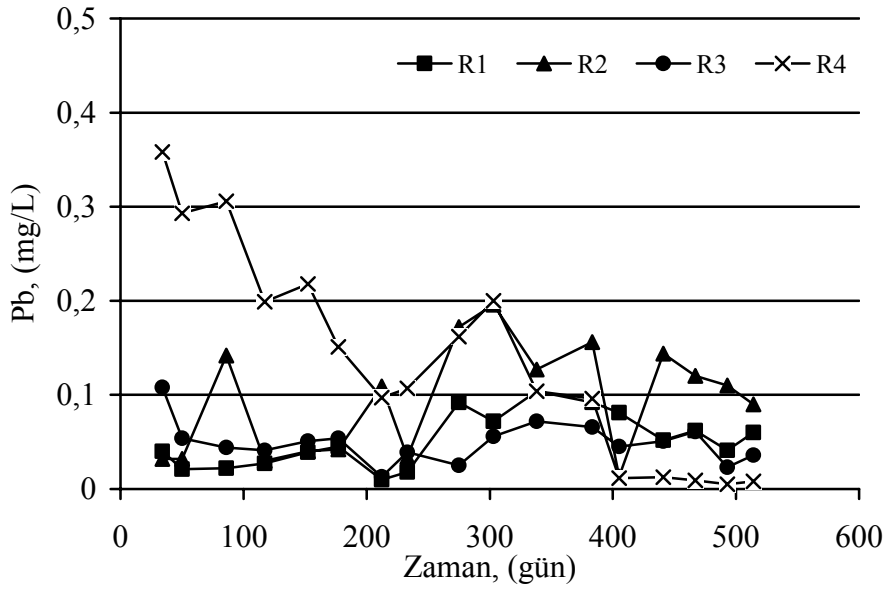
Şekil 5.20 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Cu konsantrasyonlarının değişimi



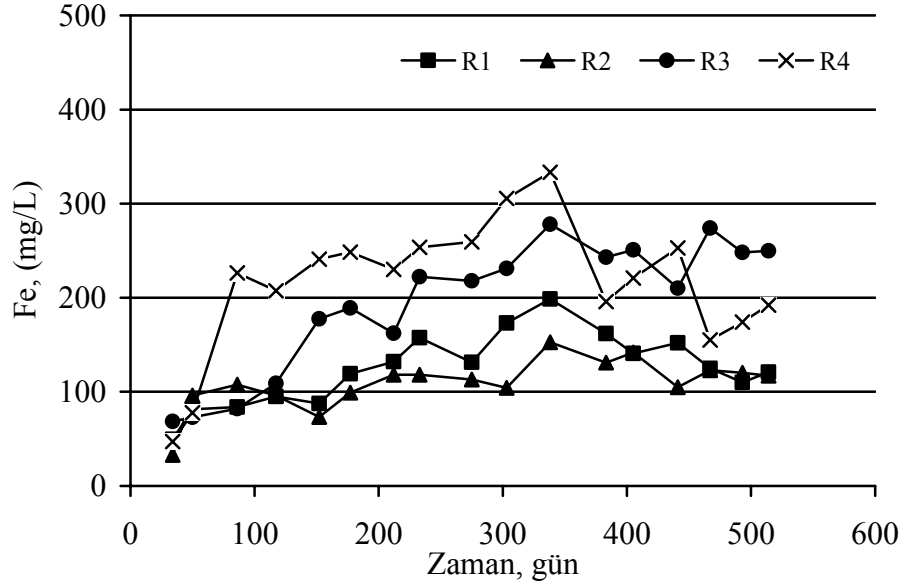
Şekil 5.21 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Zn konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.22 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Cr konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.23 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Pb konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.24 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Fe konsantrasyonlarının değişimi

Katı atık depo sahalarında atıkların anaerobik ayrışmasının ilk kademelerinde oluşan sızıntı suyu asidik pH değerlerindedir. Ayrışmanın ilerleyen safhalarında sızıntı suyu nötr pH değerlerine ulaşır. Sızıntı suyunda ağır metal konsantrasyonları pH ve karbonat türlerinin bir fonksiyonudur. Katı atıkların düzenli depo sahalarında ayrışması sırasında pH değerlerinde ortaya çıkan bu değişiklikler oluşan sızıntı sularının ihtiva ettiği metal konsantrasyonlarını da önemli ölçüde etkilemektedir. pH ağır metallerin çözünürlüğünü belirlemede kritik parametrelerden olup, pH 7-10 aralığında metaller minimum çözünürlüğe sahiptir. Düşük pH değerlerinde ağır metal konsantrasyonları artarken, karbonat türlerinin artmasıyla ağır metal konsantrasyonları azalır.

5.2.10 Alkali Metal Konsantrasyonları

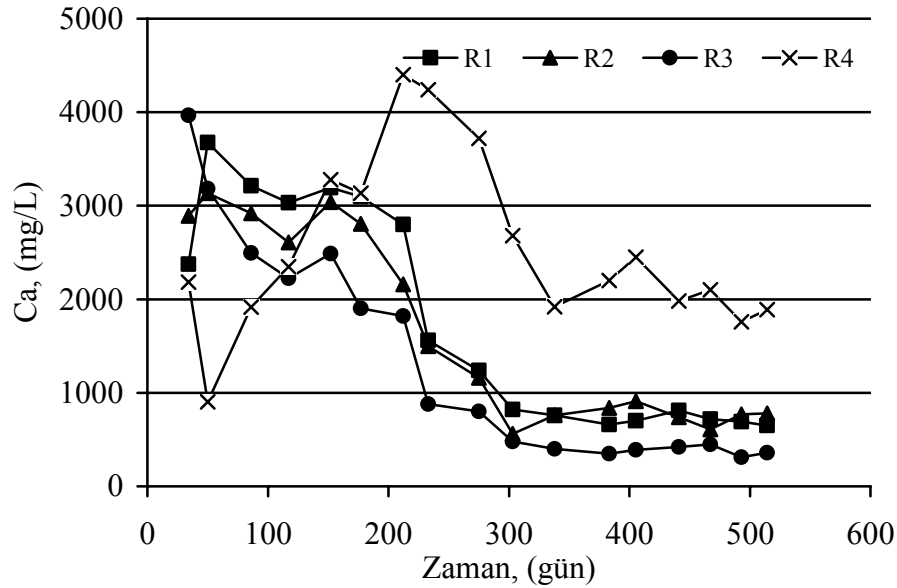
Düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda metal konsantrasyonlarını etkileyen 4 proses olduğu tesbit edilmiştir. Bunlar, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları, kompleks oluşumu, sorpsiyon ve çökeltme olarak sıralanabilir (Christensen, vd. 2001; Revans, vd. 1999). Depo sahalarında meydana gelen ayrışma proseslerine bağlı olarak zamanla organik madde konsantrasyonlarına benzer bir şekilde metal konsantrasyonlarında da genel olarak bir azalma görülmektedir. Çökeltme ve sorpsiyon proseslerinin yüksek pH'da gerçekleşebilmesi dolayısıyla metan safhasında sızıntı suyunda Ca, Mg konsantrasyonları, bu maddelerin kompleks oluşturma ve çökeltme özellikleri dolayısıyla daha düşüktür. Na ve K'un kompleks

oluşturma ve çökelme özellikleri daha düşük, çözünürlükleri ise yüksek olduğundan bu maddelerin sızıntı suyunda zamanla azalmadığı tesbit edilmiştir (Christensen, vd. 2001).

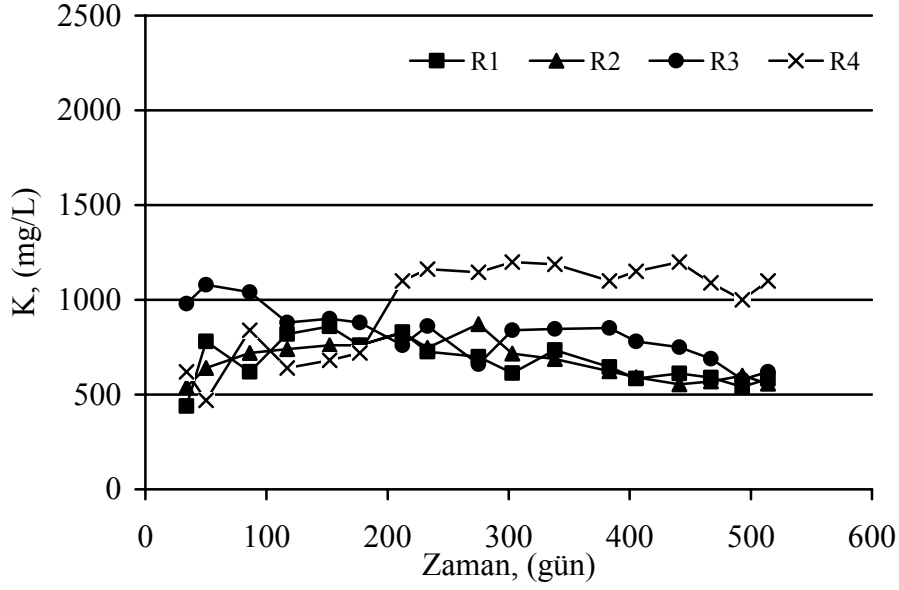
Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında Ca, K ve Mg konsantrasyonlarının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 5.25 - Şekil 5.27'de verilmiştir.

Kalsiyumun; HCO_3^- ve çözünmüş organik bileşiklerle kompleks oluşturma ve CaCO_3 şeklinde çökelme eğilimi vardır. Bu nedenle kalsiyumun çökelme prosesi çözünmüş karbonat konsantrasyonu ile yakından ilgilidir. Oldukça yüksek alkaliniteye sahip sızıntı sularında depolamanın başlangıcından itibaren Ca konsantrasyonları bu çökelme sebebiyle azalma eğiliminde tesbit edilmiş ve 500 gün sonunda 600-1900 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda belirlenmiştir.

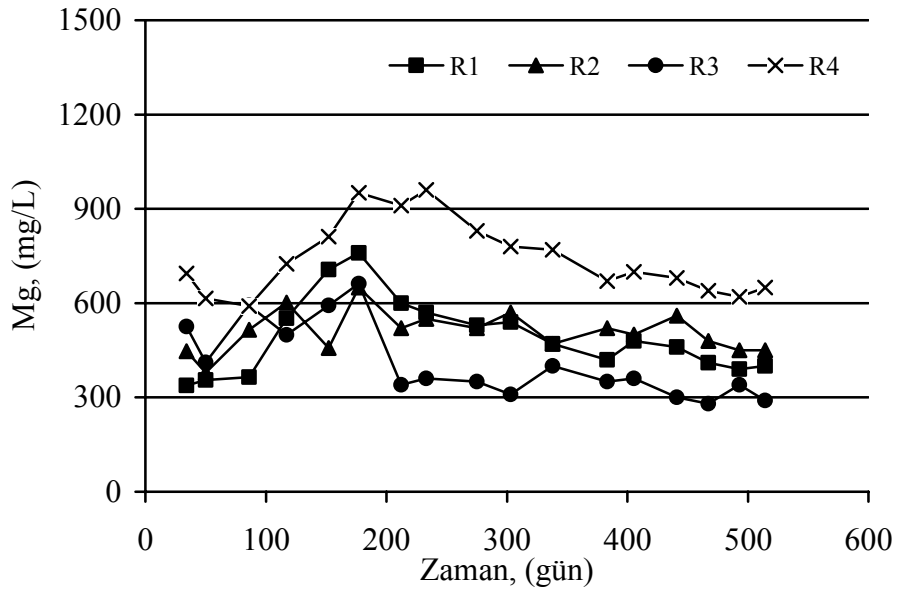
Potasyum ve magnezyum konsantrasyonlarının zamanla değişimi klorür konsantrasyonlarına benzer bir eğilim göstermiş ve depolama süresinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Depolama süresinde tüm reaktörlerde potasyum konsantrasyonu 500-1100 mg/L arasında, Magnezyum konsantrasyonu ise 400-900 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir.



Şekil 5.25 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Ca konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.26 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda K konsantrasyonlarının değişimi



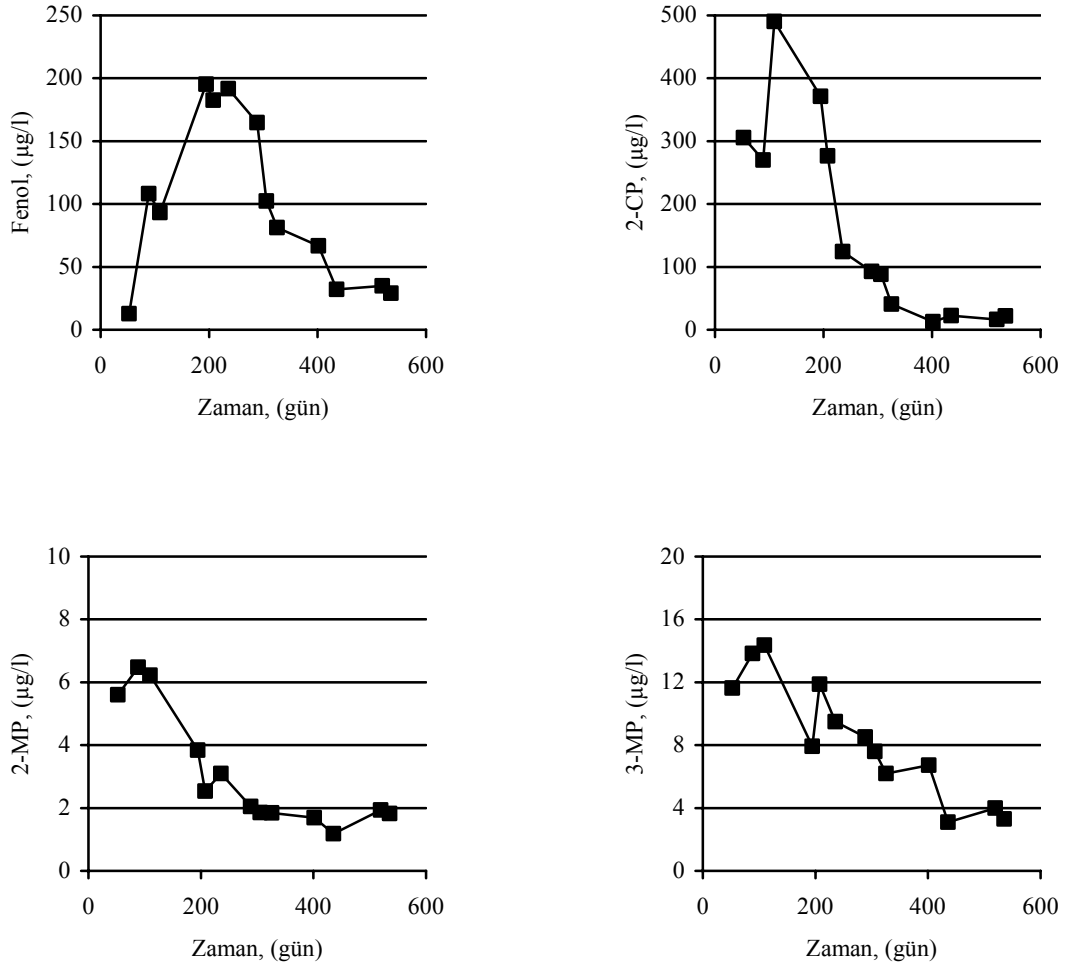
Şekil 5.27 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda Mg konsantrasyonlarının değişimi

5.2.11 Fenol ve Fenol Bileşikleri

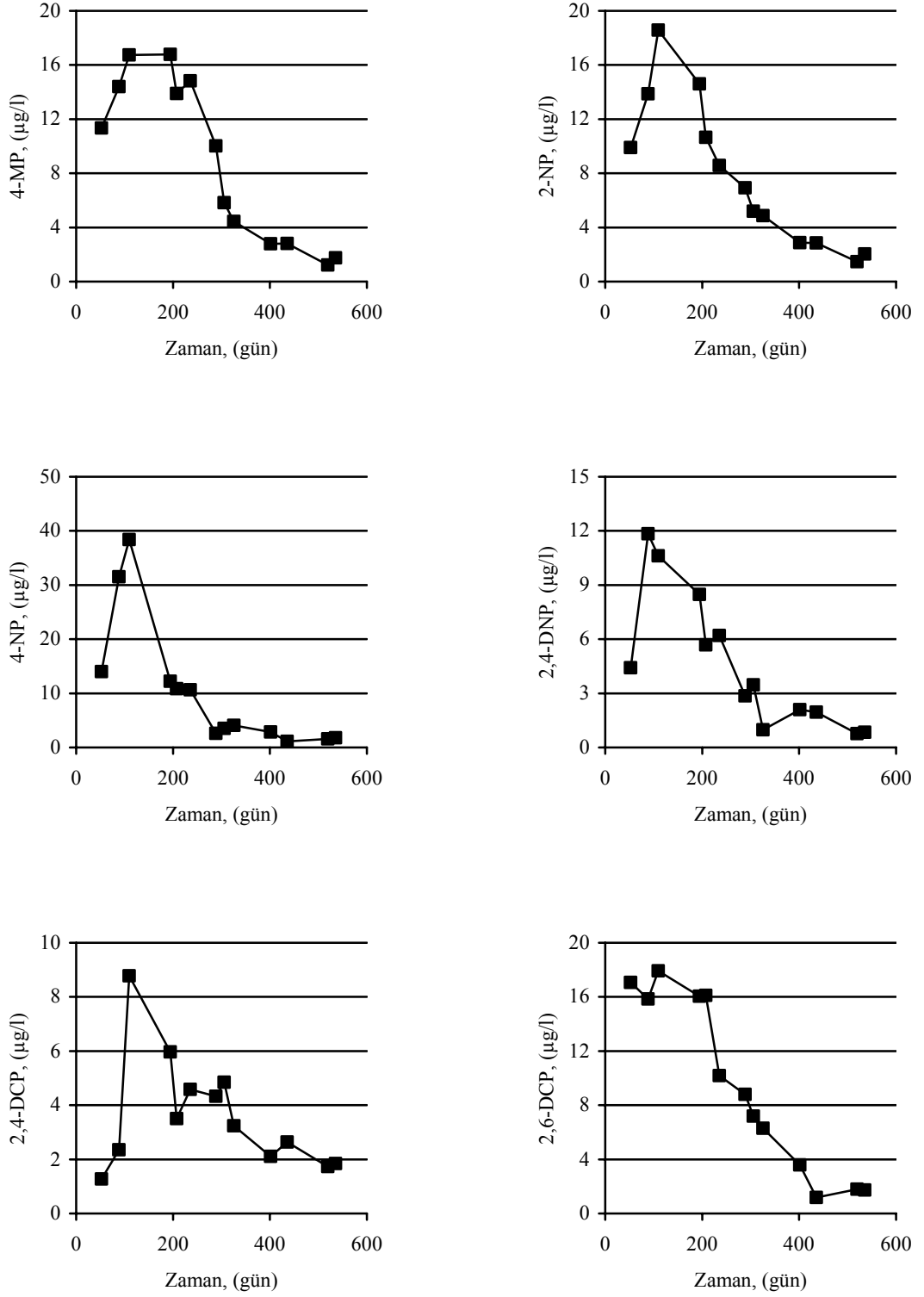
Katı atık düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyundaki organik ve inorganik kirleticilerin muhtelif taban sistemlerinden yeraltı suyuna geçişinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşiklerinin tayini katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi kullanılarak GC-FID cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince reaktörlerden

alınan sızıntı suyu numunelerinde gerçekleştirilen analizler ile 14 fenol bileşiğinin tayini gerçekleştirilmiştir.

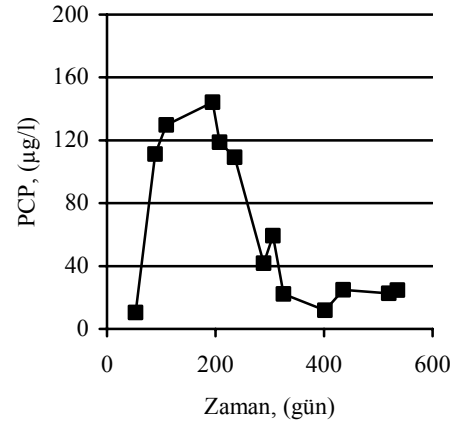
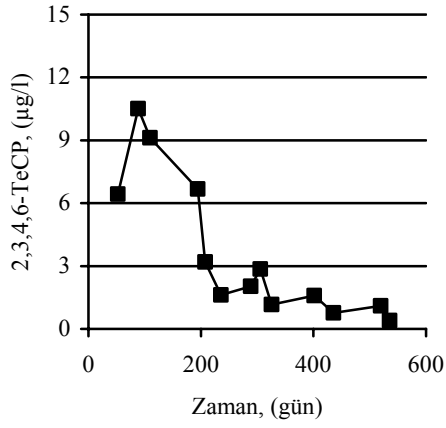
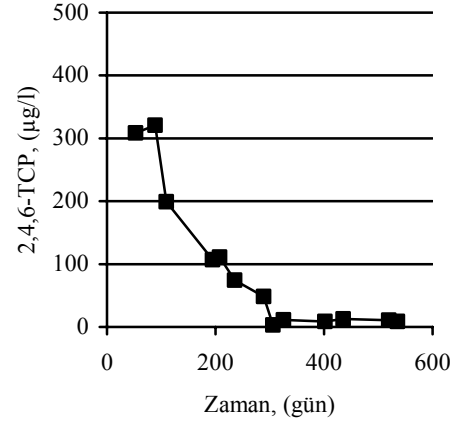
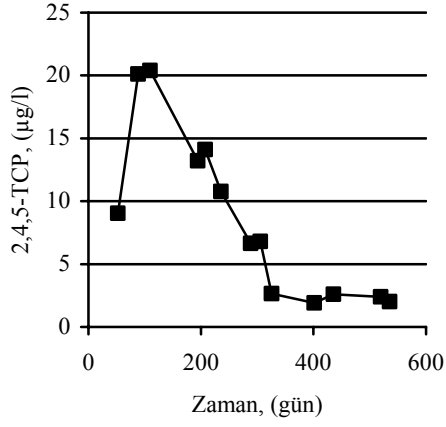
Depo sahalarında bulunan fenol içerikli maddelerin ayrışmasıyla sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşikleri oluşur (Karlsson, 2000; Reitzel ve Ledin, 2002; Baun vd., 2004). R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde oluşan sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının zamanla değişimleri Şekil 5.28-Şekil 5.31’de verilmiştir. Reaktörlerde çalışma süresince oluşan sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşikleri için tesbit edilen maksimum ve minimum konsantrasyonlar ile ortalama konsantrasyon değerleri ise Çizelge 5.8’de verilmiştir.



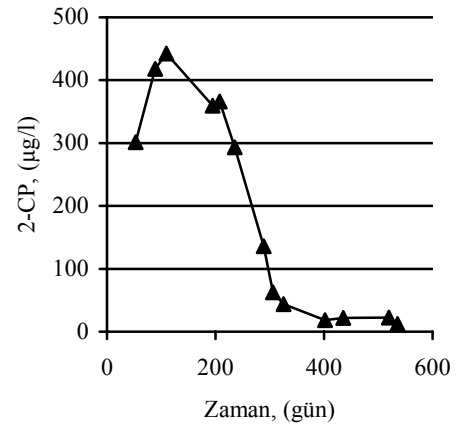
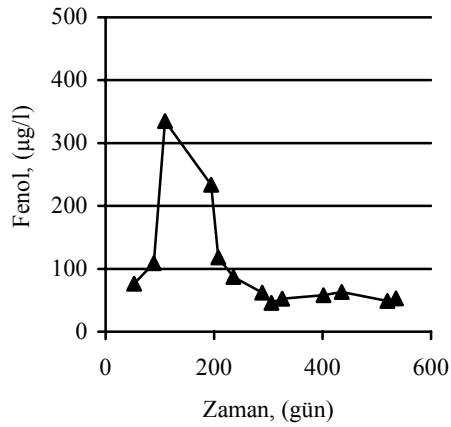
Şekil 5.28 R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



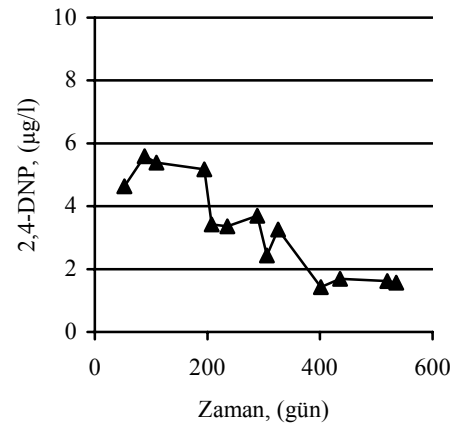
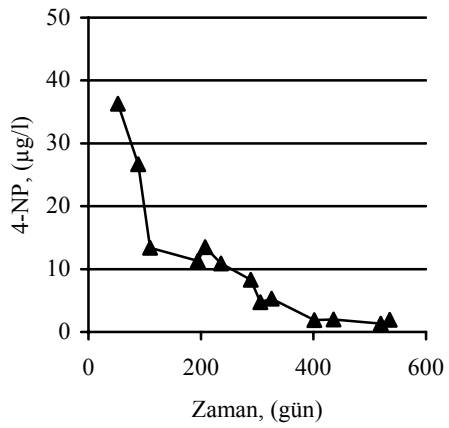
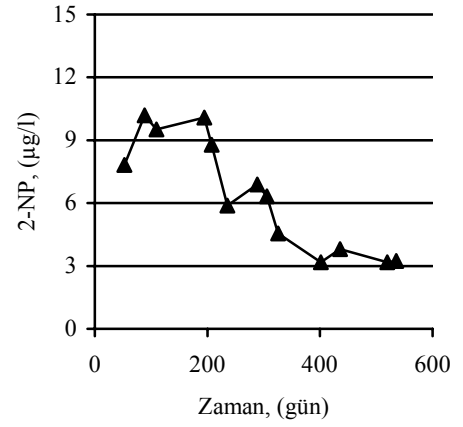
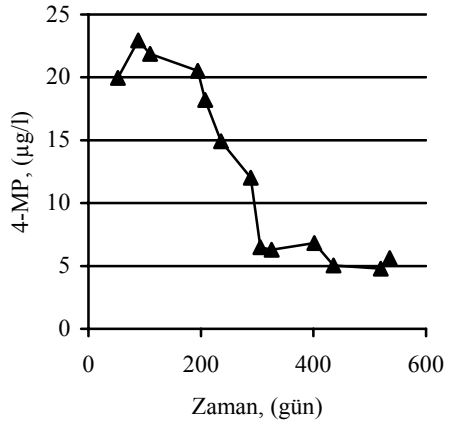
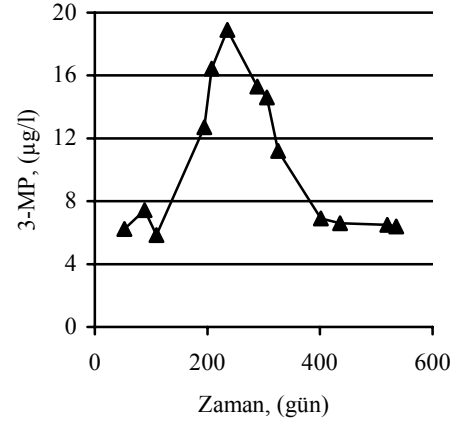
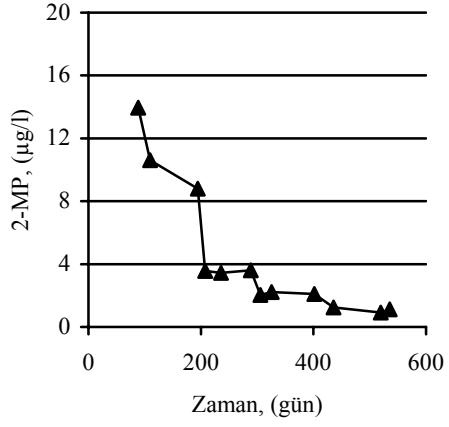
Şekil 5.28 R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



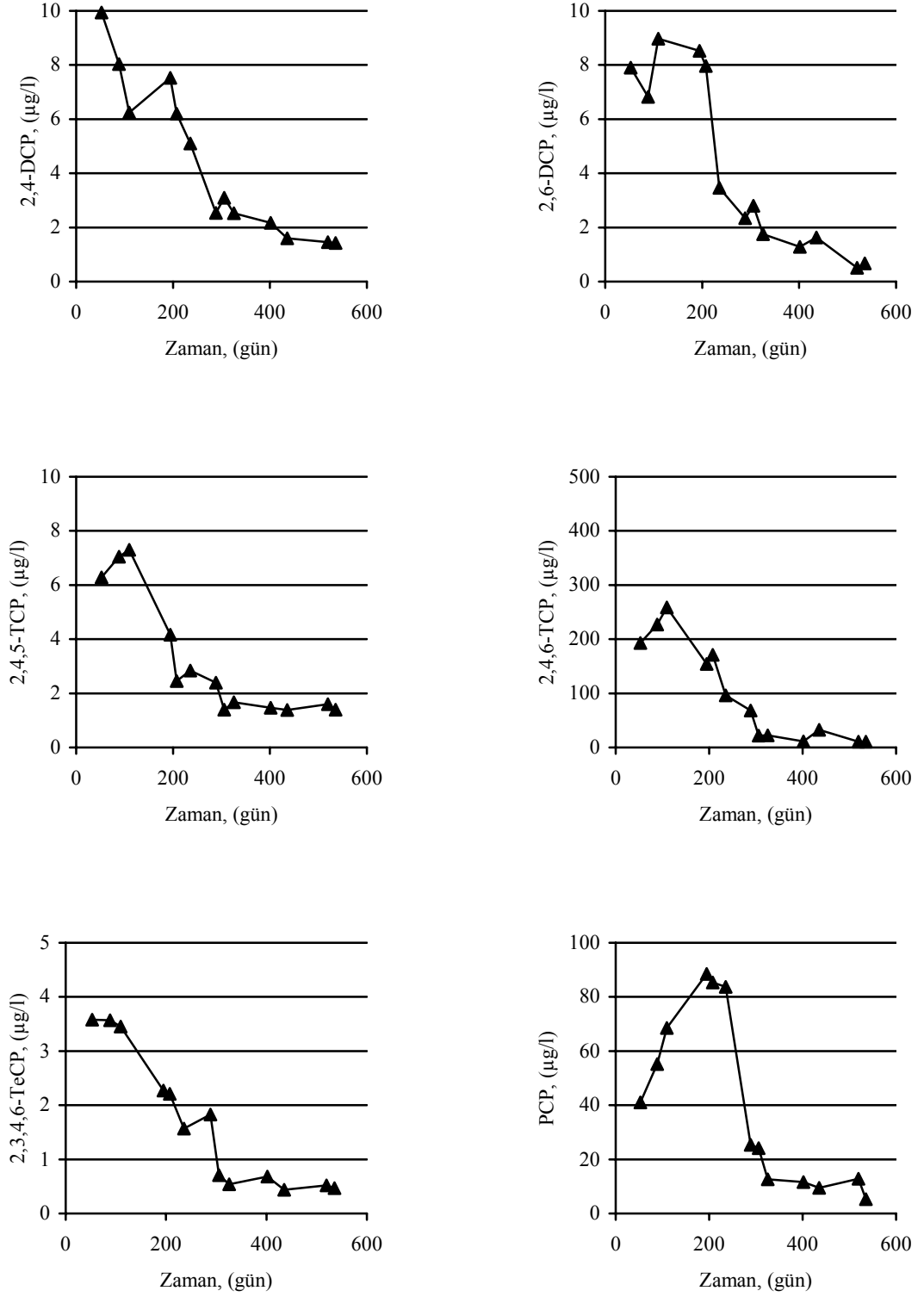
Şekil 5.28 R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



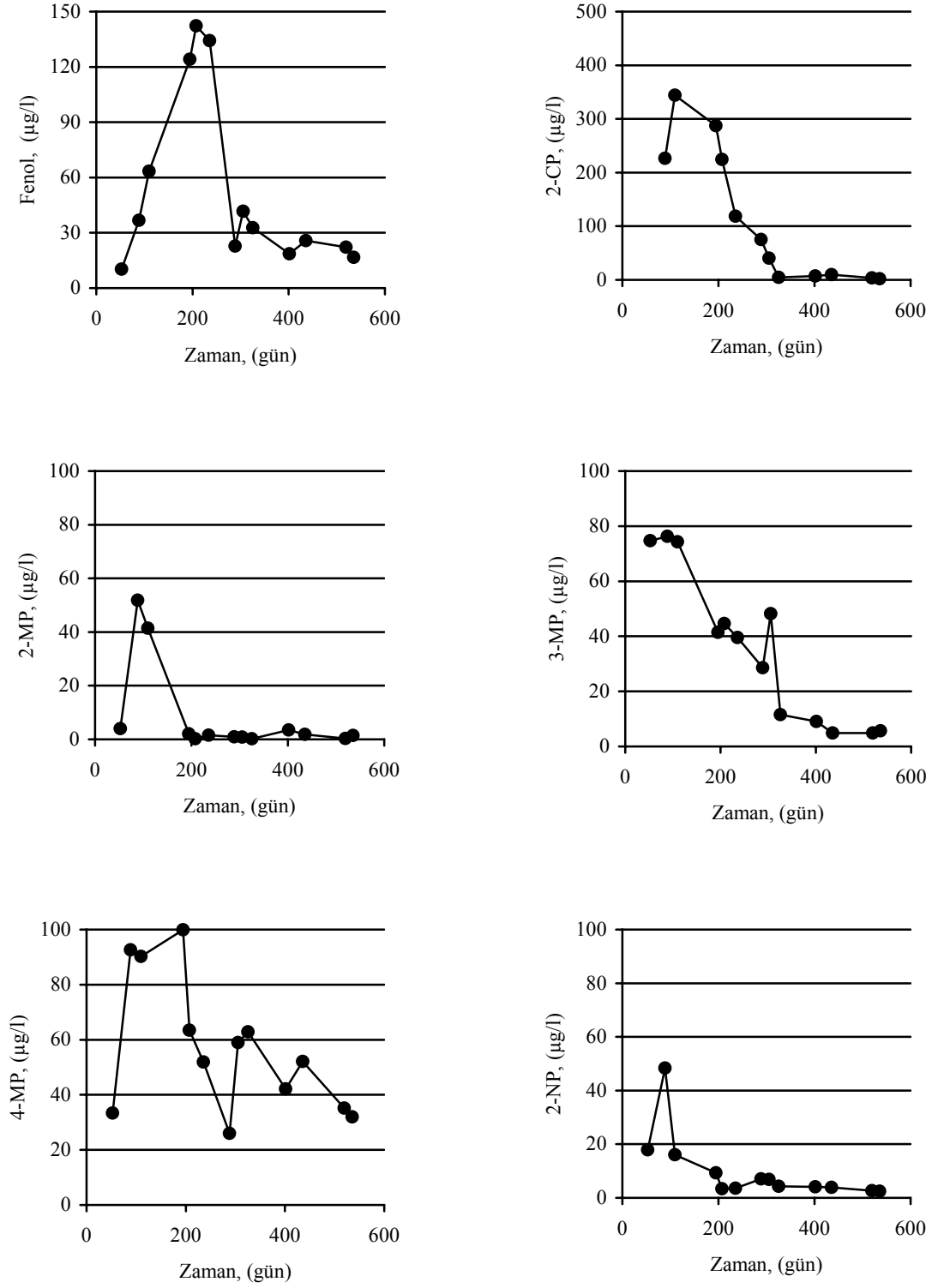
Şekil 5.29 R2 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



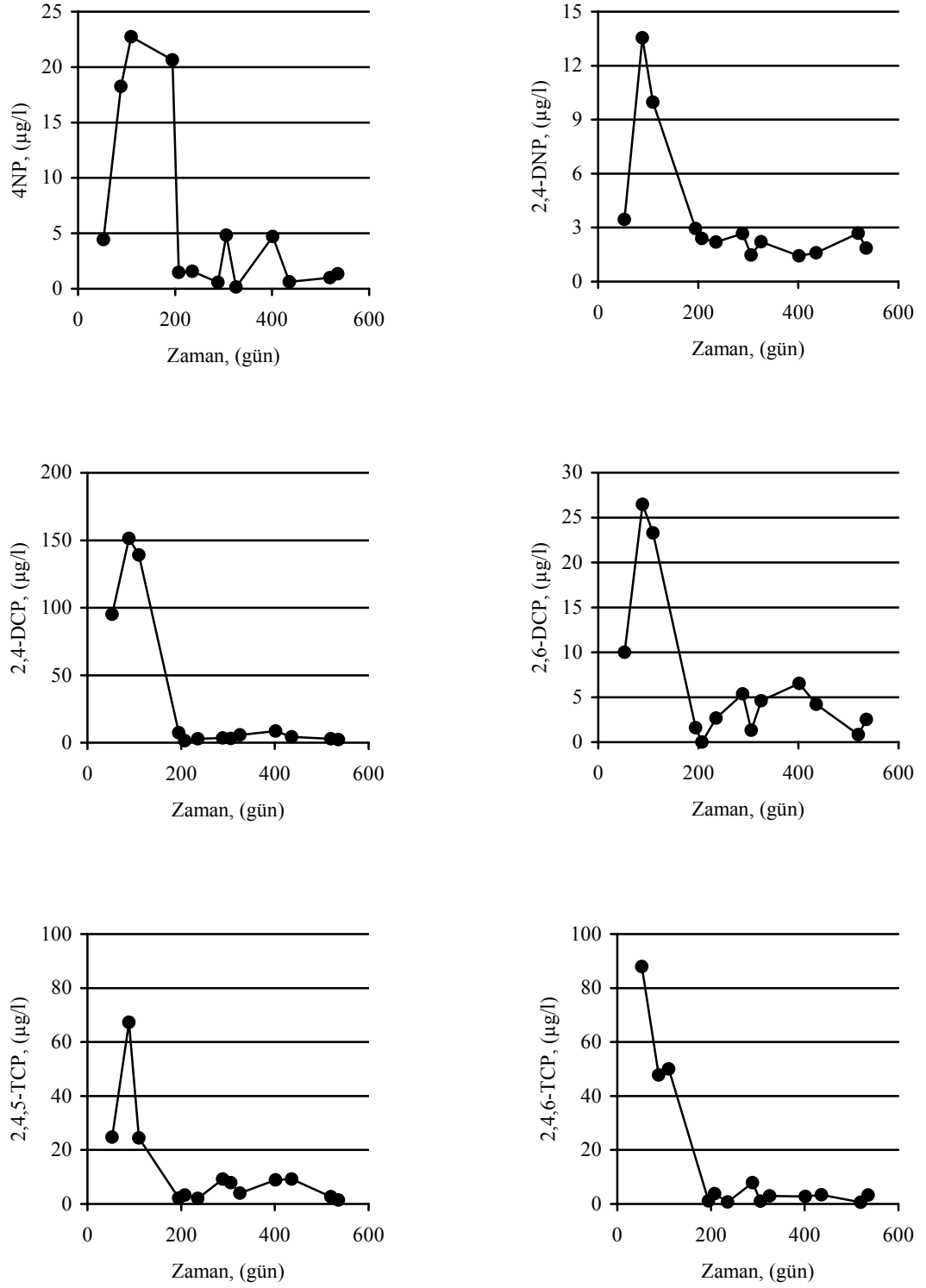
Şekil 5.29 R2 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



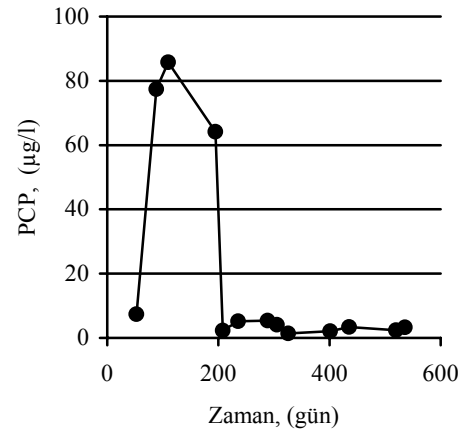
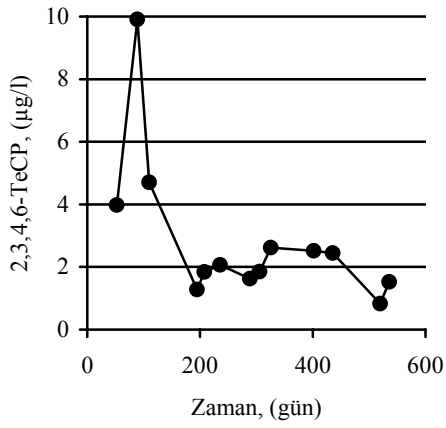
Şekil 5.29 R2 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



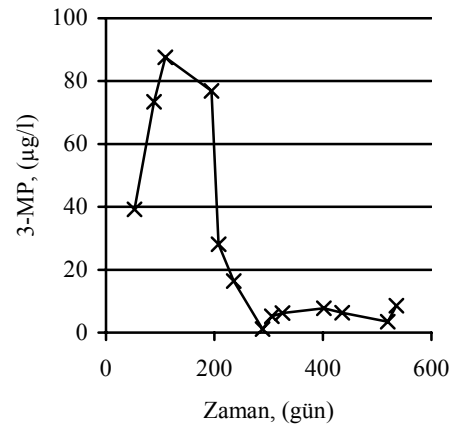
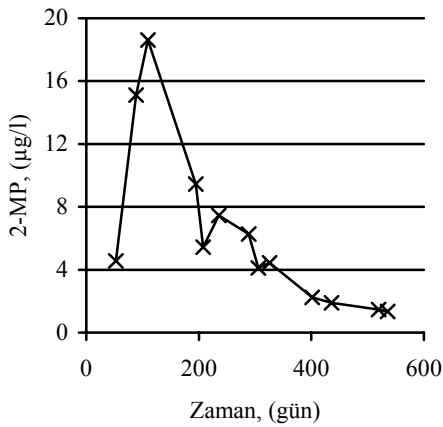
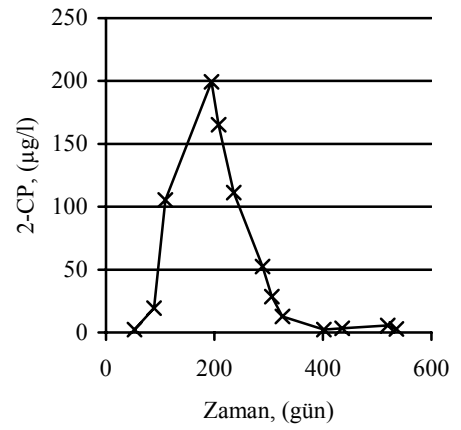
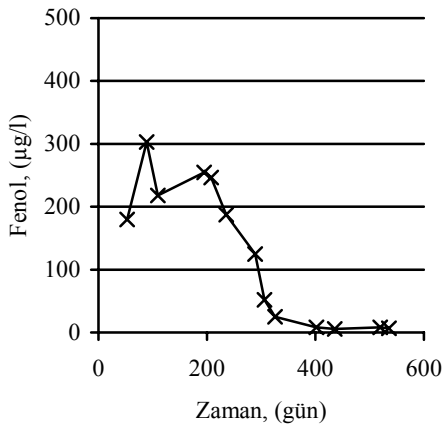
Şekil 5.30 R3 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



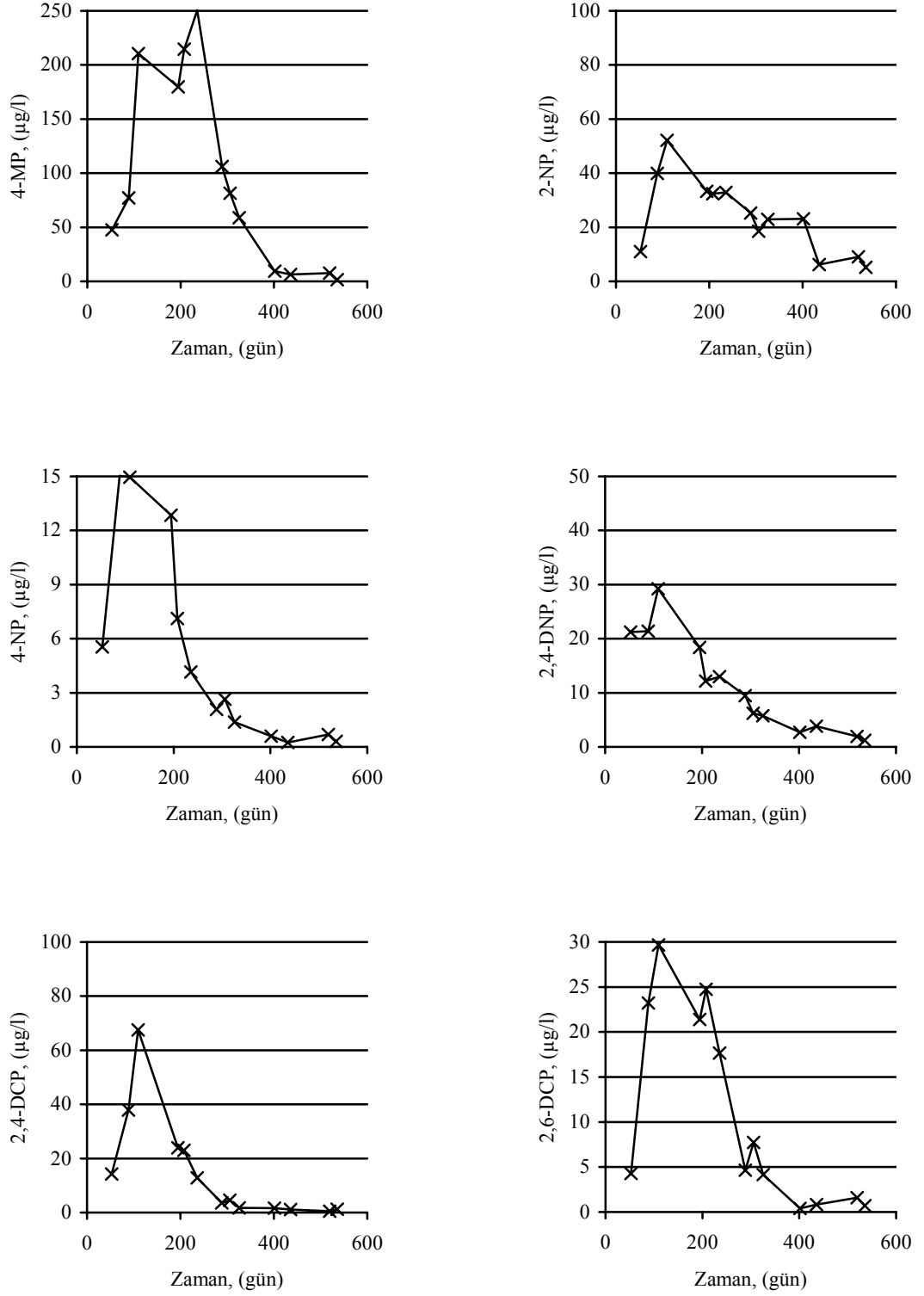
Şekil 5.30 R3 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



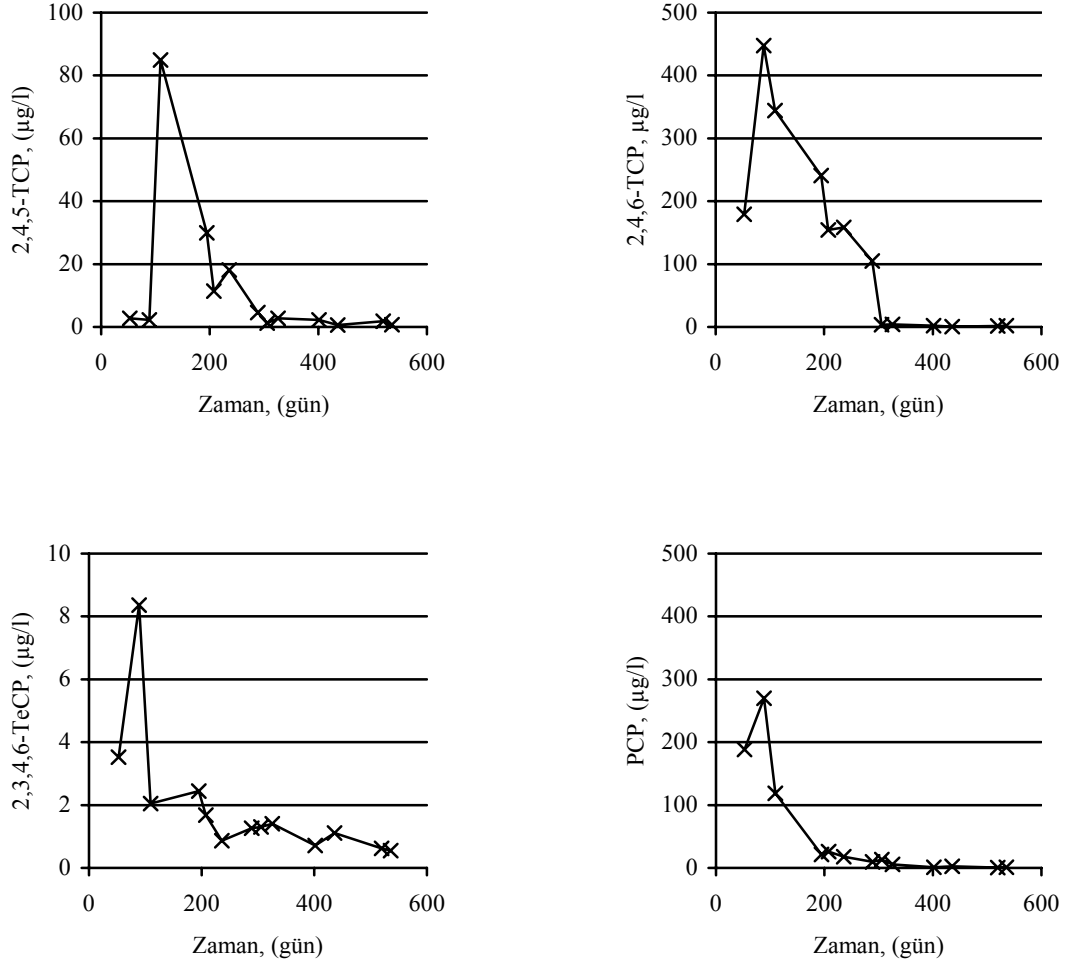
Şekil 5.30 R3 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



Şekil 5.31 R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.31 R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



Şekil 5.31 R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)

Çizelge 5.8 Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşikleri için maksimum, minimum ve ortalama değerler

Bileşik	Kil (R1)			Kil+Membran (R2)			Bentonit (R3)			Zeolit (R4)		
	Min	Ort	Max	Min	Ort	Max	Min	Ort	Max	Min	Ort	Max
Fenol	12,72	99,57	195,15	46,00	103,30	335,25	10,20	53,17	142,21	5,60	124,48	302,78
2-CP	12,70	164,07	490,30	12,40	192,16	442,50	2,20	111,98	343,94	2,20	54,63	199,32
2-MP	1,18	3,09	6,48	0,92	4,46	13,95	0,20	8,45	51,83	1,34	6,34	18,61
3-MP	3,10	8,34	14,36	5,84	10,38	18,91	4,89	35,67	76,28	1,17	27,70	87,57
4-MP	1,22	8,99	16,78	4,78	12,73	22,95	25,97	56,96	99,90	1,41	96,27	250,50
2-NP	1,47	7,87	18,58	3,17	6,41	10,19	2,46	10,00	48,40	5,20	24,00	52,09
4-NP	1,11	10,40	38,40	1,34	10,57	36,30	0,16	6,33	22,73	0,24	5,20	15,03
2,4-DNP	0,77	4,63	11,84	1,43	3,32	5,59	1,42	3,72	13,54	1,21	11,26	29,24
2,4-DCP	1,27	3,63	8,78	1,43	4,45	9,94	1,44	32,87	151,39	0,47	14,89	67,49
2,6-DCP	1,19	9,52	17,92	0,51	4,20	8,97	0,00	6,88	26,47	0,41	10,85	29,65
2,4,5-TCP	1,90	8,66	20,38	1,39	3,19	7,30	1,46	12,86	67,33	0,59	12,56	84,97
2,4,6-TCP	3,24	94,16	320,76	10,56	98,30	258,59	0,57	16,40	87,93	0,51	126,33	447,70
2,3,4,6-TeCP	0,39	3,64	10,51	0,44	1,68	3,58	0,83	2,86	9,91	0,55	1,99	8,36
PCP	10,32	63,88	144,28	5,32	40,27	88,45	1,41	20,32	85,72	0,62	52,00	269,99

Fenol

Katı atık depo sahalarında fenol, fenol içeren endüstriyel atıkların veya fenolik bileşikler içeren kimyasal atıkların evsel katı atıklarla birlikte depolanması sonucu sızıntı suyunda bulunur. Fenol diğer fenolik bileşiklerin gerek aerobik gerekse anaerobik olarak en fazla redüklenmiş halini oluşturmaktadır. Bundan sonra ortaya çıkan fenol maruz kalınan biyolojik ayrışma prosesine bağlı olarak aerobik ortamlarda su ve karbondioksit, anaerobik ortamlarda karbondioksit ve metana dönüşmektedir.

R1 reaktöründe depolamanın başlangıcında 12 µg/L konsantrasyonunda tesbit edilen fenol konsantrasyonu diğer fenol bileşiklerinin indirgenmesi ve meydana gelen çözünme sebebiyle zamanla hızla artarak depolamadan yaklaşık 200 gün sonra 200 µg/L seviyelerine ulaşmıştır. Anaerobik ortamın gelişmesi ile birlikte fenolün ayrışması sonucunda bu aşamadan sonra fenol konsantrasyonu azalarak depolamadan yaklaşık 400 gün sonra 30 µg/L seviyelerinde ölçülmüş ve bu aşamadan sonra konsantrasyonda önemli bir değişim gözlenmemiştir.

R2 reaktöründe depolamadan 52 gün sonra yapılan ilk ölçümlerde fenol konsantrasyonu 76,4 µg/L olarak tesbit edilmiştir. Sızıntı suyunda tesit edilen maksimum fenol konsantrasyonu depolamadan 110 gün sonra 335,25 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra fenol konsantrasyonu hızla azalarak 200 gün sonunda 118 µg/L değerine düşmüş, çalışma sonunda ise 50 µg/L değerlerinde ölçülmüştür.

R3 reaktöründe başlangıçta 10,2 µg/L olarak tesbit edilen fenol konsantrasyonu 200 gün sonunda maksimum değerine ulaşarak 142,21 µg/L olarak belirlenmiştir. Depolamanın başlangıcından 400 gün sonra bu reaktörde oluşan sızıntı suyunda fenol konsantrasyonu 18,6 µg/L olarak belirlenmiş ve çalışmanın tamamlandığı süre sonuna kadar aynı seviyelerde ölçülmüştür.

R4 reaktöründe çalışmanın başlangıcından itibaren yaklaşık 200 gün boyunca 200-300 µg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda belirlenen fenol konsantrasyonu bu aşamadan sonra anaerobik ayrışmanın hızlanmasıyla azalmaya başlamış ve 400 gün sonunda 10 µg/L değerlerinin altında tesbit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre fenolün anaerobik ortamda yavaş bir şekilde ayrıştığı ve bunun sonucu olarak anaerobik depo sahalarında fenol konsantrasyonunun yüzeysel ve yeraltı sularını tehdit edecek konsantrasyon değerlerinin altına ulaşmasının anaerobik ayrışma sürecine bağlı olarak gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Literatürde yapılmış olan çalışmalarda fenolün anaerobik ortamda giderilebileceği belirtilmiştir (Gonzola vd., 2007).

2-Klorofenol

Anaerobik ortamda klorofenollerin mineralizasyonu klorofenol bileşiğinin fenole deklorinasyonu ile başlar ve metan ve karbondioksit oluşumu ile son bulur. Ayrışma mikrobiyal yapı ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Ortamda mikroorganizmaların kullanabileceği başka bir karbon kaynağı mevcut olduğunda mikroorganizmalar ayrıştırılması daha kolay bu bileşikleri kullandığından klorofenol bileşiklerinin ayrışması uzun sürmektedir. Armenante vd., (1999), yüksek klorlu bileşiklerin deklorinasyonu için anaerobik ortamların oldukça verimli olduğunu ancak klorofenol bileşiklerinin daha az klorlu hale gelmeleri ile deklorinasyonun yavaşladığını bildirmişlerdir.

R1, R2 ve R3 reaktörlerinde oluşan sızıntı suyunda tesbit edilen maksimum 2-CP konsantrasyonları 300-500 µg/L arasındadır. R4 reaktöründe ise maksimum 2-CP konsantrasyonu 200 µg/L olarak tesbit edilmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 400 gün sonra tüm reaktörlerde 2-CP konsantrasyonu 20 µg/L değerinin altında tesbit edilmiştir.

2-Metilfenol, 3-Metilfenol ve 4-Metilfenol (o-, m-, p-cresol)

2-metilfenol, 3-metilfenol ve 4-metilfenol toluenin ayrışması sonucu ortaya çıkan ara ürünlerdir. Toluene, endüstriyel bir katkı maddesi ve solvent olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kresoller ayrıca diğer kimyasalların çözünmesi amacıyla, dezenfeksiyonda ve haşere ilaçlamalarında kullanılmaktadırlar. Kresol çözeltileri bunun dışında fotoğraf atıksuları içerisinde de bulunabilirler.

Toluene ve buna bağlı olarak ortaya çıkan ara ürünlerin anaerobik giderimi mümkündür. Toluenein biyolojik ayrışması üzerine literatürde yapılmış olan çalışmalarda ayrışmanın gerek aerobik gerekse anaerobik ortamlarda farklı yollarla gerçekleştiği belirtilmiştir (Khoury vd., 1992a, 1992b; Shinoda vd., 2004).

R1 reaktöründe 2-MP konsantrasyonu ayrışmanın başlangıcında 6 µg/L seviyelerinde olup depolamadan yaklaşık 300 gün sonra 2 µg/L konsantrasyonlarının altında belirlenmiştir. 3- ve 4- metilfenolün R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyundaki maksimum konsantrasyonları sırasıyla 14,36 ve 16,75 µg/L olarak belirlenmiştir. Sızıntı suyunda bu kirleticilerin azalması 2-metilfenole göre çok yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Çalışma sonunda depolamadan 535 gün sonra yapılan ölçümlerde 3-ve 4-metilfenol konsantrasyonları sırasıyla 3,79 ve 1,26 µg/L olarak belirlenmiştir.

R2 reaktöründe başlangıçta 14 µg/L seviyelerinde ölçülen 2-MP konsantrasyonu zamanla hızla azalarak 200 gün sonunda 4 µg/L değerinin altında belirlenmiş ve bu aşamadan sonra azalmaya devam ederek çalışmanın sonunda 1 µg/L'den düşük konsantrasyonlarda belirlenmiştir. 3- ve 4- metilfenol için tesbit edilen maksimum konsantrasyon değerleri sırasıyla 18,9 ve 20,5 µg/L olarak belirlenmiştir. Sızıntı suyunda 3-MP ve 4-MP konsantrasyonunda 400 günden sonra önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve çalışma sonuna kadar 5-6 µg/L seviyelerinde belirlenmiştir.

R3 reaktöründe tesbit edilen en yüksek 2-MP konsantrasyonu depolamadan yaklaşık 90 gün sonra ve 51,8 µg/L olarak belirlenmiştir. Bundan sonra sızıntı suyundaki 2-MP konsantrasyonu hızla azalarak 200 günden sonra 0-2 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda belirlenmiştir. 3-MP konsantrasyonu depolamadan sonraki ilk 100 gün boyunca 75 µg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra yavaş bir şekilde azalarak depolamadan yaklaşık 400 gün sonra 5 µg/L konsantrasyonun altında tesbit edilmiştir. Sızıntı suyundaki 4-MP konsantrasyonları daha değişken özellikte olup maksimum değeri olan 100 µg/L konsantrasyonuna yaklaşık 200 gün sonra ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra da konsantrasyonlarda düzensiz değişimler gözlenmiş ve ortalama 4-MP konsantrasyonu 40 µg/L olarak belirlenmiştir.

R4 reaktöründe 2-MP konsantrasyonu depolamanda yaklaşık 100 gün sonra maksimum değeri olan 18,6 µg/L olarak belirlenmiş, 300 günden sonra çalışma sonuna kadar 1-5 µg/L aralığında tesbit edilmiştir. 3- ve 4- metilfenol için tesbit edilen yüksek konsantrasyonlar bu reaktörde belirlenmiştir. 3-MP konsantrasyonu depolamadan yaklaşık 300 gün sonra sabit değerlere ulaşarak bu aşamadan sonra alınan numunelerde 1-8 µg/L aralığında belirlenmiştir. 4-MP için depolamadan 400 gün sonra tesbit edilen değerler 1-10 µg/L aralığında değişmektedir.

Nitrofenoller (2-NP, 4-NP, 2,4-DNP)

Nitroaromatik bileşikler pek çok pestisit, boya, patlayıcı madde ve solventlerde bulunurlar. Bu yaygın kullanım alanlarından dolayı nitroaromatik bileşikler toprak, su ve havadaki kirleticiler arasında yer almaktadırlar. 4-NP (PNP)'ün en önemli kaynağı ticari olarak kullanılan metilparation veya paration pestisitlerinin hidrolizidir. Bunun dışında ilaç, plastik, boya ve patlayıcı imalatında kullanılmaktadır (Trempe, vd., 2004). Bu yaygın kullanımları ve çevreye etkileri sebebiyle nitrofenoller USEPA tarafından öncelikli kirleticiler arasında gösterilmiştir (Callahan vd., 1979).

Nitrofenollerin anaerobik ayrışması sonucunda nitro-grubunun bir amino-grubuna dönüştüğü ifade edilmektedir. Uberoi ve Bhattacharya (1997) anaerobik şartlar altında nitrofenollerin kolay ayrışmadığını ve 4-NP'ün metan bakterileri üzerinde toksik etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunun dışında bazı çalışmalarda nitrofenollerin anaerobik ortamlarda 7-10 günlük sürelerde ayrıştığı belirtilmiştir. Ayrıca mikroorganizmalar için ortamda başka bir substratın bulunması da ayrışma hızını arttırmaktadır (Uberoi ve Bhattacharya, 1997).

R1 reaktöründe ayrışmanın başlangıcında sızıntı suyunda 18,6 µg/L seviyelerine kadar ulaşan 2-NP konsantrasyonu depolamadan 100 gün sonra azalmaya başlayarak 200 gün sonunda 10 µg/L değerinin altına ulaşmış, 300 gün sonunda ise 5 µg/L değerinin altında ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra yapılan tüm ölçümlerde 2-NP konsantrasyonu 1-5 µg/L aralığında belirlenmiştir. 4-NP için belirlenen maksimum konsantrasyon 38,4 µg/L olup 200 gün sonunda 10 µg/L, depolamadan yaklaşık 300 gün sonra ise 5 µg/L değerinin altında belirlenmiştir. 2,4-DNP'ün sızıntı suyundaki değişimi de benzer bir eğilim göstermiş ve depolamadan yaklaşık 300 gün sonra 3 µg/L değerinin altında belirlenerek çalışma sonuna kadar 0,7-3 µg/L aralığında belirlenmiştir.

R2 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda 2-NP konsantrasyonu depolamadan yaklaşık 200 günlük süre boyunca 9 µg/L seviyesinde ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra yavaş bir şekilde azalarak çalışma sonunda 535 gün sonunda 3 µg/L değerlerinde tesbit edilmiştir. Başlangıçta 36,3 µg/L olarak tesbit edilen 4-NP konsantrasyonu ise 300 gün sonunda 5 µg/L değerinin altına düşmüş ve çalışma sonunda 1 µg/L değerlerinde ölçülmüştür. 2,4-DNP konsantrasyonu çalışmanın başlangıcında 5 µg/L seviyelerinde iken 400 günden sonra 1 µg/L değerlerinde tesbit edilmiştir.

R3 reaktöründe ölçülen 2-NP konsantrasyonları genel olarak 20 µg/L değerinin altındadır. Depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde sızıntı suyundaki 2-NP konsantrasyonu 2-5 µg/L aralığında tesbit edilmiştir. Depolamanın ilk 100 günlük periyodunda sızıntı suyundaki konsantrasyonu artma eğiliminde olan 4-NP konsantrasyonu 22,7 µg/L olarak belirlenmiş ve bu aşamadan sonra hızla azalarak çalışma sonuna kadar 0-5 µg/L aralığında tesbit edilmiştir. 2,4-DNP konsantrasyonunda da benzer bir eğilim söz konusu olup 200 günden sonra sızıntı suyundaki konsantrasyonu 3 µg/L'nin altında ölçülmüştür.

R4 reaktöründe 2-NP konsantrasyonu 52,1 µg/L'ye kadar yükselmiş bu aşamadan sonra kademeli olarak azalarak çalışma sonunda 5,2 µg/L olarak belirlenmiştir. 4-NP konsantrasyonu çalışma süresince maksimum 15 µg/L değerlerine ulaşmış ve hızla azalarak 200 gün sonunda 4,16 µg/L, 400 günden sonra ise 1 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. 2,4-

DNP konsantrasyonu da 29,2 µg/L değerinden 400 gün sonunda 2,7 µg/L değerine gerilemiş ve çalışma sonuna kadar önemli bir değişiklik belirlenmemiştir.

Anaerobik şartlar altında 2,4-DNP önce 2-amino,4-NP grubuna, 4-NP ise 4-Aminofenol bileşiğine dönüşmekte daha sonra bu bileşikler metan ve karbonsioksitide dönüştürülmektedir. Bu sebeple sızıntı suyunda en yüksek konsantrasyonda bulunan nitrofenol bileşiği 4-NP olarak belirlenmiştir. Reaktörlerde metan safhasına ulaşıldıktan sonra oluşan sızıntı suyunda nitrofenollerin çok düşük konsantrasyonlarda olması bu bileşiklerin anaerobik şartlar altında ayrıştığını göstermektedir.

2,4-Diklorofenol

2,4-DCP fenolün klorlu bir türevi olup herbisit üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. 2,4-DCP deri tarafından kolayca absorbe edilebilir ve yüksek konsantrasyonlarda maruz kalınması ölümcül olabilir. 2,4-DCP biyolojik ayrışma sırasında önce 4-CP'e ve daha sonra da metabolik nihai ürünlere dönüşür (Hägglom ve Young, 1990).

R1 reaktöründe 2,4-DCP konsantrasyonu 8,78 µg/L seviyelerine ulaştıktan sonra yavaş bir şekilde azalarak 400 günden sonra 2 µg/L seviyelerinde ölçülmüştür. R2 reaktöründe de benzer bir eğilim söz konusu olup 2,4-DCP konsantrasyonu 10 µg/L değerlerinden 2 µg/L seviyelerine kadar düşmüştür. 2,4-DCP konsantrasyonunun en yüksek değerlere ulaştığı reaktör R3 reaktörüdür. Bu reaktörde tesbit edilen maksimum konsantrasyon 151,4 µg/L olup zamanla azalarak çalışma sonunda 2 µg/L seviyelerinde ölçülmüştür. R4 reaktöründe de benzer şekilde başlangıçta 67,5 µg/L seviyelerinde ölçülen 2,4-DCP konsantrasyonu 300 günden sonra 1 µg/L seviyelerinde belirlenmiştir.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda 2,4-DCP konsantrasyonunda gözlenen azalma 2,4-DCP'ün 4-CP'e dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Hägglom ve Young tarafından yapılmış olan çalışmada 2,4-DCP'ün anaerobik ortamda diğer klorofenol bileşikleri arasında en düşük ayrışma hızına sahip olan bileşen olduğu tesbit edilmiştir.

2,6-Diklorofenol

2,6-DCP, 2,4-DCP ve 3,4-DCP'ün bir izomeridir. 2,4-DCP'ün aksine anaerobik ortamda 2,6-DCP önce 2-CP'e ve daha sonra fenol ve metabolik nihai ürünlere dönüşmektedir (Hägglom ve Young, 1990).

R1 reaktöründe 2,6-DCP konsantrasyonu 0-200 gün arasında 16 µg/L seviyelerinde ölçülmüş, metan safhasının başlamasıyla birlikte azalarak çalışma sonunda 1 µg/L konsantrasyonunda tesbit edilmiştir. R2 reaktöründe ölçülen maksimum 2,6-DCP konsantrasyonu 9 µg/L olarak

belirlenmiş ve zamanla azalarak 535 gün sonunda 1 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 reaktöründe maksimum 2,6-DCP konsantrasyonu 26,5 µg/L olarak belirlenmiş ve depolamanın başlangıcından 200 gün sonra çalışma sonuna kadar 0-5 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda ölçülmüştür. R4 reaktöründe de benzer bir eğilim söz konusu olup maksimum 2,6-DCP konsantrasyonu 29,65 µg/L olarak belirlenmiştir. 400 günlük işletme sonunda ise sızıntı suyunda 2,6-DCP konsantrasyonu 1 µg/L'nin altında ölçülmüştür.

2,6-DCP'ün anaerobik ortamda giderilmesi bu bileşiğin önce 2-CP ve daha sonra da fenole indirgenmesi sonucu gerçekleşmektedir. Bu durum fenol ve 2-CP konsantrasyonlarındaki artıştan da görülebilmektedir.

Triklorofenoller (TCP)

Genel olarak klorofenol bileşikleri endüstriyel atıklarda bulunur ve bu bileşikler toksik etki gösterirler. Klorofenollerin toksik özellikleri klorinasyon seviyelerine bağlı olarak artmaktadır. Triklorofenollerin 6 değişik izomeri mevcuttur ve bunlar 2,3,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP, 2,3,4-TCP, 2,3,6-TCP, ve 3,4,5-TCP olarak sıralanabilir. Bunlar arasında 2,4,5- ve 2,4,6-izomerleri öncelikli kirleticiler listesinde yer alırken geriye kalanlar tehlikeli maddeler olarak sınıflandırılmışlardır (Kharune vd., 2002). Triklorofenoller anaerobik şartlarda mono- veya di-klorofenollere dönüşürler ve bunların anaerobik olarak tam minerilizasyonu mümkün olmamaktadır. Ancak triklorofenollerin anaerobik ayrışması sonucu oluşan mono- ve di-klorofenoller aerobik bakteriler vasıtasıyla aromatik halkanın oksidasyonu sonucu ayrışır (Kharune vd., 2002).

Bu çalışmada sızıntı suyunda 2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP bileşenleri tesbit edilmiş ve bunların davranışlarının diğer fenolik bileşiklerinkine benzer şekilde gerçekleştiği görülmüştür. R1 reaktöründe 2,4,5-TCP konsantrasyonu için maksimum değer 20,4 µg/L seviyelerinde ölçülmüş ve zamanla azalarak 300 gün sonunda 5 µg/L değerlerine, 400 günden sonra ise 2 µg/L seviyelerine gerilemiştir. R2 reaktöründe maksimum 2,4,5-TCP konsantrasyonu 7,3 µg/L olarak belirlenmiş ve 300 günden sonra 2 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 ve R4 reaktörlerinde maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 67,33 ve 84,97 µg/L olarak belirlenmiştir. 2,4,5-TCP konsantrasyonu R3 reaktöründe 200 gün sonra, R4 reaktöründe ise 300 gün sonra 5 µg/L'nin altında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir.

R1 reaktöründe 2,4,6-TCP konsantrasyonu depolamadan yaklaşık 100 gün sonra 320,76 µg/L olarak belirlenmiştir. Bundan sonra ayrışma sonucu 2,4,6-TCP konsantrasyonu 300 günden sonra yapılan ölçümlerde 5-10 µg/L seviyelerinde belirlenmiştir. R2 reaktöründe başlangıçta

258,59 µg/L seviyelerine kadar ulaşan 2,4,6-TCP konsantrasyonu zamanla azalarak 300 günden sonra çalışma sonuna kadar 20 µg/L seviyelerinde ölçülmüştür. R3 reaktöründe 2,4,6-TCP konsantrasyonu 87,93 µg/L seviyelerinden azalarak 200 günden sonra 0-3 µg/L aralığında ölçülmüştür. R4 reaktöründe de benzer şekilde 2,4,6-TCP için maksimum konsantrasyon 447,7 µg/L iken depolamadan yaklaşık 300 gün sonra yapılan ölçümlerde 3 µg/L'nin altındaki değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilen kalibrasyon çözeltilerine ait kromatogram değerlerine bakıldığında 2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP'ün dedeksiyon sürelerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum bu iki bileşenin ayrı ayrı tesbitini güçleştirmektedir. Bu sebeple de 2,4,6-TCP konsantrasyonları diğer fenolik bileşiklerden daha yüksek konsantrasyonlarda belirlenmiştir.

Atuanya vd., (2000), 2,4,6-TCP'ün anaerobik ortamda 2,4-DCP'e dönüştüğünü belirtmişlerdir. Anaerobik ortamda 2,4-DCP 4-CP'e dönüştüğünden 2,4,6-TCP'ün ayrışması sonucu 2,4-DCP konsantrasyonunda meydana gelecek artış buradan açık bir şekilde görülememektedir.

Tetraklorofenoller (TeCP)

Klorofenoller fenole göre biyolojik olarak daha yavaş ayrışmakta ve aromatik halkadaki klor sayısı arttıkça klorofenollerin biyolojik ayrışabilirliği azalmaktadır. TeCP bileşikleri pentaklorofenolün anaerobik şartlarda indirgenmesi sonucunda ortaya çıkan ara ürünlerdir (Chen vd., 2006).

Çalışma kapsamında anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda 2,3,4,6-TeCP tayin edilmiştir. R1 reaktöründe çalışma süresince yapılan ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu bir ölçüm dışında 10 µg/L değerinin altında belirlenmiştir. Depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu 0-2 µg/L arasında değişen değerlerde tesbit edilmiştir. R2 reaktöründe maksimum konsantrasyonlar 3,5 µg/L seviyelerinde ölçülmüş ve depolamadan yaklaşık 300 gün sonra 1 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 reaktöründe de sadece bir ölçümde 9,9 µg/L değeri belirlenmiş ve depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu 0,8-2,5 µg/L aralığında tesbit edilmiştir. R4 reaktöründe benzer şekilde maksimum konsantrasyon değeri 8,36 µg/L olarak belirlenmiştir. Depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde konsantrasyon değerleri 2 µg/L'nin altında belirlenmiştir.

Pentaklorofenol (PCP)

Pentaklorofenol (PCP) ahşap koruyucu, pestisit ve herbisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Toksik özelliklerinden dolayı çevresel açıdan önemli bir kimyasaldır. Yapılan araştırmalarda PCP'ün aerobik bakteriler tarafından gideriminin mümkün olmadığı, anaerobik şartlarda ise deklorinasyon yoluyla gideriminin mümkün olabileceği belirtilmiştir. PCP anaerobik şartlarda önce TeCP bileşiklerine, daha sonra sırasıyla TCP, DCP bileşiklerine ve son olarak da fenole indirgenerek mineralizasyonu gerçekleştirmektedir (Chen, vd., 2006).

R1 reaktöründe yapılan ölçümlerde PCP konsantrasyonunun 200 güne kadar artarak 144,28 µg/L seviyelerine ulaşmış ve bu aşamadan sonra deklorinasyon yoluyla azalarak 300 günden sonra 20 µg/L seviyelerinde ölçülmüştür. R2 reaktöründe maksimum PCP konsantrasyonu depolamadan 200 gün sonra µg/L olarak belirlenmiştir. Depolamadan 400 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde ise PCP konsantrasyonu 10 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 reaktöründe de benzer şekilde sızıntı suyunda ölçülen maksimum PCP konsantrasyonu 85,72 µg/L iken depolamanın başlangıcından 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde 5 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R4 reaktöründe PCP konsantrasyonu 200 µg/L'nin üzerinde tesbit edilmiş, 300 günden sonra yapılan ölçümlerde ise 10 µg/L'nin altında belirlenmiştir.

5.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Kentsel katı atık depo sahalarında oluşan sızıntı suları çok çeşitli organik, inorganik ve toksik kirletici içermektedir. Bu kirleticiler depo sahalarında geçirimsizliği sağlayan taban malzemelerinden gerek membran kusurlarından advksiyon gerekse difüzyon gibi yollarla geçerek yer altı sularına ulaşmaktadır. Yeraltı sularının katı atıklardan sızarak çözünen bileşenler ve çöp ayrışma ürünlerini bünyesine alan sızıntı suları ile kirlenmesi birçok araştırmacı tarafından saptanmıştır (Sawney and Kozloski 1984; Schultz and Kjeldsen 1986; Fatta, 1999; Baun vd., 2003; Kalbe vd., 2003; Edil, 2003). Bu yüzden sızıntı suyu içeriğinde bulunan organik ve inorganik kirleticiler yeraltı suyu kirliliği açısından oldukça önemlidir.

Sızıntı suyu bünyesinde bulunan inorganik kirleticilerin en önemlilerinden olan (Ni, Zn, Pb, Cr, Cu, Cd) ağır metal konsantrasyonları, atık bileşimi, pH, karbonat ve sülfür çözünürlüğü, redoks potansiyeli ve metalleri adsorbe eden maddelerin ortamda varlığı gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterir. Depolama sahalarının asidik şartlarında kadmiyum, bakır, mangan ve kurşun gibi metaller çözünerek sızıntı suyu ile taşınırlar. Depolama sahalarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar metallerin fazını değiştirebilir ve diğer partiküllere tutunarak sızıntı suları ile beraber taşınmasına sebep olabilir. Ağır metallerin en önemli

karakteristik özellikleri biyolojik olarak parçalanamaz olması, ayrılmaya karşı direnç göstermesi, canlı bünyesinde birikim yapması ve besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmesidir. Ağır metaller meritebe olarak genellikle sızıntı sularının biyolojik arıtımında problem teşkil edecek miktarda olmamasına rağmen sızıntı sularının içme ve kullanma amaçlı olarak kullanılan yer altı sularına karışması durumunda insan ve çevre sağlığı bakımından tehdit oluşturmaktadır.

Kentsel katı atık depo sahalarının sızıntı suları inorganik bileşiklere ek olarak toksik uçucu organik bileşikleri de içerirler. Uçucu organik bileşikler sızıntı suyunda inorganik bileşiklere oranla daha düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen iletim hızlarının yüksek olması sebebiyle oldukça önemlidir. Katı atık sızıntı suyunda düşük konsantrasyonlarda (litrede μg mertebesinde) bulunan bu tür kirleticiler, inorganik bileşiklere oranla daha toksik olmasının yanında geomembran polimerlerden difüze olma özelliğine sahip oldukları için membran tabaka tarafından tutulma kapasiteleri düşüktür (Park vd., 1996; Foose vd., 2001; Kalbe vd., 2002). Sızıntı suyundaki uçucu organik bileşiklerin mevcudiyeti birçok çalışmada rapor edilmiştir (EPA, 1988; Christensen vd., 2001; Kjeldsen vd., 2002; Jimenez vd., 2002; Edil, 2003). Yapılan çalışmalarda, depo sahaları civarındaki yeraltı sularında bu tür bileşenlerin varlığı tespit edilmiş ve analiz edilen yeraltı sularının kalite standartlarının üzerinde uçucu organik bileşik içerdiği belirlenmiştir (Hallbourg vd., 1992; Fatta, 1999; Baun vd., 2003; Kalbe vd., 2003; Edil, 2003).

Canlı ve çevre sağlığı bakımından tehdit oluşturan ve sızıntı suları bünyesinde var olan ağır metallerin ve uçucu organik bileşiklerin giderimi büyük önem taşımaktadır. Son zamanlarda çeşitli maddeler üzerine kirletici adsorpsiyonu çok sayıda çalışmalara konu olmaktadır. Adsorpsiyon su ve atıksulardan ağır metal gideriminde en etkili arıtma proseslerinden biridir. Adsorpsiyon; gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbantın yüzeyinde tutunması olayıdır. Ayrıca, iki faz arasındaki konsantrasyon değişimi olarak da tanımlanır. Akışkan faz içerisindeki belirli bileşenlerin, katı adsorbant (adsorplayıcı) yüzeyine transfer olduğu bir ayırma prosesidir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonudur. Bu işlem esnasında kullanılan katı maddeye adsorbant, katı madde tarafından tutulan iyon veya moleküllere adsorban denir. Adsorpsiyon verimi adsorbantın yüzey alanına, gözenek hacmine, gözenek dağılımına, adsorplanan madde ve solventin özelliklerine, konsantrasyonuna, pH, sıcaklık, adsorpsiyon süresine bağlıdır. Adsorpsiyon prosesinde adsorbant olarak aktif karbon, doğal ve sentetik zeolitler, aluminosilikatlar, iyon değiştirme reçineleri gibi çok çeşitli maddeler kullanılmaktadır (Donat vd., 2005). Ağır

metallerin ve fenol bileşiklerinin adsorpsiyon prosesi ile giderildiği bir çok araştırmacı tarafından belirlenmiştir (Tahir ve Rauf, 2003; Mellah ve Chegrouche, 1997; Hameed vd., 2008; Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007; Veli ve Alyüz, 2007; Naseem ve Tahir, 2001; Bilgili, 2006; Kuleyin, 2007; Donat vd., 2005; Kaya ve Ören, 2005; Orumwense, 1996; Bereket vd., 1997; Sarkar vd., 2007; Sheta vd., 2003; Peric vd., 2004; Lin vd., 2002; Al-Haj Ali ve El-Bistawi, 1997). Son yıllarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorbant olarak doğada sık olarak bulunabilen ve düşük maliyetli maddeler tercih edilmektedir. Zeolit, bentonit ve kil mineralleri yüksek verim sağlayan, düşük maliyetli doğal adsorbantlardır.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılan maddelerden biri olan bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup %80 oranında montmorillonit içerir, üç tabakalı kristal yapıya ve şişme özelliğine sahiptir. Birçok farklı endüstri dalında çeşitli kullanım alanları bulmuş ve birçok ticari ürünün bileşenidir. Bentonit, geniş yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, organik ve inorganik iyonları adsorplama eğilimi gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yüksek ağır metal içeriği olan atıkların bertarafında kullanılabilir bir materyaldir, (Tahir vd., 2003, Donat vd., 2005).

Ekonomik, doğal maddelerden olan zeolitler kuvvetli adsorbantlardır. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi için yüksek iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Net bir negatif yapısal yükü vardır. Klinoptilolit doğada en sık bulunan zeolit türüdür. Teknolojik uygulamalarda kullanılan doğal zeolitler %70-80 oranında klinoptilolit içeriğine sahiptir. Zeolit partikülleri üzerine adsorpsiyon, zeolitin gözenekli yapısı, yüklü iç ve dış yüzeye sahip olması, minerolojik olarak heterojen yapısı, kristal köşelerinin mevcudiyeti gibi sebeplerden dolayı kompleks bir prostestir (Peric vd., 2004). Kristalin zeolitler, bilinen en etkili katyon değiştiricilerden biridir. Kristalin zeolitlerin katyon değişim kapasitesi birçok smektit grubunun iki veya üç katıdır (Sheta vd., 2003).

Kil mineralleri, su ihtiva eden alüminyum silikatlar olarak tarif edilmektedir. Kil doğada bol bulunan bir mineral olmakla birlikte saf halini bulmak zordur. Kil daha çok kalker, silis, mika, demir oksit mineralleriyle bileşik halde bulunur. Kil, sarı, kırmızı, kahverengi gibi renklerde bulunur. Bu renk özelliklerini kile yapısında bulunan yanıcı maddeler verir. Kil su çeken bir yapıda olduğu için her zaman nemlidir. Kilin genel kimyasal bileşimi mAl_2O_3 , $nSiO_2$, pH_2O şeklindedir. Kil saf olduğunda Alümin Silikat (kaolinit) ismini alır. Killer levhamsı veya tabakamsı bir yapıdadırlar. Bu yapıları onlara sıkı istiflenme, plastiklik ve hacimce genişleyip daralma gibi özellikler sağlamaktadır. Doğal killer düşük maliyetleri ve yüksek adsorpsiyon

kapasitelerinden dolayı sık kullanılan adsorbantlardır. Yüksek iyon değiştirme kapasitesine ve geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Kil minerallerinin negatif yüklü yapısı metal iyonlarını çekme potansiyelini oluşturur (Veli ve Alyüz, 2007).

Bu çalışmada sızıntı sularında bulunabilen ağır metallere nikel, çinko ve kurşunun, fenol ve fenol bileşiklerinden 4 nitrofenol ve pentaklorofenolün Odayeri ve Kömürçüoda düzenli depo sahaları taban malzemesi olarak kullanılan kil ve taban malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılan zeolit ve bentonit üzerine adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmış, elde edilen veriler iki ve üç parametrelili (Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Redlich-Peterson, Toth) adsorpsiyon izotermli modelleri ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.9’da çalışmada kullanılan izoterm eşitlikleri verilmiştir. Adsorpsiyon izotermli, adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. İzoterm çalışmaları efektif pH ve denge şartlarında yürütölmüş, izoterm sabitlerinin hesaplanması ve modellerin çözümü MATLAB 6.5 programı kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.9 Çalışmada kullanılan izotermli (Padmesh vd., 2006)

İzoterm	Model
Freundlich	$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + p_e \cdot C_e^g}$
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$
Temkin	$q_e = \frac{RT \ln(a_t C_e)}{b_t}$
Sips	$q_e = \frac{k_s \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$

Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, beş temel kabul üzerine kurulmuş basit ve fiziksel bir adsorpsiyondur. Bu kabuller şu şekilde sıralanabilir;

- 1) Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir.
- 2) Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge, yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, adsorbant yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.
- 3) Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbant yüzeyiyle orantılıdır.
- 4) Adsorbant yüzeyindeki tüm alanlar adsorbat için eşit çekim gücüne sahiptir.
- 5) Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.

Langmuir izoterminde (Langmuir, 1916), Adsorpsiyon verimi adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Langmuir izotermi (Langmuir, 1916), aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (5.1)$$

Burada Q_0 ve k_L parametreleri sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve bağlanma enerjisini veren Langmuir parametreleridir. Denklem lineerize edilirse;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 k_L} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (5.2)$$

şekline döner. Bu denklemde;

C_e = Denge durumunda, çözeltinin kirletici konsantrasyonu (mg/l)

q_e = Denge durumunda, birim adsorbant üzerine adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

Q_0 = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (mg/g)

k_L = Adsorpsiyon enerjisini ifade eden sabit (l/mg)

C_e/q_e ye karşılık C_e değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle eğimi $1/Q_0$ ve sabiti $1/k_L Q_0$ olan bir doğru elde edilir. Teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m (mg/g) k_L/Q_0 oranı ile hesaplanır.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir (Sarkar vd., 2007). R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L sabiti aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (5.3)$$

(k_L): Langmuir sabiti (l/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/l)

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi adsorbant yüzeyinin heterojenliğinin, yüzeyde yer alan aktif alanların dağılımı ve enerjilerinin göstergesidir. Freundlich izotermi (Freundlich, 1906), şu eşitlik ile ifade edilir.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.4)$$

C_e = Denge durumunda çözeltinin kirletici konsantrasyonu (mg/l)

q_e = Birim adsorbant üzerinde adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

K_f = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (l/g)

n = Adsorpsiyon şiddetini ifade eden sabit (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.5)$$

Log q_e 'nin log C_e 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_f ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f 'yi ve eğimi $1/n$ 'i verir.

Freundlich izotermi, heterojen yüzey adsorpsiyonunu ve yüzeydeki farklı çekim gücüne sahip alanları ifade eder. Bu izoterme göre daha yüksek bağlanma gücüne sahip alanlar öncelikle adsorbat ile kaplanır, bağlanma gücü yüzey doldukça düşer (Sathishkumar, vd., 2007). Freundlich izotermi üstel bir eşitlik olduğu için, adsorbat konsantrasyonunun arttıkça adsorbant yüzeyindeki adsorbat konsantrasyonunun da arttığı varsayımı üzerine kuruludur. (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Freundlich izotermi ampirik sabitleri k_f adsorpsiyon kapasitesini, n ise çözelti ve konsantrasyon arasındaki çekim derecesini ifade eder. Yüksek K_f

değeri adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade eder (Donat vd., 2005). Adsorbant ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur.

Temkin İzotermi

Temkin İzotermi sorpsiyon sıcaklığındaki düşüşün Freundlich denkleminde farklı olarak logaritmik değil lineer olduğu varsayımına dayanır. Adsorbant yüzeyindeki tüm moleküllerin sıcaklığının, yüzeyin adsorbat/adsorbant etkileşimi sonucu dolmasına bağlı olarak lineer şekilde azaldığını kabul eder. Maksimum bağlanma enerjisine ulaşıncaya kadar, adsorpsiyon bağlanma enerjilerinin uniform dağılımı ile karakterize edilir (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007).

Temkin (Temkin, 1941), izotermi şu eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{RT \ln(a_T C_e)}{b_T} \quad (5.6)$$

C_e = Denge durumunda çözeltinin kirletici konsantrasyonu (mg/l)

q_e = Birim adsorbant üzerinde adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

b_T = Adsorpsiyon sıcaklığı ile ilgili Temkin modeli katsayısı (J/mol)

a_T = Temkin izoterm sabiti (l/g)

R = Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T = Mutlak sıcaklık (K).

Toth İzotermi

Toth izotermi Langmuir tabanlı bir izoterm olup yüzey çekiminin sürekli olarak dağılımını göz önünde bulundurmaktadır. Toth izotermi heterojen sistemlerin adsorpsiyonu için geliştirilmiştir (Sthishkumar, vd., 2007). Toth, Langmuir izotermine deneysel veriler ve adsorpsiyon dengelerinden çıkan tahmini veriler arasındaki hataları azaltmak amacıyla geliştirilmiş şeklindedir.

Toth izotermi (Toth, 1971);

$$q_e = \frac{AC_e}{(B + C_e^D)^{1/D}} \quad (5.7)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

C_e = Denge durumunda çözeltinin kirletici konsantrasyonu (mg/l)

q_e = Birim adsorbant üzerinde adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

A = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (mg/g)

B = Toth denge sabiti

D = Toth modeli katsayısı.

“ n ” Toth model üstel katsayısının 0 ile 1 arasında değer alması gerektiği açıktır, Toth izotermi Langmuir bazlı bir izoterm olduğundan n katsayısı 1’e eşit olduğunda izoterm Langmuir eşitliğine dönüşmektedir (Günay vd., 2007).

Redlich ve Peterson izotermi

Redlich ve Peterson izotermi Freundlich ve Langmuir izotermelerinin özelliklerini birleştirerek elde edilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerindeki öğeler ile adsorpsiyon mekanizmasının karmasıdır ve tek tabakalı adsorpsiyona uymamaktadır;

Redlich-Peterson (Redlich ve Peterson, 1959) izotermi şu eşitlik ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + p_e \cdot C_e^g} \quad (5.8)$$

C_e = Denge durumunda çözeltinin kirletici konsantrasyonu (mg/l)

q_e = Birim adsorbant üzerinde adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

k_{RP} = Redlich- Peterson izoterm sabiti (l/g)

p_e = İzoterm sabiti (l/mg)

g = Redlich- Peterson izotermi üstel katsayısı

Redlich-Peterson izotermi düşük adsorbat konsantrasyonları için Henry Kanunu’na yaklaşırken yüksek konsantrasyonlarda Langmuir izotermine benzer davranış sergiler. İzoterm “ g ” üstel katsayısı 0 ile 1 değerleri arasında yer alır. Bu izoterm iki sınırlayıcı durumu vardır; $g=1$ olduğunda denklem Langmuir formuna, $g=0$ olduğunda ise Henry kanunu formuna dönüşmektedir (Günay vd., 2007; Satishkumar vd., 2007).

Sips İzotermi

Sips (Sips, 1948), izotermi verilen empirik izoterm eşitliği ile ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{k_s \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}} \quad (5.9)$$

C_e = Denge durumunda çözeltinin kirletici konsantrasyonu (mg/l)

q_e = Birim adsorbant üzerinde adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

k_s = Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit (l/g)

a_s = Sips denge sabiti (l/mg)

b_s = Sips izotermi üstel katsayısı

Düşük adsorbat konsantrasyonlarında, izoterm Freundlich izotermine yaklaşırken, yüksek adsorbat konsantrasyonlarında Langmuir izoterminin karakteristiği olan tek tabakalı sorpsiyon özelliği gösterir (Satishkumar vd., 2007).

5.3.1 Nikel Adsorpsiyonu

1000 mg/L konsantrasyonunda stok nikel çözeltisi, 4,05 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği 1L distile suda çözünerek elde edilmiştir. Elde edilen stok çözeltilerden 1-10 mg/L ve 10-100 mg/L arasında iki değişik aralıkta standart çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında; 100-500 mg/l başlangıç konsantrasyonlarına sahip nikel çözeltilerinin 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda dengeye ulaşmaya kadar bentonit, zeolit ve kille adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarla belirlenen optimum adsorbant dozu 100 ml nikel çözeltisi içeren 250 ml'lik erlenlere konularak, sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda (Gallenkamp Orbital Incubator) 180 rpm'de karıştırılmıştır. Nikelin kullanılan adsorbantlarla dengeye ulaşma süresi belirlenmiştir. Denge süresinin sonunda numuneler filtre edilerek çözelti içerisinde kalan nikel konsantrasyonu Perkin Elmer marka atomik absorpsiyon cihazı ile tayin edilmiştir. Katı fazdaki nikel miktarı, q_e (mg/g) verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

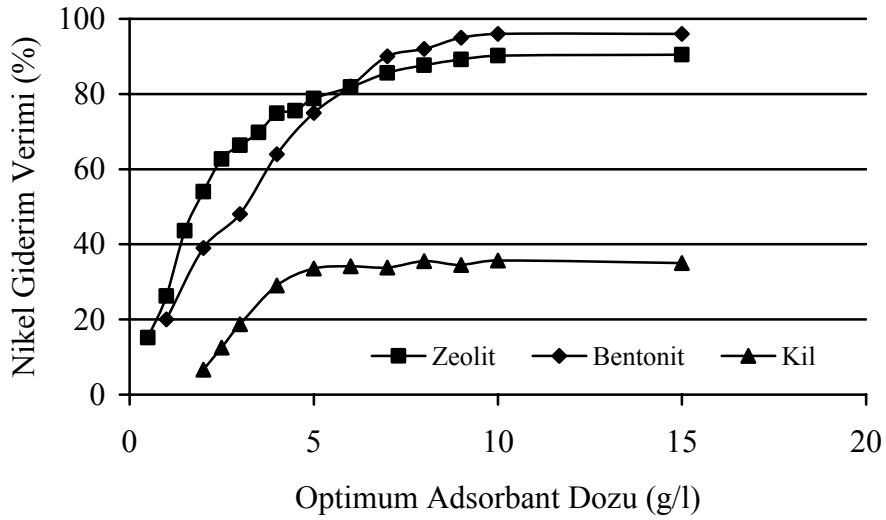
$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (5.10)$$

Eşitlikte C_0 and C_t (mg/l) sırasıyla başlangıç nikel konsantrasyonu ve t anında çözeltilerde kalan nikel konsantrasyonu, V çözelti hacmi (ml) ve m adsorbant miktarıdır (g).

Sıcaklığın adsorpsiyon karakteristikleri üzerindeki etkisi belirlenmiş, nikelin farklı adsorbantlar ile giderimi adsorpsiyon izotermi ile izah edilmiştir. Yapılan ön çalışmalar sonucu nikel adsorpsiyonunda optimum pH, 4,5 olarak tesbit edilmiş ve çalışmalar pH 4,5’da gerçekleştirilmiştir.

5.3.1.1 Adsorbant Dozunun Etkisi

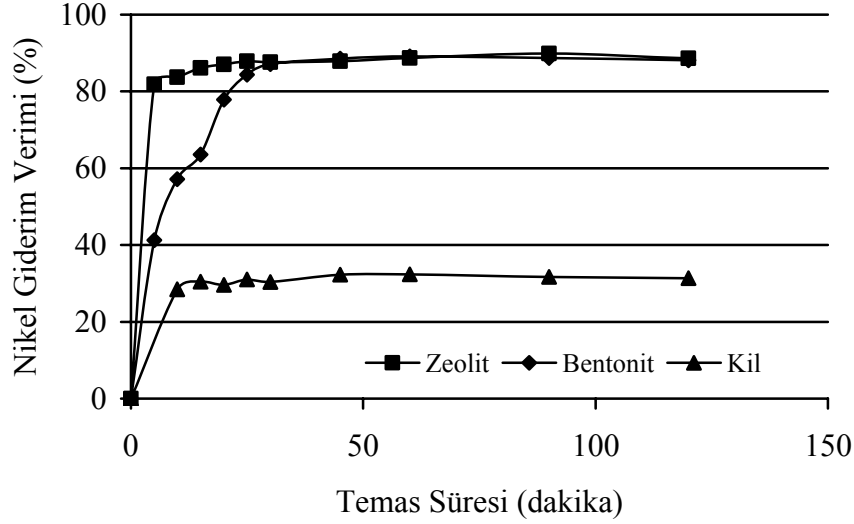
Optimum adsorbant dozunun belirlenmesi için, 298 °K sıcaklıkta, 100 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip nikel çözeltileri ile çalışılmıştır. Zeolit, bentonit ve kil dozunun nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 5.32’de verilmiştir. Nikelin adsorbantlar ile giderim yüzdesi zeolit, bentonit ve kil miktarının bir fonksiyonudur. Şekil 5.32’den de görüldüğü üzere adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon hızı adsorbant miktarı arttıkça artmaktadır. Bu artışın nedeni adsorbantların yüzey alanının artmasıdır (Donat, 2005, Veli ve Alyüz, 2007). Optimum adsorbant dozunu belirlemek için, nikel konsantrasyonu 100 mg/l ve temas süresi 120 dakika olarak sabitlenmiştir. 1-15 g arasında değişen adsorbant miktarlarıyla çalışmalar gerçekleştirilmiş, optimum zeolit, bentonit ve kil dozu sırasıyla, 10 g/l, 6 g/l ve 6 g/l olarak tesbit edilmiştir.



Şekil 5.32 Adsorbant dozunun nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.1.2 Temas Süresinin Etkisi

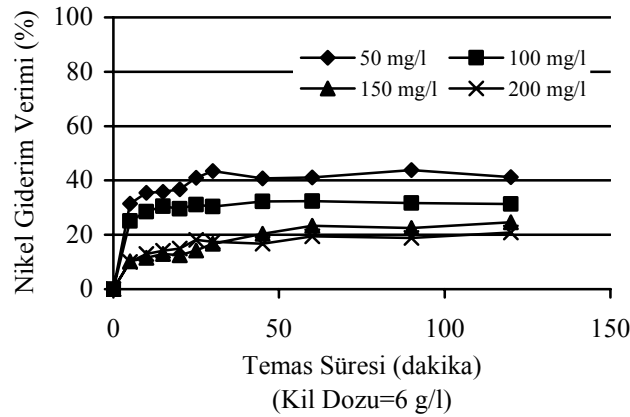
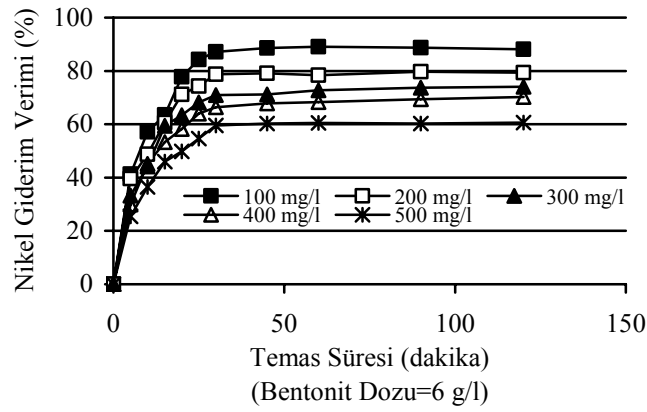
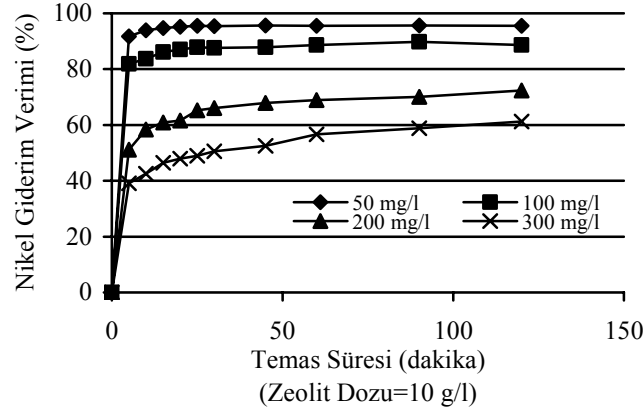
Şekil 5.33'de 298 °K sıcaklıkta nikel çözeltilisinin zeolit, bentonit ve kil üzerine adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi verilmiştir. 100 mg/l konsantrasyonda nikel çözeltilisi ve zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 10g/L, 6g/L ve 6 g/L adsorbant dozları ile çalışılmıştır. Şekil 5.33'den görüldüğü üzere nikel adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, denge durumuna yaklaşıldıkça adsorpsiyon hızı düşmektedir. Başlangıçta gözlemlenen hızlı faz adsorbant yüzeyindeki boş bölgelerin fazlalığı ve çözeltideki adsorbant ile adsorbant yüzeyindeki adsorbant arasındaki artan konsantrasyon gradyanı olarak açıklanabilir (Hameed ve Chin, 2008). Adsorbant olarak zeolit kullanıldığında 15 dakika, bentonit kullanıldığında 30 dakika, kil kullanıldığında ise 10 dakika temas süreleri dengeye ulaşmak için yeterlidir.



Şekil 5.33 Temas süresinin nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.1.3 Giriş Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 5.34'de optimum adsorbant dozunda, 120 dakika temas süresinde, değişen giriş nikel konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 5.34'den de görüldüğü üzere her adsorbant için adsorpsiyon verimi giriş nikel konsantrasyonu arttıkça düşmektedir.



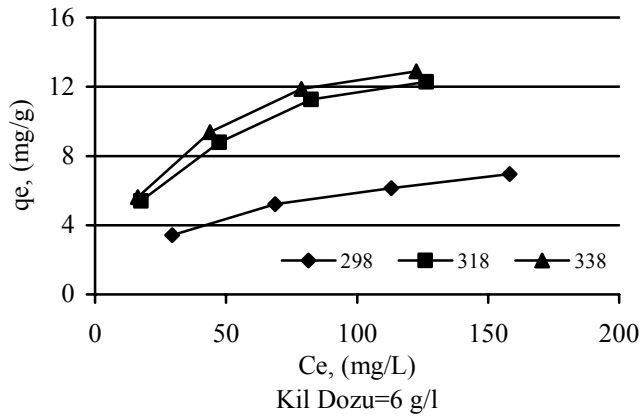
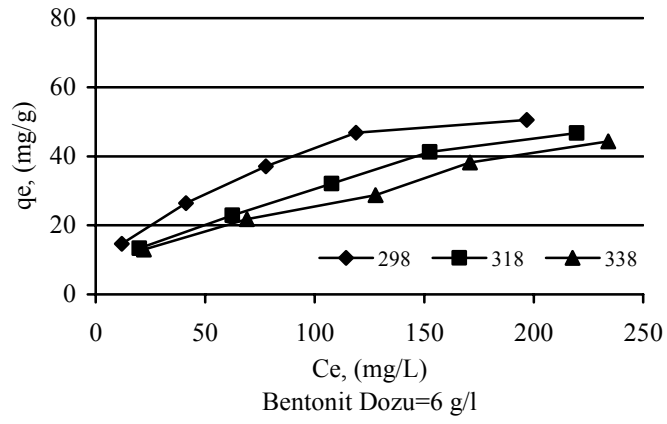
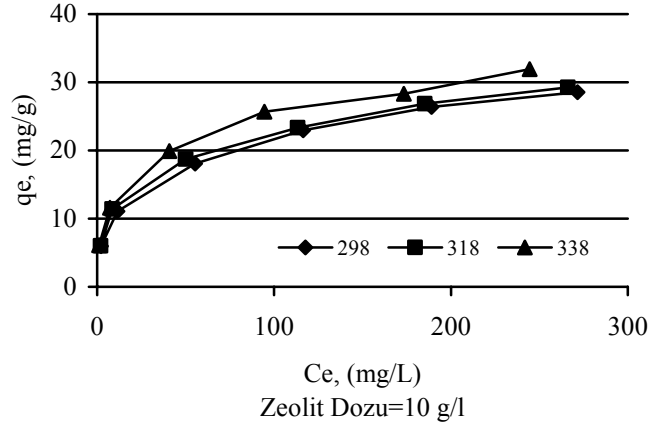
Şekil 5.34 Giriş konsantrasyonunun nikel adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.1.4 Sıcaklığın Etkisi

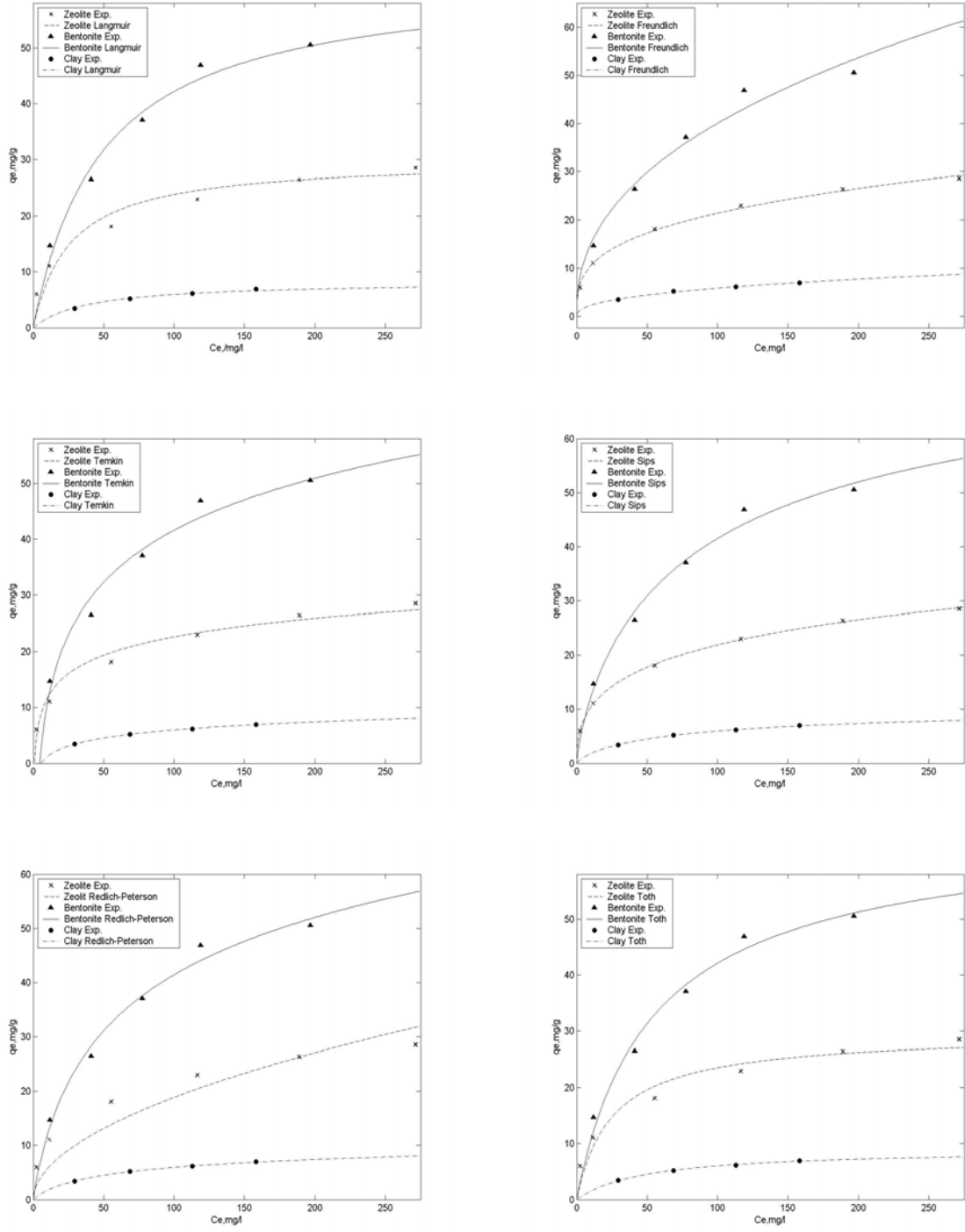
Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi mevcuttur. Sıcaklığın nikel adsorpsiyonu üzerindeki etkisini belirlemek için, 298, 318 ve 338 °K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 100 mg/l giriş konsantrasyonunda, 180 rpm karıştırma hızında, 120 dakika temas süresinde ve optimum adsorbant dozlarında çalışmalar gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.35’de verilmiştir. Şekil 5.35’den görüldüğü üzere nikelin zeolitle ve kille adsorpsiyonunda adsorpsiyon verimi sıcaklık arttıkça artmakta, bentonitle adsorpsiyonunda ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durum nikelin bentonitle adsorpsiyonunun ekzotermik yapısından kaynaklanmaktadır. Nikelin bentonitle adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur (Bilgili, 2006). Nikelin zeolit ve kille adsorpsiyonunda, sıcaklık arttıkça, q_e değeri düşük oranda artmaktadır. Bu sonuçlar Maliou vd., (1992) ve Haj-Ali ve El-Bistawi, (1997) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

5.3.1.5 Adsorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada nikelin zeolit, bentonit ve kille adsorpsiyonu Langmuir, Freundlich, Temkin iki parametrelili ve Redlich-Peterson, Toth, Sips üç parametrelili izotermi kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyonun doğasını tanımlamak için, ilk deneysel veri izotermi şeklindedir. Giles tarafından yapılan sınıflandırmaya göre adsorpsiyon izotermi; L,S,H ve C olmak üzere dört ana gruba ayrılır. Bu sınıflandırmaya göre ağır metaller ve fenol bileşikleri L eğrisi modeline uymaktadır. L şekli solvent ile adsorbat arasında adsorbant yüzey alanı kaplamak için güçlü bir yarış yok demektir (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Şekil 5.36’da 298 °K sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon izotermi, Çizelge 5.10’da ise izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir.



Şekil 5.35 Nikel adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi



Şekil 5.36 Nikel adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.10 Nikel adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Adsorbant		
			Zeolit	Bentonit	Kil
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	30,03	62,89	8,25
		k_L	0,039	0,021	0,026
		R^2	0,934	0,979	0,981
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	5,176	5,719	0,913
		n	3,240	2,367	2,480
		R^2	0,997	0,969	0,991
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	1,174	0,222	0,178
		b_T	5,105	1,804	11,69
		R^2	0,978	0,973	0,999
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	4,727	2,450	0,358
		b_S	0,407	0,771	0,781
		a_S	0,062	0,030	0,033
		R^2	0,999	0,986	0,998
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	6178	1,768	0,249
		a_{RP}	6408	0,072	0,064
		g	0,371	0,827	0,848
		R^2	0,669	0,983	0,999
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	29,80	67,59	9,004
		B	21,21	35,52	48,69
		d	0,960	0,910	0,998
		R^2	0,939	0,9812	0,996

Şekil 5.36 ve Çizelge 5.10'dan görüldüğü üzere Langmuir izoterm modeli her üç adsorbant için elde edilen adsorpsiyon verilerine yüksek R^2 değerleri ile uymaktadır. Nikelin zeolit, bentonit ve kil ile gideriminde elde edilen adsorpsiyon izotermi tek katmanlı adsorpsiyonu ifade eden Langmuir davranışını sergilemektedir. Nikel gideriminde 298 °K sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi Q_0 parametresine göre bentonit>zeolit>kil şeklinde sıralanabilir. 298 °K'de nikelin zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonunda tüm giriş konsantrasyonları için hesaplanan R_L değerleri Çizelge 5.11'de görüldüğü üzere 0 ile 1 arasındadır. Boyutsuz sabit ayırma faktörü R_L 'in 0 ile 1 değerleri arasında olması deneysel verilerin Langmuir izoterminine uygunluğunu ifade eder (Sarkar vd., 2007).

Çizelge 5.11 Giriş konsantrasyonları için hesaplanan R_L değerleri

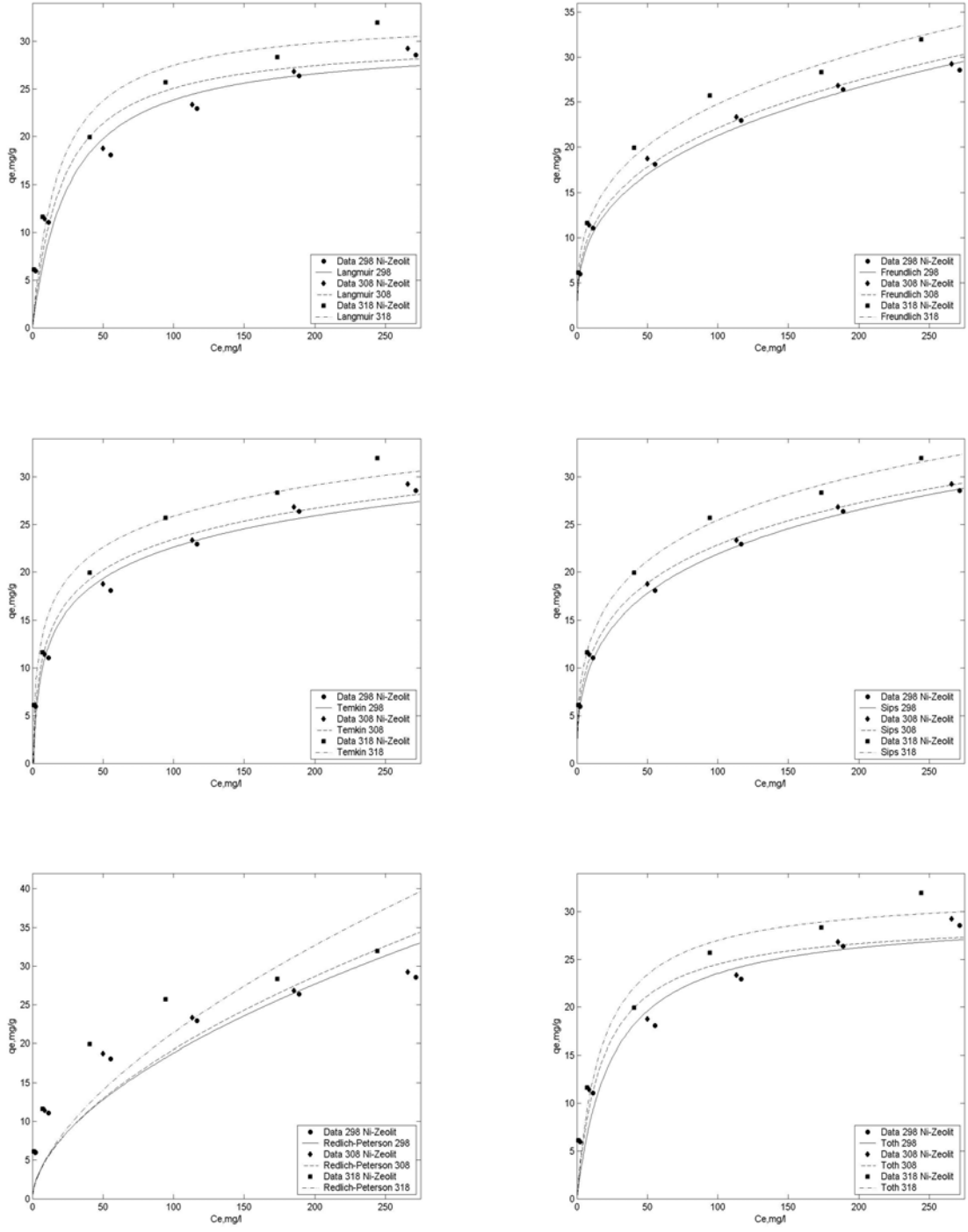
Çözelti giriş konsantrasyonu (mg/l)												
Zeolit				Bentonit					Kil			
50	100	200	300	100	200	300	400	500	50	100	150	200
R_L değerleri												
0,32	0,19	0,11	0,07	0,33	0,19	0,14	0,11	0,09	0,44	0,28	0,20	0,16

Yüzey heterojenliğini, aktif alanların üstel dağılımını ve yüzeyde çok katmanlı adsorpsiyonu ifade eden Freundlich izoterminde izoterm sabiti k_f değerinin yüksekliği yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösterir. 298 °K'de adsorpsiyon kapasitesi k_f değerlerine göre bentonit>zeolit>kil sırasını takip eder. Yüksek $1/n$ değerleri bağlanma kapasitesinin ve adsorbantlar ile nikel iyonları arasındaki çekimin yüksek olduğunu gösterir. $1/n$ değerlerine göre nikel iyonları ile bağlanma kapasitesi en yüksek adsorbant bentonittir. 2-10 arasındaki n değerleri iyi, 1-2 arasındaki n değerleri zor, 1'den küçük n değerleri ise zayıf adsorpsiyonu ifade eder (Treybal, 1981). Çizelge 5.10' dan da görüldüğü üzere zeolit, bentonit ve kil iyi adsorbantlardır. Temkin model korelasyon katsayıları Çizelge 5.10'da verilmiştir. Korelasyon katsayıları yüksek değerleri lineerliği ifade eder. Nikelin kil ile adsorpsiyonu için R^2 değeri 1'e çok yakındır. Nikelin kil ile adsorpsiyonu deneysel denge eğrileri Temkin izoterm modeli ile belirlenen eğrilere çok yakındır.

Redlich-Peterson izoterm modeli üstel katsayısı g , 0 ile 1 arasında değerler alır. g sabiti 1'e yaklaştıkça eşitlik Langmuir formuna, 0'a yaklaştıkça Henry Kanunu'na yaklaşmaktadır (Vijayaraghavan vd., 2006). Korelasyon katsayıları ile değerlendirme yapıldığında nikel çözeltisinin zeolit ile adsorpsiyonu deneysel verileri Redlich-Peterson izoterm modeline uymamakta, bentonit ve kil ile adsorpsiyon deneysel verileri ise yüksek R^2 değerleri ile izoterme uymaktadır. Bentonit ve kil için korelasyon katsayıları sırasıyla 0,983 ve 0,999'dur. a_{rp} ve k_{rp} izoterm sabitleri bentonit için daha yüksek olup bentonit ve kil için g değerleri 1'e yakındır. Her iki adsorbant için Langmuir eşitliği deneysel verilere uymaktadır.

Nikelin zeolit, bentonit ve kil üzerine adsorpsiyonunun deneysel verilerini tanımlamak için Sips izoterm modeli uygundur. Özellikle zeolit ve kil ile adsorpsiyonda korelasyon katsayıları 1'e çok yakındır. Toth izoterm modelinde d üstel katsayısı 1'e yaklaştıkça model Langmuir'e yaklaşmaktadır (Vijayaraghavan vd., 2006). Bentonit ve kil ile yapılan çalışmalarda elde edilen veriler Toth izoterm modeline uymaktadır ve d değerleri 1'e yakındır. Zeolit ile adsorpsiyonda ise Toth izoterm modeli Redlich-Peterson izoterm modeline göre daha uygundur. Adsorpsiyon kapasitesi bakımından adsorbantlar kıyaslandığında bentonit>zeolit>kil şeklinde sıralama yapılabilir.

Nikelin zeolit bentonit ve kil ile adsorpsiyonunda elde edilen veriler için iki parametrelilik izoterm modelleri arasında Langmuir, üç parametrelilik modeller arasında da Sips izoterm modelleri en uygundur.

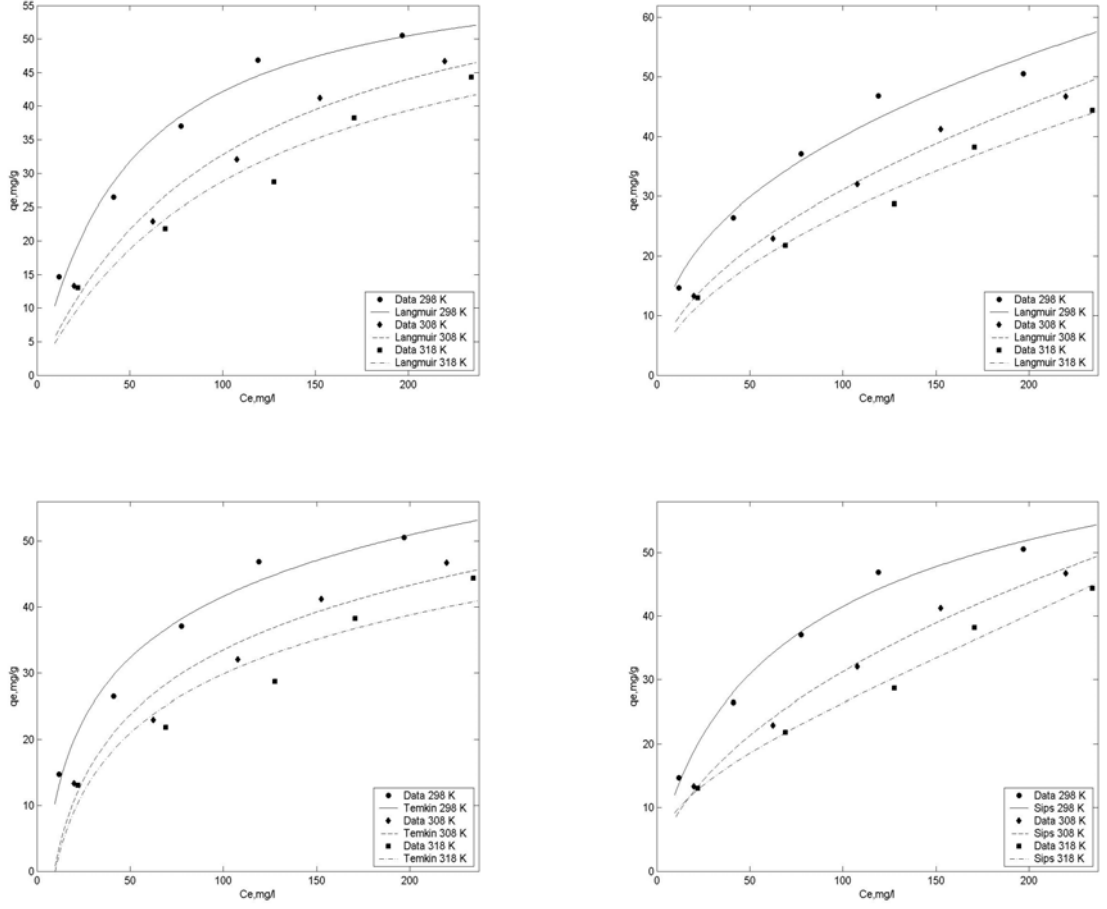


Şekil 5.37 Nikelin zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.12 Nikelin zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	30,03	30,30	32,57
		k_L	0,039	0,048	0,054
		R^2	0,934	0,923	0,924
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	4,79	5,26	6,27
		n	3,088	3,206	3,349
		R^2	0,996	0,993	0,993
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	1,174	1,501	2,474
		b_T	5,105	5,179	5,163
		R^2	0,978	0,987	0,974
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	4,727	5,447	6,507
		b_S	0,062	0,079	0,087
		a_S	0,407	0,3999	0,387
		R^2	0,999	0,998	0,998
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	4481	4524	4439
		a_{RP}	3084	3292	3415
		g	0,444	0,427	0,391
		R^2	0,777	0,703	0,634
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	29,80	29,41	32,24
		B	21,21	14,75	14,59
		d	0,960	0,946	0,950
		R^2	0,939	0,937	0,931

Nikelin zeolitle adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri Şekil 5.37’de, izoterm sabitleri ise Çizelge 5.12’de verilmiştir. Çizelge 5.12’den de görüldüğü üzere iki parametrelili modeller olan Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinden elde edilen korelasyon katsayıları tüm sıcaklıklar için yüksek değerlerde olmasına rağmen, nikelin zeolitle adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha uygundur. Tablodan görüldüğü gibi Freundlich izotermi için elde edilen n değerleri tüm sıcaklıklarda 1-10 arasında değişmektedir. Deneysel veriler ile hesaplanan adsorplama kapasiteleri uyum içindedir ve modeller ile hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesine çok yakındır. Langmuir izotermi, Q_0 değerinin, Freundlich izotermi k_F değerinin, Temkin izotermi a_T değerinin, Toth izotermi A değerinin ve Sips izoterm k_S değerinin sıcaklığın artmasıyla artması; nikel gideriminde zeolitin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığının göstergesidir. Deneysel veriler her üç sıcaklıkta da üç parametrelili modellerden Toth ve Sips izoterm modelleri ile uygunluk içerisinde iken, hiçbir sıcaklık için Redlich-Peterson izoterm modeline uymamaktadır. Nikelin her üç sıcaklık için zeolit üzerine adsorpsiyonunu en iyi açıklayan iki parametrelili izoterm modeli Freundlich, üç parametrelili izoterm modeli ise Sips izoterm modelidir. Nikelin zeolit üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesini ifade eden tüm izoterm parametrelerinden görülmektedir ki sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k_F parametresi 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için sırasıyla 4,79, 5,26 ve 6,27 olarak, Sips izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k_S değeri 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için sırasıyla 4,727, 5,747 ve 6,507 olarak tesbit edilmiştir.

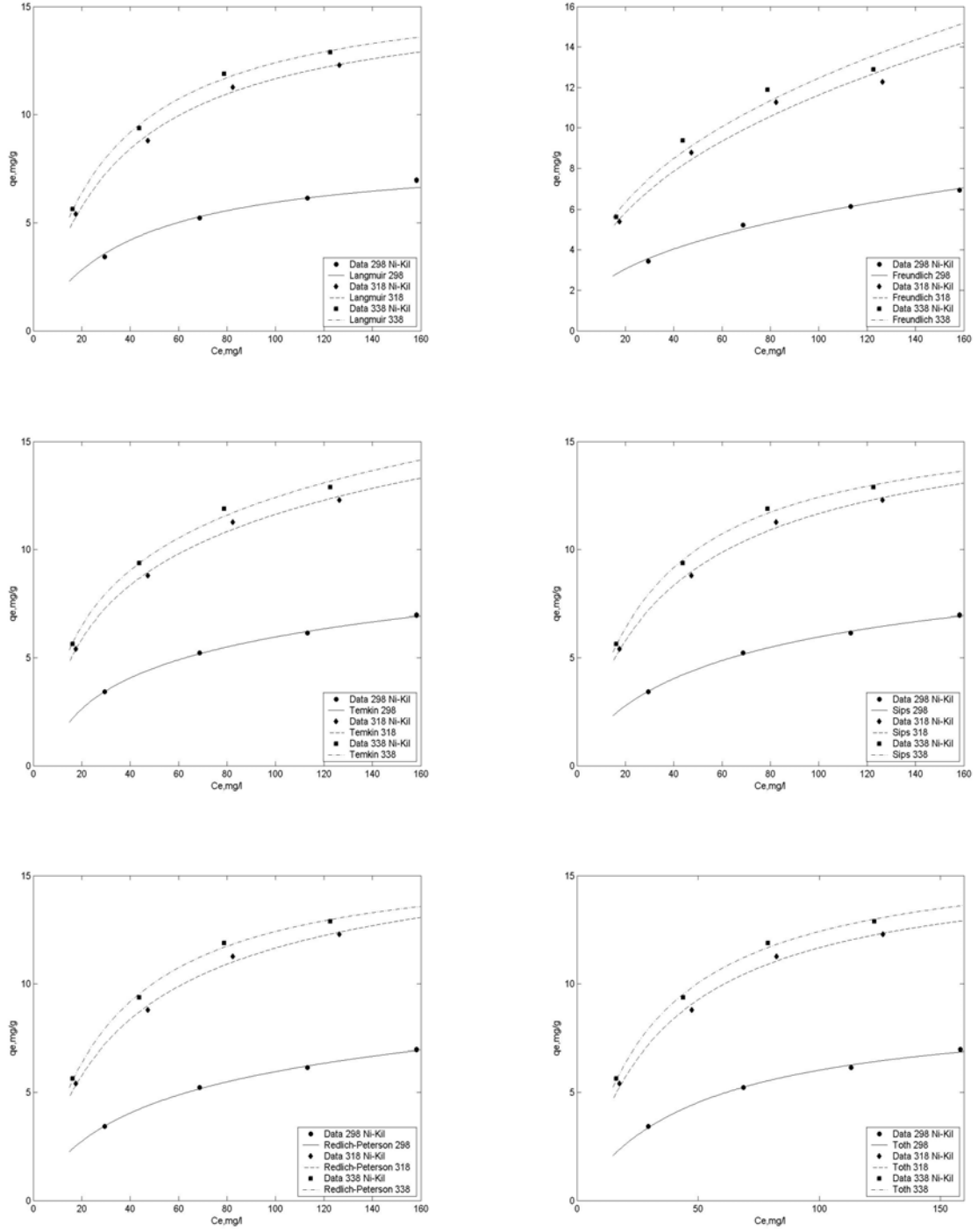


Şekil 5.38 Nikelin bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.13 Nikelin bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	62,89	67,11	62,11
		k_L	0,020	0,009	0,008
		R^2	0,979	0,974	0,943
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	5,721	2,534	2,026
		n	2,367	1,836	1,773
		R^2	0,969	0,991	0,983
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,222	0,108	0,102
		b_T	1,804	1,717	1,884
		R^2	0,973	0,951	0,919
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	2,455	2,154	3,577
		b_S	0,771	0,603	0,309
		a_S	0,030	0,007	0,106
		R^2	0,986	0,991	0,989
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	-	-	-
		a_{RP}	-	-	-
		g	-	-	-
		R^2	-	-	-
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	-	-	-
		B	-	-	-
		d	-	-	-
		R^2	-	-	-

Nikelin bentonitle adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri Şekil 5.38'de, izoterm parametreleri ise Çizelge 5.13'de verilmiştir. Çizelge 5.13'den de görüldüğü gibi, tüm iki parametrelili izoterm modelleri için elde edilen korelasyon katsayıları tüm sıcaklıklar için yüksek değerlerde olmasına rağmen, nikelin bentonitle adsorpsiyonu iki parametrelili modeller içinde Freundlich izotermine daha uygundur. Çizelge 5.13'den görüldüğü gibi Freundlich izotermi için elde edilen $1/n$ değerleri tüm sıcaklıklarda 0-1 arasında değişmektedir. Freundlich izotermi sabiti k_f değeri ve n üstel katsayısı 298 °K sıcaklıkta maksimum değerlerini almaktadır. Bu demektir ki adsorbant ve adsorbat arasındaki bağlanma kapasitesi 298 °K sıcaklıkta maksimumdur (Sathishkumar vd., 2007). Bu durum bentonitin nikeli adsorplama kapasitesinin sıcaklıkla azaldığının bir göstergesidir. Nikelin bentonit üzerine adsorpsiyonu exotermik ve fiziksel bir adsorpsiyondur (Bilgili, 2006). Nikelin bentonitle adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için üç parametrelili izoterm modellerinden Sips modeline yüksek korelasyon katsayıları ile uymaktadır. Deneysel veriler hiçbir sıcaklıkta Redlich-Peterson ve Toth izotermine uygun değildir.



Şekil 5.39 Nikelin kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.14 Nikelin kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parameteleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	8,250	15,69	16,20
		k_L	0,026	0,029	0,0326
		R^2	0,981	0,995	0,998
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	0,913	1,620	1,810
		n	2,480	2,336	2,387
		R^2	0,991	0,972	0,963
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,178	0,258	0,289
		b_T	11,69	6,769	6,570
		R^2	0,999	0,994	0,994
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	0,358	0,602	0,529
		b_S	0,781	0,895	0,996
		a_S	0,032	0,035	0,033
		R^2	0,998	0,996	0,998
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	0,248	0,495	0,511
		a_{RP}	0,063	0,042	0,029
		g	0,849	0,944	1,016
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	0,999	0,995	0,998
		A	9,004	15,76	16,28
		B	48,69	34,92	31,07
		d	0,998	0,999	0,999
		R^2	0,996	0,995	0,998

Nikelin kil ile adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri Şekil 5.39'da, izoterm parametreleri ise Çizelge 5.14'de verilmiştir. Tüm modellerden elde edilen korelasyon katsayıları tüm sıcaklıklar için yüksek değerlerdedir. Nikelin kil ile adsorpsiyonu iki parametrelili modellerden Temkin izotermine daha uygundur. Temkin izotermi a_T değeri ve Langmuir izotermi Q_0 değerinin sıcaklığın artmasıyla artması; nikel gideriminde kilin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığına göstergesidir. Freundlich izotermi korelasyon katsayıları sıcaklık arttıkça düşmektedir. Freundlich modeli en çok 298 °K sıcaklıkta elde edilen deneysel verilerle uygunluk içindedir.

Deneysel veriler 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda tüm üç parametrelili izoterm modelleri ile uygunluk içerisindedir. Toth izotermi üstel katsayısı d 'nin 1'e yaklaşması izotermine de Langmuir izotermine yaklaşması demektir (Sathishkumar vd., 2007). Çizelge 5.14'den Toth izotermi d değerlerinin 1'e çok yakın olduğu dolayısıyla Langmuir ve Toth izotermi adsorpsiyon kapasitesini ifade eden parametrelerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Langmuir izotermi Q_0 değerleri 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için sırasıyla 8,250, 15,69 ve 16,20, Toth izotermi A değerleri 298, 318 ve 338 K sıcaklıklar için sırasıyla 9,004, 15,76 ve 16,28'dir. Redlich Peterson izoterm modeli üstel katsayısı g her sıcaklık için 1 değerine çok yakındır. Bu durumda izoterm Langmuir izotermine yaklaşmakta, ve deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uygunluğunu desteklemektedir.

5.3.2 Kurşun Adsorpsiyonu

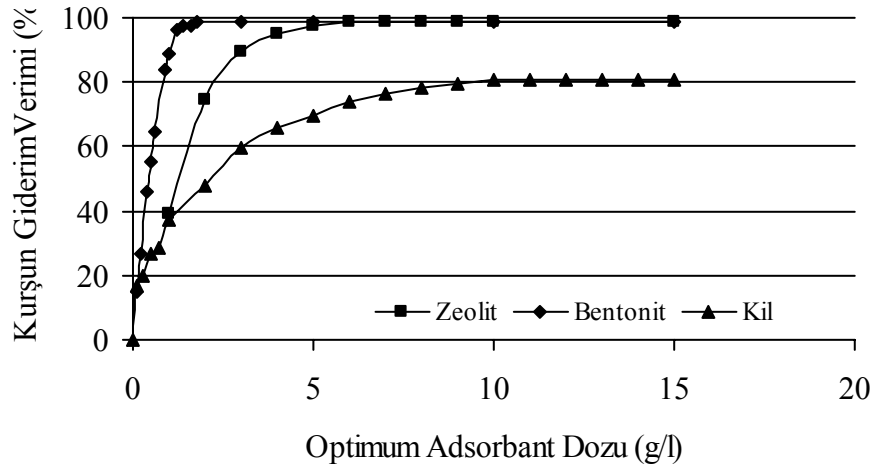
Kurşunun zeolit, bentonit ve kil üzerine adsorpsiyonu için 1000 mg/L konsantrasyonunda stok kurşun çözeltisi kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) bileşiminden 1,6 gram alınarak hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden 1-10 mg/L ve 10-100 mg/L arasında iki değişik aralıkta standart çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları 50-500 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarına sahip kurşun çözeltilerinin 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda dengeye ulaşmaya kadar zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarla belirlenen optimum adsorbant dozu 100 ml kurşun çözeltisi içeren 250 ml'lik erlenlere konulmuştur. Erlenler sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda (Gallenkamp Orbital Incubator) 180 rpm'de karıştırılmıştır. Denge süresinin sonunda numuneler filtre edilerek çözelti içerisinde kalan kurşun konsantrasyonu Perkin Elmer marka atomik absorpsiyon cihazı ile tayin edilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon karakteristikleri üzerindeki etkisi adsorpsiyon izotermilerinin 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda belirlenmesi ile tesbit edilmiştir.

Yapılan ön çalışmalar sonucu kurşun adsorpsiyonunda optimum pH 4 olarak tesbit edilmiş ve çalışmalar pH 4'de gerçekleştirilmiştir. pH 4'de kurşunun tüm adsorbantlar ile adsorpsiyonunda verim maksimumdur. Ağır metal adsorpsiyonunda pH 7'nin üzerinde ağır metaller çökeceği için verim yüksektir. Yüksek pH'larda adsorpsiyonla ağır metal gideriminde adsorpsiyona ek olarak çökme de etkili olacağından adsorpsiyon prosesi için asidik şartlar daha uygundur.

5.3.2.1 Adsorbant Dozunun Etkisi

Adsorbant dozunun kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 5.40'da verilmiştir. Şekil 5.40'dan da görüldüğü üzere adsorpsiyon verimi ve hızı adsorbant miktarı arttıkça artmakta, adsorbant dozunun zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 5 g/l, 1,2 g/l ve 10 g/l olduğu durumlarda kurşun giderimi %98, %96 ve %80 oranında gerçekleşmekte ve bundan daha yüksek adsorbant dozlarında verimde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu sebeple optimum adsorbant dozları zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 5 g/l, 1,2 g/l ve 10 g/l olarak belirlenmiştir. Adsorbant miktarına bağlı olarak adsorpsiyon veriminin artması yüzey alan artışı ile açıklanabilir (Donat 2005; Veli ve Alyüz, 2007).

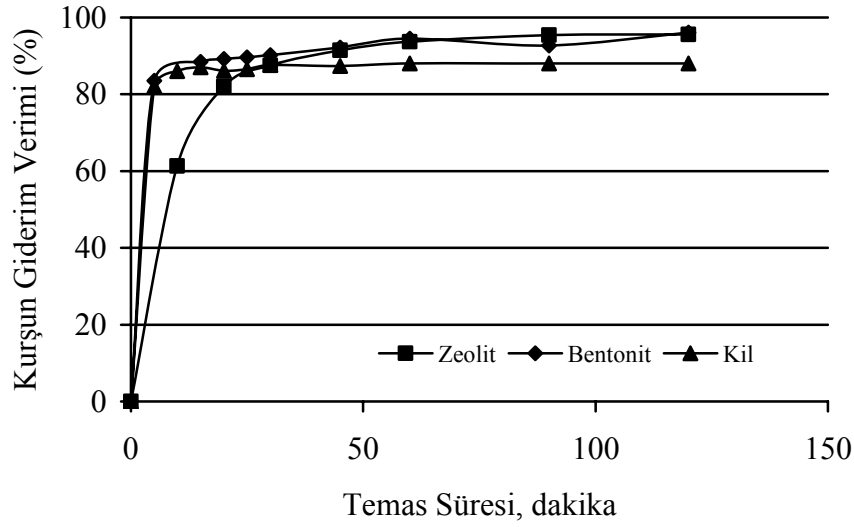


Şekil 5.40 Adsorbant dozunun kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.2.2 Temas Süresinin Etkisi

Kurşun adsorpsiyonunun zamana bağlı davranışı adsorbant ile adsorbant arasındaki temas süresi 5-120 dakika izlenerek belirlenmiştir. Başlangıç kurşun konsantrasyonu 100 mg/l ve optimum adsorbant dozlarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar kurşun adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve denge durumuna yaklaştıkça

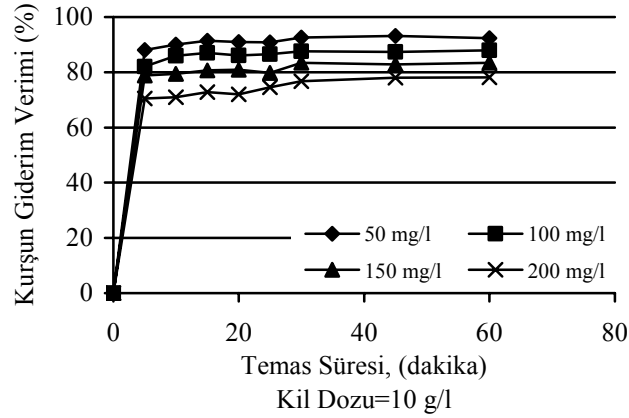
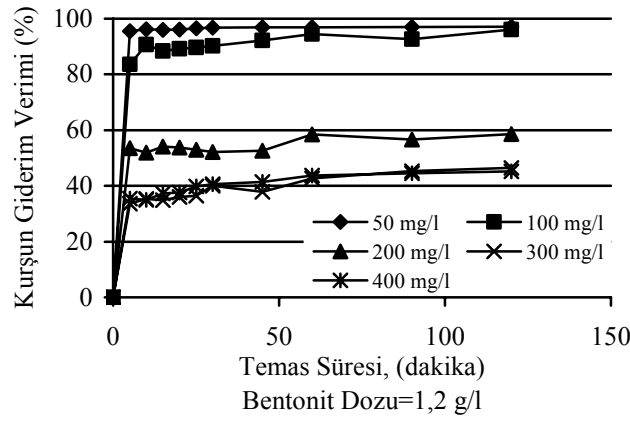
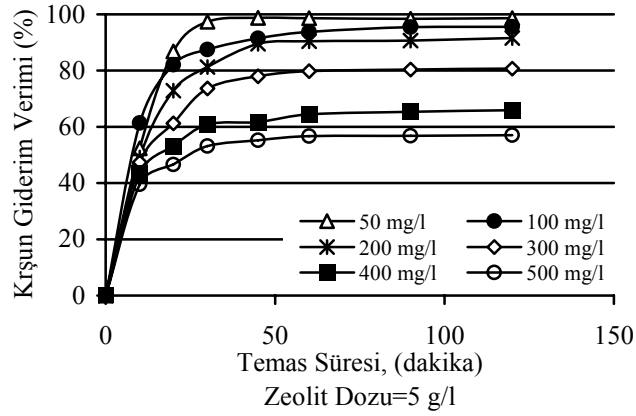
adsorpsiyon hızının yavaşladığını göstermiştir. Şekil 5.41 farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve 298 °K sıcaklıkta zeolit, bentonit ve kille temas süresine karşılık kurşun giderimini göstermektedir. Şekil 5.41'den, zeolit için 60 dakika, bentonit için 15 dakika ve kil için 5 dakika temas süresinden sonra kurşun gideriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.41 Temas süresinin kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.2.3 Giriş Konsantrasyonunun Etkisi

Sulu çözeltilerden farklı giriş konsantrasyonlarında kurşun giderme verimlerinin temas süresine bağlı olarak değişimi Şekil 5.42'de verilmiştir. Adsorpsiyon üzerine metal konsantrasyonunun etkisini belirlemek için deneysel çalışmalar, 120 dakika temas süresinde ve optimum adsorbant dozlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.42'den de görüldüğü üzere kurşun giderim verimi çözeltinin giriş konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Farklı giriş konsantrasyonları için çizilen tüm eğriler önce keskin bir çıkış yapmakta, daha sonra yataya yakın özellikte devam etmektedir. Bu durum, başlangıçta adsorbantların yüzeyinde boş alanların çokluğu, zamanla boş alanların dolarak yüzeyin doygunluğa ulaşması olarak açıklanabilir (Hameed vd., 2008).

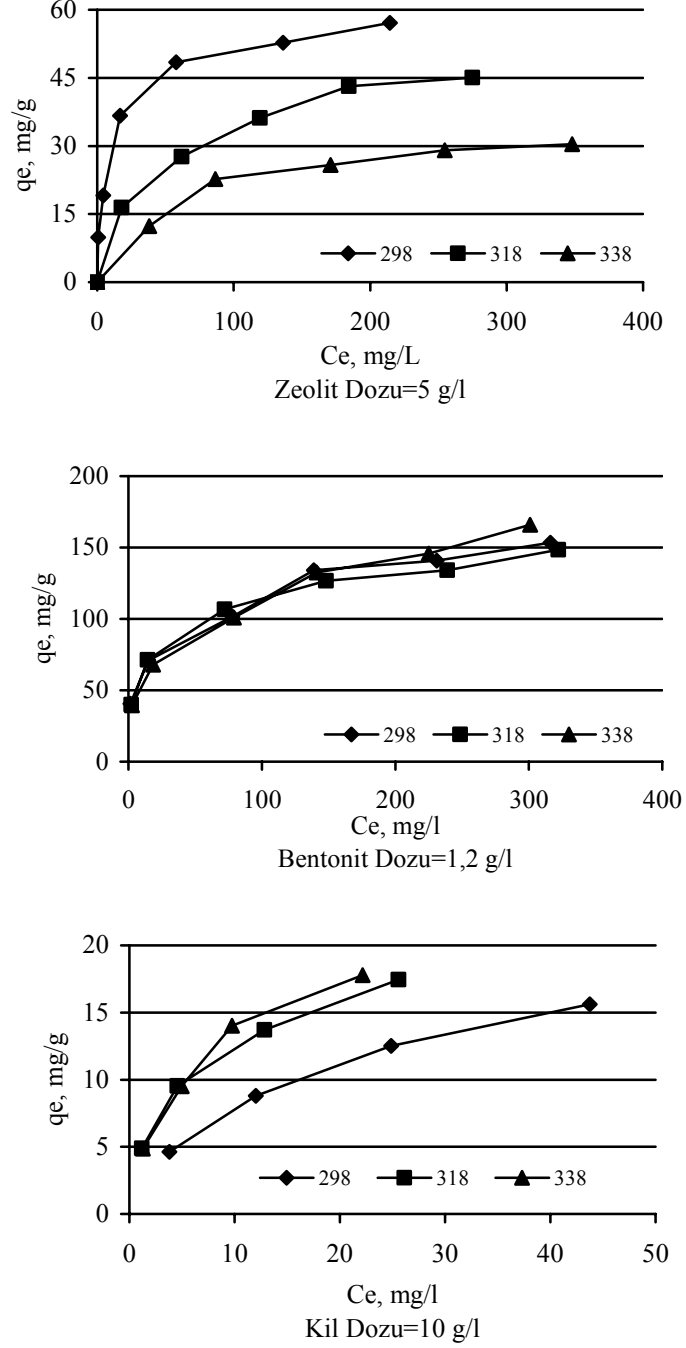


Şekil 5.42 Giriş konsantrasyonunun kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Kurşunun zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 5.43'de verilmiştir. 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge izotermine göre kurşunun zeolitle adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça azalmakta, kil ile adsorpsiyonu sıcaklık

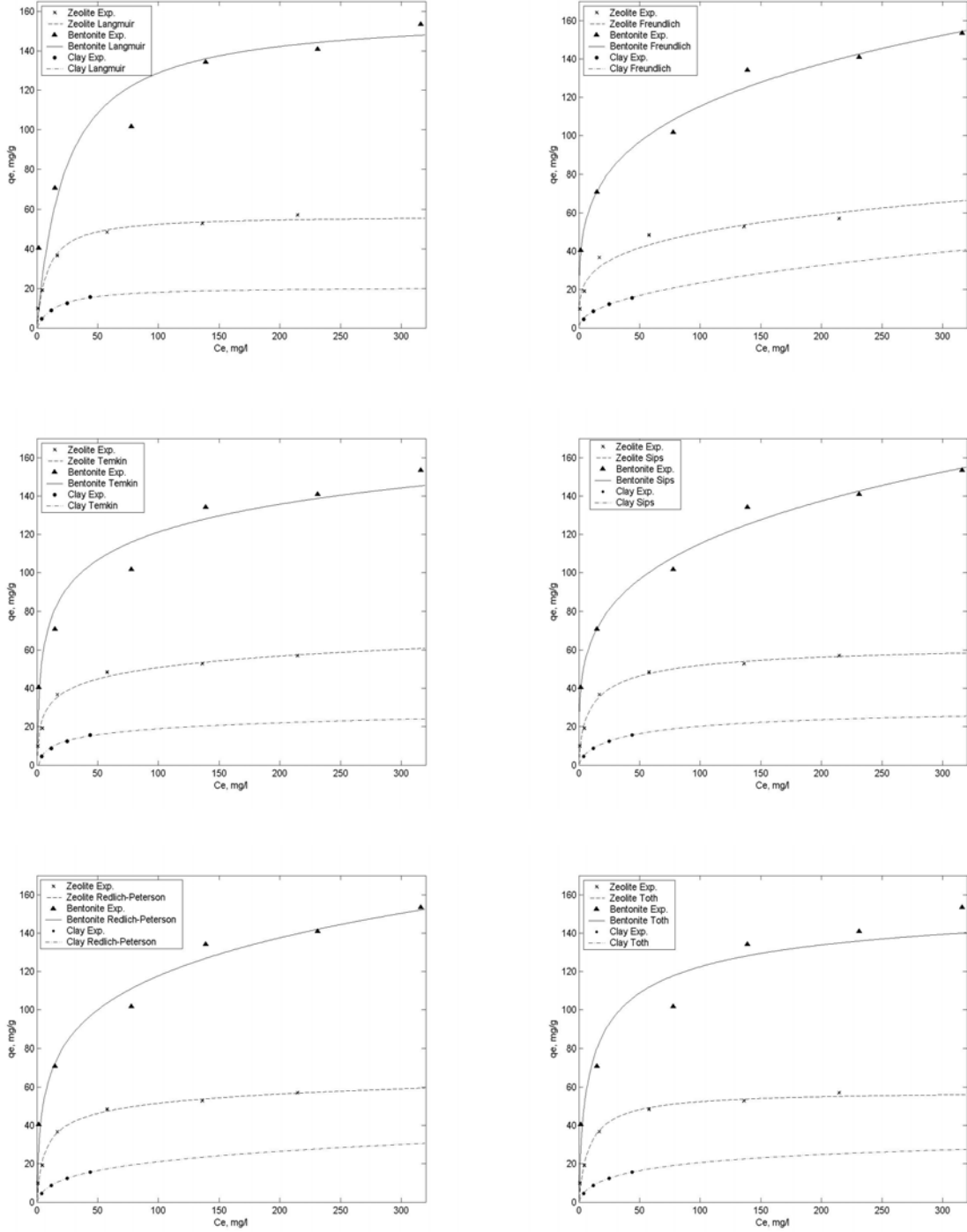
arttıkça artmakta ve bentonit ile adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak önemli bir değişiklik olmamaktadır. Kurşunun zeolitle adsorpsiyonu exotermik ve fiziksel adsorpsiyondur (Mellah ve Chegrouche, 1997).



Şekil 5.43 Kurşun adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi

5.3.2.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

Farklı adsorbantlar için kurşunun adsorpsiyon izotermeleri Şekil 5.44’de, izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 5.15’de verilmiştir.



Şekil 5.44 Kurşun adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.15 Kurşun adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

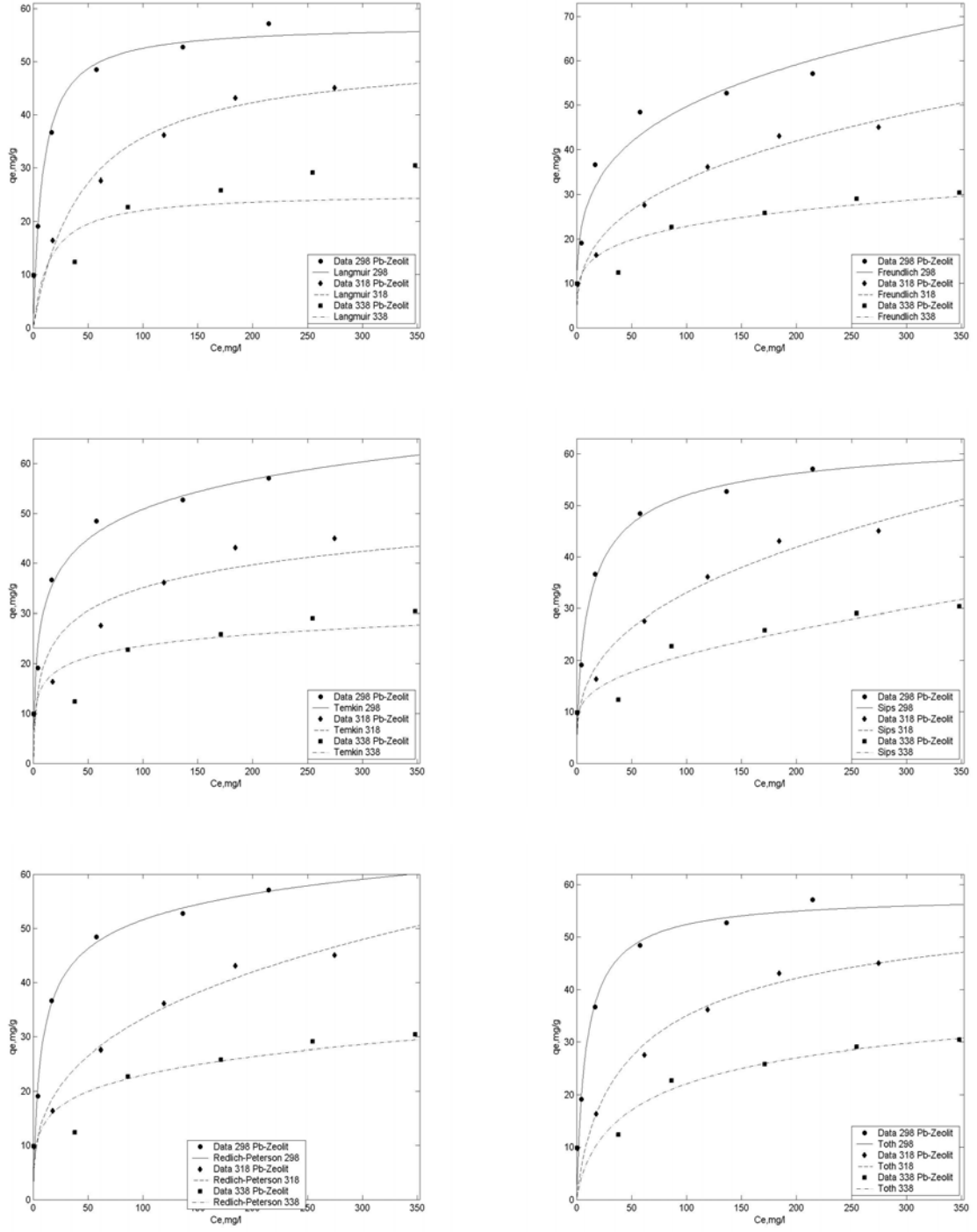
İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm parametreleri	Adsorbant		
			Zeolit	Bentonit	Kil
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	56,99	158,73	20,85
		k_L	0,1168	0,04301	0,06404
		R^2	0,9783	0,8436	0,9924
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	15,61	35,94	2,653
		n	3,977	3,949	2,111
		R^2	0,9494	0,987	0,9946
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	3,534	3,231	0,6802
		b_T	2,797	1,155	5,406
		R^2	0,9815	0,9498	0,9895
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	11,85	35,85	2,085
		b_S	0,6659	0,2451	0,7103
		a_S	0,1814	0,1198	0,0650
		R^2	0,9935	0,987	1
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	10,16	45,65	2,371
		a_{RP}	0,2885	0,989	0,0366
		g	0,9059	0,791	0,723
		R^2	0,9875	0,9691	0,9998
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	58,27	168,2	47,34
		B	6,033	1,785	2,964
		d	0,8921	0,5057	0,4235
		R^2	0,9823	0,9233	0,9999

Kurşunun zeolit, bentonit ve kille adsorpsiyonunun iki ve üç parametrelili izoterm modellerine uygunluğu değerlendirildiğinde tüm modeller için en yüksek korelasyon katsayısına sahip adsorbantın kil, en düşük korelasyon katsayılarına sahip adsorbantın ise bentonit olduğu Çizelge 5.15'den görülmektedir. Deneysel veriler 298 °K sıcaklıkta üç parametrelili modellere, üç parametrelili modeller içinde de Sips izoterm modeline daha yüksek R^2 değerleri ile uymaktadır.

Freundlich eşitliğinde adsorpsiyon enerjisini ifade eden n değerleri zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 3,977, 3,949 ve 2,111, adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k_F değerleri ise 15,61, 35,94 ve 2,653 olarak tesbit edilmiştir. 298 °K'de en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbant bentonittir. Her üç adsorbant için de n değerleri 1 ile 10 arasında yer aldığı için kurşunun zeolit, bentonit ve kil üzerine adsorpsiyonu uygundur denilebilir. Adsorpsiyon deneysel verilerinin Langmuir modeline uygunluğunu analiz etmek için elde edilen korelasyon katsayıları zeolit ve kil için yüksek, bentonit için ise düşüktür. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 parametresi değerlerine göre adsorbantlar bentonit >zeolit > kil olarak sıralanabilir. Yüksek Q_0 değeri adsorbantın verimliliğini karakterize eder (Padmesh, vd., 2006). Adsorpsiyonda sıcaklık düşüşünün lineer olduğu ve adsorpsiyonun bağlanma enerjilerinin uniform dağılımı ile karakterize edildiği varsayımları üzerine kurulu olan Temkin izotermi (Günay vd, 2007) denge bağlanma sabiti a_t zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 3,534, 3,231 ve 0,6802 olarak tesbit edilmiştir. Tüm adsorbantlar üzerine adsorpsiyon için elde edilen veriler Temkin izotermi ile uygunluk içindedir.

Sips modeli tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi değerleri zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 11,85, 35,85 ve 2,085 olarak belirlenmiştir. b_s üstel katsayısı kil ve zeolit için 1'e daha yakındır. Zeolit ve kil adsorbantları için deneysel veriler Langmuir formuna, bentonit için ise Freundlich formuna yakındır (Padmesh vd., 2006). Langmuir bazlı bir izoterm modeli olan Toth izotermi üstel katsayısı d değerleri sadece zeolit için 1'e yakındır. Kurşunun zeolit üzerine adsorpsiyonu Langmuir formuna uygundur. Tüm adsorbantlar için d değerleri 0 ile 1 arasında ve R^2 değerleri 0,90'dan büyüktür. Redlich Peterson izotermi adsorpsiyon kapasiteleri değerleri de bentonit>zeolit>kil olarak sıralanabilir. Her üç adsorbant için g değerleri 0 ile 1 arasında yer almaktadır.

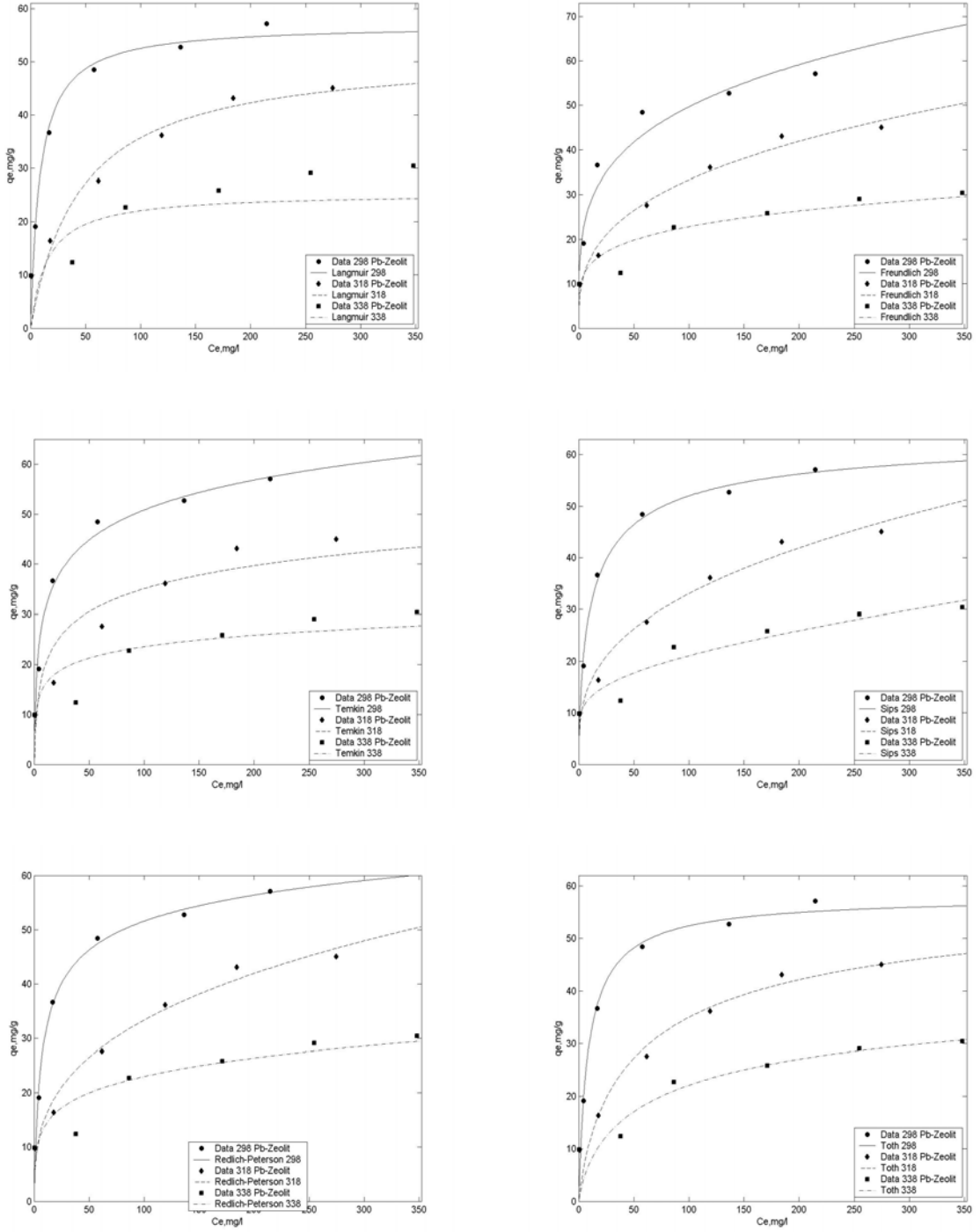
Kurşunun farklı adsorbantlar üzerine adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin tüm izoterm modellerine uygunluğu tek tabakalı ve heterojen yüzey şartlarının her ikisinin de mevcudiyetinin göstergesidir. Kurşun zeolit, bentonit ve kille adsorpsiyonu birden fazla mekanizma içeren kompleks bir prosestir.



Şekil 5.45 Kurşunun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

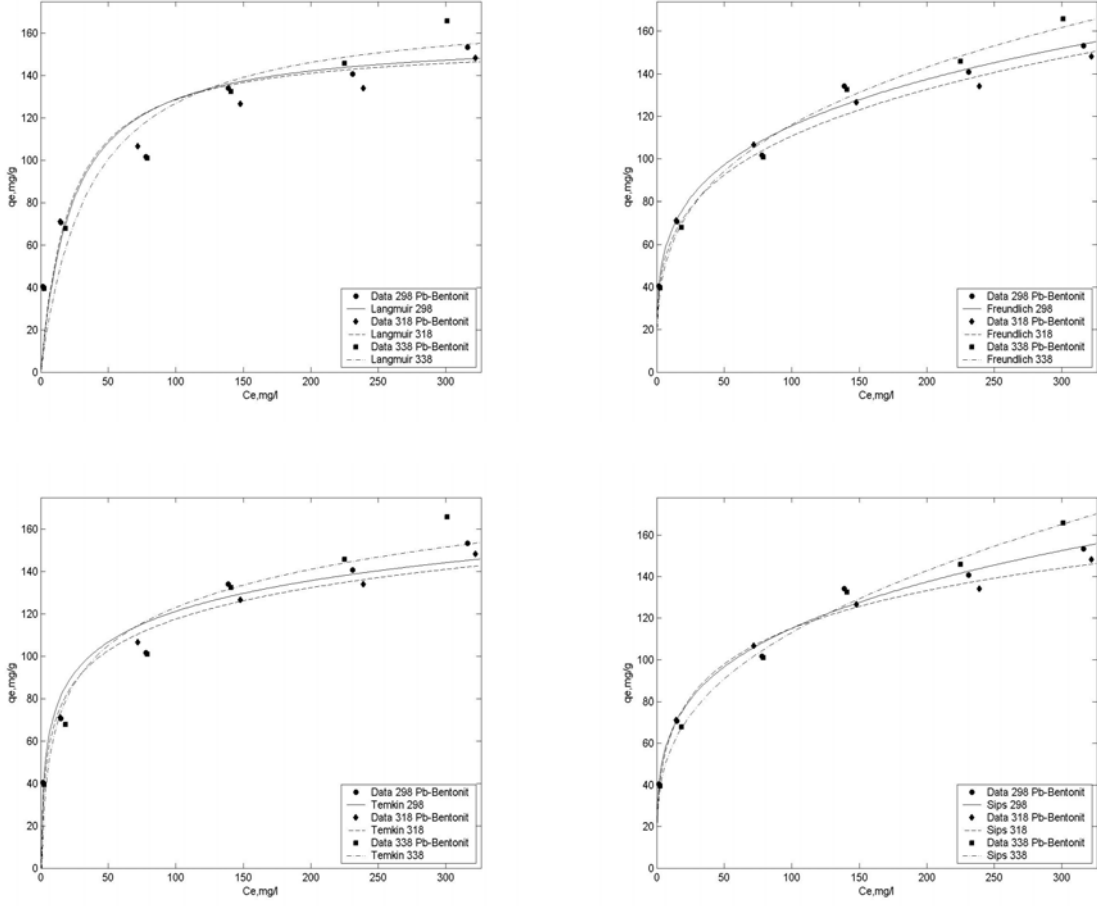
Çizelge 5.16 Kurşunun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	56,99	51,81	25,39
		k_L	0,117	0,022	0,067
		R^2	0,978	0,917	0,517
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	15,61	7,261	8,811
		n	3,977	3,010	4,834
		R^2	0,949	0,981	0,877
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	3,534	1,993	12,89
		b_T	2,797	3,654	7,365
		R^2	0,982	0,886	0,772
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	11,85	7,467	1,247
		b_S	0,666	0,293	0,017
		a_S	0,181	0,034	0,864
		R^2	0,994	0,981	0,921
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	10,16	153,6	22,38
		a_{RP}	0,289	20,98	2,338
		g	0,906	0,670	0,808
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	0,988	0,979	0,831
		A	58,27	63,53	46,46
		B	6,033	8,196	5,872
		d	0,892	0,628	0,539
		R^2	0,982	0,935	0,757



Şekil 5.45 ve Çizelge 5.16'dan görüldüğü gibi deneysel sonuçlar tüm sıcaklıklarda iki parametrelili modellerden Freundlich izotermine, üç parametrelili modellerden Sips izotermine uymaktadır. Langmuir, Redlich-Peterson ve Toth modelleri 298 °K ve 318 °K sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerle uygunluk içindedir ($R^2 > 0.90$). Deneysel verilerle uygunluk içerisinde olan izoterm modellerinin adsorpsiyon kapasitesini ifade eden parametrelerinin sıcaklığın artmasıyla azalması; kurşun gideriminde zeolit adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça düştüğünün göstergesidir. Deneysel veriler 298 ve 318 °K sıcaklıklarda tüm üç

parametreliler modeller ile uygunluk içerisinde olmasına rağmen 338 °K sıcaklıkta elde edilen sonuçlar bu modellere uymamaktadır.

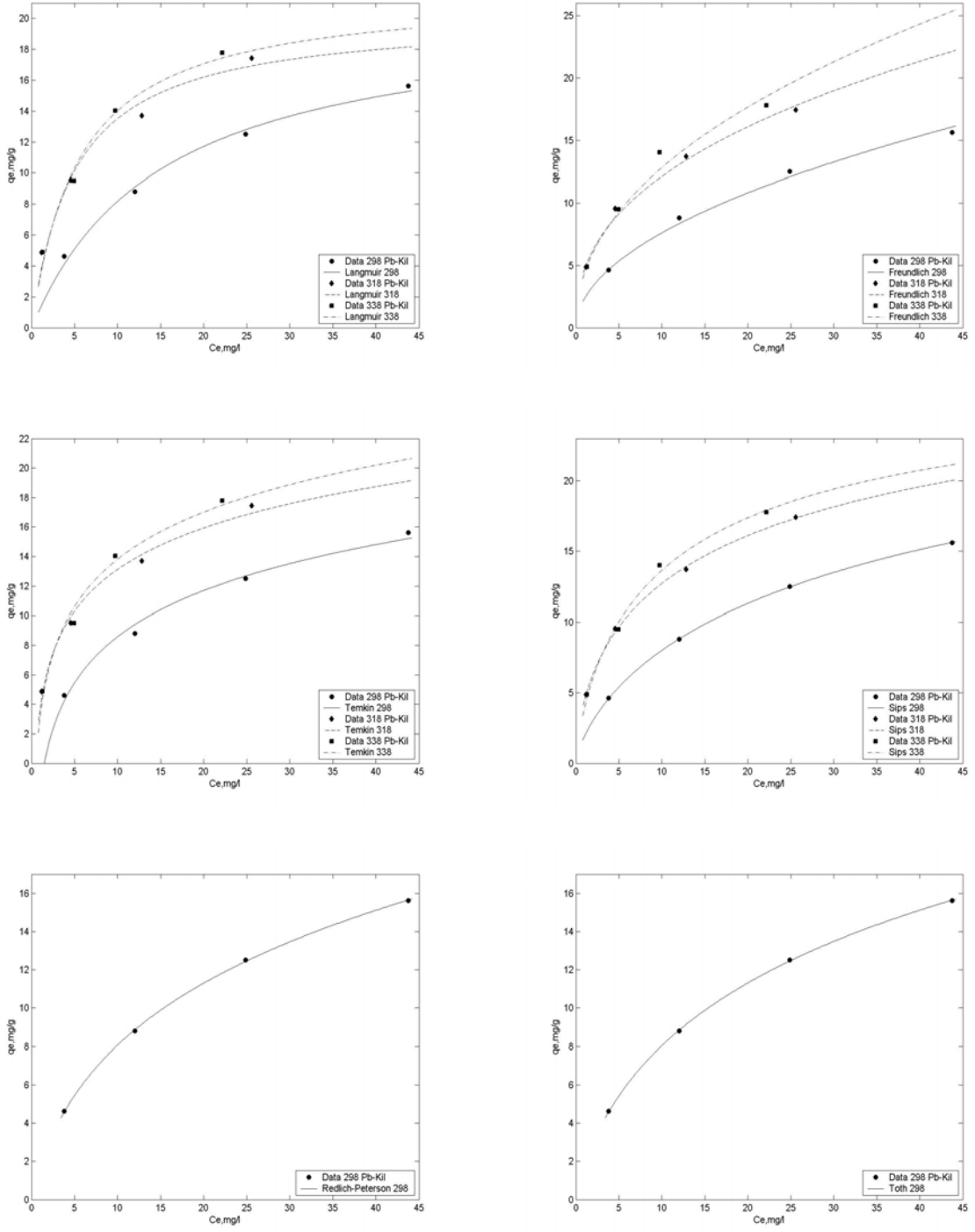


Şekil 5.46 Kurşunun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.17 Kurşunun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	158,7	156,3	172,4
		k_L	0,043	0,047	0,028
		R^2	0,844	0,875	0,886
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	36,60	33,33	28,90
		n	4,005	3,835	3,311
		R^2	0,987	0,989	0,992
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	3,231	2,383	1,138
		b_T	1,155	1,129	0,932
		R^2	0,949	0,989	0,939
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	35,85	34,83	27,62
		b_S	0,245	0,369	0,237
		a_S	0,012	0,119	0,091
		R^2	0,987	0,997	0,995
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	-	-	-
		a_{RP}	-	-	-
		g	-	-	-
		R^2	-	-	-
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	-	-	-
		B	-	-	-
		d	-	-	-
		R^2	-	-	-

Kurşunun 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda bentonit ile adsorpsiyonunun iki ve üç parametrelili izoterm modelleri (Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Redlich Peterson ve Toth) ile değerlendirilmesi sonucu, elde edilen izoterm Şekil 5.46'da verilmiştir. Kurşunun zeolitle adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon model parametreleri ise Çizelge 5.17'de verilmiştir. Çizelge 5.17'den de görüldüğü gibi, Freundlich, Temkin ve Sips modelleri için elde edilen korelasyon katsayıları ($>0,90$) tüm sıcaklıklar için yüksek değerlerdedir. Temkin adsorpsiyon potansiyeli, a_T sıcaklık arttıkça azalmakta ve 338 °K sıcaklıkta minimum değere ulaşmaktadır. Freundlich izotermi k_f değeri sıcaklık arttıkça azalmaktadır, k_f parametresi maksimum değeri 298 °K sıcaklıktadır. Bu demektir ki 298 °K sıcaklıkta bağlanma kapasitesi maksimumdur ve kurşun iyonları ile bentonit arasındaki çekim diğer sıcaklıklara göre daha yüksektir (Vijayaraghavan vd., 2006). Sips izotermi üstel sabiti b_s 1 değerine yakınsa adsorpsiyon verileri Langmuir izotermi ile, 0 değerine yakınsa Freundlich izoterm modeli ile daha iyi tanımlanabilir demektir (Padmesh vd., 2006). Kurşunun bentonit ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen veriler için Sips izotermi b_s değerleri 298, 318 ve 338 K sıcaklıklar için sırasıyla 0,245, 0,369 ve 0,237'dir. Tüm b_s değerleri 0'a yakın olduğundan dolayı deneysel veriler için Freundlich izotermi daha uygundur. Kurşunun bentonit üzerine adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler hiçbir sıcaklıkta Redlich-Peterson ve Toth modellerine uymamaktadır.



Şekil 5.47 Kurşunun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.18 Kurşunun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	20,53	20,20	21,79
		k_L	0,067	0,203	0,181
		R^2	0,992	0,978	0,985
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	2,380	4,750	4,440
		n	1,979	2,456	2,170
		R^2	0,992	0,991	0,975
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,680	2,559	2,028
		b_T	5,406	5,982	5,273
		R^2	0,989	0,992	0,983
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	2,085	5,245	4,632
		b_S	0,710	0,588	0,746
		a_S	0,065	0,154	0,159
		R^2	1	0,999	0,994
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	2,371	-	-
		a_{RP}	3,667	-	-
		g	0,723	-	-
		R^2	0,999	-	-
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	47,33	-	-
		B	2,964	-	-
		d	0,424	-	-
		R^2	0,999	-	-

Kurşunun kil ile adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermier Şekil 5.47’de, izoterm model parametreleri ise Çizelge 5.18’de verilmiştir. Şekil 5.47 ve Çizelge 5.18’den görüldüğü gibi deneysel sonuçlar tüm sıcaklıklarda Freundlich, Langmuir, Temkin ve Sips izotermierine, 298 °K’de ise tüm izoterm modellerine uymaktadır. Kilin kurşunu adsorplama kapasitesi önce sıcaklık arttıkça artmakta daha sonra azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi 318 °K sıcaklıkta maksimumdur (Çizelge 5.18). 298 °K sıcaklıkta deneysel verilerin tüm iki ve üç parametrelili izoterm modellerine yüksek korelasyon katsayıları ile uygunluk içerisinde olması kurşun-kil sisteminin tek tabakalı adsorpsiyon ve heterojen yüzey şartlarının her ikisinin de mevcut olduğunu, kurşun iyonlarının kil üzerine adsorpsiyonunun birden fazla mekanizma içeren kompleks bir proses olduğunu göstergesidir (Günay vd., 2007).

5.3.3 Çinko Adsorpsiyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan çinko, ZnCl₂ (çinko klorür)’den 2,08 g alınarak hazırlanan 1000 mg/l’lik stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Çalışmada 25, 50, 75 ve 100 mg/l lik başlangıç konsantrasyonlarına sahip standart çinko çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli denge metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip standart çözeltilerde öncelikle adsorpsiyon için gerekli olan optimum kil dozunun belirlenebilmesi için 50 mg/l’lik çinko çözeltisinden 100 ml alınarak 250 ml’lik erlenlere boşaltılmıştır. Her bir erlenin farklı miktarlarda adsorbant ilave edilerek 2 saat süreyle sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda (Gallenkamp Orbital Incubator) 25 °C’de 180 rpm’de karıştırılarak dengeye ulaşması beklenmiştir. Deney süresi sonunda adsorplanan Zn miktarının belirlenebilmesi için numuneler önce Whatman GF/C filtre kağıdından süzöldükten sonra çözelti içerisinde kalan çinko miktarı Perkin-Elmer marka atomik absorpsiyon cihazı ile tayin edilmiştir. Adsorplanan çinko miktarı başlangıç konsantrasyonu ile nihai konsantrasyon arasındaki farktan hesaplanmıştır. Her bir adsorbant dozu için çinko giderme verimleri hesaplanarak optimum adsorbant dozu belirlenmiştir.

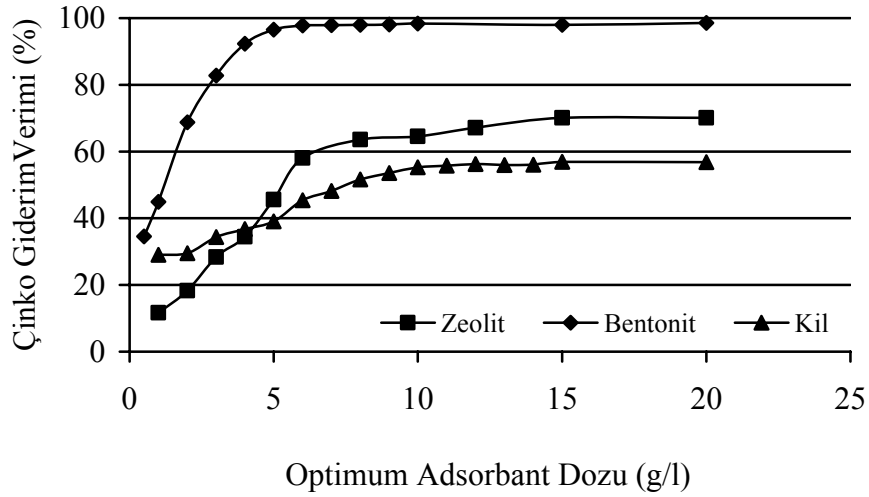
Adsorpsiyon için gerekli olan temas süresinin belirlenebilmesi için 25-100 mg/L çinko konsantrasyonlarına sahip standart çözeltilere optimum dozda kil ilave edilerek 2 saat süreyle 298 °K sıcaklıkta karıştırılarak zamana karşı numuneler alınmıştır. Alınan numunelerde çinko konsantrasyonu belirlenerek adsorpsiyon verimi hesaplanmış böylece adsorpsiyon için gerekli olan temas süresi tayin edilmiştir.

Kil ile çinko adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip çinko çözeltilerine optimum dozda kil ilave edilerek belirlenen optimum temas süresinde 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda denge konsantrasyonları

belirlenmiştir. Böylelikle sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkileri tespit edilmiştir. Yapılan ön çalışmalar neticesinde deneysel çalışmaların yürütülmesinde en uygun pH'ın 4,5 olduğu tesbit edilmiştir.

5.3.3.1 Adsorbant Dozunun Etkisi

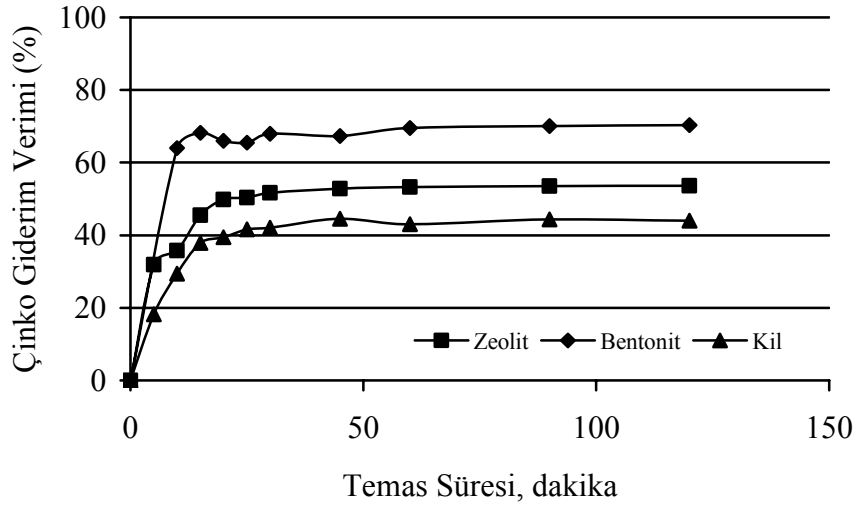
Çinko giderim verimi ile adsorbant dozu arasındaki ilişki Şekil 5.48'de verilmiştir. Şekil 5.48'den görüldüğü üzere çinkonun zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonunda optimum adsorbant dozu sırasıyla 10 g/l, 5 g/l ve 10 g/l olarak belirlenmiştir. Optimum adsorbant dozuna ulaşıncaya kadar sulu çözeltiden çinko giderim verimi artmakta daha sonra verim hemen hemen sabit kalmaktadır. Optimum doz için giderim verimleri zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla %65, %96 ve %55 olarak tesbit edilmiştir.



Şekil 5.48 Adsorbant dozunun çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.3.2 Temas Süresinin Etkisi

Çinko adsorpsiyonunun zamana bağlı davranışı 5-120 dakika aralığında, adsorbant ile adsorbant etkileşiminde farklı denge süreleri analiz edilerek belirlenmiştir (Naseem ve Tahir, 2001). Prosesin dengeye ulaşması için gerekli temas süresini belirlemek üzere farklı giriş konsantrasyonlarında deneyler yürütülmüş, yapılan çalışmalar sonucu tüm adsorbantlar ile çinko adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve zamanla adsorpsiyon hızının yavaşladığı görülmüştür. Adsorpsiyonun zeolit için 20 dakikalık, bentonitin 30 dakikalık ve kil için 10 dakikalık bekleme süresinde dengeye ulaştığı görülmüştür. Çinko giderim veriminin zamana bağlı değişimi Şekil 5.49'da verilmiştir.

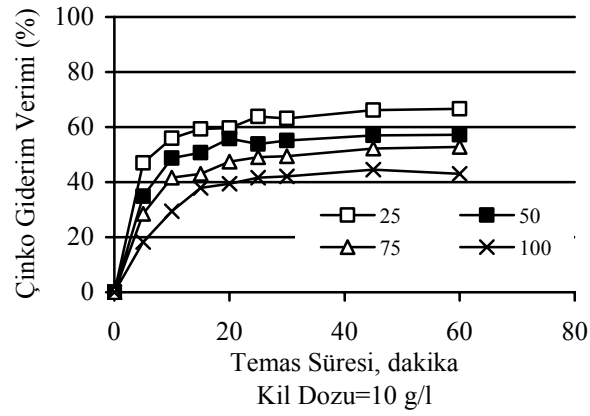
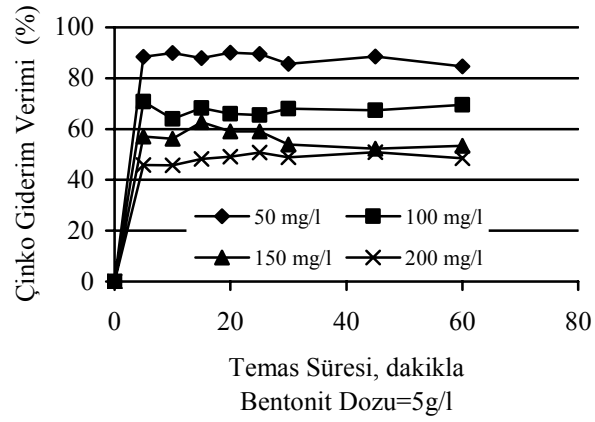
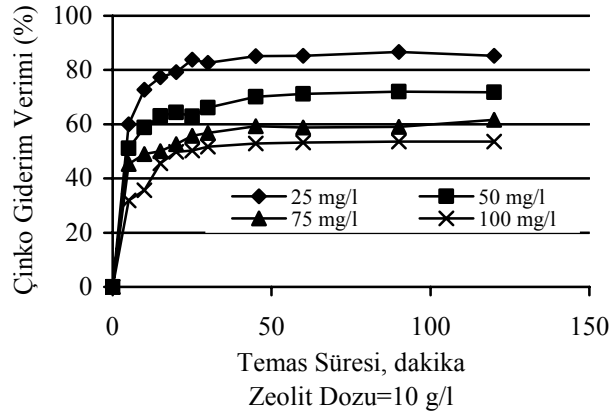


Şekil 5.49 Temas süresinin çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.3.3 Giriş Konsantrasyonunun Etkisi

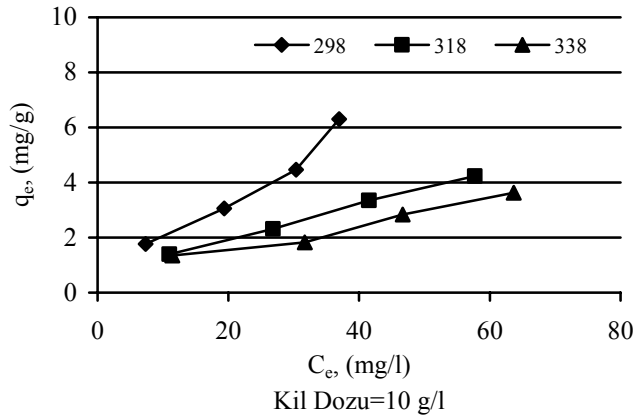
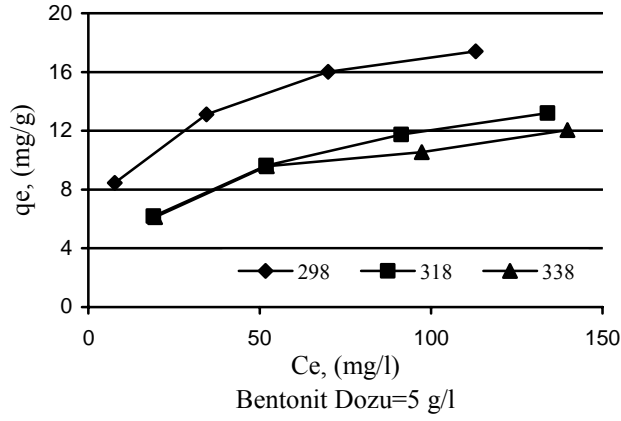
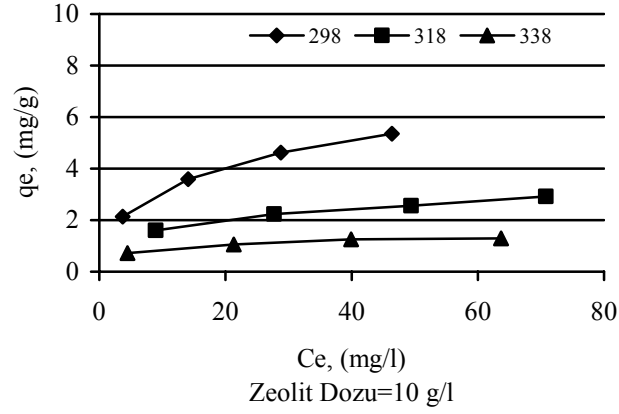
25-100 mg/l başlangıç konsantrasyonlarına sahip çinko çözeltileri 2 saat süreyle optimum dozda kil ve zeolit ile 50-200 mg/L başlangıç konsantrasyonlarına sahip çinko çözeltileri ise 2 saat süreyle optimum dozda bentonit ile temasta tutularak ve bu süre zarfında zamanla numuneler alınarak adsorpsiyon veriminin zamanla değişimi belirlenmiştir ve Şekil 5.50’de verilmiştir. Şekil 5.50’den tüm adsorbantlar için giriş çinko konsantrasyonu arttıkça verimin düştüğü tesbit edilmiştir. Bu sonuç Günay, vd., (2007) tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuç ile uyumludur. Zeolit, bentonit ve kil ile çinko giderimi temel olarak iyon değiştirme ve adsorpsiyon mekanizmalarına dayanan kompleks bir prostestir. Literatürde özellikle yüksek giriş konsantrasyonları için çökeltmenin de ihmal edilmemesi gerektiği vurgulanmıştır (Peric vd., 2004, Manceau vd., 1999).

Çinkonun zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri, L tipi (Sheta vd., 2003; Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007) olarak adlandırılabilir. Bu tip izoterm davranışı, düşük giriş konsantrasyonlarında adsorbantlar ile Zn arasında yüksek çekim gücünü ifade eder. Çinko konsantrasyonu arttıkça çekim gücü, dolayısıyla giderme verimi düşer (Sheta vd., 2003).



Şekil 5.50 Giriş konsantrasyonunun çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.3.4 Sıcaklığın Etkisi



Şekil 5.51 Çinko adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi

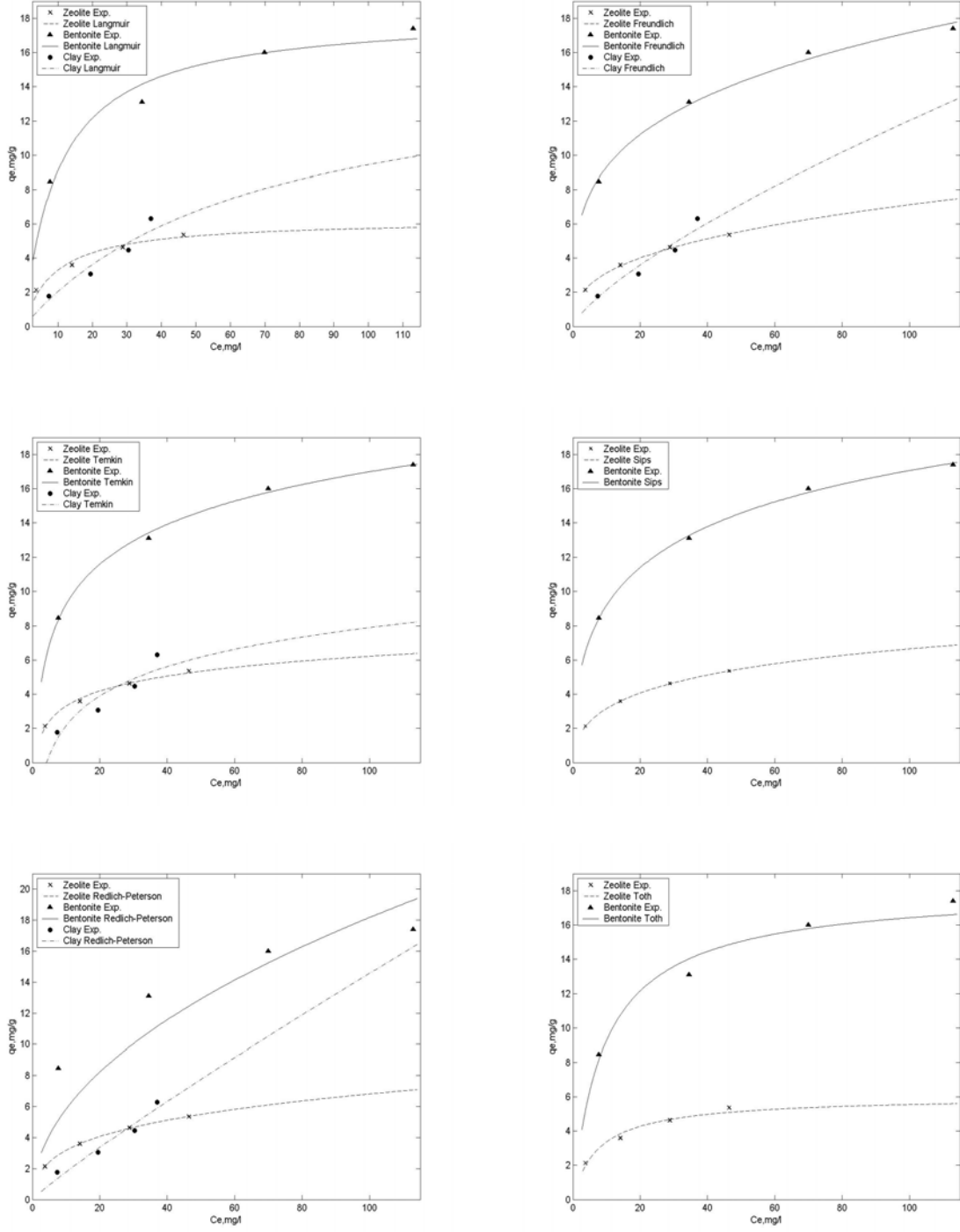
Şekil 5.51’de Çinkonun zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Şekil 5.51’den görüldüğü gibi çinkonun tüm adsorbantlar ile adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça verim azalmaktadır. Bu durum zeolit, bentonit ve kil ile çinko

adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Çinkonun tüm adsorbantlar üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur (Mellah ve Chegrouche, 1997).

5.3.3.5 Adsorpsiyon İzotermi

Çinkonun farklı adsorbantlar için adsorpsiyon izotermi Şekil 5.52’de, izoterm modelleri parametreleri ise Çizelge 5.19’da verilmiştir. Şekil 5.52 ve Çizelge 5.19’dan görüldüğü üzere deneysel veriler tüm adsorbantlar için iki ve üç parametrelilik izoterm modelleri içinde Langmuir ve Freundlich izotermi ile uygunluk içindedir. Kil için elde edilen veriler Sips ve Toth izoterm modellerine, bentonit için elde edilen veriler ise Redlich Peterson izoterm modeline uymamaktadır. Zeolit ve bentonit için en uygun izoterm modelleri Freundlich, Temkin ve Sips, kil için ise Redlich-Peterson izoterm modelleridir. Çinkonun zeolitle adsorpsiyonu tüm izoterm modelleri ile yüksek korelasyon değerleri ile uyum içindedir.

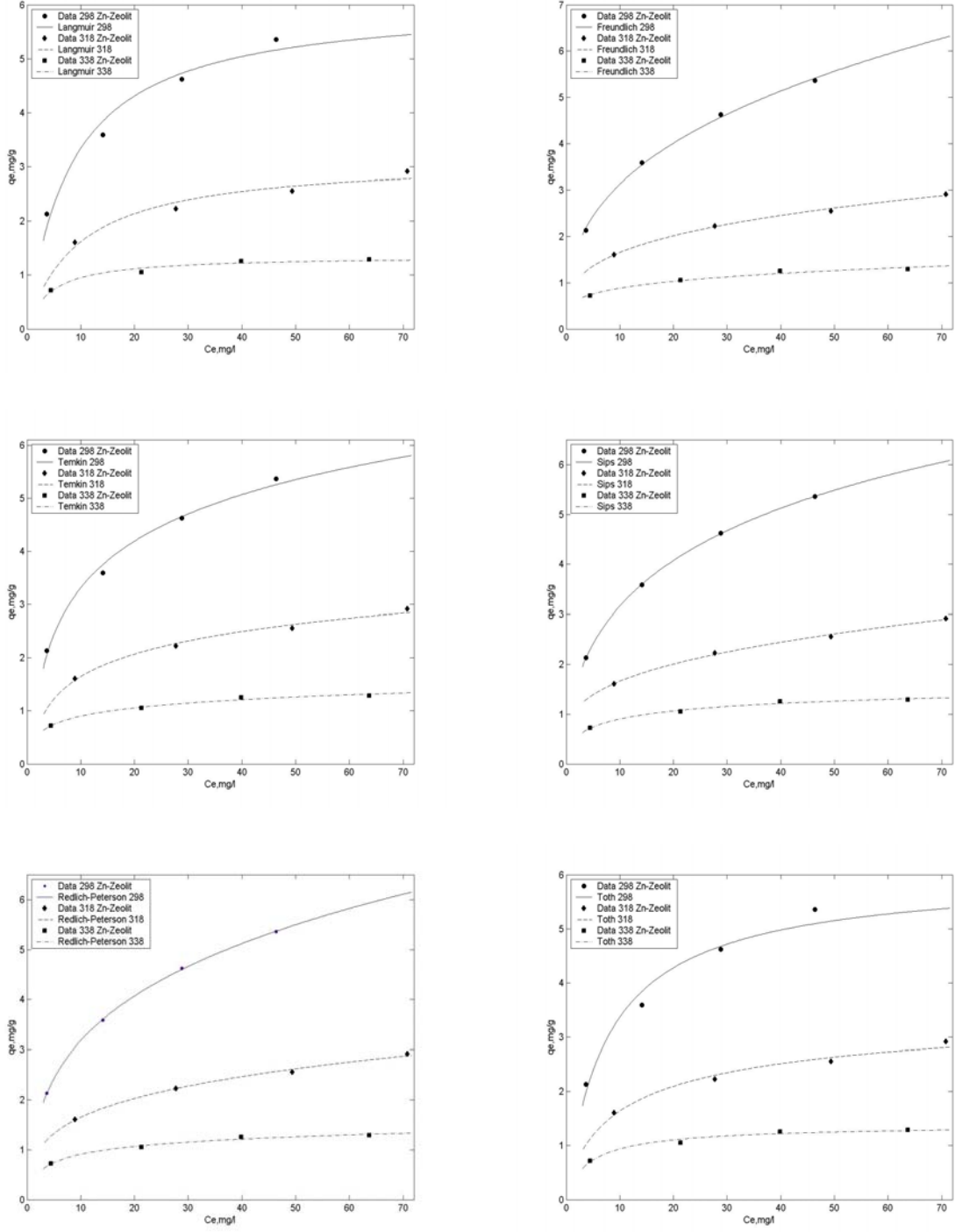
Freundlich izoterm modeli çok tabakalı adsorpsiyon gibi heterojen yüzeyler üzerine ideal olmayan adsorpsiyon proseslerine uygulanmaktadır (Kuleyin, 2007). Freundlich izotermi üstel katsayısı $1/n$ değeri adsorbant/adsorbat sistemi kapasitesi ve adsorpsiyon uygunluğunun göstergesidir. $1/n$ değeri tüm adsorbantlar için 0 ile 1 değerleri arasındadır. Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon kapasitesi bakımından sıralama bentonit>zeolit>kil şeklindedir. Langmuir izotermi maksimum metal tutma kapasitesini ifade eden Q_0 değeri en yüksek adsorbant bentonittir. Toth izotermi üstel katsayısı hem zeolit hem de bentonit için 1’e çok yakındır. Bundan dolayı bentonit ve zeolit için Toth izotermi adsorpsiyon kapasitesini ifade eden A parametresi ile Langmuir izotermi adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 parametresi değerleri birbirine çok yakındır. Redlich Peterson izoterm modeline en uygun adsorbant zeolittir.



Şekil 5.52 Çinko adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.19 Çinko adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

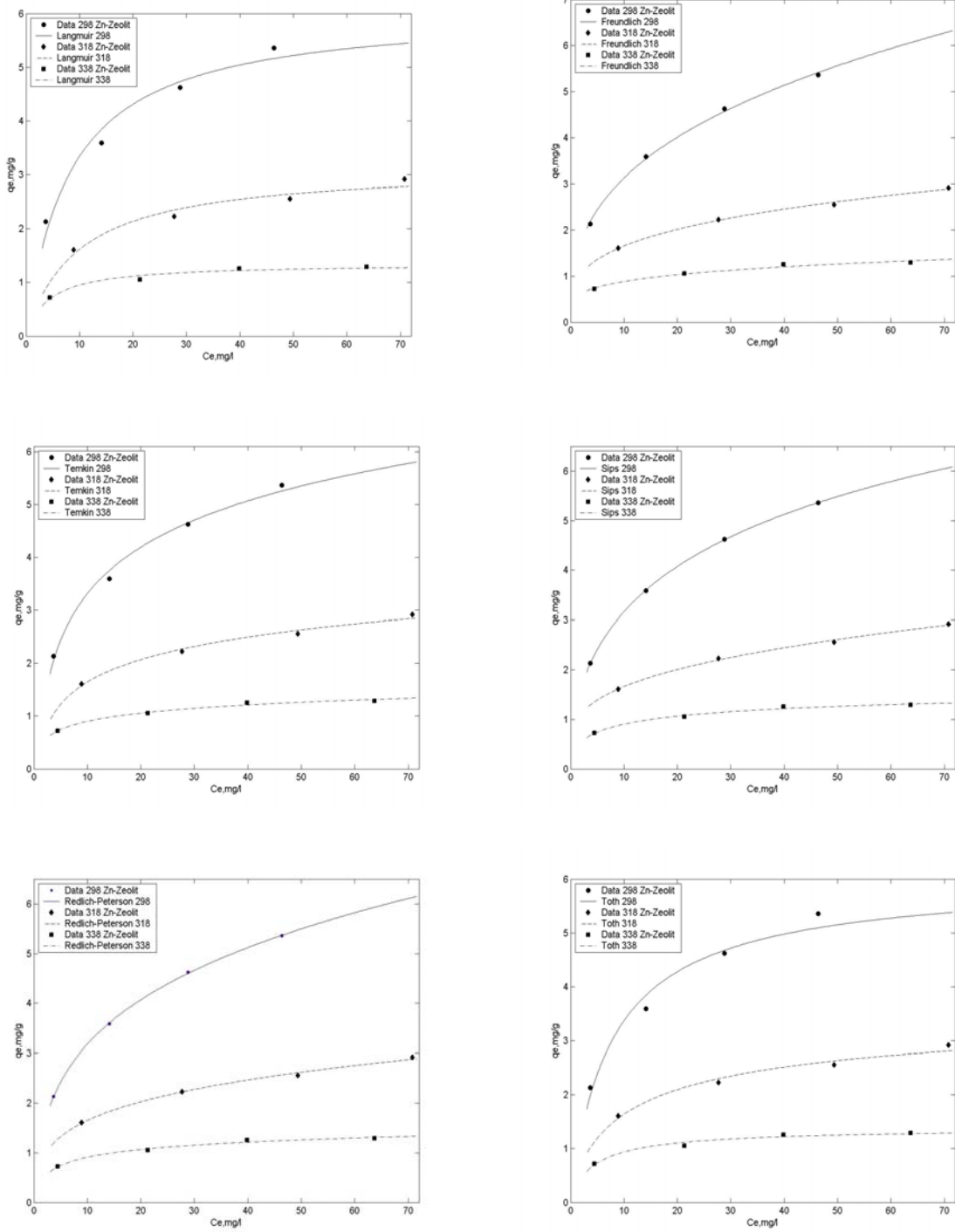
İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Adsorbant		
			Zeolit	Bentonit	Kil
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	6,250	18,30	15,82
		k_L	0,112	0,099	0,015
		R^2	0,969	0,962	0,915
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	1,375	5,059	0,381
		n	2,799	3,767	1,334
		R^2	0,998	0,993	0,931
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	1,373	1,567	0,239
		b_T	19,15	7,205	9,726
		R^2	0,993	0,997	0,850
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	1,323	4,521	-
		b_S	0,489	0,459	-
		a_S	0,094	0,144	-
		R^2	1,000	0,998	-
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	2,676	4625	482,0
		a_{RP}	1,436	2454	2189
		g	0,713	0,508	0,089
		R^2	0,999	0,556	0,947
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	6,071	18,30	-
		B	5,992	7,127	-
		d	0,921	0,918	-
		R^2	0,973	0,966	-



Şekil 5.53 Çinkonun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

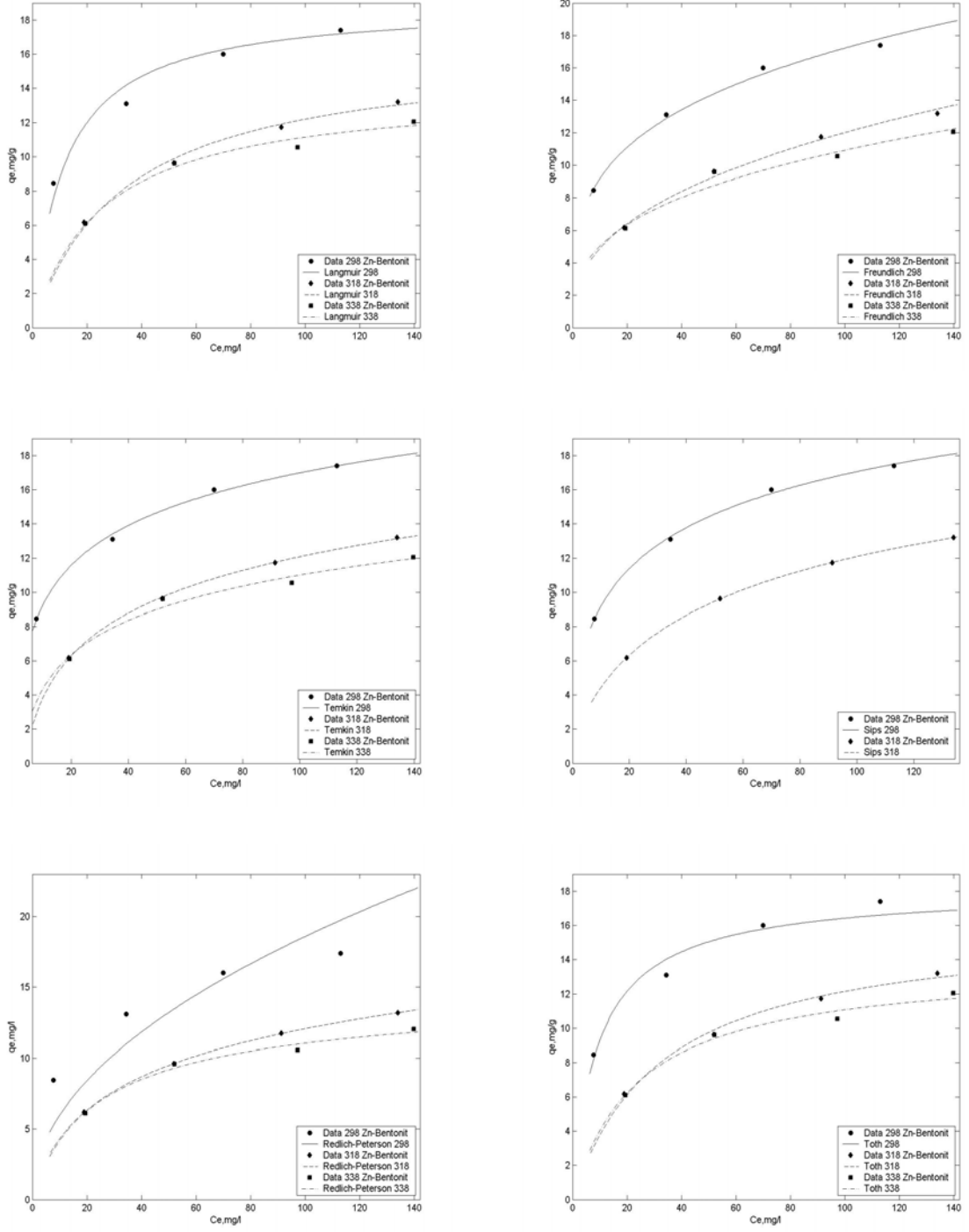
Çizelge 5.20 Çinkonun zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	6,073	3,154	1,353
		k_L	0,122	0,105	0,236
		R^2	0,971	0,949	0,963
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	1,375	0,861	0,531
		n	2,799	3,517	4,509
		R^2	0,998	0,996	0,974
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	1,373	1,478	5,555
		b_T	19,15	39,62	108,00
		R^2	0,993	0,987	0,986
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	1,323	0,801	0,543
		b_S	0,489	0,021	0,521
		a_S	0,094	0,146	0,299
		R^2	1	0,997	0,988
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	2,689	2,660	0,642
		a_{RP}	1,444	2,745	0,818
		g	0,712	0,741	0,869
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	0,999	0,995	0,986
		A	6,071	3,760	1,404
		B	5,993	2,848	2,962
		d	0,921	0,628	0,857
		R^2	0,973	0,974	0,972



Şekil 5.53’de çinkonun zeolit ile adsorpsiyonu için izoterm modelleri, Çizelge 5.20’de ise hesaplanan izoterm parametreleri ve korelasyon katsayıları verilmiştir. İki parametrelilerden Temkin ve Freundlich modelleri, üç parametrelilerden Redlich-Peterson ve Sips modelleri için elde edilen yüksek korelasyon katsayıları, bu izotermelerin çinkonun zeolit ile adsorpsiyonunu iyi açıkladığını göstermektedir. Deneysel veriler 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda Redlich Peterson üç parametreliler modeli ile uygunluk içerisinde. Tüm

sıcaklıklar için “g” üstel katsayısı 0 ile 1 değerleri arasındadır. Deneysel sonuçlara dayanarak çinkonun zeolit ile adsorpsiyonu için üç parametrelî modellerin daha uygun olduğu belirlenmiştir.

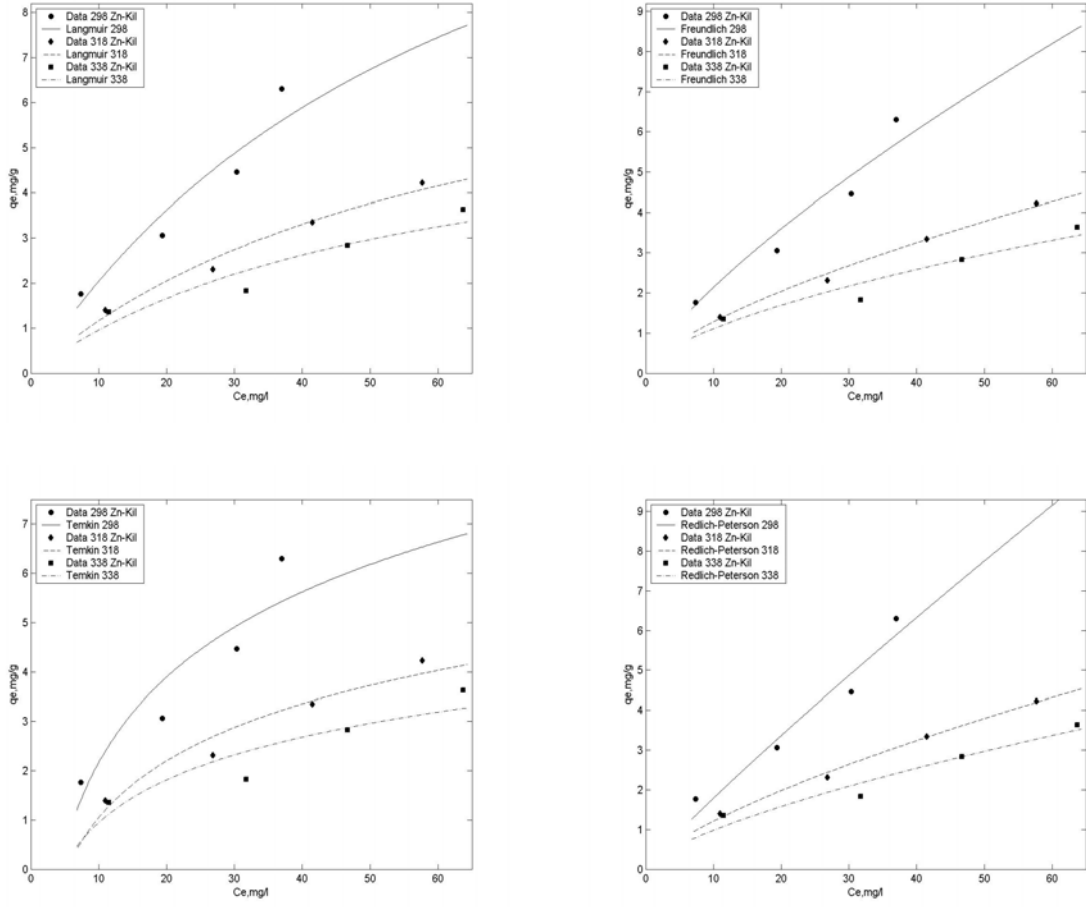


Şekil 5.54 Çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.21 Çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	18,97	16,31	13,97
		k_L	0,086	0,029	0,041
		R^2	0,955	0,992	0,980
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	4,900	1,990	2,320
		n	3,663	2,562	2,972
		R^2	0,992	0,993	0,956
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	1,567	0,291	0,454
		b_T	7,205	6,760	8,402
		R^2	0,997	0,999	0,979
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	4,521	1,190	0,716
		b_S	0,459	0,667	0,916
		a_S	0,144	0,052	0,049
		R^2	0,998	1	0,982
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	3169	0,844	0,657
		a_{RP}	1644	0,152	0,065
		g	0,508	0,798	0,939
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	0,565	1	0,982
		A	18,3	16,16	13,78
		B	7,127	32,62	23,30
		d	0,918	0,999	0,992
		R^2	0,966	0,992	0,981

Çinkonun bentonitle adsorpsiyonunun izoterm modelleri kullanılarak modellenmesi sonucu, 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.54'de, izoterm parametreleri ise Çizelge 5.21'de verilmiştir. Tüm sıcaklıklar için elde edilen veriler iki ve üç parametrelili izoterm modellerine uymaktadır. Sadece 298 °K sıcaklık için elde edilen veriler Redlich Peterson izoterm modeline uymamaktadır. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 parametresi sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Q_0 parametresi değerleri 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için sırasıyla 18,97, 16,31 ve 13,97 olarak tesbit edilmiştir. Toth izoterm modeli d üstel katsayısı 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için sırasıyla 0,918, 0,999 ve 0,992'dir. Tüm sıcaklıklar için d üstel katsayısı 1 değerine çok yakındır. Toth izoterm modeli Langmuir izoterm modeline yaklaşmaktadır. Toth izotermi adsorpsiyon kapasitesini ifade eden A değerleri 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklar için sırasıyla 18,3, 16,16 ve 13,78 olarak belirlenmiştir. Toth izotermine göre sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. A ve Q_0 değerleri birbirine çok yakın olarak belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeli tüm sıcaklıklar için n değerleri 1-10 arasında olduğu için çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonu sulu çözeltilerden çinko giderimi için elverişlidir denilebilir. Çinkonun bentonit ile adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler Sips izoterm modeline yüksek R^2 değerleri ile uymaktadır. Sips izoterm modeli adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k_s parametresi de sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonu ekzotermik ve fiziksel bir süreçtir (Mellah ve Chegrouche, 1997; Bilgili, 2006).



Şekil 5.55 Çinkonun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.22 Çinkonun kil üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	15,82	8,530	6,240
		k_L	0,015	0,016	0,018
		R^2	0,916	0,979	0,884
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	0,381	0,273	0,319
		n	1,334	1,489	1,757
		R^2	0,931	0,992	0,915
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,239	0,188	0,213
		b_T	9,726	14,56	19,37
		R^2	0,850	0,944	0,837
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	-	-	-
		b_S	-	-	-
		a_S	-	-	-
		R^2	-	-	-
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	482	623,4	542,8
		a_{RP}	2189	2633	2702
		g	0,089	0,291	0,311
		R^2	0,947	0,994	0,933
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	-	-	-
		B	-	-	-
		d	-	-	-
		R^2	-	-	-

Çinkonun kil ile adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri Şekil 5.55’de, izoterm parametreleri ise Çizelge 5.22’de verilmiştir. Şekil 5.55 ve Çizelge 5.22’den görüldüğü gibi çinkonun kil ile adsorpsiyonu için yapılan izoterm çalışmalarında elde edilen deneysel veriler iki parametrelili modellere uymakta ancak üç parametrelili modellerden sadece Redlich-Peterson izoterm modeli ile uyum sağlamaktadır. Kil ile çinko gideriminin Langmuir izotermine göre modellenmesi sonucu elde edilen Q_0 değerlerinin sıcaklığın artmasıyla azalması adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir. Langmuir ve Temkin modelleri için elde edilen düşük korelasyon katsayıları, Freundlich izotermine çinkonun kil adsorpsiyonunu daha iyi açıkladığını göstermektedir. Çinkonun kil ile adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler hiç bir sıcaklık için Sips ve Toth izoterm modellerine uymamaktadır.

5.3.4 4-Nitrofenol Adsorpsiyonu

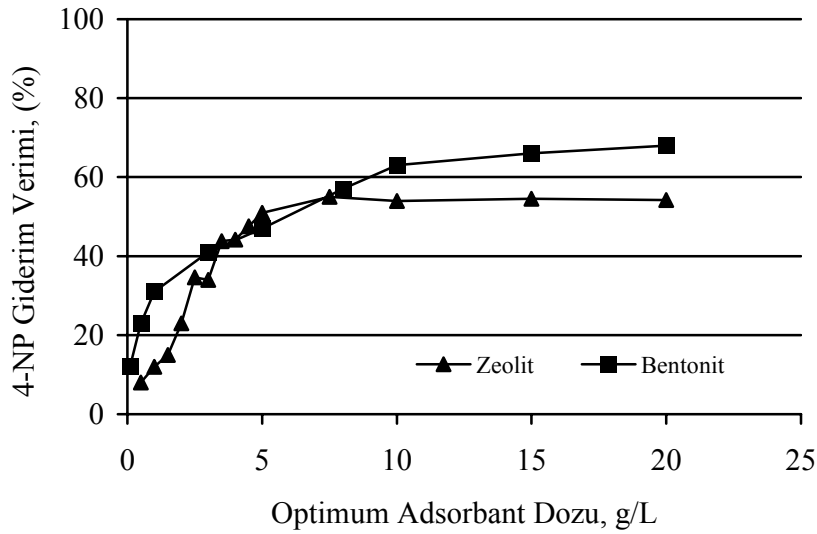
1000 mg/L konsantrasyonundaki 4-Nitrofenol (4-NP) çözeltisi saf kimyasaldan 1 g alınarak fosfat tampon çözeltisinde hazırlanmıştır. Fosfat tampon çözeltisi potasyum dihidrojen fosfat ve dipotasyum fosfat kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma sırasında hazırlanan tüm standartlar fosfat tampon çözeltisi ile hazırlanmıştır, yapılan seyreltmeler fosfat tampon çözeltisi ile yapılmıştır. Böylece çözelti pH’ı 7 ile 9 arasında sabitlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri kesikli denge metodu ile gerçekleştirilmiştir. 4-nitrofenol için 25, 50 ve 100 mg/L konsantrasyonlarına sahip çözeltiler stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Optimum adsorbant dozunun belirlenebilmesi için 25 mg/l başlangıç konsantrasyonundan 100’er ml alınarak 250 ml’lik alüminyum folyo ile kaplanmış erlenlerde farklı adsorbant miktarlarıyla dengeye ulaşıncaya kadar sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda (Gallenkamp Orbital Incubator) 180 rpm de karıştırılmıştır. Yapılan ön çalışmalar adsorpsiyonun 3 saatte dengeye ulaştığını göstermiştir. Denge süresinin sonunda numuneler filtre edilerek çözelti içerisinde kalan 4-NP konsantrasyonu Varian Cary 50 marka UV/VIS Spektrofotometre cihazı ile 320 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon karakteristikleri üzerindeki etkisi adsorpsiyon izotermine 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda belirlenmesi ile tesbit edilmiştir. 4-NP’ün adsorbantlar üzerine adsorpsiyonu için yapılan ön çalışmalarda optimum pH 7 olarak tesbit edilmiş, ve deneysel çalışmalar pH 7’de gerçekleştirilmiştir.

5.3.4.1 Adsorbant Dozunun Etkisi

4-NP’ün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonunda uygulanabilecek optimum adsorbant miktarının belirlenebilmesi için 25 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip 4-NP çözeltisi içerisinde 0,1 ile 20 g/l arasında değişen miktarlarda bentonit, 0,5 ile 20 g/l arasında değişen miktarlarda zeolit

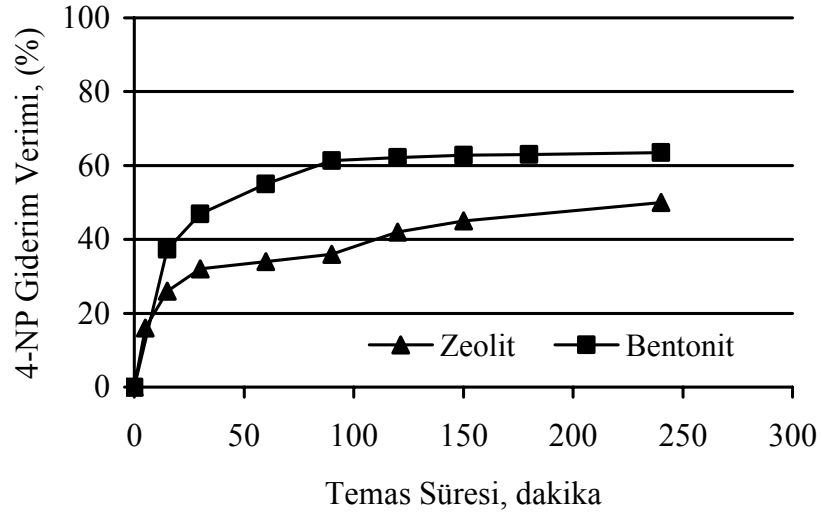
ilave edilmiş ve bekleme süresi 3 saat alınarak prosesin dengeye ulaşması beklenmiştir. Şekil 5.56'da zeolit ve bentonit miktarının 4-NP giderim verimine etkisi verilmiştir. Şekil 5.56'dan görüldüğü gibi 4-NP giderimi adsorbant miktarı arttıkça artmaktadır ancak zeolit için 5 g'dan, bentonit için ise 20 g'dan daha yüksek adsorbant miktarlarında verimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu sebeple 4-NP'nin zeolitle adsorpsiyonunda optimum dozun 5 g/L (%51 verim), bentonitle adsorpsiyonunda optimum dozun 20 g/L (%68 verim) olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon veriminin adsorbant miktarına bağlı olarak artmasının nedeni, adsorbant miktarı arttıkça yüzey alanın artması ve daha fazla boş alanın mevcudiyetidir (Kuleyin, 2007). Ancak adsorbant miktarına bağlı olarak adsorplanan miktardaki artış lineer değildir. Bu sonuç Kuleyin, (2007), Hameed vd. (2008), Hamdaoui ve Naffrechoux, (2007) ve Yapar vd., (2005) tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur. Bentonit su ile etkileşim halinde jel benzeri yapışkan bir madde haline gelmektedir. Bu sebeple sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile kirletici gideriminde bentonit kullanımı yüksek dozlarda dezavantajlıdır. Bu gibi durumlarda diğer adsorbantlar tercih sebebidir (Donat vd., 2005). 4-NP gideriminde yüksek bentonit dozu gerekli olduğundan dolayı zeolit tercih edilmelidir.



Şekil 5.56 Adsorbant dozunun 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.4.2 Temas Süresinin Etkisi

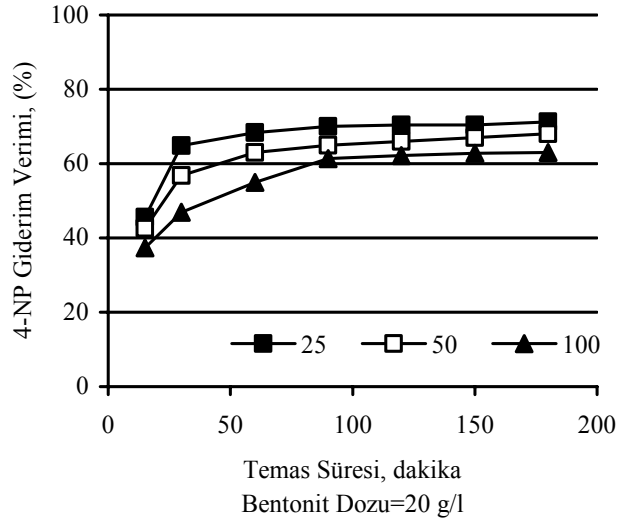
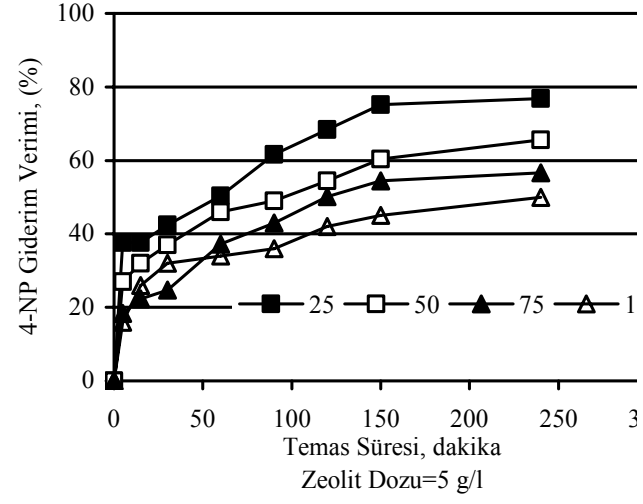
4-NP'ün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonunda 4-NP konsantrasyonunun temas süresine bağlı olarak değişimi Şekil 5.57'de verilmiştir. 4-NP adsorpsiyonu ilk 1 saat içinde hızlı bir şekilde gerçekleşirken zamanla adsorpsiyon hızı düşmektedir. Şekil 5.57'den 120 dakikalık bekleme süresinden sonra zeolit ve bentonit ile 4-NP gideriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.57 Temas süresinin 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.4.3 Giriş Konsantrasyonunun Etkisi

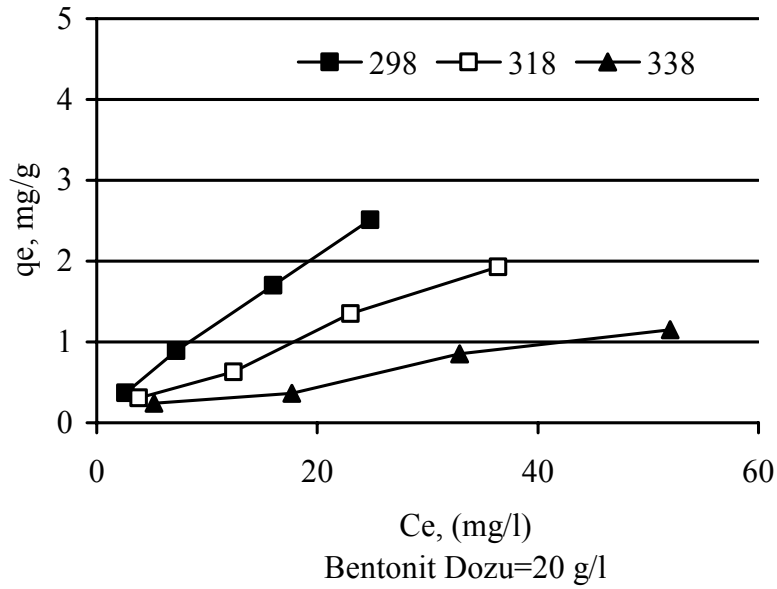
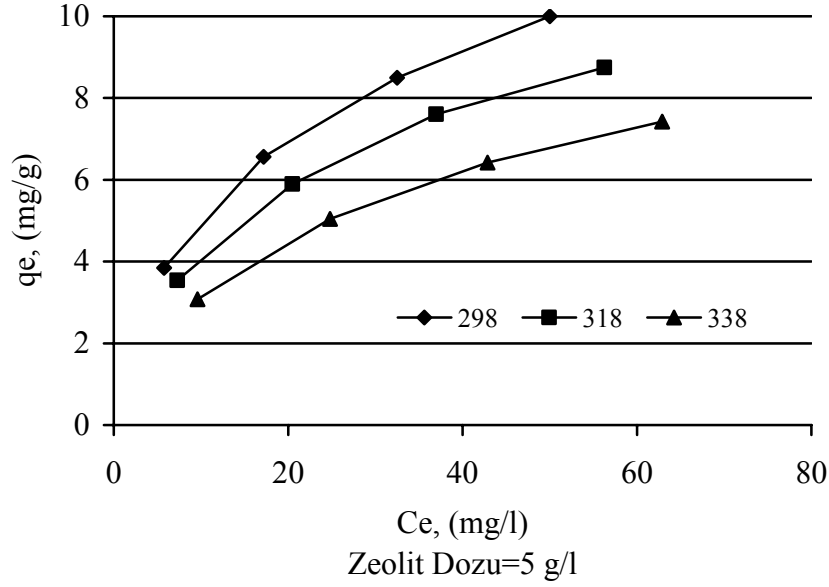
Şekil 5.58’de zeolit için 25, 50, 75 ve 100 mg/l, bentonit için ise 25, 50 ve 100 mg/L, başlangıç konsantrasyonlarındaki 4-NP çözeltilerinde zamana bağlı olarak giderim verimleri verilmiştir. Şekil 5.58’den görüldüğü üzere 4-NP giderim verimi her iki adsorbant için de giriş konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Adsorpsiyon prosesi ile sulu çözeltilerden kirletici giderimi düşük kirletici konsantrasyonları içeren atıksular için daha elverişlidir (Peric vd., 2004).



Şekil 5.58 Giriş konsantrasyonunun 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.4.4 Sıcaklığın Etkisi

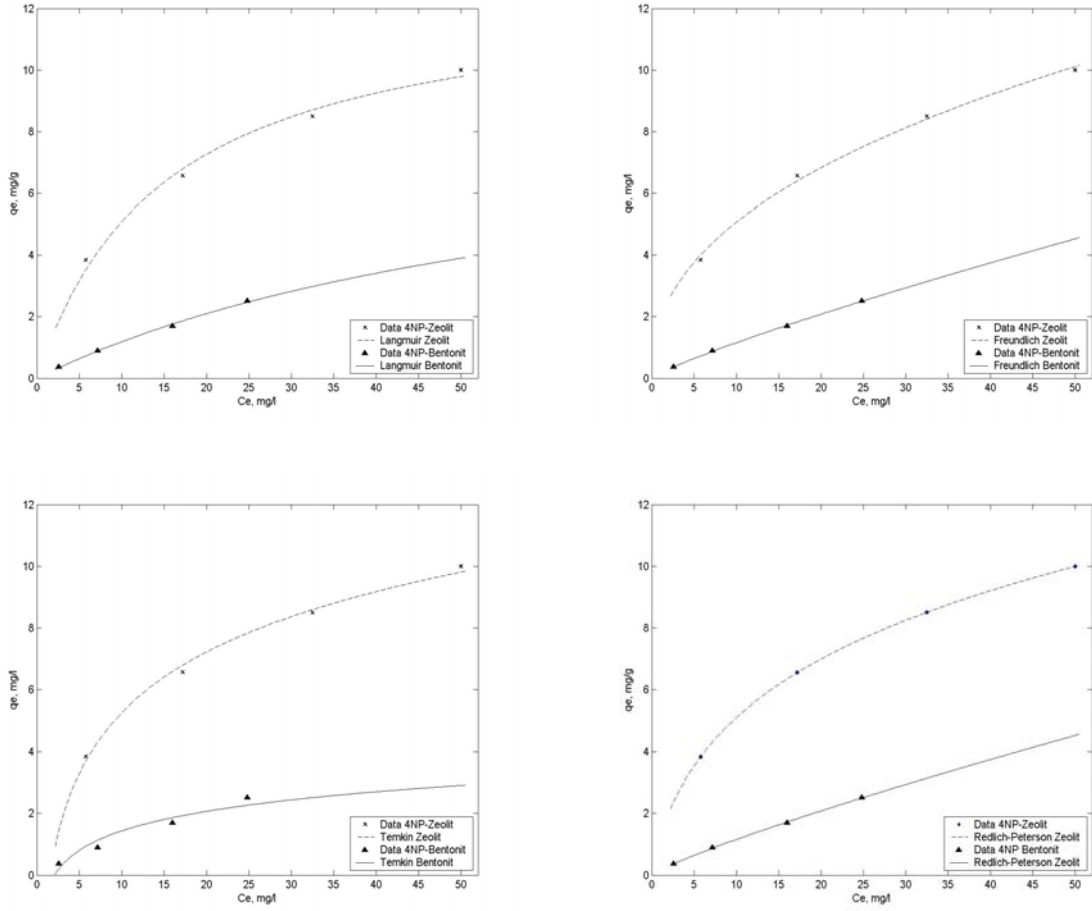
4NP'ün zeolit ve bentonit ile adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 5.59'da verilmiştir. 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge izotermine göre 4NP'ün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durum zeolit ve bentonit üzerine 4NP adsorpsiyonunun ekzotermik yapıda olduğunun göstergesidir. 4-NP adsorpsiyonu fiziksel bir adsorpsiyondur (Bilgili, 2006).



Şekil 5.59 4NP adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi

5.3.4.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

4NP'ün adsorbant olarak zeolit ve bentonit üzerine adsorpsiyon prosesi için elde edilen deneysel veriler iki ve üç parametrelı izoterm modelleri ile karşılaştırıldığında, iki parametrelı modeller olan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin prosesi daha iyi açıkladığı Çizelge 5.23'den görülmektedir. Deneysel veriler üç parametrelı modeller içinde sadece Redlich-Peterson izoterm modeline uymaktadır.

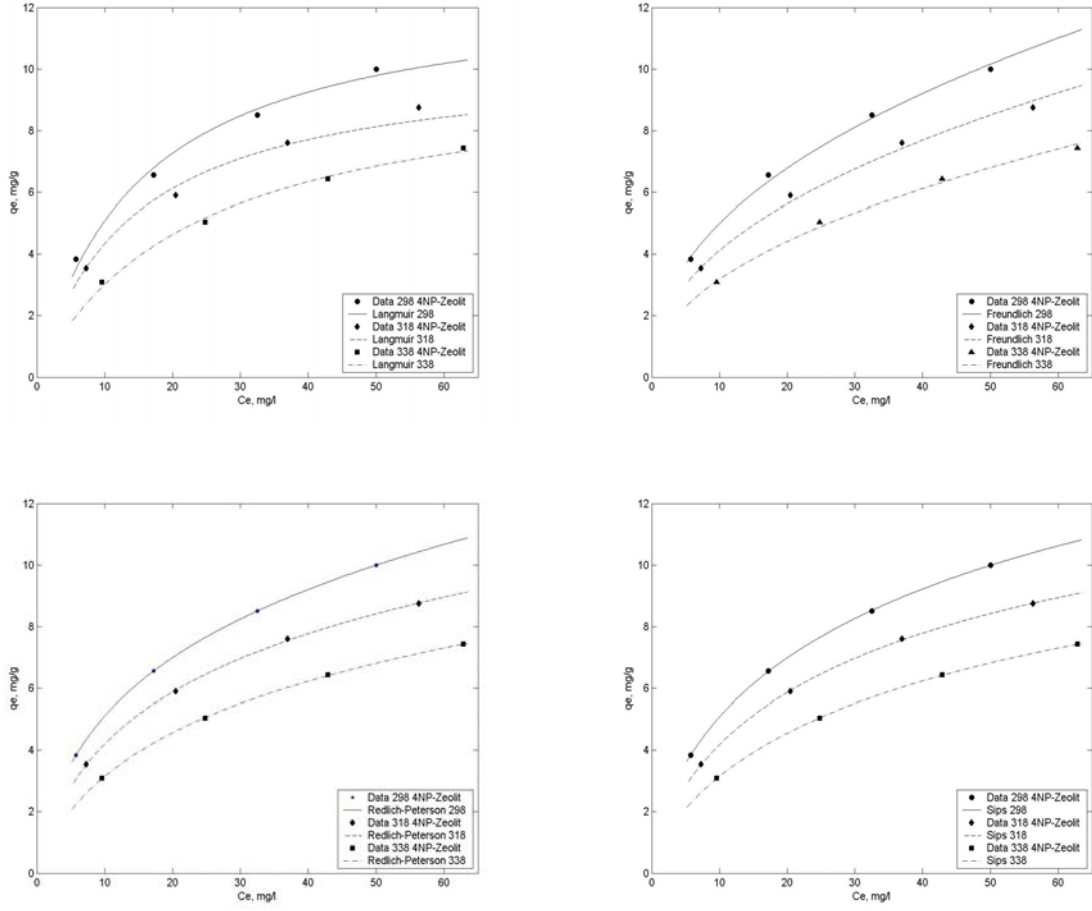


Şekil 5.60 4NP adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.23 4NP adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Adsorbant	
			Zeolit	Bentonit
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	12,74	9,12
		k_L	0,066	0,015
		R^2	0,988	0,998
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	1,89	0,164
		n	2,332	1,178
		R^2	0,997	0,999
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,643	0,4805
		b_T	8,571	26,49
		R^2	0,995	0,934
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	-	-
		b_S	-	-
		a_S	-	-
		R^2	-	-
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	1,791	3,101
		a_{RP}	0,481	18,01
		g	0,718	0,1564
		R^2	1	0,999
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	-	-
		B	-	-
		d	-	-
		R^2	-	-

Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_0 parametresi zeolit için 12,74, bentonit için 9,12 olarak tesbit edilmiştir. Adsorpsiyon enerjisini ifade eden k_L parametresi de zeolit için daha yüksektir. Freundlich izoterm modeli adsorpsiyon kapasitesini ifade eden k_F parametresi zeolit için 1,89 iken bentonit için 0,164 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin şiddetini, adsorbant ve adsorbat arasındaki çekim gücünü ifade eden n parametresi ise zeolit için 2,332, bentonit için 1,178 olarak tesbit edilmiştir. 2-10 arasında yer alan n değerleri iyi adsorpsiyonu, 1-2 değerleri arasında yer alan n değerleri orta dereceli adsorpsiyonu, 1'den düşük değerler alan n değerleri ise zayıf adsorpsiyonu ifade eder (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007). Sonuç olarak 4NP giderimi için zeolitin bentonite oranla daha iyi bir adsorbant olduğu görülmektedir.

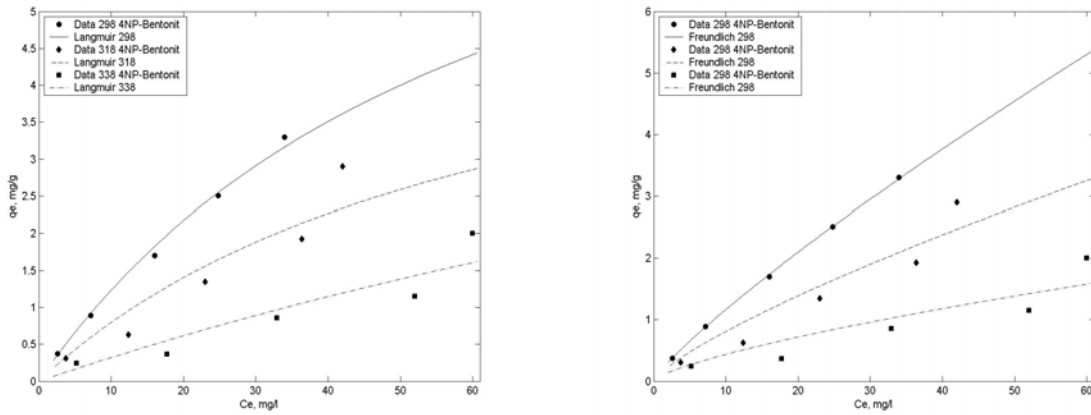


Şekil 5.61 4NP'ün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.24 4NP'ün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	12,74	10,39	10,03
		k_L	0,066	0,072	0,042
		R^2	0,988	0,983	0,995
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	1,810	1,460	1,074
		n	2,268	2,220	2,121
		R^2	0,996	0,992	0,994
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	-	-	-
		b_T	-	-	-
		R^2	-	-	-
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	1,541	1,111	0,773
		b_S	0,631	0,705	0,713
		a_S	0,069	0,069	0,052
		R^2	0,999	0,999	1
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	1,791	1,064	0,705
		a_{RP}	0,481	0,259	0,217
		g	0,718	0,773	0,756
		R^2	1	0,999	0,999
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	A	-	-	-
		B	-	-	-
		d	-	-	-
		R^2	-	-	-

Şekil 5.61’de 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda 4-NP’ün zeolit ile, Şekil 5.62’de bentonit ile adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri, Çizelge 5.24 ve Çizelge 5.25’de ise her bir sıcaklık için hesaplanan izoterm parametreleri verilmiştir. 4-NP’ün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen veriler iki parametrelili izoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich izotermine, üç parametrelili modellerden ise Sips ve Redlich-Peterson izotermine uymaktadır. Çizelge 5.25’den de görüldüğü üzere adsorpsiyon verileri üç parametrelili modellere daha uygundur. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Langmuir izoterm modeli Q_0 parametresi, Freundlich izoterm modeli k_f parametresi, Sips izoterm modeli ks parametresi ve Redlich-Peterson izoterm modeli k_{rp} parametresi sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Adsorpsiyon verimi sıcaklık ile ters orantılıdır. Freundlich izotermi tüm n değerleri 1 ile 10 değerleri arasında olması adsorpsiyon prosesinin verimli olarak gerçekleştiğinin göstergesidir. Sips izoterm modeli bs üstel katsayısı 0 ile 1 değerleri arasında yer almakla birlikte 1 değerine daha yakındır, dolayısıyla adsorpsiyon çalışmasında elde edilen veriler Langmuir izotermine yüksek korelasyon katsayıları ile uymaktadır.



Şekil 5.62 4NP’ün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.25 4NP'ün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	9,12	5,94	8,12
		k_L	0,015	0,015	0,004
		R^2	0,994	0,882	0,857
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	0,167	0,136	0,084
		n	1,184	1,29	1,396
		R^2	0,999	0,904	0,815
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	-	-	-
		b_T	-	-	-
		R^2	-	-	-
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$	k_S	-	-	-
		b_S	-	-	-
		a_S	-	-	-
		R^2	-	-	-
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	-	-	-
		a_{RP}	-	-	-
		g	-	-	-
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	-	-	-
		A	-	-	-
		B	-	-	-
		d	-	-	-
		R^2	-	-	-

4-NP'ün bentonit üzerine adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda elde edilen veriler hiçbir sıcaklıkta üç parametrelili adsorpsiyon izoterm modellerine uymamakta, iki parametrelili izoterm modellerinden Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uymaktadır. 4NP'ün bentonit üzerine adsorpsiyonunda 298 °K sıcaklık için elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine yüksek korelasyon katsayıları ile uymaktadır. 318 ve 338 °K sıcaklıklar için elde edilen veriler için hesaplanan R^2 değerleri daha düşüktür.

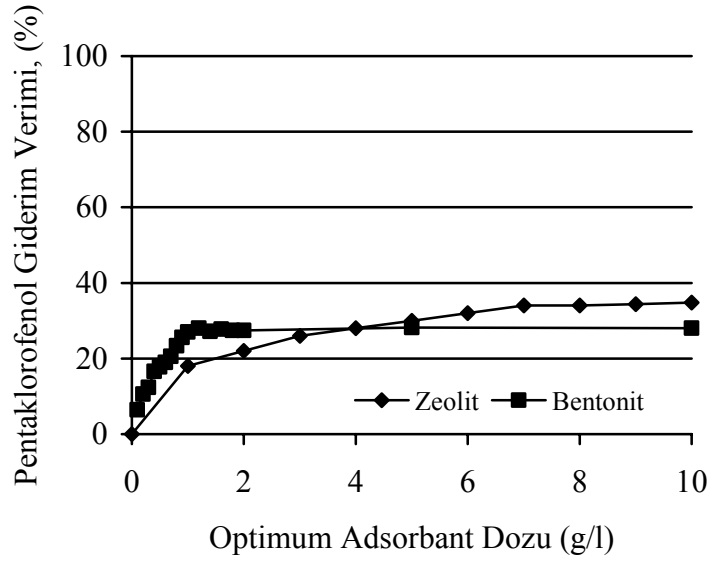
5.3.5 Pentaklorofenol Adsorpsiyonu

1000 mg/l konsantrasyonundaki Pentaklorofenol çözeltisi saf kimyasaldan 1 g alınarak 1 N NaOH çözeltisinde hazırlanmıştır. Çalışma sırasında hazırlanan tüm standartlar 1 N NaOH çözeltisi ile hazırlanmıştır, yapılan seyreltmeler 1 N NaOH çözeltisi ile yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri kesikli denge metodu ile gerçekleştirilmiştir. Pentaklorofenol için 25, 50, 75 ve 100 mg/l konsantrasyonlarına sahip çözeltiler stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Optimum adsorbant dozunun belirlenebilmesi için 50 mg/l başlangıç konsantrasyonundan 100'er ml alınarak 250 ml'lik farklı adsorbant miktarlarıyla dengeye ulaşıncaya kadar sıcaklık kontrollü bir karıştırıcıda (Gallenkamp Orbital Incubator) 180 rpm de karıştırılmıştır. Yapılan ön çalışmalar Pentaklorofenolün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonunda sırasıyla 4 ve 3 saatte dengeye ulaştığını ve bu adsorbantlar ile giderimde en uygun pH'ın 6 olduğunu göstermiştir. Denge süresinin sonunda numuneler filtre edilerek çözelti içerisinde kalan Pentaklorofenol konsantrasyonu Varian Cary 50 marka UV/VIS Spektrofotometre cihazı ile 250 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon karakteristikleri üzerindeki etkisi adsorpsiyon izotermelerinin 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda belirlenmesi ile tesbit edilmiştir.

5.3.5.1 Adsorbant Dozunun Etkisi

Pentaklorofenolün adsorpsiyonunda uygulanabilecek optimum adsorbant miktarının belirlenebilmesi için 50 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip Pentaklorofenol çözeltisi içerisinde 1 ile 10 g/l arasında değişen miktarlarda zeolit ve 0,1 ile 10 g/l arasında değişen miktarlarda bentonit ilave edilmiş ve bekleme süresi 4 saat alınarak dengeye ulaşması beklenmiştir. Şekil 5.63'da zeolit ve bentonit miktarının Pentaklorofenol giderim verimine etkisi verilmiştir. Pentaklorofenolün zeolitle adsorpsiyonunda optimum dozun 7 g/L (%34 verim), bentonitle adsorpsiyonunda optimum dozun 1 g/L (%27 verim) olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.63'den görüldüğü üzere bentonit ve zeolit miktarı arttıkça pentaklorofenol giderim

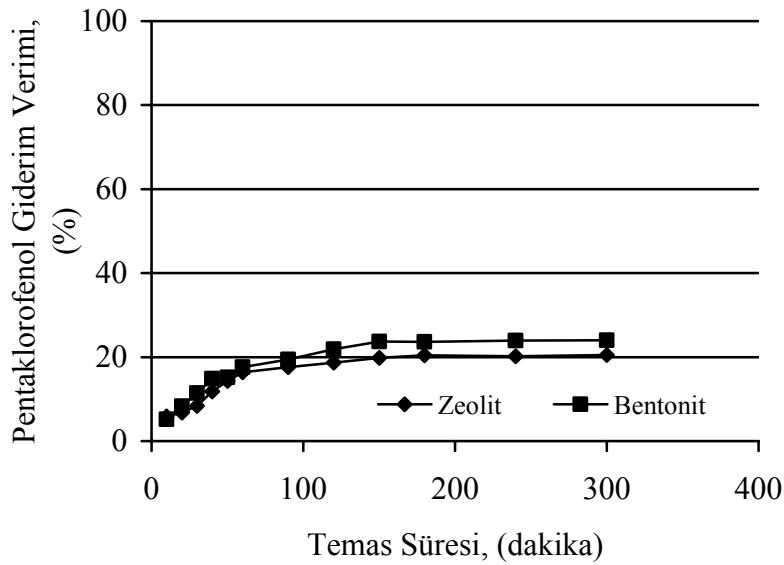
verimi artmaktadır. Bu durum adsorbant dozu ile beraber yüzey alanın da artması olarak açıklanabilir (Donat vd., 2005; Mellah ve Cherouche, 1997).



Şekil 5.63 Adsorbant dozunun Pentaklorofenol adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.5.2 Temas Süresinin Etkisi

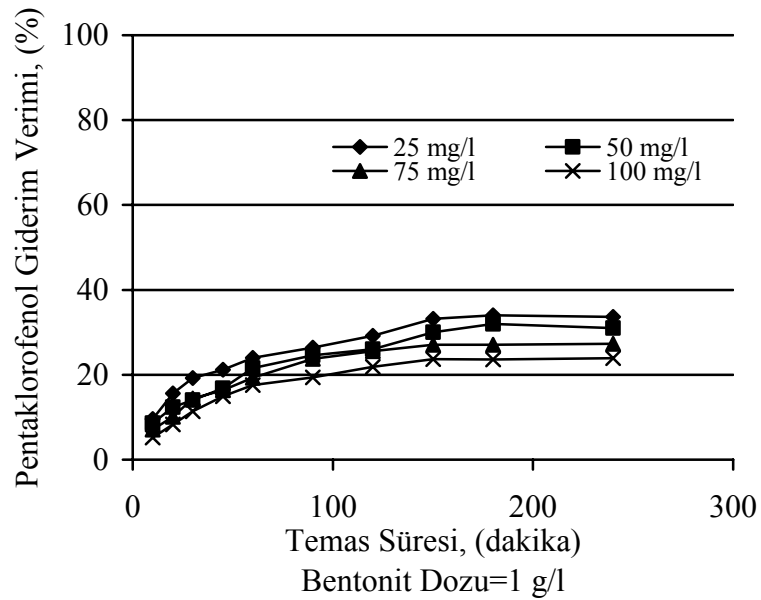
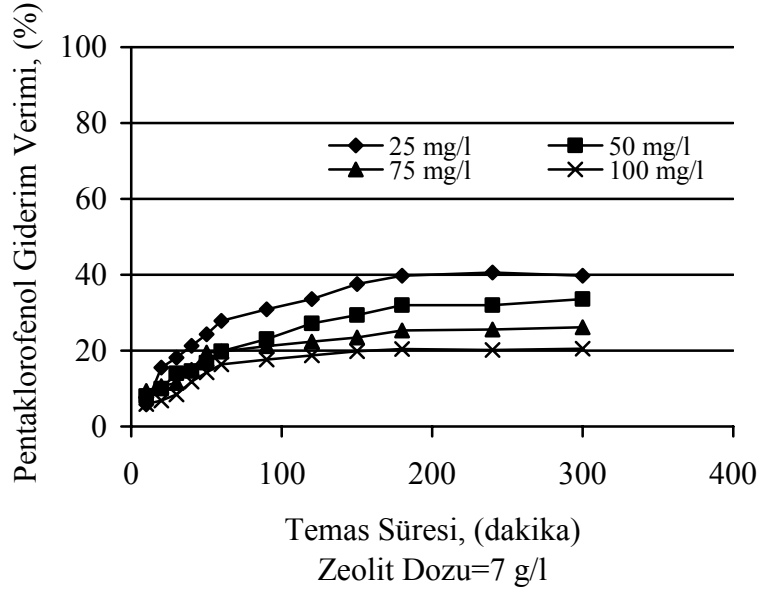
Pentaklorofenol adsorpsiyonunda Pentaklorofenol giderim veriminin temas süresine bağlı olarak değişimi Şekil 5.64'de verilmiştir. Şekil 5.64'den zeolit ve bentonit üzerine Pentaklorofenol adsorpsiyonunun ilk 120 dakika içinde hızlı bir şekilde gerçekleştiği, 180 dakikadan sonra adsorpsiyon veriminde önemli bir değişikliğin olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.64 Temas süresinin Pentaklorofenol adsorpsiyonu üzerine etkisi

5.3.5.3 Giriş Konsantrasyonunun Etkisi

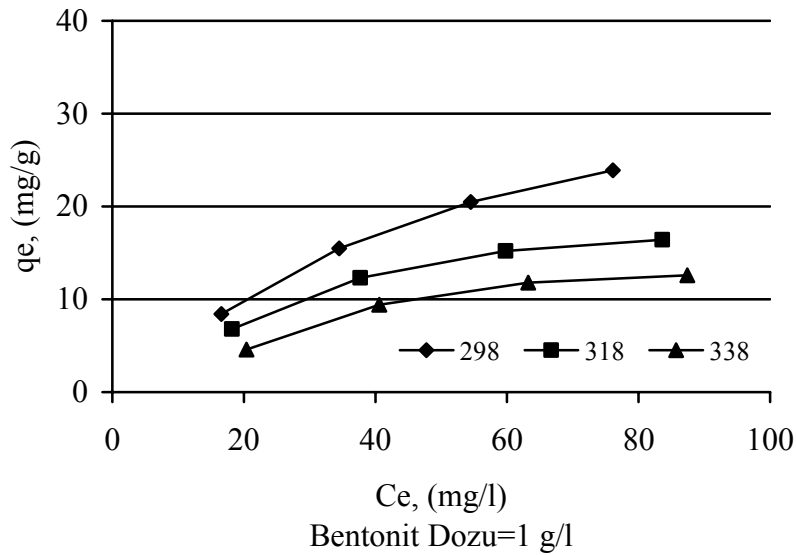
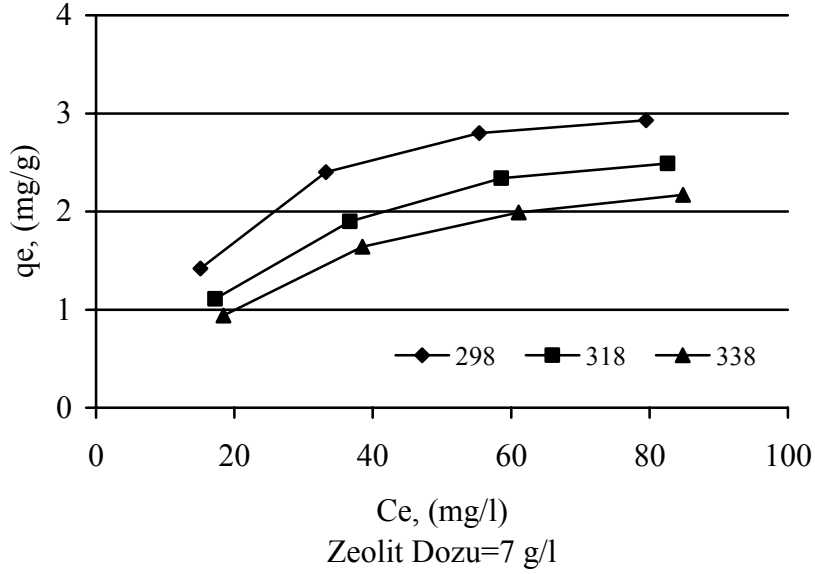
Şekil 5.65’de 25, 50, 75 ve 100 mg/L başlangıç konsantrasyonlarındaki Pentaklorofenol çözeltilerinde zamana bağlı olarak zeolit ve bentonit ile giderim verimleri verilmiştir. Şekil 5.65’den de görüldüğü üzere Pentaklorofenol giderim verimi her iki adsorbant için de giriş konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Düşük giriş konsantrasyonlarında kirletici giderim verimleri daha yüksektir (Curkovic vd., 1997; Peric vd., 2004).



Şekil 5.65 Giriş konsantrasyonunun 4NP adsorpsiyonu üzerine etkisi

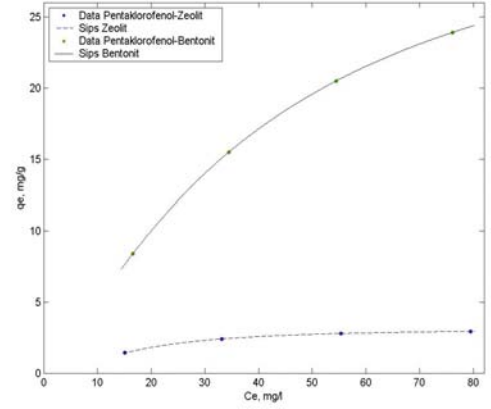
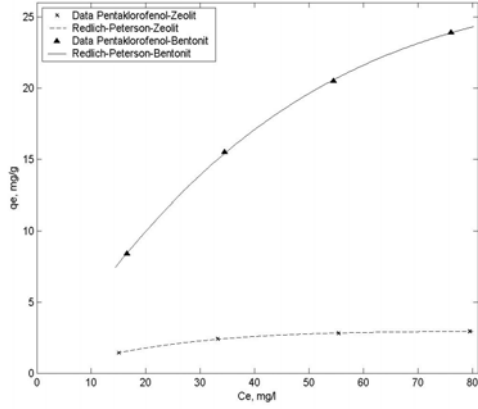
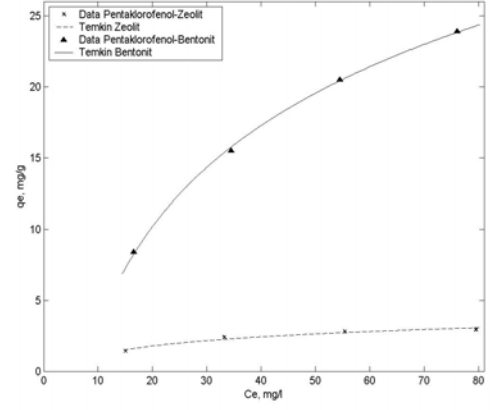
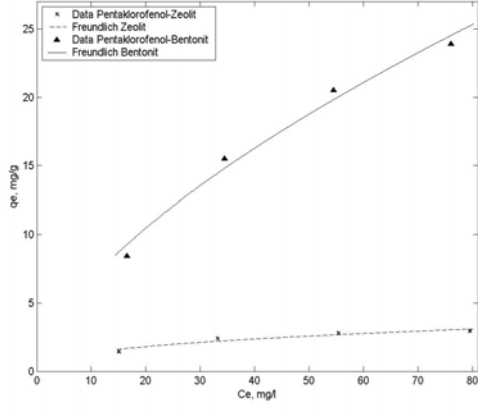
5.3.5.4 Sıcaklığın Etkisi

Şekil 5.66'da Pentaklorofenolün zeolit ve bentonit üzerine adsorpsiyonu için 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklarda adsorpsiyon denge izotermi verilmiştir. Şekil 5.66'dan görüldüğü üzere Pentaklorofenolün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonu sıcaklıkla ters orantılıdır. Pentaklorofenolün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonu exotermik ve fiziksel adsorpsiyondur (Bilgili, 2006).



Şekil 5.66 Pentaklorofenol adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda denge izotermi

5.3.5.5 Adsorpsiyon İzotermeleri

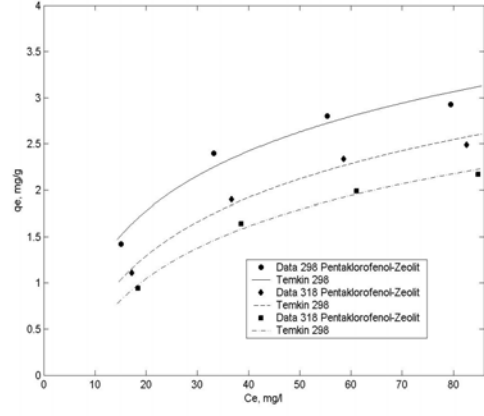
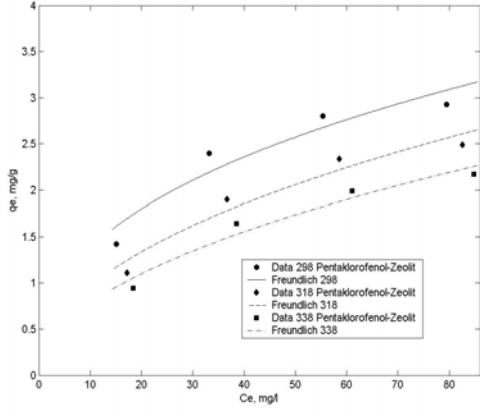


Şekil 5.67 Pentaklorofenol adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.26 Pentaklorofenol adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Adsorbant	
			Zeolit	Bentonit
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	-	-
		k_L	-	-
		R^2	-	-
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	0,5596	1,548
		n	2,564	1,568
		R^2	0,916	0,984
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,339	0,136
		b_T	26,08	2,372
		R^2	0,961	0,999
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	0,022	0,319
		b_S	1,763	1,262
		a_S	0,007	0,009
		R^2	0,999	1
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	0,111	0,548
		a_{RP}	0,003	0,001
		g	1,492	1,507
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	0,999	0,999
		A	-	-
		B	-	-
		d	-	-
		R^2	-	-

Pentaklorofenolün zeolit ve bentonit ile adsorpsiyonu için elde edilen iki ve üç parametrelilik izoterm modelleri Şekil 5.67’de hesaplanan izoterm model parametreleri ise Çizelge 5.26’da verilmiştir. Şekil 5.67 ve Çizelge 5.26’dan görüldüğü üzere elde edilen deneysel veriler iki parametrelilik modellerden Freundlich ve Temkin, üç parametrelilik modellerden Redlich-Peterson ve Sips izoterm modellerine uymaktadır. Pentaklorofenolün zeolit ve bentonit üzerine adsorpsiyon prosesi deneysel verileri hiçbir sıcaklık için Langmuir ve Toth izoterm modellerine uymamaktadır. Deneysel verileri üç parametrelilik modellere çok yüksek R^2 değerleri ile uymakta ancak her iki izotermin de 0-1 değerleri arasında olması gereken b_s ve g üstel katsayıları 1’den büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle Redlich-Peterson ve Sips modellerine dayanarak yorum yapmak doğru olmaz.



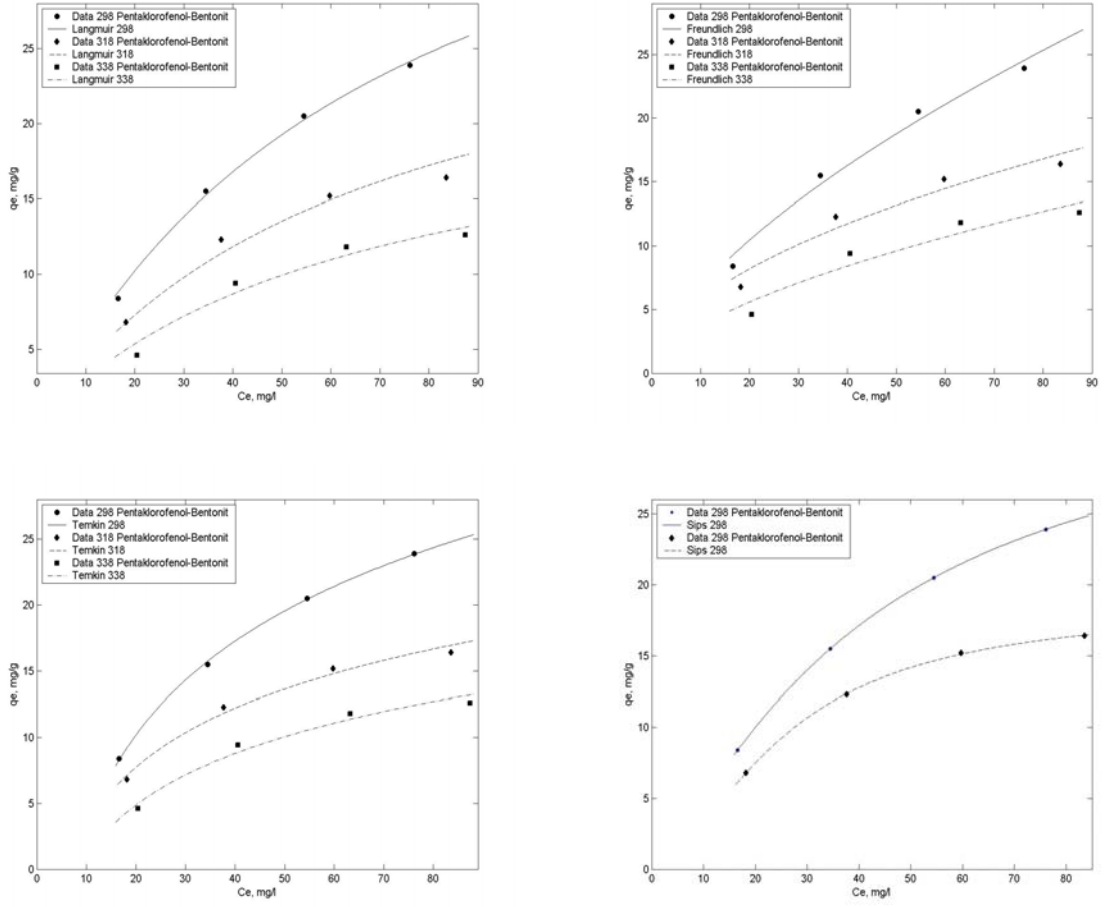
Şekil 5.68 Pentaklorofenolün zeolit üzerine adsorpsiyonun için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.27 Pentaklorofenolün zeolit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)		
			298	318	338
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	-	-	-
		k_L	-	-	-
		R^2	-	-	-
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	0,559	0,326	0,248
		n	2,564	2,121	2,01
		R^2	0,912	0,947	0,955
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,339	0,209	0,180
		b_T	26,08	26,77	29,69
		R^2	0,961	0,984	0,989
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	-	-	-
		b_S	-	-	-
		a_S	-	-	-
		R^2	-	-	-
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	-	-	-
		a_{RP}	-	-	-
		g	-	-	-
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	-	-	-
		A	-	-	-
		B	-	-	-
		d	-	-	-

Pentaklorofenolün zeolit ile adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri Şekil 5.68’de, bentonit ile adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri Şekil 5.69’da, izoterm parametreleri ise zeolit ve bentonit için Çizelge 5.27 ve Çizelge 5.28’de verilmiştir.

Pentaklorofenolün zeolitle adsorpsiyonu üç parametrelili izoterm modellerinden hiçbirine uymamakta, iki parametrelili izoterm modellerinden Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uymaktadır. Korelasyon katsayıları bakımından bir değerlendirme yapıldığında Pentaklorofenolün zeolit ile adsorpsiyonunu Temkin izotermi daha iyi ifade etmektedir. Her üç sıcaklık için elde edilen korelasyon katsayılarının yüksek olduğu Çizelge 5.27’den görülmektedir (>%95). Tablodan görüldüğü gibi Freundlich izotermi için elde edilen n değerleri tüm sıcaklıklarda 1-10 arasında değişmektedir. Bu durum Pentaklorofenolün zeolitle adsorpsiyonunun verimliliğini ifade etmektedir. En yüksek k_f değeri 298 °K sıcaklıkta elde edilmiş, k_f değerleri sıcaklık arttıkça azalmıştır. k_f değerlerinin sıcaklık arttıkça azalması Pentaklorofenolün adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça azaldığının göstergesidir.



Şekil 5.69 Pentaklorofenolün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm modelleri

Çizelge 5.28 Pentaklorofenolün bentonit üzerine adsorpsiyonu için elde edilen izoterm parametreleri

İzoterm Modelleri	İzoterm Eşitlikleri	İzoterm Parametreleri	Sıcaklık (°K)			
			298	318	338	
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	Q_o	46,81	31,56	23,05	
		k_L	0,014	0,015	0,015	
		R^2	0,997	0,959	0,957	
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$	k_F	1,548	1,739	0,949	
		n	1,568	1,932	1,691	
		R^2	0,984	0,945	0,920	
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$	a_T	0,136	0,167	0,118	
		b_T	2,372	3,766	4,292	
		R^2	0,999	0,985	0,975	
Sips	$q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_S}}{1 + a_S \cdot C_e^{b_S}}$	k_S	0,319	0,077	-	
		b_S	1,262	1,699	-	
		a_S	0,009	0,004	-	
		R^2	1	0,999	-	
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^g}$	k_{RP}	-	-	-	
		a_{RP}	-	-	-	
		g	-	-	-	
Toth	$q_e = \frac{A \cdot C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}}$	R^2	-	-	-	
		A	-	-	-	
		B	-	-	-	
		d	-	-	-	
			R^2	-	-	-

Şekil 5.69 ve Çizelge 5.28'den görüldüğü üzere pentaklorofenolün bentonit ile adsorpsiyonu için elde edilen deneysel veriler tüm sıcaklıklarda Langmuir, Freundlich ve Temkin iki parametrelili izoterm modellerine, 298 ve 318 °K sıcaklıklarda üç parametrelili modellerden Sips izoterm modeline uymaktadır. Langmuir izotermi Q_0 parametresi sıcaklık arttıkça azalmaktadır, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığa bağlı olarak düşmektedir. En yüksek adsorpsiyon verimi 298 °K sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

4-Nitrofenolün ve pentaklorofenolün kil üzerine adsorpsiyonu ile ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma vardır (Kwon vd., 1998, Stapleton vd., 1994). Bu çalışmadaki amaç mevcut adsorbantın (kilin) 4-Nitrofenolü ve Pentaklorofenolü adsorplama kapasitesini belirlemek olduğundan Odayeri ve Kömürcüoda düzenli depolama sahalarında taban malzemesi olarak kullanılan kil orijinal haliyle kullanılmış, modifiye edilmemiştir. Ancak kilin orijinal haliyle yapılan denemelerden model çalışmalarına uygun olacak sonuç alınamamıştır.

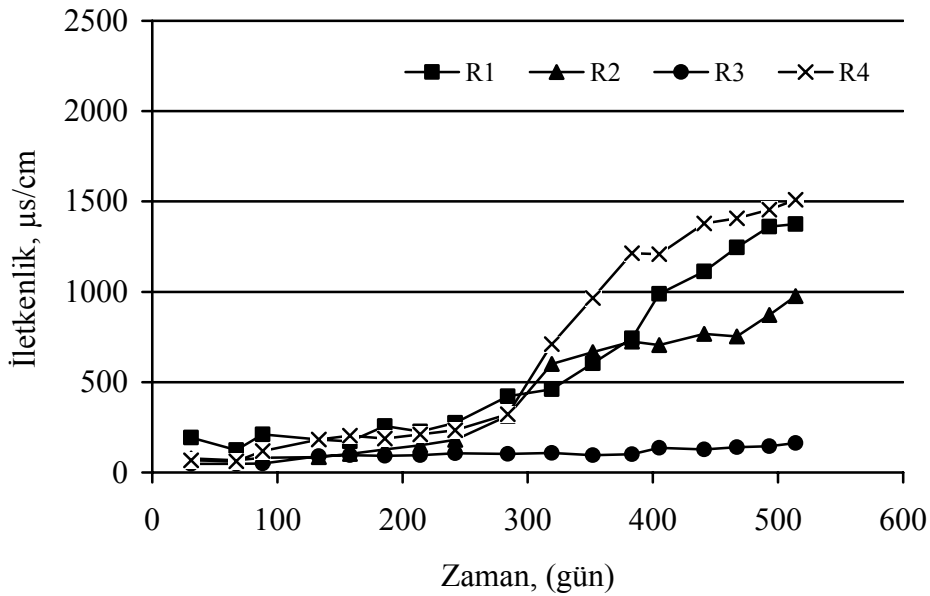
Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Odayeri ve Kömürcüoda düzenli depolama sahaları taban örtü malzemesi olarak kullanılan kil ve kullanılabilirliği araştırılan doğal materyaller zeolit ve bentonitin ağır metalleri adsorplama kapasitelerinin, toksik organik kirleticileri adsorplama kapasitelerinden çok daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Sızıntı suyu bünyesinde bulunan ağır metallere nikel, kurşun ve çinkoyu sulu çözeltilerden gidermede zeolit ve bentonitin, kile oranla daha iyi adsorbantlar olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda zeolit ve bentonitin sızıntı suyunda sıklıkla bulunan fenol bileşiklerinden olan 4-NP ve Pentaklorofenolü adsorplama kapasitelerinin ağır metallere oranla daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. İki fenol bileşiğinin adsorpsiyonunda bentonitin adsorplama kapasitesinin zeolitten daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kilin orijinal haliyle yapılan denemelerden ise model çalışmalarına uygun olacak sonuç alınamamıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, düzenli depolama sahalarında geçirimsizlik tabakası olarak kullanılan kil tabakaları arasına belli kalınlıkta zeolit veya bentonit serilmesinin sızıntı sularından gerek ağır metal gerekse VOC gideriminde etkili olarak bu kirleticilerin yer altı sularına geçişini önemli oranda engelleyeceğini göstermiştir.

5.4 Kirletici Geçişi

5.4.1 Reaktörün Tabanında Yer Alan ve Yeraltı Suyunu Temsil Eden Distile Su Kirlilik Analizleri

5.4.1.1 İletkenlik

İletkenlik parametresi sudaki çözülmüş katı madde konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılabilir. Şekil 5.70’de reaktörlerin tabanında yeraltı suyunu temsil eden distile su numunelerinde yapılan iletkenlik ölçüm sonuçları verilmiştir. Buradan, sızıntı suyunun karışması sonucunda numunelerin iletkenlik parametresinin zamanla arttığı görülmektedir. R3 reaktöründe iletkenlik artışı diğer reaktörlere göre daha düşük seviyelerde gerçekleşmiş ve 514 gün sonunda 163,8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ değerinde tespit edilmiştir. R1, R2 ve R4 reaktörlerinde bu değerler sırasıyla 1375, 976 ve 1510 $\mu\text{s}/\text{cm}$ olarak belirlenmiştir.

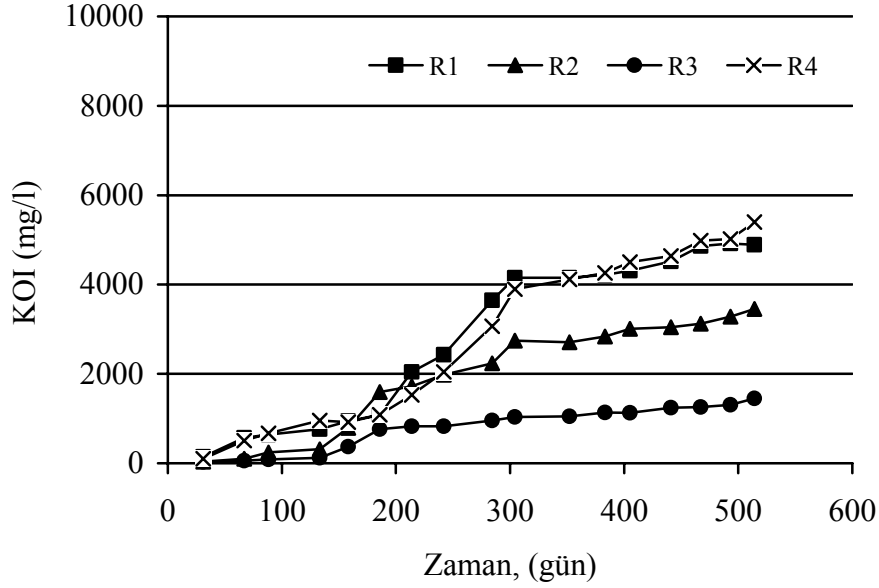


Şekil 5.70 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda iletkenliğin değişimi

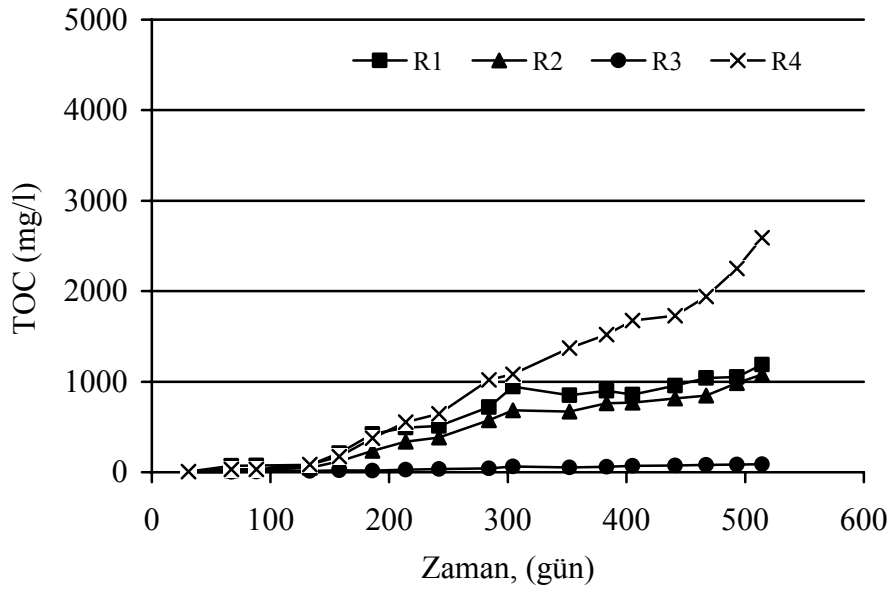
5.4.1.2 Organik içerik

Yeraltı suyunu temsil eden distile su örneklerinde KOİ ölçümleri sonucunda elde edilen değerler Şekil 5.71’de verilmiştir. Sızıntı suyunun reaktör tabanından geçmeye başlamasıyla birlikte tüm reaktörlerde KOİ konsantrasyonunun artış gözlenmiştir. Ancak reaktörlerdeki artış miktarları önemli farklılıklar göstermektedir. R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde yaklaşık 500 gün sonunda distile su örneklerinde tespit edilen KOİ konsantrasyonları sırasıyla 4890, 3455, 1450 ve 5400 mg/L olarak belirlenmiştir. TOC konsantrasyonlarında da KOİ’dekine benzer

bir eğilim söz konusudur (Şekil 5.72). Burada da en yüksek TOC konsantrasyonu R4 reaktöründe en düşük TOC konsantrasyonu ise R3 reaktöründe tesbit edilmiştir. R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde distile suda tayin edilen TOC konsantrasyonları 514 gün sonunda sırasıyla 1190, 1080, 86,9 ve 2590 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Fatta (1999) ve Sangam ve Rowe (2001) tarafından yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile uyumludur.



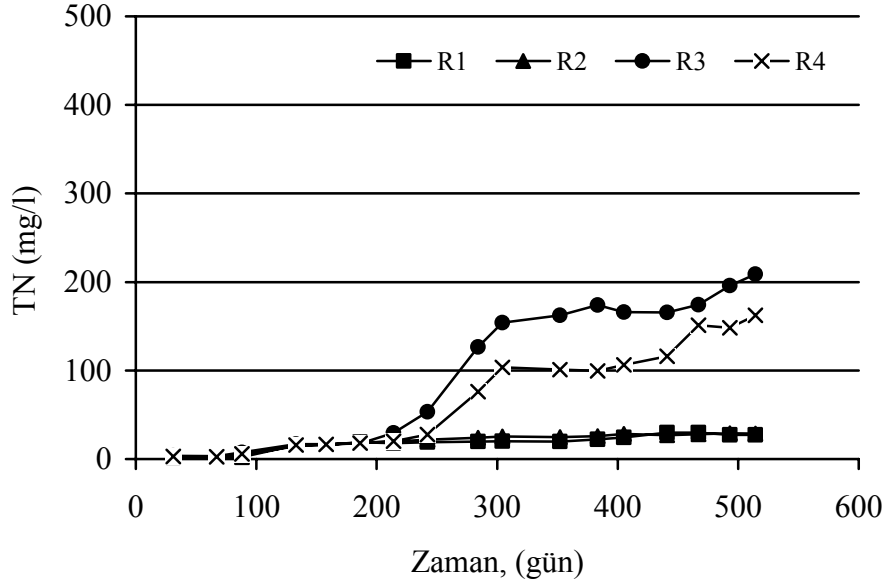
Şekil 5.71 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda KOI değişimi



Şekil 5.72 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda TOC değişimi

5.4.1.3 Azot İçeriği

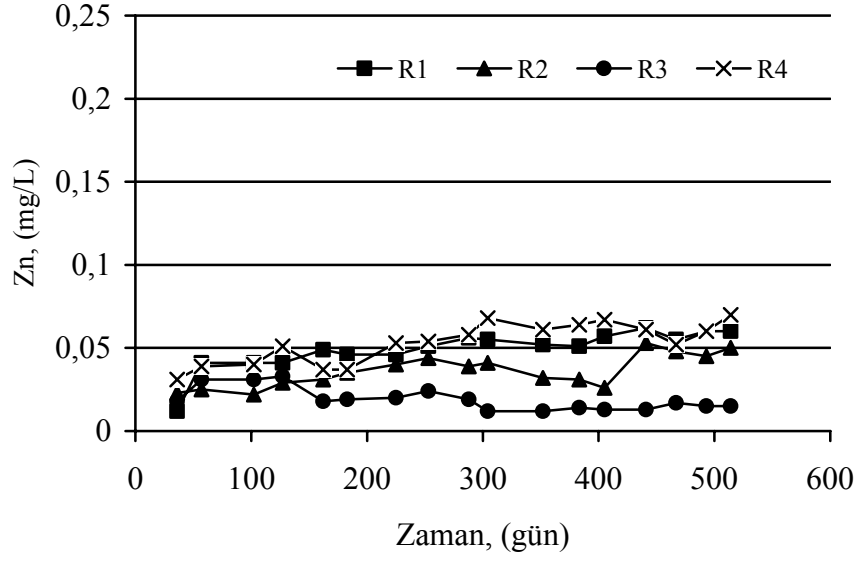
Reaktörlerin tabanında yer alan distile su numunelerinde yapılan toplam azot deneyleri sonucunda elde edilen değerler Şekil 5.73’de verilmiştir. Zemin geçirimsizliğinin sağlanması amacıyla tabanda kullanılan kilin tüm reaktörlerde amonyağı adsorplaması dolayısıyla tüm reaktörlerde sızıntı sularına oranla çok daha düşük değerlerde tesbit edilmiştir.



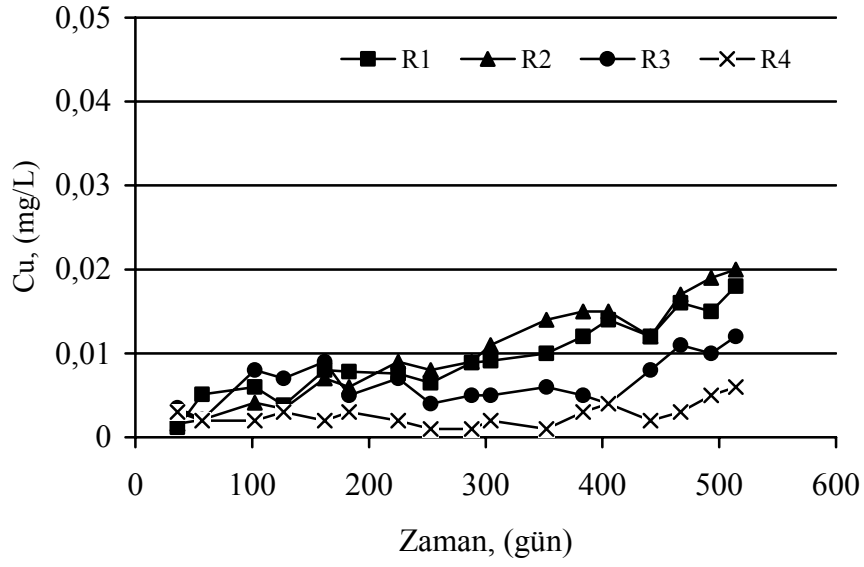
Şekil 5.73 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda TN değişimi

5.4.1.4 Ağır Metal Konsantrasyonları

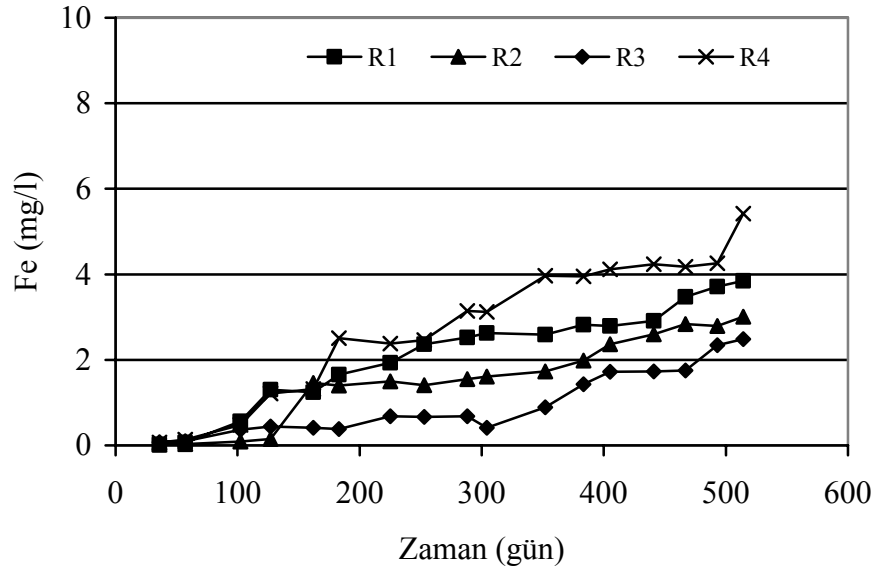
Reaktörlerin alt kısmında yer alan distile sudan alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen Zn, Cu ve Fe analizlerinin sonuçları Şekil 5.74, Şekil 5.75 ve Şekil 5.76’da verilmiştir. Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Cr, Cd, Pb ve Ni konsantrasyonlarına ölçüm aralığının dışında kaldığından rastlanmamıştır. Numunelerin çinko, bakır ve demir konsantrasyonları birikimden dolayı zamana bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 5.74 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Zn konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.75 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Cu konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.76 Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Fe konsantrasyonlarının değişimi

5.4.1.5 Fenol ve Fenol Bileşikleri

Katı atık düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda bulunan kirleticilerin adveksiyon ve difüzyon gibi çeşitli yollarla geçirimsiz taban sisteminden geçerek yeraltı suyuna karışması mümkündür. Bu çalışmada, farklı taban sistemlerine sahip katı atık reaktörlerinden oluşan sızıntı sularındaki fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçen miktarları belirlenmiştir. Her bir reaktör için yeraltı suyunu temsil eden ve reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda yapılan ölçümlerde elde edilen maksimum, minimum ve ortalama değerler ile ortalama konsantrasyonlar göz önüne alınarak hesaplanan sızıntı suyundan yeraltına suyuna geçen fenolik bileşik yüzdeleri Çizelge 5.29'da, yapılan bu ölçümlerde elde edilen sonuçlar Şekil 5.77 - Şekil 5.80'de verilmiştir. Bu bölümde, her bir reaktörden elde edilen sonuçlarla ilgili değerlendirmeler verilmiştir.

Geçirimsiz Taban Sistemi Kil ile Teşkil Edilmiş Reaktör (R1)

R1 reaktöründe sızıntı suyundan yeraltı suyuna geçen fenol ve fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 5.77'de verilmiştir. Genel olarak bakıldığında fenol bileşiklerinin yeraltı suyundaki konsantrasyonlarının geçirimsizlik tabakasının doygunluğa ulaşmasından sonra arttığı ifade edilebilir.

Yeraltı suyunu temsil eden saf suda fenol konsantrasyonu çalışmanın başlangıcında 5 µg/L değerinin altında tesbit edilmiştir. Yaklaşık 400 günlük çalışma sonunda fenol konsantrasyonları 40 µg/L seviyelerine ulaşmıştır. Fenolün yeraltı suyuna geçiş yüzdesi 21,45

olarak belirlenmiştir. Yeraltı suyunda 2-CP konsantrasyonu 0,63-5,22 µg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda ölçülmüş ve sızıntı suyundan yeraltına suyuna geçen oran % 1,75 olarak tesbit edilmiştir.

2-, 3- ve 4- metilfenol konsantrasyonlarına bakıldığında yeraltı suyunda en düşük konsantrasyonların 2-metilfenol için ölçüldüğü görülmektedir. 2-MP konsantrasyonları 0,41-2,65 µg/L aralığında değişmektedir. 3- ve 4- metilfenol için tesbit edilen konsantrasyon değişim aralıkları ise biribine yakın ve 1-6,5 µg/L aralığında değişmektedir. 2-, 3- ve 4- metilfenolün yeraltı suyuna geçen yüzdeleri sırasıyla 49,92; 44,78 ve 47,76 olarak belirlenmiştir.

Nitrofenollerin (2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP) yeraltı suyuna geçen yüzdeleri sırasıyla 41,01; 33,59 ve 26,19 olarak belirlenmiştir. 2-NP'ün yeraltı suyundaki konsantrasyon aralığı 2-4 µg/L, 4-NP'ün yeraltı suyundaki konsantrasyon aralığı 0,5-6 µg/L, 2,4-DNP'ün yeraltı suyundaki konsantrasyon aralığı ise 0,5-2,5 µg/L olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.29 Reaktörlerden yeraltı suyuna geçen fenol ve fenol bileşikleri için maksimum, minimum ve ortalama konsantrasyon değerleri

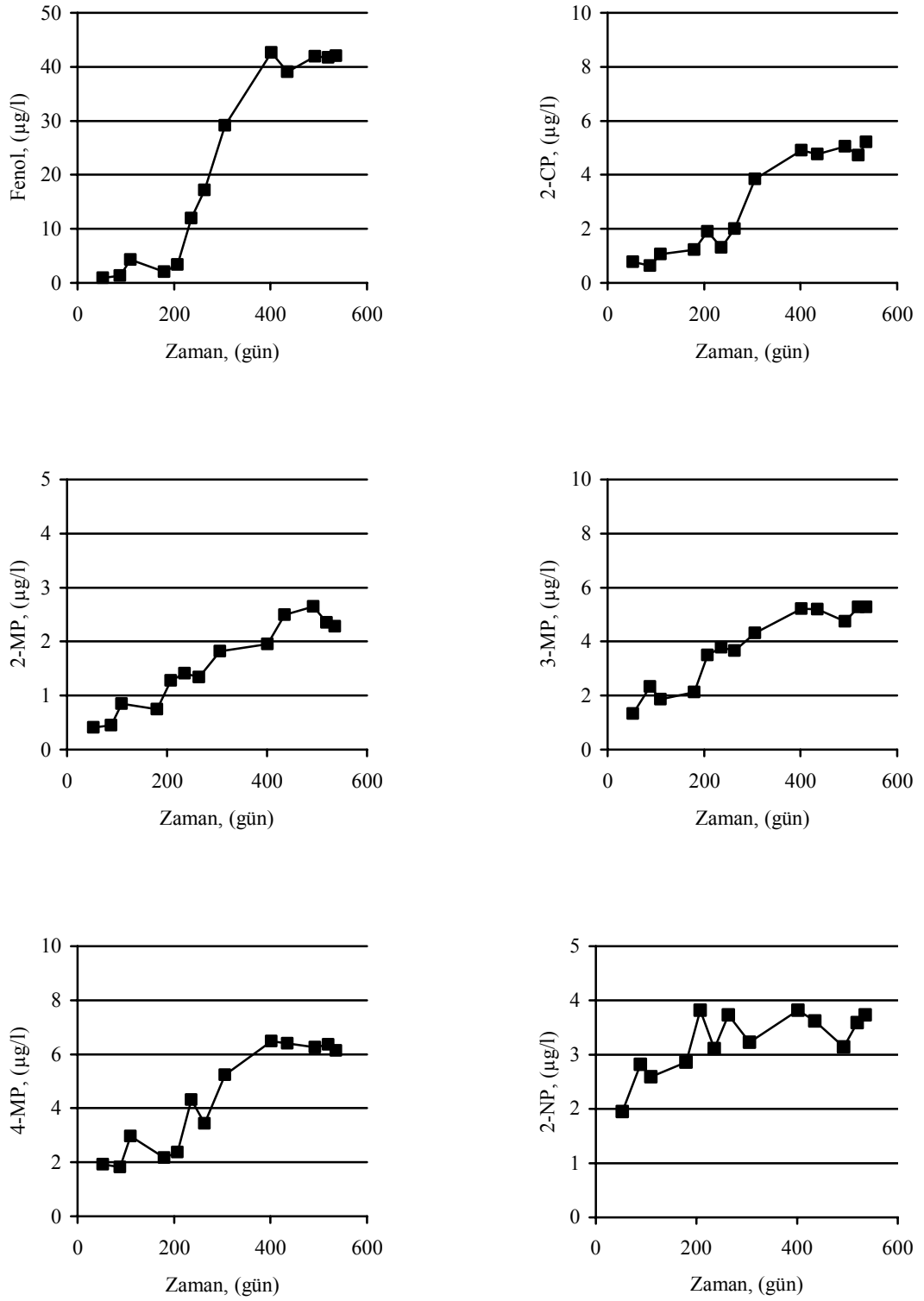
Fenol Türü	Kil (R1)				Kil+Membran (R2)				Bentonit (R3)				Zeolit (R4)			
	Min.	Ort.	Max.	Geçen (%)	Min.	Ort.	Max.	Geçen (%)	Min.	Ort.	Max.	Geçen (%)	Min.	Ort.	Max.	Geçen (%)
Phenol	0,92	21,36	42,63	21,45	0,42	20,98	32,28	20,31	0,43	8,74	16,5	16,44	0,75	38,11	61,31	30,61
2-CP	0,63	2,87	5,22	1,75	0,54	8,13	14,48	4,23	0,22	2,16	3,64	1,93	0,55	2,01	3,99	3,68
2-MP	0,41	1,54	2,65	49,92	0,35	1,43	2,31	31,93	0,00	1,75	2,91	20,73	0,32	1,21	1,76	19,16
3-MP	1,33	3,73	5,28	44,78	0,26	3,07	5,79	29,58	0,01	1,86	2,99	5,21	0,44	1,54	2,59	5,54
4-MP	1,81	4,29	6,48	47,76	0,31	3,72	5,00	29,20	0,02	8,61	17,94	15,11	0,32	2,90	5,07	3,02
2-NP	1,95	3,23	3,82	41,01	0,95	2,02	2,92	31,47	0,45	2,25	3,68	22,49	0,67	4,65	7,60	19,36
4-NP	0,58	3,49	6,23	33,59	0,29	4,24	5,68	40,12	0,00	1,59	2,85	25,23	0,35	1,67	1,94	22,43
2,4-DNP	0,36	1,67	2,53	26,19	0,37	1,49	2,70	44,63	0,32	1,10	1,63	29,57	0,90	3,14	5,39	27,90
2,4-DCP	0,96	1,80	2,32	49,61	0,19	1,66	2,82	37,38	0,64	1,51	1,98	4,58	0,53	1,89	3,32	12,72
2,6-DCP	1,20	2,64	3,51	27,75	0,97	2,21	3,76	52,53	0,10	1,89	2,75	27,52	0,00	2,09	3,97	19,30
2,4,5-TCP	0,53	3,03	4,72	35,01	0,80	1,68	2,64	52,73	0,58	2,62	3,98	20,43	0,40	3,35	6,65	26,68
2,4,6-TCP	0,78	31,25	55,76	33,19	0,58	22,32	36,17	22,71	0,55	2,06	3,47	12,54	0,24	33,04	58,06	26,15
2,3,4,6-TeCP	0,00	1,83	2,98	50,07	0,22	0,78	1,22	46,43	0,02	0,55	0,94	19,04	0,19	0,68	1,22	34,24
PCP	1,99	7,41	11,30	11,59	1,74	11,16	15,95	27,71	0,42	2,94	4,67	14,50	0,46	12,76	29,94	24,55

2,4-DCP ve ve 2,6-DCP için çalışma süresince belirlenen yeraltı suyundaki konsantrasyon aralıkları sırasıyla 1-2,5 $\mu\text{g/L}$ ve 1-3,5 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Bu değerler göz önüne alınarak hesaplanmış olan yeraltı suyuna geçen yüzde değerleri ise sırasıyla 49,91 ve 27,75 olarak belirlenmiştir.

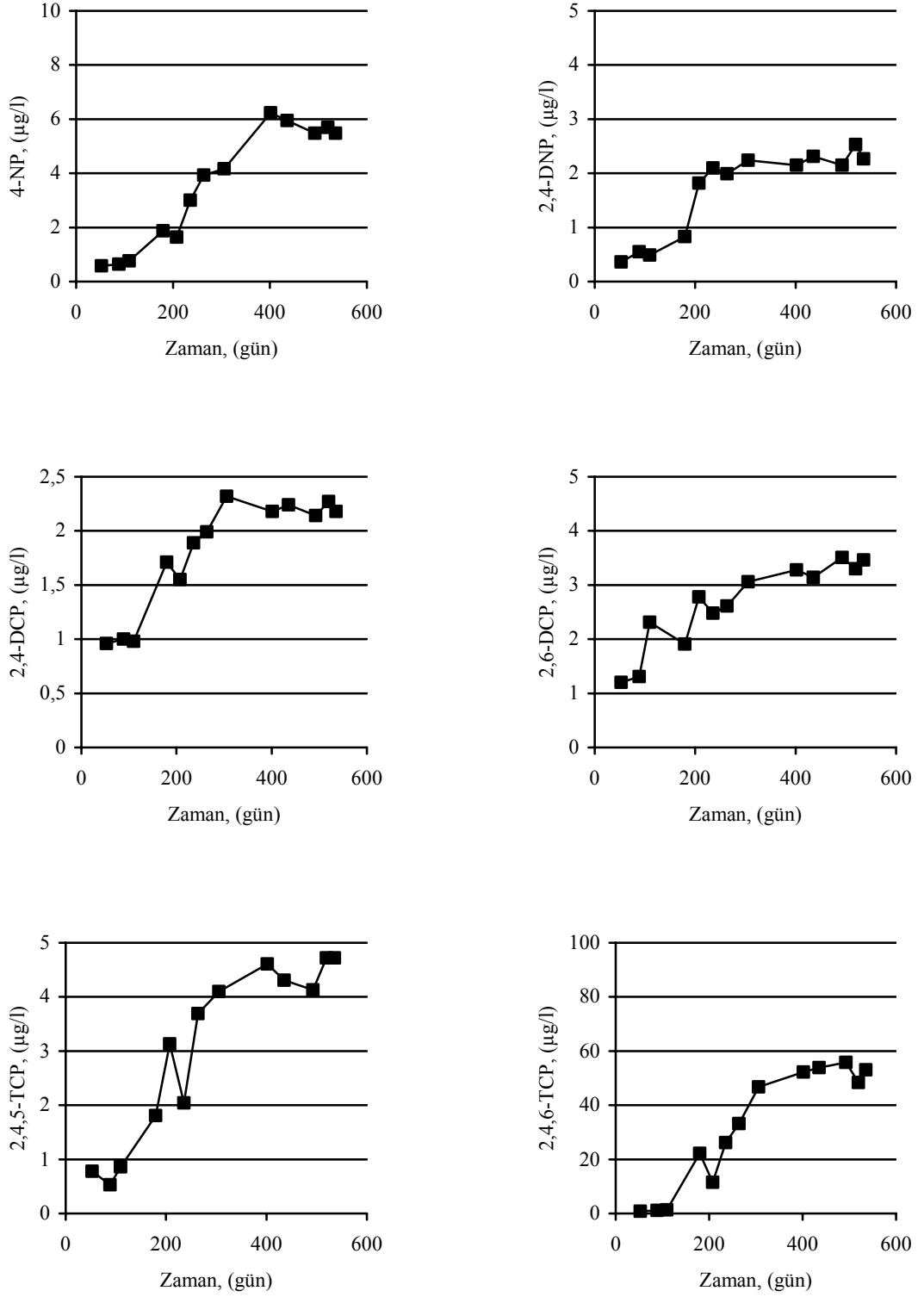
Sızıntı suyunda tesbit edilen TCP çeşitleri olan 2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP bileşenlerinin yeraltı suyundaki konsantrasyon değişimleri sırasıyla 0,5-5 $\mu\text{g/L}$ ve 0-60 $\mu\text{g/L}$ aralığında belirlenmiştir. Sızıntı suyundan yeraltı suyuna geçen yüzde değerleri ise sırasıyla 35,01 ve 33,19 olarak tesbit edilmiştir.

Yeraltı suyundaki 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu 0-3 $\mu\text{g/L}$ aralığında ölçülmüştür. Buna karşılık sızıntı suyuna geçen yüzde oranları 50,07 olarak belirlenmiştir. PCP konsantrasyonları yeraltı suyunda 2-12 $\mu\text{g/L}$ aralığında değişmekte olup, ortalama değerler göz önüne alındığında PCP'ün % 11,59 oranında yeraltı suyuna geçtiği belirlenmiştir.

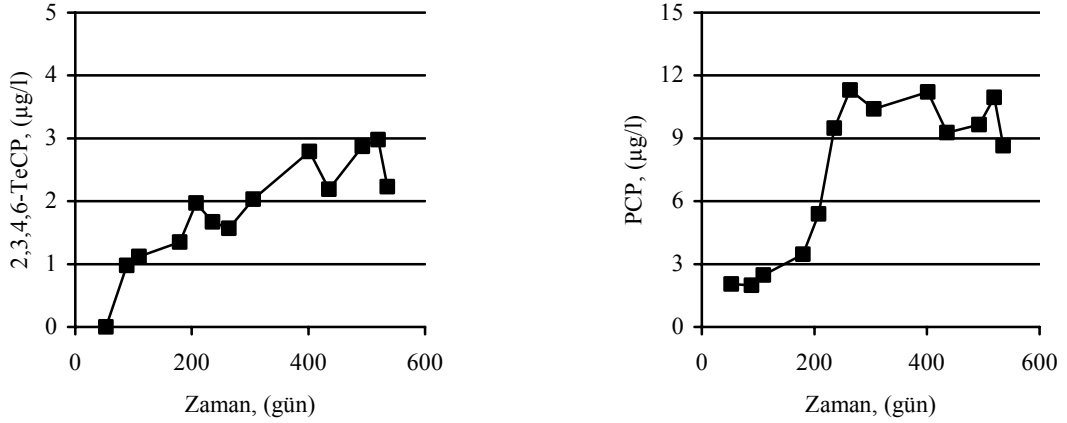
R1 reaktöründe yapılan tüm ölçümler göz önüne alındığında fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçen yüzdelerinin ortalamaları alınarak bu bileşiklerin kil zeminden % 34,52 oranında geçtiği belirlenmiştir. Bu durum düşük konsantrasyonlarda bile insan ve çevre sağlığını tehdit eden bu bileşiklerin düzenli depo sahası taban sistemlerinden sızarak yeraltı suyuna karışma ihtimalinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.77 R1 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.77 R1 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



Şekil 5.77 R1 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)

Geçirimsiz Taban Sistemi Kil + Membran ile Teşkil Edilmiş Reaktör (R2)

Depo sahası tabanında geçirimsiz taban sistemi olarak kil+membran kullanılması durumunda fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuunda tesbit edilen konsantrasyon değerleri Şekil 5.78’de verilmiştir.

Yeraltı suyuunda tesbit edilen fenol konsantrasyonları 0,42-32,28 µg/L olarak belirlenmiştir. Fenolün bu taban sisteminden geçiş oranı ise % 20,31 olarak tesbit edilmiştir. 2-CP’ün yeraltı suyuundaki konsantrasyon değişimleri 0,5-15 µg/L aralığında tesbit edilmiş ve yeraltı suyuuna geçiş yüzdesi 4,23 olarak belirlenmiştir.

2-, 3- ve 4-metilfenol için yeraltı suyuunda belirlenen konsantrasyonlar 0-6 µg/L aralığında değişmektedir. En düşük konsantrasyonlar 2-MP için belirlenmiştir. 2-MP’ün yeraltı suyuundaki konsantrasyonları 0,35-2,31 µg/L aralığındadır. En yüksek konsantrasyonlar ise 3-MP için belirlenmiş ve konsantrasyon aralığı 0,26-5,79 µg/L olarak tesbit edilmiştir. 2-, 3- ve 4-MP’ün yeraltı suyuuna geçiş yüzdeleri ise sırasıyla 31,93; 29,59 ve 29,20 olarak tesbit edilmiştir.

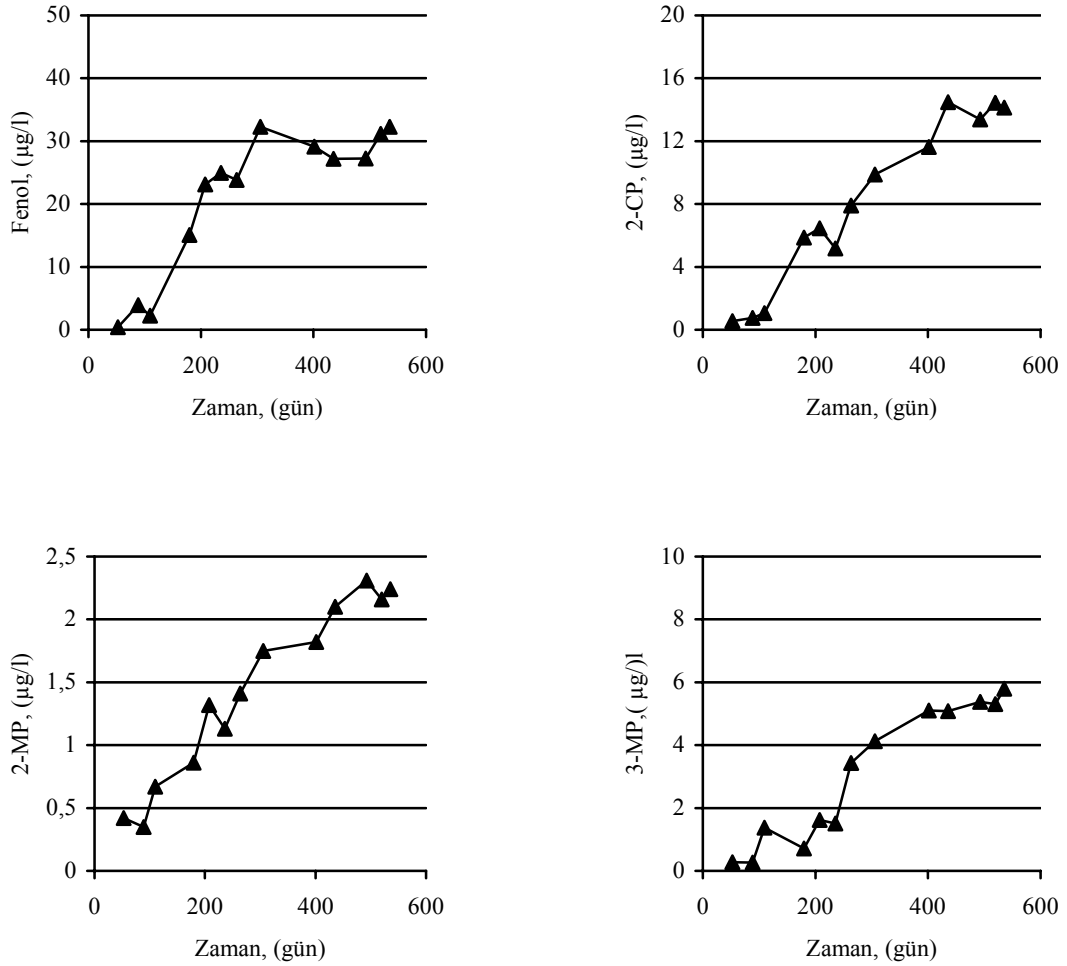
2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP’ün yeraltı suyuundaki konsantrasyon aralıkları sırasıyla 0,95-2,92 µg/L, 0,29-5,68 µg/L ve 0,37-2,64 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu bileşiklerin sızıntı suyuundan yeraltı suyuuna geçen yüzdeleri ise 2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP için sırasıyla % 31,47; 40,12 ve 44,64 olarak belirlenmiştir.

2,4-DCP konsantrasyonu yeraltı suyuunda 0,19-2,4 µg/L aralığında değişmektedir. Bu bileşen için yeraltı suyuuna geçiş yüzdesi 37,38 olarak belirlenmiştir. 2,6-DCP için ise çalışma

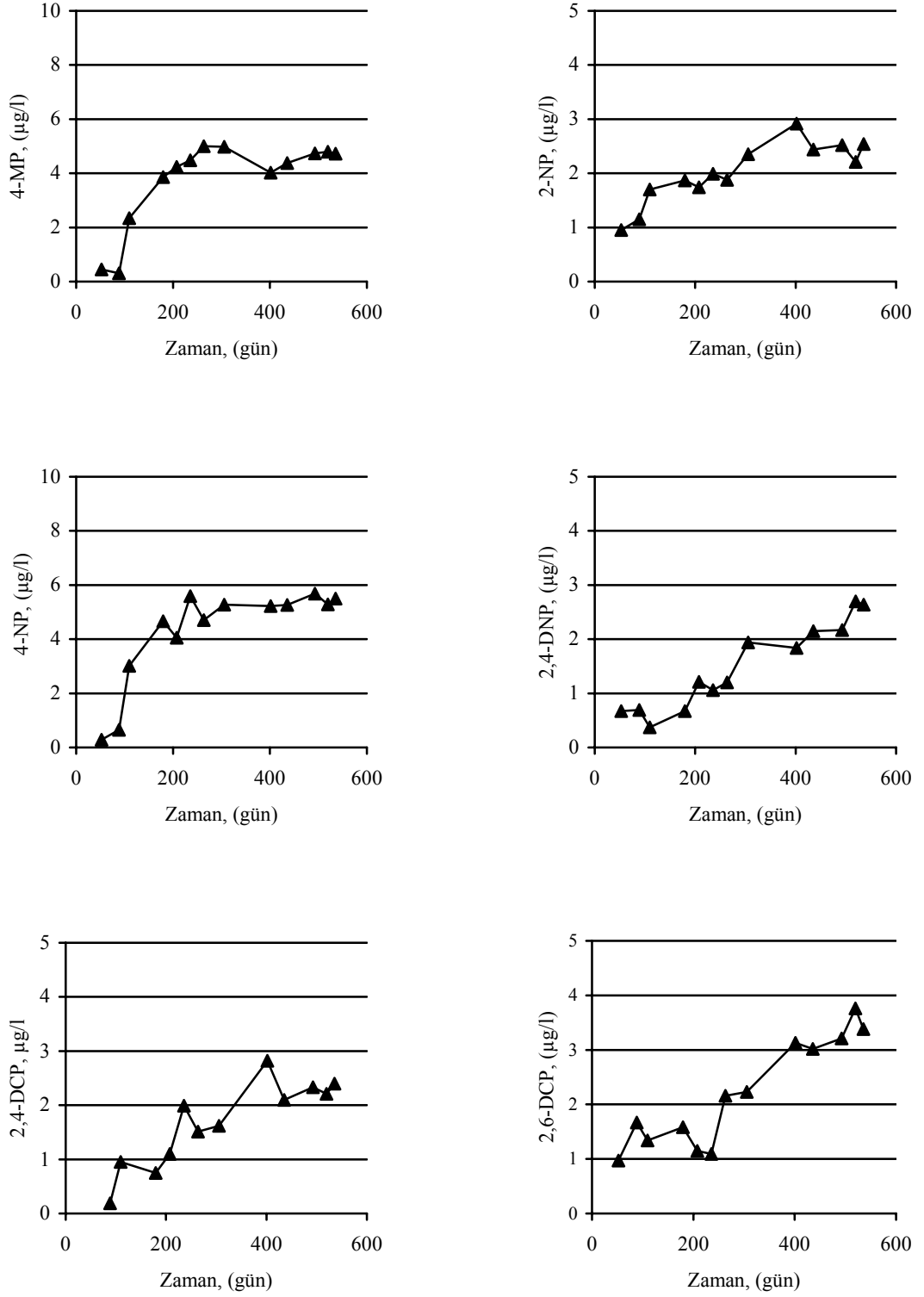
süresince belirlenen konsantrasyon aralığı 0,97-3,76 $\mu\text{g/L}$, yeraltı suyuna geçiş yüzdesi 52,54 olarak gerçekleşmiştir.

2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP için yeraltı suyunda belirlenen konsantrasyon değişimleri sırasıyla 0,8-2,64 $\mu\text{g/L}$ ve 0,58-36,17 $\mu\text{g/L}$ aralığındadır. Bu bileşenlerin yeraltı suyuna geçiş oranları ise sırasıyla % 52,73 ve % 22,71 olarak belirlenmiştir.

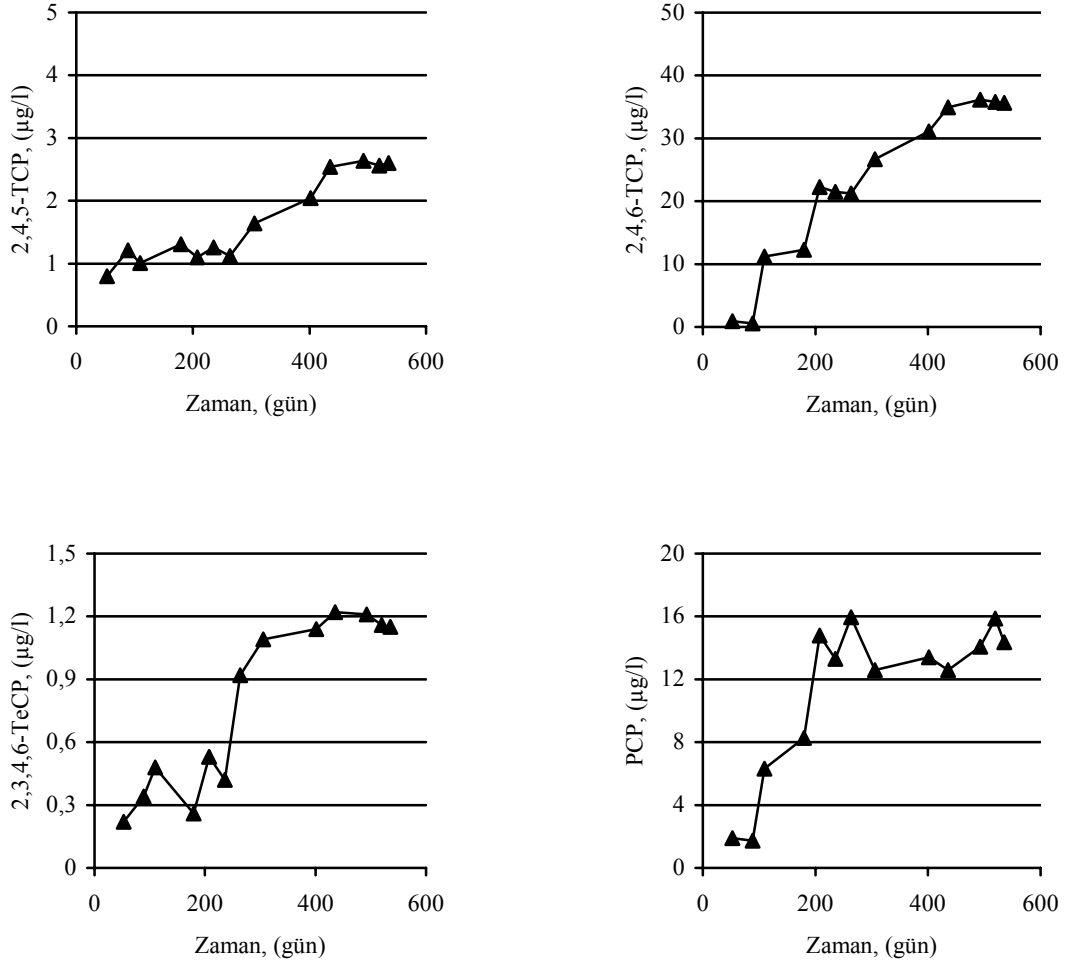
2,3,4,6-TeCP için yeraltı suyunda belirlenen konsantrasyonlar 0,22-1,22 $\mu\text{g/L}$ aralığında değişmektedir. Yeraltı suyuna geçiş yüzdesi ise 46,43 olarak belirlenmiştir. PCP'ün yeraltı suundaki konsantrasyonu ise 1,74-15,86 $\mu\text{g/L}$ aralığında değişmekte olup yeraltı suyuna geçiş oranı % 27,71 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.78 R2 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.78 R2 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



Şekil 5.78 R2 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında fenol ve fenol bileşiklerinin kil+membran kullanılan depo sahası taban sistemlerinden ortalama geçiş oranlarının % 35,05 olduğu belirlenmiştir. Kirletici geçişinin taban sisteminin sadece kilden oluşması durumunda gerçekleşen oranlara çok yakın bir şekilde gerçekleşmesi, sızıntı suyundaki bu organik kirleticilerin yeraltı suyuna geçişinin difüzyon yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ülkemizde düzenli depo sahalarının taban sistemlerinin de sıkıştırılmış kil ve yüksek yoğunluklu membran kullanılarak oluşturulduğu düşünüldüğünde bu taban sistemlerinin organik kirleticilerin yeraltı suyuna geçişini engellemekte yetersiz kaldığı görülmektedir. Sızıntı suyunda bulunan bu kirleticilerin yeraltı suyuna geçişi önemli çevre problemleri teşkil etmektedir. Bu sebeple depo sahalarında geçirimsiz taban sistemlerinin mutlaka gözden geçirilmesi ve rehabilitasyonu gerekmektedir.

Geçirimsiz Taban Sistemi Bentonit ile Teşkil Edilmiş Reaktör (R3)

Katı atık düzenli depo sahası taban sistemlerinden kirletici geçişinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, taban sistemlerinde kil ve membrana ilave olarak bentonit kullanılması durumunda sızıntı suyundaki fenolik bileşiklerin yeraltı suyundaki konsantrasyonlarının değişimleri Şekil 5.79'da verilmiştir. Genel olarak bakıldığında taban sisteminin rehabilitasyonu amacıyla bentonit kullanılması durumunda fenol bileşiklerinin yeraltı suyundaki konsantrasyonlarının önemli ölçüde azaldığı söylenebilir.

R3 reaktöründe yeraltı suyunda belirlenen fenol konsantrasyonları 0,43-16,5 µg/L aralığında değişmektedir. Buna göre yeraltı suyuna fenolün % 16,44 oranında geçtiği söylenebilir. 2-CP konsantrasyonları 0,22-3,64 µg/L aralığında değişmekte olup yeraltı suyuna geçiş oranı % 1,93 olarak belirlenmiştir.

2-, 3- ve 4-metilfenol konsantrasyonları yeraltı suyunda sırasıyla 0-2,91 µg/L, 0,01-2,99 µg/L ve 0,02-17,94 µg/L aralığında belirlenmiştir. Buna göre yeraltı suyuna geçiş yüzdeleri sırasıyla 20,7; 5,21 ve 15,12 olarak tesbit edilmiştir.

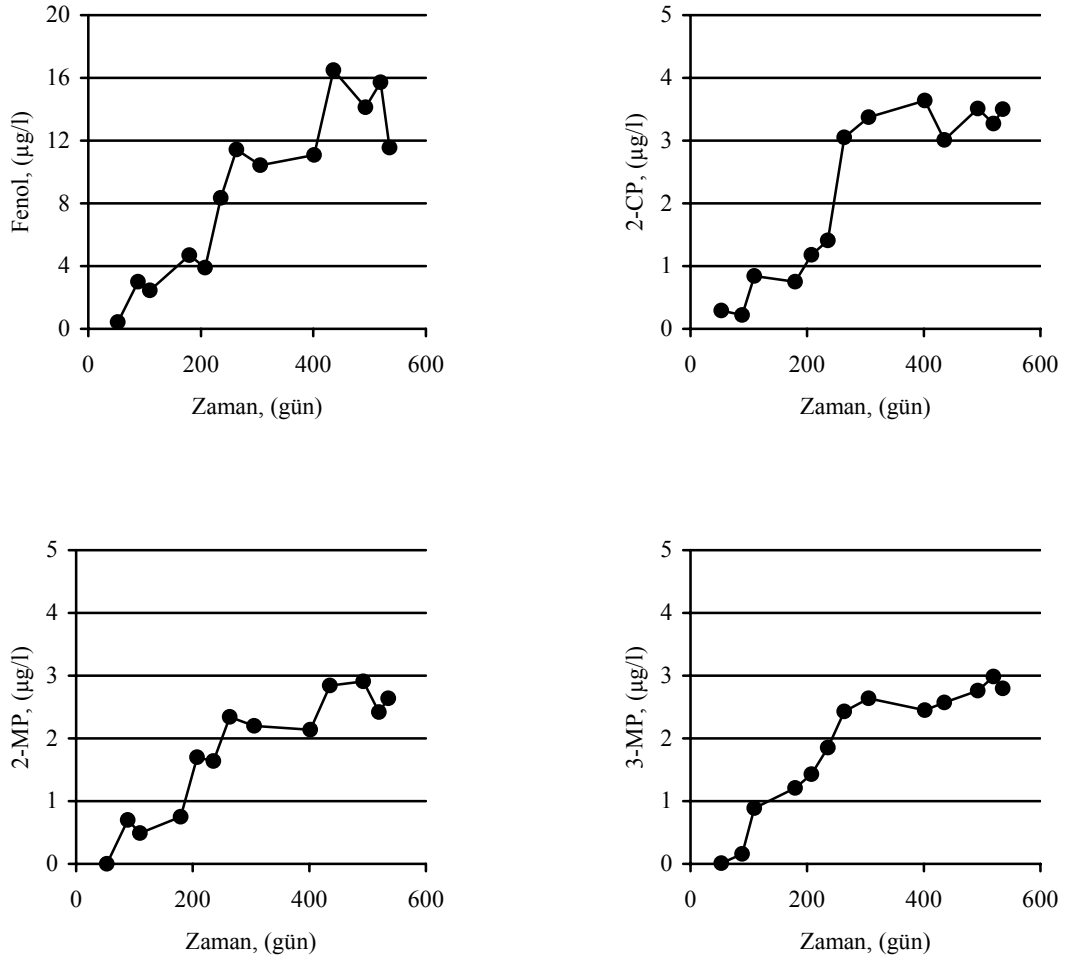
Nitrofenoller (2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP) için yeraltı suyunda belirlenen konsantrasyon aralıkları sırasıyla 0,4-3,68 µg/L, 0-2,85 µg/L ve 0,32-1,63 µg/L olarak tesbit edilmiştir. Bu konsantrasyonlara göre sızıntı suyundan yeraltı suyuna geçiş oranları sırasıyla % 22,5; 25,23 ve 29,57 olarak belirlenmiştir. 4-NP'ün bentonitle adsorpsiyonu ile ilgili olarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında (Bölüm 5.3.2.1.) optimum şartlar altında bentonitin 4-NP'ü % 68 oranında adsorpladığı belirlenmiştir. Bu durum R3 reaktöründe 4-NP'ün yeraltı suyuna geçiş oranının R1 ve R2 reaktörlerindekiinden daha düşük olmasının bu maddenin adsorpsiyonuyla ilişkili olduğunu göstermektedir.

2,4-DCP ve 2,6-DCP konsantrasyonları yeraltı suyunda 0,64-1,98 µg/L ve 0,1-2,75 µg/L aralığında değişmektedir. Bu bileşiklerin yeraltı suyuna geçiş oranları sırasıyla % 4,58 ve % 27,52 olarak belirlenmiştir.

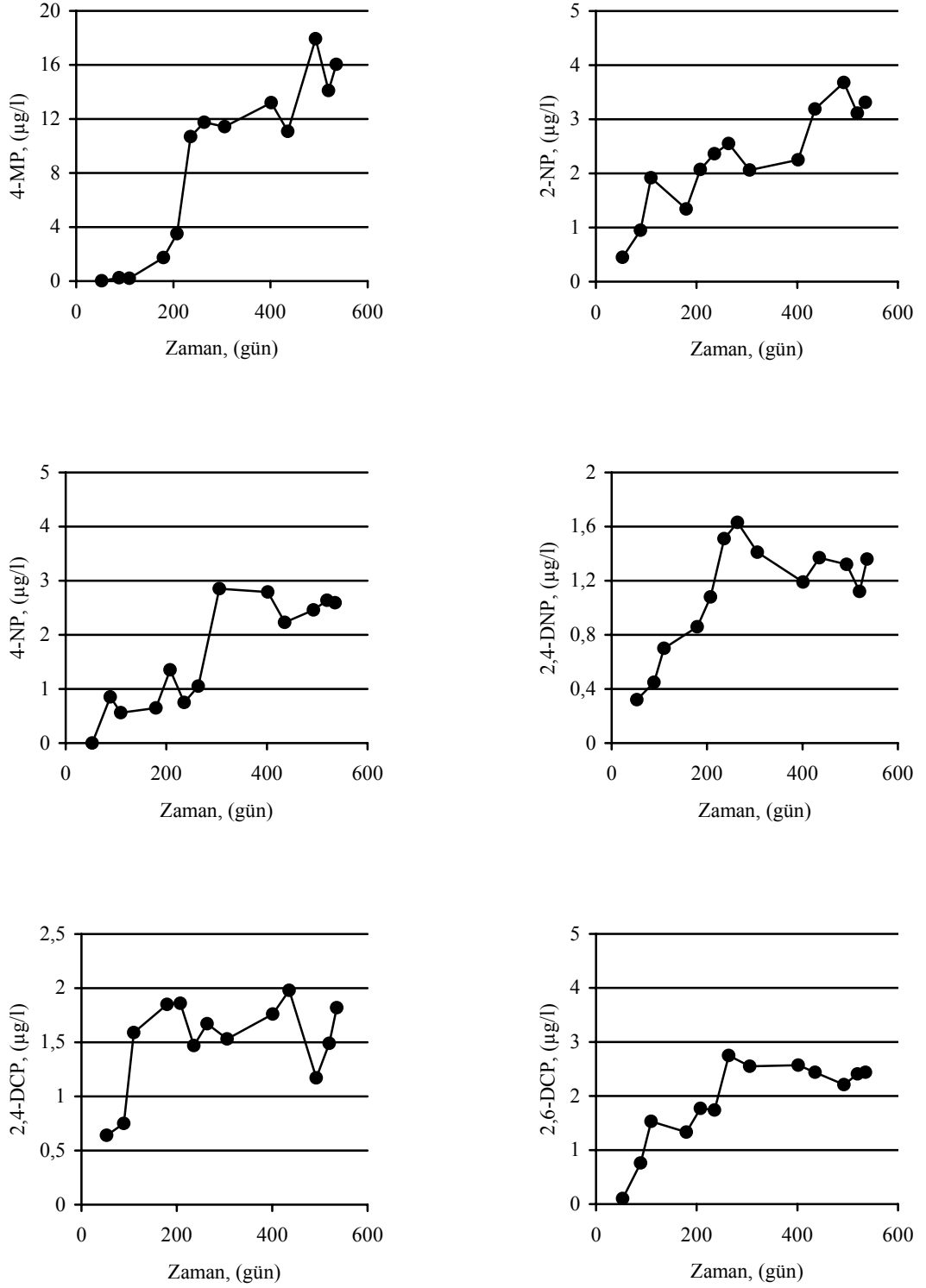
2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP bileşiklerinin yeraltı suyundaki konsantrasyonları 4 µg/L'nin altında belirlenmiş ve bu kirleticilere ait geçiş yüzdeleri sırasıyla 20,43 ve 12,54 olarak belirlenmiştir. R1 ve R2 reaktörlerinden farklı olarak 2,4,6-TCP konsantrasyonlarının bu reaktörün yeraltı suyunda daha düşük konsantrasyonlarda olması bentonitin bu kirleticiyi de adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Çalışma süresince yapılan ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP'ün yeraltı suyundaki konsantrasyonları 1 µg/L'nin altında belirlenmiş ve geçiş yüzdesi 19,04 olarak belirlenmiştir. PCP için yeraltı

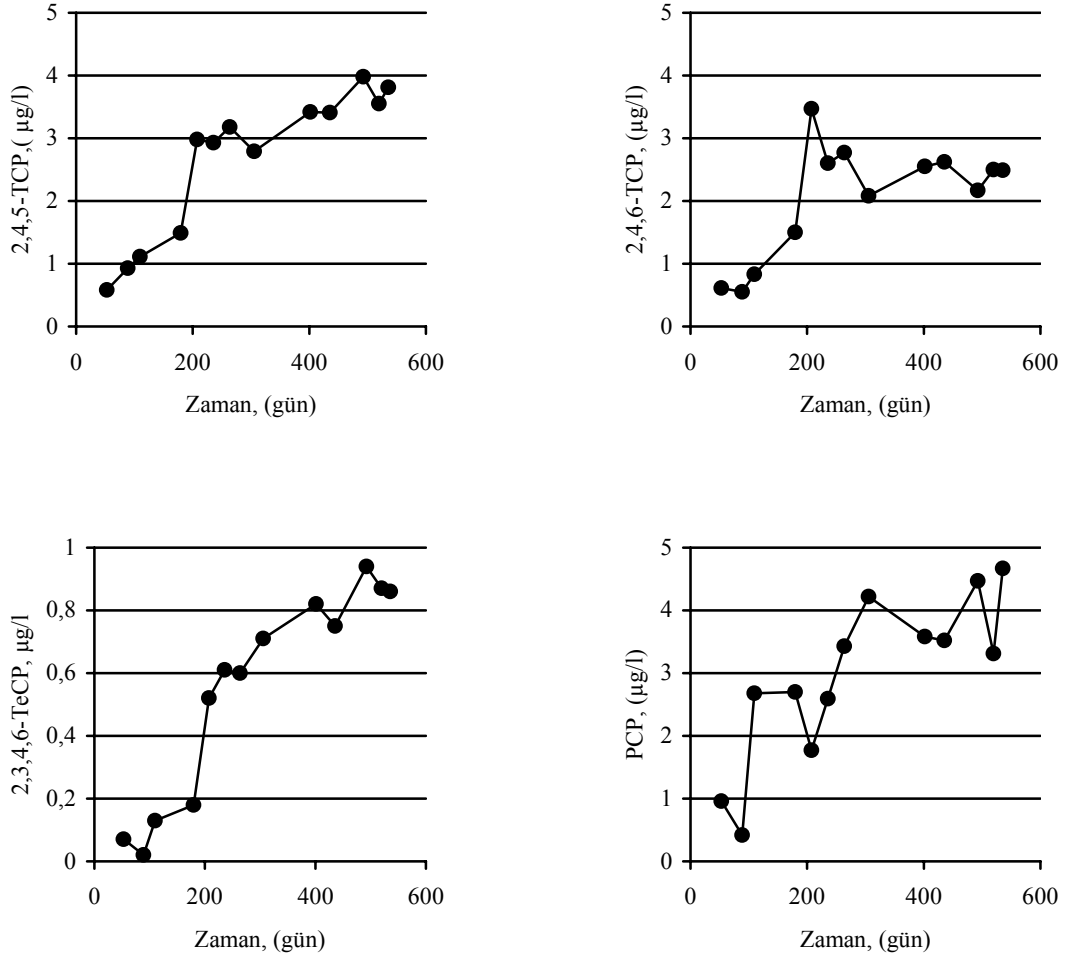
suyunda belirlenen konsantrasyonlar 0,42-4,67 $\mu\text{g/L}$ aralığında değişmiş ve geçiş yüzdesi 14,51 olarak gerçekteşmiştir. PCP'ün bentonitle adsorpsiyonu çalışmalarında (Bölüm 5.3.2.2) bentobitin PCP'ü adsorplama kapasitesinin optimum şartlarda % 27 olarak gerçekteştiği belirlenmiştir. R3 reaktöründe PCP'ün yeraltı suyuna geçiş oranı R1 reaktöründeki geçiş oranına yakın ve R2 reaktörlerinde belirlenen geçiş oranının altındadır. Bu durum adsorpsiyonun organik kirleticilerin yeraltı suyuna geçişinin önlenmesinde önemli bir proses olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.79 R3 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.79 R3 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



Şekil 5.79 R3 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)

R3 reaktöründen elde edilen tüm sonuçlar göz önüne alındığında fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçişinin ortalama % 18,05 oranında gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu oran, R1 reaktöründe belirlenen orandan (% 34,52) % 47,71; R2 reaktöründe belirlenen orandan (% 35,05) % 48,5 daha düşüktür. Daha genel bir ifadeyle katı atık düzenli depo sahalarının taban sistemlerinde bentonitin kullanılmasının fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçişini yaklaşık % 50 oranında azaltabileceği görülmektedir. Saha tabanında kullanılan bentonit tabakasının kalınlığının yeraltı suyundaki kirletici konsantrasyonları ve kirletici geçiş oranlarına etkisinin belirlenmesi için ise daha ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Geçirimsiz Taban Sistemi Zeolit ile Teşkil Edilmiş Reaktör (R4)

Depo sahası tabanında zeolit kullanılması durumunda fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyundaki konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.80'de verilmiştir.

Yeraltı suyunda tesbit edilen fenol konsantrasyonu 0,75-61,31 µg/L arasında değişmektedir. Fenolün yeraltı suyuna geçiş oranı ise % 30,61 olarak belirlenmiştir. Yeraltı suyundaki fenol konsantrasyonlarının ve buna bağlı olarak geçiş oranının daha yüksek olması bu reaktörde sızıntı suyunda belirlenen fenol konsantrasyonunun diğer reaktörlerde belirlenen konsantrasyonlardan daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. R4 reaktöründe yeraltı suunda tesbit edilen 2-CP konsantrasyonları 0,55-3,99 µg/L aralığında değişmekte olup 2-CP'ün yeraltı suyuna geçiş oranı % 3,69 olarak belirlenmiştir.

Yeraltı suyundaki 2-, 3- ve 4-metilfenol konsantrasyonları 0-5 µg/L aralığında değişmektedir. En düşük konsantrasyonlar 2-MP için belirlenmiş olup konsantrasyon değerleri 0,32-176 µg/L aralığındadır. En yüksek konsantrasyonlar ise 4-MP için ve 0,32-5,07 µg/L aralığında belirlenmiştir. 2-MP, 3-MP ve 4-MP'ün yeraltı suyuna geçiş oranları sırasıyla % 19,16; 5,55 ve 3,02 olarak belirlenmiştir.

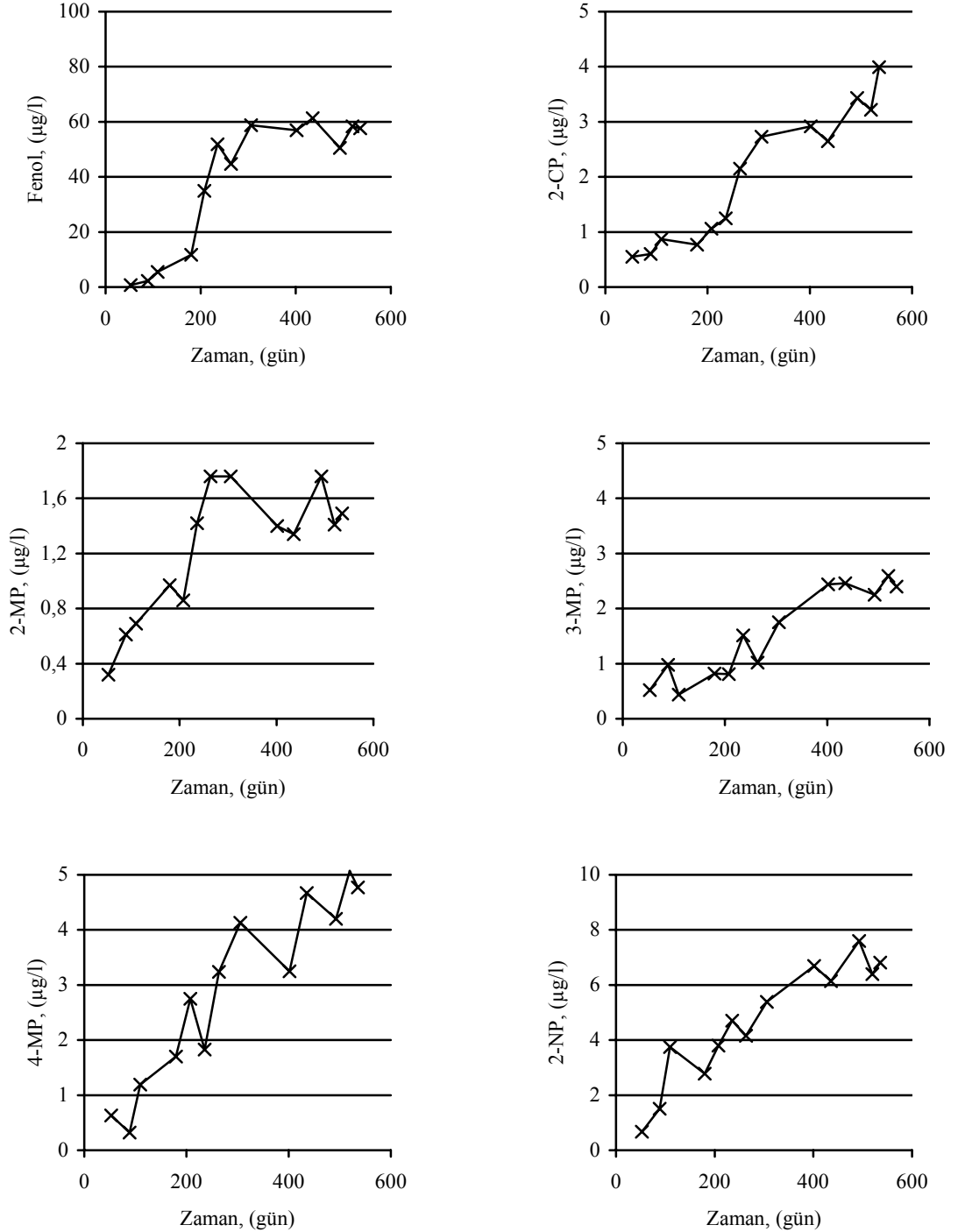
2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP için yeraltı suyunda tesbit edilen konsantrasyonlar sırasıyla 0,67-6,81 µg/L, 0,35-1,94 µg/L ve 0,9-5,39 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu kirleticilerin yeraltı suyuna geçiş oranları ise sırasıyla % 19,36; 22,44 ve 27,90 olarak tesbit edilmiştir. 4-NP'ün zeolitle adsorpsiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda (Bölüm 5.3.2.1) optimum şartlar altında zeolitin 4-NP'ü adsorplama kapasitesinin % 51 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum R4 reaktöründe 4-NP'ün yeraltı suyuna geçiş oranının diğer reaktörlerindeki daha düşük olmasının bu maddenin adsorpsiyonuyla ilişkili olduğunu göstermektedir.

R4 reaktöründe yeraltı suyunda belirlenen 2,4-DCP ve 2,6-DCP konsantrasyonları sırasıyla 0,53-3,32 µg/L ve 0-3,97 µg/L aralığında belirlenmiştir. Bu kirleticiler için yeraltı suyuna geçiş oranları ise sırasıyla % 12,72 ve % 19,30 olarak tesbit edilmiştir.

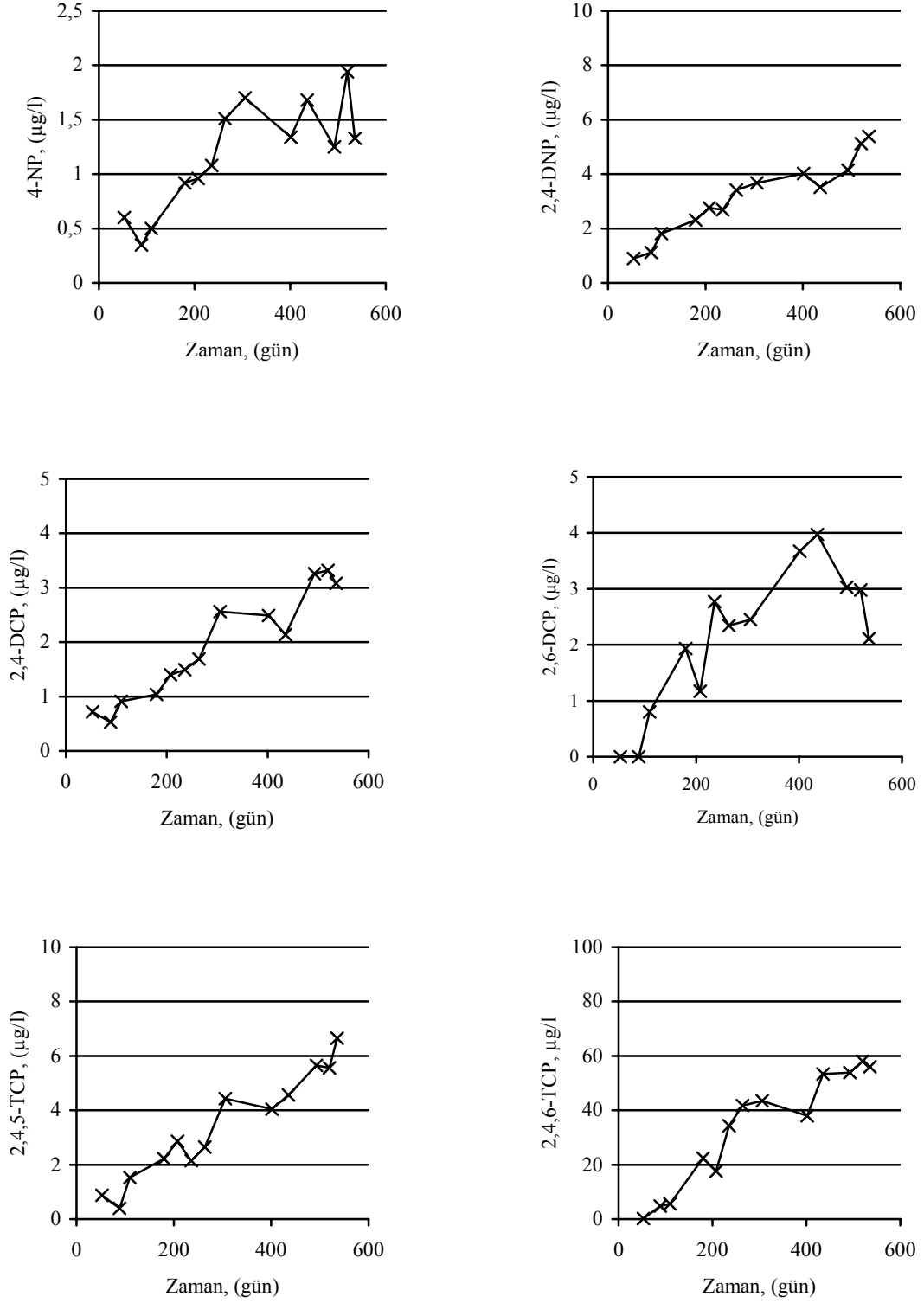
2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP konsantrasyonlarının değişim aralıkları sırasıyla 0,4-6,65 µg/L ve 0,24-58,06 µg/L olarak belirlenmiş, buna bağlı olarak yeraltı suyuna geçiş yüzdeleri 26,68 ve 26,15 olarak tesbit edilmiştir.

2,3,4,6-TeCP'ün yeraltı suyundaki konsantrasyon değişimleri 0,19-1,22 µg/L aralığında olup yeraltı suyuna %34,23 oranında geçtiği belirlenmiştir. PCP için belirlenen konsantrasyon değişimleri ise 0,46-29,94 µg/L aralığında ve yeraltı suyuna geçiş oranı % 24,55 olarak belirlenmiştir. PCP'ün zeolitle adsorpsiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda (Bölüm 5.3.2.2) zeolitin optimum şartlar altında PCP'ü adsorplama oranının % 34 olduğu belirlenmiştir. R4 reaktöründe sızıntı suyunda belirlenen PCP konsantrasyonunun R1 reaktörü dışındaki diğer reaktörlerden oluşan sızıntı suyundaki konsantrasyonlardan yüksek olması bu

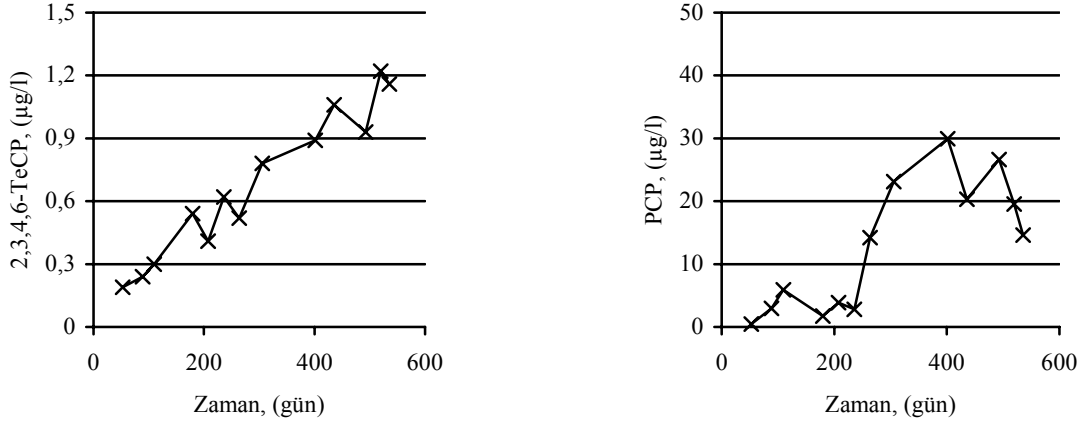
kirleticinin yeraltı suyunda da daha yüksek konsantrasyonlarda belirlenmesine ve zeolitin adsorplama kapasitesinin üzerinde konsantrasyonlara maruz kalmasına bağlı olarak daha yüksek geçiş oranlarının belirlenmesine sebep olmuştur.



Şekil 5.80 R4 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 5.80 R4 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)



Şekil 5.80 R4 reaktörünün tabanında yer alan distile sularda fenol bileşiklerinin konsantrasyonlarının değişimi (devamı)

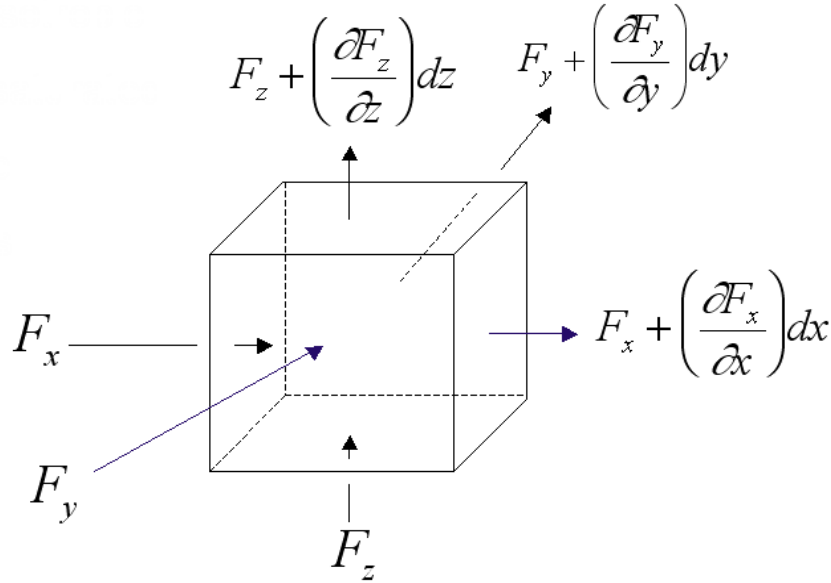
Geçirimsiz taban sisteminde zeolitin kullanıldığı R4 reaktöründe elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirilecek olursa fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna ortalama geçiş oranı % 21,82 olarak belirlenmiştir. Bu değer R1 reaktöründe belirlenen ortalama geçiş değerinden (% 34,52) % 36,79; R2 reaktöründe elde edilen ortalama geçiş değerinden (% 35,05) ise % 37,75 daha düşüktür. Bu durumda depo sahası tabanının iyileştirilmesi amacıyla saha tabanında zeolit kullanılmasının fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçişini % 35 oranında azaltabileceği belirlenmiştir. Düzenli depo sahası tabanında zeolitin kullanılması durumunda zeolit tabakasının kalınlığının kirletici geçişi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla daha ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Katı atık düzenli depo sahası geçirimsiz taban sistemlerinden kirletici geçişinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, organik kirleticilerin depo sahası tabanından yeraltı suyuna adveksiyon ve difüzyon prosesleri ile geçebileceği belirlenmiştir. Klasik depo sahası taban sistemlerinin bu kirleticilerin geçişini engellemekte yetersiz kaldığı görülmüştür. Buna bağlı olarak saha tabanında bentonit ve zeolitin kullanılması durumunda fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçişinin % 35-50 oranında engellenebileceği tesbit edilmiştir. Saha tabanında bentonit kullanılmasının zeolite göre kirletici geçişinin engellenmesi üzerinde daha etkili olduğu yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Saha tabanının geçirimsizliğinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılacak bentonit veya zeolit tabakasının kalınlığının kirletici geçişi üzerindeki etkilerinin ortaya konabilmesi için daha ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir.

5.4.2 Geçiş Katsayılarının Hesaplanması

Çalışma kapsamında depo sahası taban örtüsünden geçişi incelenen alınan organik (fenol ve fenol bileşikleri) ve inorganik (ağır metaller) kirleticilerin sızıntı suyundan, yer altı suyuna geçişini temsil eden geçiş katsayıları; difüzyon, adveksiyon ve dispersiyon mekanizmalarına ilişkin matematiksel ifadeler esas alınarak elde edilmiştir. Her bir reaktör sistemindeki kompozit geçirimsizlik tabakaları matematiksel olarak eşdeğer bir tabaka olarak kabul edilmiş olup, organik ve inorganik kirleticilerin taşınım süreçleri geçiş katsayıları hesaplanmıştır. Adveksiyon ve dispersiyon mekanizmalarına ilişkin matematiksel ifadelerin elde edilmesinde şu kabuller yapılmıştır (Bedient, 2004);

- 1) Gözenekli ortamı temsil eden parametreler (ρ_d , n , K_p , vs.) homojendir.
- 2) Gözenekli ortam isotropik olup, ortamın özelliği ölçüm yönüne bağlı değişmemektedir.
- 3) Gözenekli ortam doygundur.
- 4) Ortamdan geçen akım kararlı haldedir.
- 5) Darcy yasası geçerlidir.



Şekil 5.81 Adveksiyon-dispersiyon mekanizmalarına ilişkin matematiksel ifadelerin elde edilmesinde göz önüne alınan elementer kontrol hacmi (Bedient, 2004)

Şekil 5.81’de ifade edilen “F”, 1. Fick yasasına göre bir konsantrasyon gradyanı $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ ve ortama bağlı bir moleküler difüzyon katsayısı (D_m) ile orantılı difüzyon akısını

$\left[\frac{M}{L^2 \cdot T} \right]$ göstermekte olup;

$$F = -D_m \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (5.11)$$

şeklinde elde edilmektedir (Bedient, 2004). 1. Fick yasası ile süreklilik denkleminin entegrasyonu neticesinde, 2. Fick yasası olarak bilinen difüzyon denklemi ortaya çıkmaktadır (Bedient, 2004):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (5.12)$$

Kütle bazda $\left[\frac{M}{T} \right]$, kirleticilerin bir boyuttaki (örn: x yönündeki) taşınım mekanizmaları adveksiyon ve dispersiyon prosesleri için sırasıyla;

$$\bar{v}_x n C dA \quad (5.13)$$

$$n D_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dA \quad (5.14)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

\bar{v}_x : Kirleticinin ortalama lineer sızma hızı $\left[\frac{L}{T} \right]$,

n : Birim hacim için porozite değeri,

C : Kirletici konsantrasyonu $\left[\frac{M}{L^3} \right]$,

dA : Kübik kontrol hacminin elemantel kesit alanını $\left[L^2 \right]$,

D_x : Dispersiyon katsayısını $\left[\frac{L^2}{T} \right]$

göstermektedir (Bedient, 2004). Buradan bir boyutlu sistem için hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D_x);

$$D_x = \alpha_x \bar{v}_x + D_m \quad (5.15)$$

şeklinde hesaplanmaktadır (Bedient, 2004; Edil, 2003). Burada α_x boyuna dispersivite

katsayısını $[L]$, (D_m) ise daha önce de ifade edildiği gibi moleküler difüzyon katsayısını $\left[\frac{L^2}{T}\right]$ göstermektedir. Adveksiyon ve dispersiyon mekanizmalarının bir aradaki etkisi göz önüne alındığında bir boyutlu sistem için kirletici akısı;

$$F_x = v_x nC - nD_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5.16)$$

olarak elde edilmektedir (Bedient, 2004). Burada dispersiyon terimindeki önceki $(-)$ işareti, kirleticinin düşük konsantrasyona doğru taşınımını göstermektedir. Bir boyutlu sistem için yazılan matematiksel ifadelerden yola çıkarak, kübik kontrol hacimine giren toplam kirletici miktarı;

$$F_x dy dz + F_y dx dz + F_z dx dy \quad (5.17)$$

şeklinde olacaktır. Kübik elemente giren ve çıkan kirletici miktarı arasındaki fark;

$$\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) dx dy dz \quad (5.18)$$

olarak elde edilir (Bedient, 2004). Kübik elementin içindeki kütleli değişim hızı yani net birikim;

$$n \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (5.19)$$

şeklinde hesaplanır (Bedient, 2004). Non-reaktif bir kirletici için giren ve çıkan kirletici miktarı arasındaki fark kontrol hacmindeki net birikime eşit olacağından;

$$-\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) dx dy dz = n \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (5.20)$$

$$-\left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) = n \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad (5.21)$$

ifadesi elde edilmektedir (Bedient, 2004). Burada, porozite ifadesi (n) sadeleştirilerek F akı değerleri ilgili boyutlar için $(x, y$ ve $z)$ yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned} & - \left[\frac{\partial}{\partial x} (\bar{v}_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{v}_y C) + \frac{\partial}{\partial z} (\bar{v}_z C) \right] + \\ & + \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[D_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D_y \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_z \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \right\} = \frac{\partial C}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.22)$$

eşitliği elde edilir (Bedient, 2004). Burada, homojen ve isotropik bir ortam için sızma hızı kararlı ve üniform olarak kabul edilirse; D_x, D_y ve D_z hidrodinamik dispersiyon katsayılarının değişmediği göz önüne alınacaktır. Bu durumda, sızma hızı ve hidrodinamik dispersiyon katsayıları kısmi diferansiyel ifadelerin dışında çıkarılır ve sadece kirletici konsantrasyonunun değişimi esas alınır;

$$\left[D_x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + D_y \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + D_z \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \right] - \left[\bar{v}_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + \bar{v}_y \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) + \bar{v}_z \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5.23)$$

ifadesi elde edilir (Bedient, 2004). Bir boyutlu sistem için yukarıdaki eşitlik;

$$D_x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - \bar{v}_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{veya} \quad \frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = D_x \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (5.24)$$

$$D_y \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - \bar{v}_y \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{veya} \quad \frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}_y \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) = D_y \left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (5.25)$$

$$D_z \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \bar{v}_z \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{veya} \quad \frac{\partial C}{\partial t} + \bar{v}_z \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = D_z \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (5.26)$$

şeklinde yazılmaktadır (Bedient, 2004). Denklem bir boyuttaki (örn: x yönündeki) çözümü;

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{1 - T_R}{2\sqrt{T_R/P_L}} \right) + \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left(\frac{1 + T_R}{2\sqrt{T_R/P_L}} \right) \right\} \quad (5.27)$$

olarak elde edilmektedir (Ogata ve Banks, 1961; Shakelford, 1990, Katsumi vd., 2001).

Burada, T_R , boyutsuz bir zaman faktörü ve P_L , Peclet sayısı olup sırasıyla;

$$T_R = \frac{v_S \cdot t}{R \cdot L} \quad (5.28)$$

$$P_L = \frac{v_S \cdot L}{D} \quad (5.29)$$

Formülleriyle hesaplanmaktadır (Katsumi vd., 2001). Boyutsuz zaman faktörü ve Peclet sayısı ifadelerinde;

v_S : Sızma hızını,

t : Süreyi,

R : Retardasyon faktörünü $\left[R = \left(1 + \rho_d K_p / n \right) \right]$,

L : Tabaka kalınlığını,

D : Dispersiyon katsayısını,

göstermektedir. Diferansiyel ifadelerin çözümündeki $\text{erfc}(x)$ ifadesi tamamlayıcı hata fonksiyonu olup;

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5.30)$$

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt = 1 - \text{erf}(x)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Çalışma kapsamında tamamlayıcı hata fonksiyonu değerleri ve hata fonksiyonu inversleri, Illinois Üniversitesi Elektrik ve Bilgisayar Mühendisliği Bölümü (Urbana-Champaign, ABD) tarafından geliştirilen online hesaplayıcı vasıtasıyla elde edilmiştir (<http://fabweb.ece.uiuc.edu/utilities/erfc/default.aspx>). Boyutsuz zaman faktörü ve Peclet sayısı ifadeleri, tamamlayıcı hata fonksiyonu denkleminde yerine yazılırsa;

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \text{erfc} \left(\frac{1 - \left(\frac{v_{Sx} \cdot t}{R \cdot L} \right)}{2 \sqrt{\left(\frac{v_{Sx} \cdot t}{R \cdot L} \right) \left(\frac{D}{v_{Sx} \cdot L} \right)}} \right) + \exp \left(\frac{v_{Sx} \cdot L}{D} \right) \text{erfc} \left(\frac{1 + \left(\frac{v_{Sx} \cdot t}{R \cdot L} \right)}{2 \sqrt{\left(\frac{v_{Sx} \cdot t}{R \cdot L} \right) \left(\frac{D}{v_{Sx} \cdot L} \right)}} \right) \right\} \quad (5.31)$$

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \text{erfc} \left(\frac{\left(\frac{R \cdot L - v_{Sx} \cdot t}{R \cdot L} \right)}{\sqrt{\left(\frac{4 \cdot D \cdot t}{R \cdot L^2} \right)}} \right) + \exp \left(\frac{v_{Sx} \cdot L}{D} \right) \text{erfc} \left(\frac{\left(\frac{R \cdot L + v_{Sx} \cdot t}{R \cdot L} \right)}{\sqrt{\left(\frac{4 \cdot D \cdot t}{R \cdot L^2} \right)}} \right) \right\} \quad (5.32)$$

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \text{erfc} \left(\frac{\left(\frac{R \cdot L - v_{Sx} \cdot t}{R} \right)}{\sqrt{\left(\frac{4 \cdot D \cdot t}{R} \right)}} \right) + \exp \left(\frac{v_{Sx} \cdot L}{D} \right) \text{erfc} \left(\frac{\left(\frac{R \cdot L + v_{Sx} \cdot t}{R} \right)}{\sqrt{\left(\frac{4 \cdot D \cdot t}{R} \right)}} \right) \right\} \quad (5.33)$$

olarak elde edilmektedir.

Organik kirleticiler için geomembran deliklerinden sızma mekanizması, moleküler difüzyonun yanında ihmal edilebilecek mertebededir. Geomembran tabakasının kalınlığı, kompozit tabaka kalınlığına göre (1.5-2.0 mm \ll 20 cm) oldukça küçük olduğundan geomembrandaki difüzyon da ihmal edilebilir. Ayrıca, organik kirleticiler için geomembran

sızmayı büyük ölçüde engellediğinden dolayı adveksiyon mekanizması da sıfır kabul edilebilir (Katsumi vd., 2001). Bu durumda, Ogata ve Banks denklemindeki sızma hızı $v_{Sx} \cong 0$ olarak yazılırsa organik kirleticiler için;

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{\sqrt{\left(\frac{4.D.t}{R} \right)}} \right) + \exp(0) \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{\sqrt{\left(\frac{4.D.t}{R} \right)}} \right) \right\} \quad (5.34)$$

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{\sqrt{\left(\frac{4.D.t}{R} \right)}} \right) \quad (5.35)$$

şeklinde (Katsumi vd., 2001). Tamamlayıcı hata fonksiyonu ifadesinde exponansiyel fonksiyonun içeren ikinci terimin değeri genel olarak ihmal edilecek mertebede olduğundan, inorganik kirleticiler için Ogata ve Banks denkleminin basitleştirilmiş şekli;

$$\frac{C(x=L, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{\left(\frac{R.L - v_{Sx}.t}{R} \right)}{\sqrt{\left(\frac{4.D.t}{R} \right)}} \right) \right\} \quad (5.36)$$

olmaktadır (Bedient, 2004). Katsumi vd. (2001), yapmış oldukları parametrik çalışmada $R = 1$, $R = 2$ ve $R = 5$ olmak üzere 3 farklı retardasyon faktörünün ve 2 farklı permeabilite katsayısının (hidrolik iletkenlik) kompozit tabakaların organik ve inorganik kirleticileri tutma performansı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Araştırmacılar, permeabilite katsayısının düşük veya yüksek olduğu şartlara göre dispersiyon katsayısının ve retardasyon faktörünün kirletici tutma performansını etkilediğini belirtmiştir. Bu durum göz önüne alınarak bu çalışma kapsamında farklı retardasyon faktörü değerleri için organik ve inorganik kirleticilerin taşınım mekanizmaları değerlendirilmiştir.

Dairesel kabul edilebilecek bir deliğe sahip geomembran yüzeyinden kirleticilerin kompozit tabaka içerisine sızma debisi çeşitli işletme parametreleri cinsinden;

$$Q = C \left(1 + 0.1 \left(\frac{h_w}{L} \right)^{0.95} \right) (a)^{0.1} (h_w)^{0.9} (k)^{0.74} (N) \quad (5.37)$$

şeklinde ampirik olarak elde edilmektedir (Giroud, 1997; Zanzinger, 2002; Foose, 2010).

Burada;

Q : Birim alandan sızma debisi ($m^3/m^2/s$),

C : Geomembran ve kompozit tabaka arasındaki temasın kalitesine bağlı bir sabit,

h_w : Sızıntı suyu derinliği (m),

L : Kompozit tabaka kalınlığı (m),

a : Delik çapı (m^2),

k : Kompozit tabakanın permeabilite katsayısı (m/s),

N : Geomembranın yüzeyine tekabül eden delik adedi (adet/ m^2)

şeklinde tanımlanmaktadır. Buradan, efektif ya da eşdeğer bir delik alanı için süreklilik denklemine göre sızma hızı hesaplandıktan sonra basitleştirilmiş Ogata ve Banks denkleminde tamamlayıcı hata fonksiyonunda yerine yazılarak matematiksel hesaplamalar yapılmıştır. Yukarıdaki ampirik denklem, sızıntı suyu yüksekliği $h_w < 3$ m ve delik çapı $a \leq 5 \times 10^{-4} m^2$ sınır değerleri için geçerlidir (Zanzinger, 2002).

Geomembran ve kompozit tabaka arasındaki temasın kalitesine bağlı olarak “iyi” olarak tanımlanabilecek hidrolik temas koşulları için $C = 0.21$, “kötü” olarak tanımlanabilecek hidrolik temas koşulları için de $C = 1.15$ olarak alınması tavsiye edilmektedir. Spesifik bir projelendirmede, sızıntı suyunun yüksekliği 25 mm ile 300 mm arasında kabul edilebilmektedir. Geomembrandaki delik sayısı için de hektar başına $100 mm^2$ 'lik deliklerden 2-10 adet kabulü yapılabilir (Zanzinger, 2002). Reaktörler içerisindeki kompozit geçirimsizlik tabakalarının eşdeğer bir tabakaya dönüştürülmesinde ortalama permeabilite katsayısı, Golan ve Whitson (1986) tarafından önerilen aritmetik ortalama metodu ile;

$$k_A = \frac{k_1 h_1 + k_2 h_2 + \dots + k_n h_n}{h_1 + h_2 + \dots + h_n} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i h_i}{\sum_{i=1}^n h_i} \quad (5.38)$$

şeklinde hesaplanmıştır.

Musluk suyu veya dipolar sıvılara maruz bırakılan sodyum bentonitin tipik hidrolik iletkenlik değeri, 5 kPa ilâ 500 kPa değerindeki normal yükleme koşulları için sırasıyla 5×10^{-11} m/s ilâ 9×10^{-13} m/s arasında değişim göstermektedir. Ancak, sızıntı suyu gibi yüksek katyon

konsantrasyonuna sahip sıvılara maruz kalması durumunda bentonitin hidrolik iletkenliğinin 1×10^{-8} m/s değerine yükselebileceği belirtilmiştir (Thiel vd., 2001). Literatürdeki bilgilere göre projelendirmede sızıntı suyunun etkisi göz önüne alındığında R3 no'lu reaktörde kullanılan bentonitin hidrolik iletkenliği ($k_{\text{bentonit}} = 1 \times 10^{-8}$ m/s), çalışma kapsamında kullanılan kilin hidrolik iletkenliğine ($k_{\text{kil}} = 1 \times 10^{-8}$ m/s) eşit kabul edilebilir.

R4 no'lu reaktörde kullanılan zeolitin hidrolik iletkenliğinin hesaplanmasında, Kozeny-Carman ve Slitcher denklemlerinden yararlanılmıştır. Kozeny-Carman denklemi, efektif dane çapı $d_{10} < 3$ mm (Carrier, 2003) olan zeminler için permeabilite katsayısının hesaplanması amacıyla kullanılan en yaygın matematiksel ifadelerden olup, ilk olarak Kozeny (1927) tarafından geliştirilmiş ve daha sonra Carman (1937, 1956) tarafından modifiye edilerek aşağıdaki forma getirilmiştir (Odong, 2007):

$$k = \left(\frac{g}{v} \right) \times (8.3 \times 10^{-3}) \left[\frac{n^3}{(1-n)^2} \right] (d_{10})^2 \quad (5.39)$$

Burada;

g : Yerçekimi ivmesi (9.81 m/s^2),

v : Kinematik viskozite (20°C 'deki su için $(0.0874 \text{ m}^2 / \text{gün} \cong 1.012 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s})$)

n : Zeminin porozite değeri,

d_{10} : Zemine ait granülometri eğrisinden okunan efektif dane çapı (m)

olarak tanımlanmaktadır. Efektif dane çapı 0.01 ilâ 5 mm arasında olan zeminler için permeabilite katsayısının hesabında kullanılan diğer bir ifade Slitcher formülü olup bu ifade;

$$k = \left(\frac{g}{v} \right) \times (1 \times 10^{-2}) (n)^{3.287} (d_{10})^2 \quad (5.40)$$

şeklinde tanımlanmaktadır (Odong, 2007). R4 no'lu reaktörde kullanılan zeolitin porozite değeri, $n = 0.493$ ve zeolite ait granülometri eğrisinden okunan efektif dane çapı, $d_{10} \cong 0.015 \text{ mm} \cong 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}$ olduğundan, bu değerler için Kozeny-Carman ve Slitcher denklemlerinden elde edilen hidrolik iletkenlik değerleri;

$$k = \left(\frac{9.81}{1.012 \times 10^{-6}} \right) \times (8.3 \times 10^{-3}) \left[\frac{(0.493)^3}{(1-0.493)^2} \right] (1.5 \times 10^{-5})^2 \cong 8.442 \times 10^{-6} \text{ m/s} \quad (5.41)$$

$$k = \left(\frac{9.81}{1.012 \times 10^{-6}} \right) \times (1 \times 10^{-2}) (0.493)^{3.287} (1.5 \times 10^{-5})^2 \cong 6.86 \times 10^{-7} \text{ m/s} \quad (5.42)$$

olarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan zeolitin hidrolik iletkenliğinin belirlenmesinde Kozeny-Carman ve Slitcher denklemlerinden elde edilen değerlerin ortalaması alınmış olup, bu değer ($k_{\text{zeolit}} = 4.564 \times 10^{-6} \text{ m/s}$) R4 no'lu reaktördeki kompozit tabakanın eşdeğer bir tabakaya dönüştürülmesinde kullanılmıştır. Yukarıdaki açıklamalar doğrultusunda her bir reaktör sistemi için oluşturulan kompozit tabakalara karşılık gelen eşdeğer tabakalar için ortalama permeabilite değerleri, Golan ve Whitson (1986) tarafından önerilen aritmetik ortalama metodu ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.30 Her bir reaktör sistemi için oluşturulan kompozit tabakalara karşılık gelen eşdeğer tabakalar için ortalama permeabilite değerleri

Reaktör	Geçirimsizlik tabakası	Toplam tabaka kalınlığı (cm)	Ortalama hidrolik iletkenlik değeri (m/s)
R1	Kil tabakası (10 cm + 10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$)	20	1×10^{-8}
R2	Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$)	20	1×10^{-8}
R3	Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$) + bentonit tabakası (2 cm) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$)	22	1×10^{-8}
R4	Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$) + zeolit tabakası (2 cm) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k = 10^{-8} \text{ m/sn}$)	22	4.24×10^{-7}

Bu çalışma kapsamında, hidrofilik organik kirleticilerin (fenol ve fenol bileşikleri) her bir reaktör için kabul edilen eşdeğer tabakalardaki difüzyon katsayılarının hesaplanmasında basitleştirilmiş Ogata ve Banks denklemi kullanılmış olup, Katsumi vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen parametrik çalışmada olduğu gibi organik kirleticiler için retardasyon faktörü,

$R = 1$ kabul edilerek efektif difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, $t = 535.63$ gün değerindeki taşınım süreci boyunca sızıntı suyunda (C_0) ve temsili akifer tabakasındaki (C) organik kirletici konsantrasyonları tespit edilmiş olup, ortalama değerlere göre geçiş yüzdeleri (C/C_0) belirlenmiştir.

R1 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri Ogata ve Banks denklemiyle hesaplanan efektif difüzyon katsayıları Çizelge 5.31’de verilmiştir.

Çizelge 5.31 R1 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 20$ cm ve $R = 1$).

Organik kirletici	(C/C_0)	$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{20}{\sqrt{\left(\frac{(4)(D)(535.63)}{(1)}\right)}}$	D_e ($\text{cm}^2/\text{gün}$)	D_e (m^2/s)
Phenol	0.215	0.88	0.2411	2.790×10^{-10}
2-CP	0.018	1.67	0.0669	0.775×10^{-10}
2-MP	0.499	0.48	0.8103	9.379×10^{-10}
3-MP	0.448	0.54	0.6402	7.410×10^{-10}
4-MP	0.478	0.50	0.7468	8.643×10^{-10}
2-NP	0.410	0.58	0.5550	6.423×10^{-10}
4-NP	0.336	0.68	0.4038	4.673×10^{-10}
2,4-DNP	0.362	0.64	0.4558	5.275×10^{-10}
2,4-DCP	0.496	0.48	0.8103	9.379×10^{-10}
2,6-DCP	0.278	0.77	0.3149	3.644×10^{-10}
2,4,5-TCP	0.350	0.66	0.4286	4.961×10^{-10}
2,4,6-TCP	0.332	0.69	0.3921	4.539×10^{-10}
2,3,4,6-TeCP	0.501	0.48	0.8103	9.379×10^{-10}
PCP	0.116	1.11	0.1515	1.754×10^{-10}

Çizelge 5.31’den görüldüğü gibi R1 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri için en yüksek efektif difüzyon katsayısı 2-MP ve 2,3,4,6-TeCP fenol türleri için bulunmuş olup, $9.379 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde elde edilmiştir. En düşük efektif difüzyon katsayısı ise 2-CP

için 0.775×10^{-10} m²/s değerinde belirlenmiştir. R1 reaktör sistemindeki taşınım mekanizmalarına göre fenol için efektif difüzyon katsayısı 2.790×10^{-10} m²/s değerinde hesaplanmış olup, bu değer, Haijian vd. (2009) tarafından farklı kompozit tabakalar üzerinde gerçekleştirilen çalışmada fenol için hesaplanan difüzyon katsayıları ile uyumlu olduğu görülmektedir. R1 reaktörü taban sisteminden en hızlı geçen fenol bileşikleri 2-MP, 3-MP, 4-MP ve 2,3,4,6-TeCP bileşikleridir.

R2 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşiklerinin Ogata ve Banks denklemiyle hesaplanan efektif difüzyon katsayıları Çizelge 5.32’de verilmiştir.

Çizelge 5.32 R2 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 20$ cm ve $R = 1$).

Organik kirletici	(C/C_0)	$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{20}{\sqrt{\left(\frac{(4)(D)(535.63)}{(1)}\right)}}$	D_e (cm ² /gün)	D_e (m ² /s)
Phenol	0,203	0,90	0,2305	$2,668 \times 10^{-10}$
2-CP	0,042	1,44	0,0900	$1,042 \times 10^{-10}$
-MP	0,319	0,70	0,3810	$4,410 \times 10^{-10}$
3-MP	0,296	0,74	0,3409	$3,946 \times 10^{-10}$
4-MP	0,292	0,75	0,3319	$3,841 \times 10^{-10}$
2-NP	0,315	0,71	0,3704	$4,287 \times 10^{-10}$
4-NP	0,401	0,59	0,5363	$6,208 \times 10^{-10}$
2,4-DNP	0,446	0,54	0,6402	$7,410 \times 10^{-10}$
2,4-DCP	0,374	0,63	0,4704	$5,444 \times 10^{-10}$
2,6-DCP	0,525	0,45	0,9220	$10,671 \times 10^{-10}$
2,4,5-TCP	0,527	0,45	0,9220	$10,671 \times 10^{-10}$
2,4,6-TCP	0,227	0,85	0,2584	$2,991 \times 10^{-10}$
2,3,4,6-TeCP	0,464	0,52	0,6904	$7,991 \times 10^{-10}$
PCP	0,277	0,77	0,3149	$3,645 \times 10^{-10}$

Çizelge 5.32'den görüldüğü üzere R2 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri için en yüksek efektif difüzyon katsayısı 2,6-DCP ve 2,4,5-TCP fenol bileşikleri için bulunmuş olup, $10.671 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde elde edilmiştir. En düşük efektif difüzyon katsayısı ise R1 reaktör sisteminde olduğu gibi 2-CP için elde edilmiş olup, $1.042 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde bulunmuştur. R2 reaktör sistemindeki taşınım mekanizmalarına göre fenol için efektif difüzyon katsayısı $2.668 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde hesaplanmış olup bu değer, Haijian vd. (2009) tarafından fenol için hesaplanan difüzyon katsayıları ile uyumlu olduğu söylenebilir. R2 reaktörü taban sisteminden geçiş hızı en yüksek fenol bileşikleri 2,6-DCP, 2,4,5-TCP ve 2,3,4,6-TeCP bileşikleridir.

R3 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşiklerinin Ogata ve Banks denklemiyle hesaplanan efektif difüzyon katsayıları Çizelge 5.33'de verilmiştir.

Çizelge 5.33'den görüldüğü üzere R3 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri için en yüksek efektif difüzyon katsayısı 2,4-DNP bileşiği için bulunmuş olup, sırasıyla $4.775 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde elde edilmiştir. En düşük efektif difüzyon katsayısı ise R1 ve R2 reaktör sistemlerinde olduğu gibi 2-CP için elde edilmiş olup, $0.949 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde bulunmuştur. R3 reaktör sistemindeki taşınım mekanizmalarına göre fenol için efektif difüzyon katsayısı $2.722 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde hesaplanmış olup bu değer de, Haijian vd. (2009) tarafından fenol için hesaplanan difüzyon katsayıları ile uyumludur. Taban malzemesi olarak geomembran ve sıkıştırılmış kil tabakasına ilave olarak bentonit kullanılan R3 reaktörü tabanından fenol bileşiklerinin difüzyon hızları, R1 ve R2 reaktörleri taban sistemlerinden difüzyon hızlarına göre daha düşük değerlerde seyretmektedir.

Çizelge 5.33 R3 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 1$).

Organik kirletici	(C/C_0)	$\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{22}{\sqrt{\left(\frac{(4)(D)(535.63)}{(1)}\right)}}$	D_e ($\text{cm}^2/\text{gün}$)	D_e (m^2/s)
Phenol	0,164	0,98	0,2352	$2,722 \times 10^{-10}$
2-CP	0,019	1,66	0,0820	$0,949 \times 10^{-10}$
2-MP	0,207	0,89	0,2852	$3,301 \times 10^{-10}$
3-MP	0,052	1,37	0,1204	$1,393 \times 10^{-10}$
4-MP	0,151	1,02	0,2171	$2,513 \times 10^{-10}$
2-NP	0,225	0,86	0,3054	$3,535 \times 10^{-10}$
4-NP	0,252	0,81	0,3443	$3,985 \times 10^{-10}$
2,4-DNP	0,296	0,74	0,4125	$4,775 \times 10^{-10}$
2,4-DCP	0,046	1,41	0,1136	$1,315 \times 10^{-10}$
2,6-DCP	0,120	1,10	0,1867	$2,161 \times 10^{-10}$
2,4,5-TCP	0,204	0,90	0,2789	$3,228 \times 10^{-10}$
2,4,6-TCP	0,125	1,08	0,1937	$2,242 \times 10^{-10}$
2,3,4,6-TeCP	0,190	0,93	0,2612	$3,023 \times 10^{-10}$
PCP	0,145	1,03	0,2129	$2,465 \times 10^{-10}$

R4 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşiklerinin Ogata ve Banks denklemiyle hesaplanan efektif difüzyon katsayıları Çizelge 5.34’de verilmiştir.

Çizelge 5.34’den görüldüğü üzere R4 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri için en yüksek efektif difüzyon katsayısı 2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP fenol bileşikleri için bulunmuş olup, sırasıyla $4,298 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ve $4,289 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerlerinde elde edilmiştir. En düşük efektif difüzyon katsayıları ise 4-MP ve 2-CP için elde edilmiş olup, sırasıyla $1.117 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ve $1.210 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerlerinde tesbit edilmiştir. R4 reaktör sistemindeki taşınım mekanizmalarına göre Phenol için efektif difüzyon katsayısı $5.044 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ değerinde hesaplanmış olup bu değer, Haijian vd. (2009) tarafından farklı kompozit tabakalar üzerinde gerçekleştirilen çalışmada fenol için hesaplanan difüzyon katsayıları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Taban malzemesi olarak geomembran ve sıkıştırılmış kil tabakasına ilave olarak zeolit kullanılan R4 reaktörü tabanından fenol bileşiklerinin difüzyon hızları, R1 ve R2 reaktörleri taban sistemlerinden difüzyon hızlarına göre daha düşük değerlerde, R3 reaktörü taban sisteminden difüzyon hızlarına göre ise daha yüksek değerlerde seyretmektedir.

Çizelge 5.34 R4 reaktör sisteminde tesbit edilen fenol ve fenol bileşikleri efektif difüzyon katsayıları ($t = 535.63$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 1$).

Organik kirletici	(C/C_0)	$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{22}{\sqrt{\left(\frac{(4)(D)(535.63)}{(1)}\right)}}$	D_e ($\text{cm}^2/\text{gün}$)	D_e (m^2/s)
Phenol	0,306	0,72	0,4358	$5,044 \times 10^{-10}$
2-CP	0,037	1,47	0,1045	$1,210 \times 10^{-10}$
2-MP	0,192	0,92	0,2669	$3,089 \times 10^{-10}$
3-MP	0,055	1,36	0,1221	$1,414 \times 10^{-10}$
4-MP	0,030	1,53	0,0965	$1,117 \times 10^{-10}$
2-NP	0,194	0,92	0,2669	$3,089 \times 10^{-10}$
4-NP	0,224	0,86	0,3054	$3,535 \times 10^{-10}$
2,4-DNP	0,279	0,77	0,3810	$4,410 \times 10^{-10}$
2,4-DCP	0,127	1,08	0,1937	$2,242 \times 10^{-10}$
2,6-DCP	0,170	0,97	0,2401	$2,779 \times 10^{-10}$
2,4,5-TCP	0,267	0,78	0,3713	$4,298 \times 10^{-10}$
2,4,6-TCP	0,262	0,79	0,3620	$4,189 \times 10^{-10}$
2,3,4,6-TeCP	0,342	0,67	0,5032	$5,824 \times 10^{-10}$
PCP	0,246	0,82	0,3360	$3,888 \times 10^{-10}$

İnorganik kirleticilerin (ağır metaller) geomembran tabakasına sahip reaktörler (R2, R3 ve R4) için kabul edilen eşdeğer tabakalardaki dispersiyon ve dispersivite katsayılarının hesaplanmasında basitleştirilmiş Ogata ve Banks denklemi kullanılmış olup, Katsumi vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen parametrik çalışmada olduğu gibi inorganik kirleticiler için retardasyon faktörü, $R = 2$ kabul edilerek efektif dispersiyon ve dispersivite katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, $t = 514.17$ gün değerindeki taşınım süreci boyunca sızıntı suyunda (C_0) ve temsili akifer tabakasındaki (C) inorganik kirletici konsantrasyonları tespit edilmiş olup, ortalama değerlere göre geçiş yüzdeleri (C/C_0) belirlenmiştir.

Bu çalışmada, geomembran tabakasına sahip R2, R3 ve R4 reaktör sistemlerinde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (ağır metaller) geomembran deliklerinden sızma debisinin hesaplanmasında sızıntı suyu yüksekliği, Edil (2003) ve Foose (2010) tarafından yapılan çalışmalarda olduğu gibi $h_w = 0.30$ m olarak alınmıştır. Geomembrandaki yüzeyindeki delik alanı, $a = 100$ mm² ve delik sıklığı hektar başına 6 adet olarak seçilmiş olup, 0.40 m'lik reaktör çapı için $A = 0.1257$ m²'lik reaktör yüzey alanı üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Dairesel kabul edilebilecek bir deliğe sahip geomembran yüzeyinden kirleticilerin kompozit tabaka içerisine sızma debisinin hesabında, Giroud (1997) tarafından verilen ifadesinden yararlanılmış olup, geomembran ve kompozit tabaka arasındaki temasın kalitesi "iyi" olarak kabul edilmiş ve bu hidrolik temas koşulları için $C = 0.21$ olarak alınmıştır. Kabul edilen projelendirme değerleri, R2 ve R3 reaktör sistemleri için ($k = 1 \times 10^{-8}$) Giroud (1997) tarafından önerilen denklemde yerine yazılırsa inorganik kirleticilerin $L = 0.22$ m'lik eşdeğer bir tabakadan sızma debisi;

$$Q = (0.21) \left(1 + 0.1 \left(\frac{0.30}{0.22} \right)^{0.95} \right) (10^{-4})^{0.1} (0.30)^{0.9} (1 \times 10^{-8})^{0.74} \left(\frac{6}{10^4} \right) (0.1257) \quad (5.43)$$

ifadesinden 2.94×10^{-12} m³/s olarak elde edilmiştir. 100 mm²'lik delik alanı için süreklilik denkleminde göre sızma hızı, $v_s \cong 0.254$ cm/gün bulunmuştur. Benzer şekilde, R4 reaktör sistemi için ($k = 4.24 \times 10^{-7}$) $L = 0.22$ m'lik eşdeğer bir tabakadan sızma debisi;

$$Q = (0.21) \left(1 + 0.1 \left(\frac{0.30}{0.22} \right)^{0.95} \right) (10^{-4})^{0.1} (0.30)^{0.9} (4.24 \times 10^{-7})^{0.74} \left(\frac{6}{10^4} \right) (0.1257) \quad (5.44)$$

ifadesinden 4.70×10^{-11} m³/s olarak hesaplanmıştır. 100 mm²'lik delik alanı için süreklilik denkleminde göre sızma hızı, $v_s \cong 4.07$ cm/gün olmaktadır. Bu değerler, R2 ve R3 reaktör sistemleri için basitleştirilmiş Ogata ve Banks denkleminde yerine yazıldığında ($R = 2$);

$$\frac{2C}{C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{\left(\frac{(2)(22) - (v_s)(514.17)}{2} \right)}{\sqrt{\left(\frac{(4)(D)(514.17)}{2} \right)}} \right) = \operatorname{erfc} \left(\frac{22 - (257.085)(v_s)}{32.068\sqrt{D}} \right) \quad (5.45)$$

$$D = \left[\frac{\left(\frac{22 - (257.085)(v_s)}{32.068} \right)}{\left(\operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C}{C_0} \right) \right)} \right]^2 \quad (5.46)$$

ifadesi elde edilmektedir. Benzer şekilde, R4 reaktör sistemi için de basitleştirilmiş Ogata ve Banks denkleminde ortalama hidrolik iletkenlik değeri yerine yazılmış ve efektif dispersiyon ve dispersivite katsayıları hesaplanmıştır. R2, R3 ve R4 reaktör sistemleri için hesaplanan efektif dispersiyon ve dispersivite katsayıları sırasıyla Çizelge 5.35, Çizelge 5.36 ve Çizelge 5.37'de verilmiştir.

Çizelge 5.35 R2 reaktör sisteminde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (Cu, Zn ve Fe) dispersiyon ve dispersivite katsayıları ($t = 514.17$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 2$).

İnorganik kirletici	(C/C_0)	$\operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C}{C_0} \right)$	D_e (cm²/gün)	D_e (m²/s)	Dispersivite katsayısı (m) $\alpha = D/v_s$
Cu	0,408	0,16	71,27	$8,242 \times 10^{-8}$	2,806
Zn	0,087	0,96	1,988	$2,289 \times 10^{-9}$	0,078
Fe	0,014	1,55	0,759	$8,782 \times 10^{-10}$	0,030

Çizelge 5.36 R3 reaktör sisteminde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (Cu, Zn ve Fe) dispersiyon ve dispersivite katsayıları ($t = 514.17$ gün, $L_e = 22$ cm ve $R = 2$).

İnorganik kirletici türü	(C/C_0)	$\operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{2C}{C_0} \right)$	D_e (cm²/gün)	D_e (m²/s)	Dispersivite katsayısı (m) $\alpha = D/v_s$
Cu	0,241	0,50	7,291	$8,439 \times 10^{-9}$	0,287
Zn	0,034	1,29	1,095	$1,268 \times 10^{-9}$	0,043
Fe	0,005	1,82	0,550	$6,370 \times 10^{-10}$	0,022

Çizelge 5.37 R4 reaktör sisteminde tesbit edilen inorganik kirleticilerin (Cu, Zn ve Fe) dispersiyon ve dispersivite katsayıları ($t = 514.17$ gün, $Le = 22$ cm ve $R = 2$).

İnorganik kirletici türü	(C/C_0)	$\text{erfc}^{-1}\left(\frac{2C}{C_0}\right)$	D_e ($\text{cm}^2/\text{gün}$)	D_e (m^2/s)	Dispersivite katsayısı (m) $\alpha = D/v_s$
Cu	0,078	1,00	1017,80	$1,178 \times 10^{-6}$	2,501
Zn	0,042	1,22	683,82	$7,915 \times 10^{-7}$	1,680
Fe	0,012	1,60	397,58	$4,602 \times 10^{-7}$	0,977

Çizelge 5.35, Çizelge 5.36 ve Çizelge 5.37'den görüldüğü üzere düşük hidrolik iletkenliğe sahip kil ve bentonitten teşkil edilen kompozit tabakalarda düşük dispersiyon katsayıları hesaplanmış olup, kil ve bentonite nazaran daha yüksek hidrolik iletkenliğe sahip zeolit malzeme ile teşkil edilmiş R4 reaktör sistemindeki inorganik kirleticiler için daha yüksek dispersiyon katsayıları hesaplanmıştır. Geomembran tabakasına sahip R2, R3 ve R4 reaktör sistemleri için yapılan hesaplamalar neticesinde göz önüne alınan inorganik kirleticilerden Cu'nun dispersiyon katsayısı Zn ve Fe'e nazaran daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Tüm reaktör sistemleri geçirimsiz taban sistemlerinden Cu dispersiyon hızı diğer ağır metallere oranla daha yüksektir.

Sonuç olarak, bu çalışmada sızıntı sularında ve yer altı sularını temsil eden distile sularda tesbit edilen organik (fenol ve fenol bileşikleri) ve inorganik (ağır metaller) kirleticilerin kompozit geçirimsizlik tabakalarındaki taşınım süreçlerine ilişkin olarak bu bölümde matematiksel hesaplar yapılmış ve söz konusu kirleticiler için efektif difüzyon, dispersiyon ve dispersivite katsayıları belirlenmiştir. Projelendirme kriterleri gereğince, çalışma kapsamında analiz edilen organik ve inorganik kirleticilerin farklı işletme şartları altındaki (sızıntı suyu yüksekliği, kompozit tabaka kalınlığı, geomembrandaki delik alanı değeri, geomembran ve kompozit tabaka arasındaki temasın kalitesi, retardasyon faktörü, geomembrandaki delik sıklığı, vb.) taşınım süreçlerini temsil eden katsayıların belirlenmesi maksadıyla gelecek çalışmalarda çeşitli mühendislik senaryoları üretilerek konu ile ilgili bir veri tabanı oluşturulacaktır.

6. DEĞERLENDİRMELER VE YORUMLAR

Düzenli katı atık depo sahalarında, atıkların anaerobik ayrışma proseslerinin incelenmesi ve yeraltı suyu kirlenmesine neden olan sızıntı suyunun farklı taban sistemlerinden geçişinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, her biri 40 cm iç çap ve 250 cm yüksekliğe sahip olan 4 adet reaktör kullanılmıştır. Reaktörler, taban örtülerini oluşturmak amacıyla, alt kısım 50 cm, üst kısım 200 cm olmak üzere iki ayrı parçadan oluşturulmuştur. 4 reaktörün tabanları aşağıda verildiği şekli ile teşkil edilmiştir:

- **R1** Reaktör tabanı; Kil tabakası (10 cm + 10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- **R2** Reaktör tabanı; Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm +10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- **R3** Reaktör tabanı; Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + bentonit tabakası (2 cm)+ sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn)
- **R4** Reaktör tabanı; Geomembran (2 mm HDPE) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn) + zeolit tabakası (2 cm) + sıkıştırılmış kil tabakası (10 cm, $k=10^{-8}$ m/sn).

Reaktör tabanında oluşan sızıntı sularının drenajını sağlamak için 2,5 cm çaplı delikli borular kullanılmıştır. Taban örtüsünün alt kısmına yeraltı suyunu temsilen saf su doldurulmuş ve numune alma musluğu yerleştirilmiştir. Sızıntı suyu geri devir uygulaması atık yüzeyinden yağmurlama metoduyla gerçekleştirilmiştir. Katı atıklar yerleştirildikten sonra reaktörlerin üst kısmına yağmurlama metodu ile sızıntı suyunun geri devrini gerçekleştirecek olan T parçasının altına basınç sağlamak amacıyla iri çakıllar yerleştirilmiştir. Reaktörlerde geri devir uygulaması reaktörlerdeki O_2 'nin tükenerek CH_4 oluşumunun başlamasından sonra, reaktörlerin işletmeye alınmasından 9 ay sonra başlamıştır.

Katı atık reaktörlerinde anaerobik ayrışmayı takip etmek amacıyla oluşan sızıntı suları bileşenleri izlenmiş, sonuçlar aşağıda özetlenmiş ve yorumlanmıştır.

- Depolamanın başladığı ilk günlerde tüm reaktörlerde pH değeri 5-5,5 civarında iken zamanla artarak 100 gün sonunda 6,5 seviyelerine ulaşmış, anaerobik ayrışmanın başlamasıyla birlikte 200 günden sonra 7 seviyelerinde seyretmeye başlamıştır. Depolamanın başlangıcında sızıntı suyu pH değerinin asidik değerlerde olmasının sebebi ayrışmanın 1. kademesinde oluşan uçucu yağ asitlerinin pH değerini düşürmesidir. 500

güne kadar yapılan ölçümlerde pH değeri tüm reaktörlerde stabil hale gelmiş ve 6,5-7,5 arasında nötr değerlerde civarında seyretmiştir.

- Depolamanın başlangıcında tüm reaktörlerde alkalinite değerinin 14000-20000 mg/L arasında değiştiği ve bu değerlerin zamanla 2000-4000 mg/L konsantrasyonlarına düştüğü gözlemlenmiştir. Anaerobik sistemlerde optimum metan oluşumu için gerekli toplam alkalinite değeri 2000–3500 mg/L CaCO₃'tır. Buna göre, atıkların anaerobik ayrışması için gerekli olan toplam alkalinitenin tüm reaktörlerde depolamadan sonraki her aşamada mevcut olduğu görülmüştür.
- Depolamanın başlangıcında 4000-6000 mg/L arasındaki klorür konsantrasyonları 300 gün sonunda tüm reaktörlerde 3000-4000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir ve sonraki 200 gün boyunca da bu aralıkta sabit kalmıştır. Bu durum sızıntı suyunda herhangi bir seyrelmenin söz konusu olmadığını göstermektedir.
- Depolamadan yaklaşık 150 gün sonra tüm reaktörlerde anaerobik mikrobiyal aktivite için gerekli optimum şartların sağlanmış olması sebebiyle ortamda bulunan organik maddenin hızlı bir şekilde ayrışması sonucu sızıntı suyu KOİ içeriğinde hızlı bir azalma gözlenmiştir. 300 gün sonunda sızıntı suyundaki KOİ konsantrasyonları 5000-8000 mg/L arasında elde edilmiştir. TOC konsantrasyonunda da KOİ'dekine benzer bir eğilim tesbit edilmiştir. 500 gün sonunda R1, R2, R3 reaktörlerinde KOİ değerleri 3000-4000 mg/l arasına, R4 reaktöründe ise 7000 mg/l değerine kadar düşmüştür.
- Reaktörlerdeki asidojenik faz süresince uçucu yağ asidi konsantrasyonları yüksek değerlerdedir. En yüksek uçucu yağ asidi konsantrasyonlarına R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda tesbit edilmiştir. Toplam uçucu yağ asidi konsantrasyonları tüm reaktörlerde yaklaşık 400 gün sonra 1000 mg/l'nin altına düşmüştür.
- Sızıntı suyunda toplam azot konsantrasyonu 2000-2500 mg/L arasında tesbit edilmiş bu değerler zamanla azalarak 1500 mg/L seviyelerine düşmüştür. Reaktörlerdeki amonyak konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamakla birlikte 200 günden sonra çok yavaş bir şekilde azalarak 300 gün sonunda 1000 mg/L seviyelerine gelmiş ve 500 günün sonuna kadar bu değere yakın seyretmiştir.
- 200 gün sonunda 1500 mg/L civarındaki sülfat konsantrasyonları anaerobik safhanın başlaması ile birlikte hızla azalarak 500 gün sonunda tüm reaktörlerde 100-200 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

- Bakır konsantrasyonu ayrışmanın tüm safhalarında 1 mg/L konsantrasyonun altında tesbit edilmiş, 500 gün sonunda 0,02 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür.
- Çinko konsantrasyonları, depolamanın başlangıcında 2 mg/L civarında, depolamadan 50 gün sonra tüm reaktörlerde 1 mg/L nin altında tesbit edilmiştir. Bu değer 500 gün sonuna kadar 0,5-1 mg/l değerleri arasında kalmıştır.
- Krom, kurşun konsantrasyonları tüm reaktörlerde ayrışma süresince 0,1 mg/L'nin altındaki konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir.
- Ölçümler süresince tüm reaktörlerdeki demir konsantrasyonları 100-250 mg/L nin arasında tesbit edilmiştir.
- Yüksek alkaliniteye sahip sızıntı sularındaki kalsiyum konsantrasyonları, depolamanın başlangıcından itibaren çökeltme sebebiyle azalma eğiliminde olduğu tesbit edilmiş ve 500 gün sonunda bu değer 600-1900 mg/L arasında belirlenmiştir.
- Sızıntı suyu potasyum ve magnezyum konsantrasyonlarının zamanla değişimi klorür konsantrasyonlarına benzer bir eğilim göstermiş ve depolama süresinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Depolama süresince tüm reaktörlerde potasyum 500-1100 mg/L arasında, magnezyum ise 400-700 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir.

Reaktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerinde gerçekleştirilen analizler ile 14 fenol bileşiğinin tayini gerçekleştirilmiştir. Katı atık içerisinde bulunan fenol içerikli maddelerin düzenli depo sahalarında anaerobik olarak ayrışması esnasında oluşan fenol ve fenol bileşiklerinin zamana bağlı ayrışması izlenerek bu kirleticilerin yer altı suyuna geçiş oranları tesbit edilmiş, elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- R1 reaktöründe depolamanın başlangıcında 12 µg/L konsantrasyonunda tesbit edilen fenol konsantrasyonu diğer fenol bileşiklerinin indirgenmesi ve meydana gelen çözünme sebebiyle zamanla hızla artarak depolamadan yaklaşık 200 gün sonra 200 µg/L seviyelerine ulaşmıştır. R2 reaktöründe depolamadan 52 gün sonra yapılan ilk ölçümlerde fenol konsantrasyonu 76,4 µg/L olarak tesbit edilmiştir. Sızıntı suyunda tesit edilen maksimum fenol konsantrasyonu depolamadan 110 gün sonra 335,25 µg/L olarak belirlenmiştir. R3 reaktöründe başlangıçta 10,2 µg/L olarak tesbit edilen fenol konsantrasyonu 200 gün sonunda maksimum değerine ulaşarak 142,21 µg/L olarak belirlenmiştir. R4 reaktöründe çalışmanın başlangıcından itibaren yaklaşık 200 gün boyunca 200-300 µg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir. Anaerobik

ortamın gelişmesi ile birlikte fenolün ayrışması sonucunda bu aşamadan sonra fenol konsantrasyonu tüm reaktörlerde azalarak depolamadan yaklaşık 400 gün sonra R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde sırasıyla 30 µg/L, 50 µg/L, 18,6 µg/L ve 10 µg/L seviyelerinde ölçülmüş ve bu aşamadan sonra konsantrasyonda önemli bir değişim gözlenmemiştir.

- R1, R2 ve R3 reaktörlerinde oluşan sızıntı suyunda tesbit edilen maksimum 2-CP konsantrasyonları 300-500 µg/L arasındadır. R4 reaktöründe ise maksimum 2-CP konsantrasyonu 200 µg/L olarak tesbit edilmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 400 gün sonra tüm reaktörlerde 2-CP konsantrasyonu 20 µg/L değerinin altında tesbit edilmiştir.
- R1 ve R2 reaktörlerinde 2-MP konsantrasyonu ayrışmanın başlangıcında 6 µg/L ve 14 µg/L seviyelerinde olup depolamadan yaklaşık 300 gün sonra 2 µg/L ve 4 µg/L konsantrasyonlarının altında belirlenmiştir. 3- ve 4- metilfenolün R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyundaki maksimum konsantrasyonları sırasıyla 14,36 ve 16,75 µg/L olarak belirlenmiştir. R2 reaktöründe ise 3- ve 4- metilfenol için tesbit edilen maksimum konsantrasyon değerleri sırasıyla 18,9 ve 20,5 µg/L olarak belirlenmiştir. Sızıntı suyunda bu kirleticilerin azalması 2-metilfenole göre çok yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Çalışma sonunda depolamadan 535 gün sonra yapılan ölçümlerde R1 reaktöründe 3- ve 4- metilfenol konsantrasyonları sırasıyla 3,79 ve 1,26 µg/L olarak, R2 reaktöründe ise 5-6 µg/L seviyelerinde belirlenmiştir. R3 reaktöründe tesbit edilen en yüksek 2-MP konsantrasyonu depolamadan yaklaşık 90 gün sonra ve 51,8 µg/L, R4 reaktöründe reaktöründe tesbit edilen en yüksek 2-MP konsantrasyonu depolamadan yaklaşık yaklaşık 100 gün sonra 18,6 µg/L belirlenmiş, bundan sonra sızıntı suyundaki 2-MP konsantrasyonu hızla azalarak 200 günden sonra R3 reaktöründe 0-2 µg/L, R4 reaktöründe ise 1-5 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda belirlenmiştir. R3 reaktöründe 3-MP konsantrasyonu depolamadan sonraki ilk 100 gün boyunca 75 µg/L seviyelerinde ölçülmüş, bu aşamadan sonra yavaş bir şekilde azalarak depolamadan yaklaşık 400 gün sonra 5 µg/L konsantrasyonun altında tesbit edilmiştir. 4-MP konsantrasyonunda düzensiz değişimler gözlenmiş ve ortalama 4-MP konsantrasyonu 40 µg/L olara belirlenmiştir. R4 reaktöründe 3-MP ve 4-MP konsantrasyonları depolamadan yaklaşık 300 gün sonra sabit değerlere ulaşarak bu aşamadan sonra alınan numunelerde sırasıyla 1-8 µg/L ve 1-10 µg/L aralığında belirlenmiştir.
- R1 reaktöründe ayrışmanın başlangıcında sızıntı suyunda 18,6 µg/L seviyelerine kadar ulaşan 2-NP konsantrasyonu depolamadan 100 gün sonra azalmaya, 300 gün sonunda 5 µg/L değerinin altında ölçülmüştür. 4-NP için belirlenen maksimum konsantrasyon 38,4

$\mu\text{g/L}$ olup, depolamadan yaklaşık 300 gün sonra ise $5 \mu\text{g/L}$ değerinin altında belirlenmiştir. 2,4-DNP'nin sızıntı suyundaki değişimi de benzer bir eğilim göstermiş ve depolamadan yaklaşık 300 gün sonra $3 \mu\text{g/L}$ değerinin altında belirlenerek çalışma sonuna kadar $0,7-3 \mu\text{g/L}$ aralığında belirlenmiştir. R2 ve R3 reaktörlerinde oluşan sızıntı suyunda 2-NP konsantrasyonu depoalmadan yaklaşık 200 günlük süre boyunca $9 \mu\text{g/L}$ ve $20 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra yavaş bir şekilde azalarak çalışma sonunda 535 gün sonunda R2 reaktöründe $3 \mu\text{g/L}$ değerlerinde, R3 reaktöründe ise $2-5 \mu\text{g/L}$ aralığında tesbit edilmiştir. R2 reaktöründe başlangıçta $36,3 \mu\text{g/L}$ olarak tesbit edilen 4-NP konsantrasyonu çalışma sonunda $1 \mu\text{g/L}$ değerlerinde ölçülmüştür. R3 reaktöründe Depolamanın ilk 100 günlük periyodunda sızıntı suyundaki konsantrasyonu artma eğiliminde olan 4-NP konsantrasyonu $22,7 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiş ve bu aşamadan sonra hızla azalarak çalışma sonuna kadar $0-5 \mu\text{g/L}$ aralığında tesbit edilmiştir. 2,4-DNP konsantrasyonu çalışmanın başlangıcında R2 ve R3 reaktörlerinde sırasıyla $5 \mu\text{g/L}$ ve $29,2 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde olan 2,4-DNP konsantrasyonu 400 günden sonra $1 \mu\text{g/L}$ ve $2,7 \mu\text{g/L}$ değerlerinde tesbit edilmiştir.

- R1 reaktöründe 2,4-DCP konsantrasyonu $8,78 \mu\text{g/L}$ seviyelerine ulaştıktan sonra yavaş bir şekilde azalarak 400 günden sonra $2 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde ölçülmüştür. R2 reaktöründe de benzer bir eğilim söz konusu olup 2,4-DCP konsantrasyonu $10 \mu\text{g/L}$ değerlerinden $2 \mu\text{g/L}$ seviyelerine kadar düşmüştür. 2,4-DCP konsantrasyonunun en yüksek değerlere ulaştığı reaktör R3 reaktörüdür. Bu reaktörde tesbit edilen maksimum konsantrasyon $151,4 \mu\text{g/L}$ olup zamanla azalarak çalışma sonunda $2 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde ölçülmüştür. R4 reaktöründe de benzer şekilde başlangıçta $67,5 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde ölçülen 2,4-DCP konsantrasyonu 300 günden sonra $1 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde belirlenmiştir.
- R1 reaktöründe 2,6-DCP konsantrasyonu 0-200 gün arasında $16 \mu\text{g/L}$ seviyelerinde ölçülmüş, metan safhasının başlamasıyla birlikte azalarak çalışma sonunda $1 \mu\text{g/L}$ konsantrasyonunda tesbit edilmiştir. R2 reaktöründe ölçülen maksimum 2,6-DCP konsantrasyonu $9 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiş ve zamanla azalarak 535 gün sonunda $1 \mu\text{g/L}$ 'nin altında tesbit edilmiştir. R3 reaktöründe maksimum 2,6-DCP konsantrasyonu $26,5 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiş ve depolamanın başlangıcından 200 gün sonra çalışma sonuna kadar $0-5 \mu\text{g/L}$ arasında değişen konsantrasyonlarda ölçülmüştür. R4 reaktöründe de benzer bir eğilim söz konusu olup maksimum 2,6-DCP konsantrasyonu $29,65 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. 400 günlük işletme sonunda ise sızıntı suyunda 2,6-DCP konsantrasyonu $1 \mu\text{g/L}$ 'nin altında ölçülmüştür.

- Bu çalışmada sızıntı suyunda 2,4,5-TCP ve 2,4,6-TCP bileşenleri tesbit edilmiş ve bunların davranışlarının diğer fenolik bileşiklerinkine benzer şekilde gerçekleştiği görülmüştür. R1 reaktöründe 2,4,5-TCP konsantrasyonu için maksimum değer 20,4 µg/L seviyelerinde ölçülmüş ve zamanla azalarak 300 gün sonunda 5 µg/L değerlerine, 400 günden sonra ise 2 µg/L seviyelerine gerilemiştir. R2 reaktöründe maksimum 2,4,5-TCP konsantrasyonu 7,3 µg/L olarak belirlenmiş ve 300 günden sonra 2 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 ve R4 reaktörlerinde maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 67,33 ve 84,97 µg/L olarak belirlenmiştir. 2,4,5-TCP konsantrasyonu R3 reaktöründe 200 gün sonra, R4 reaktöründe ise 300 gün sonra 5 µg/L'nin altında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir.
- R1 reaktöründe çalışma süresince yapılan ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu bir ölçüm dışında 10 µg/L değerinin altında belirlenmiştir. Depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu 0-2 µg/L arasında değişen değerlerde tesbit edilmiştir. R2 reaktöründe maksimum konsantrasyonlar 3,5 µg/L seviyelerinde ölçülmüş ve depolamadan yaklaşık 300 gün sonra 1 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 reaktöründe de sadece bir ölçümde 9,9 µg/L değeri belirlenmiş ve depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde 2,3,4,6-TeCP konsantrasyonu 0,8-2,5 µg/L aralığında tesbit edilmiştir. R4 reaktöründe benzer şekilde maksimum konsantrasyon değeri 8,36 µg/L olarak belirlenmiştir. Depolamadan 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde konsantrasyon değerleri 2 µg/L'nin altında belirlenmiştir.
- R1 reaktöründe yapılan ölçümlerde PCP konsantrasyonunun 200 güne kadar artarak 144,28 µg/L seviyelerine ulaşmış ve bu aşamadan sonra deklorinasyon yoluyla azalarak 300 günden sonra 20 µg/L seviyelerinde ölçülmüştür. R2 reaktöründe maksimum PCP konsantrasyonu depolamadan 200 gün sonra µg/L olarak belirlenmiştir. Depolamadan 400 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde ise PCP konsantrasyonu 10 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R3 reaktöründe de benzer şekilde sızıntı suyunda ölçülen maksimum PCP konsantrasyonu 85,72 µg/L iken depolamanın başlangıcından 200 gün sonra yapılan tüm ölçümlerde 5 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. R4 reaktöründe PCP konsantrasyonu 200 µg/L'nin üzerinde tesbit edilmiş, 300 günden sonra yapılan ölçümlerde ise 10 µg/L'nin altında belirlenmiştir.

Farklı taban sistemlerine sahip katı atık reaktörlerinden oluşan sızıntı sularındaki fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçen miktarları belirlenmiştir. hesaplanan sızıntı suyundan yeraltına suyuna geçen fenolik bileşik yüzdeleri her bir reaktör için yeraltı suyunu temsil eden ve reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda yapılan ölçümlerde elde edilen maksimum,

minimum ve ortalama değerler ile ortalama konsantrasyonlar göz önüne alınarak hesaplanmış ve aşağıda özetlenmiştir. Genel olarak bakıldığında fenol bileşiklerinin yeraltı suyundaki konsantrasyonlarının geçirimsizlik tabakasının doğunluğa ulaşmasından sonra arttığı ifade edilebilir. Ek olarak yer altı sularını temsil eden distile sularda KOI, TOC, TN, iletkenlik ve ağır metal analizleri de gerçekleştirilerek kirletici geçiş oranları ve süreleri tesbit edilmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

- R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde yapılan tüm ölçümler göz önüne alındığında fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçen yüzdelerinin ortalamaları alınarak bu bileşiklerin kil zeminden % 34,52, kil+membran kullanılan depo sahası taban sisteminden % 35,05, kil+membrana ek olarak ara tabaka olarak bentonit içeren taban sisteminden % 18,05 ve kil+membrana ek olarak ara tabaka olarak zeolit içeren taban sisteminden % 21,82 oranında geçtiği belirlenmiştir. Ülkemizde düzenli depo sahalarının taban sistemlerinin de sıkıştırılmış kil ve yüksek yoğunluklu membran kullanılarak oluşturulduğu düşünüldüğünde bu taban sistemlerinin organik kirleticilerin yeraltı suyuna geçişini engellemekte yetersiz kaldığı görülmektedir. Katı atık düzenli depo sahalarının taban sistemlerinde bentonit ve zeolit kullanılması fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçişini yaklaşık % 50 ve %40 oranında azaltabileceği tesbit edilmiştir. Saha tabanında kullanılan bentonit ve zeolit tabakalarının kalınlığının yeraltı suyundaki kirletici konsantrasyonları ve kirletici geçiş oranlarına etkisinin belirlenmesi için ise daha ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir. Depo sahalarında geçirimsiz taban sistemlerinin mutlaka gözden geçirilmesi ve rehabilitasyonu gerekmektedir.
- Reaktörlerin tabanında yer alan distile sudaki iletkenlik parametresinin zamanla arttığı izlenmiştir. Buradan sızıntı suyunun tabanda yer alan saf suya karıştığı anlaşılmıştır. Numunelerin R3 reaktöründe iletkenlik artışı diğer reaktörlere göre daha düşük seviyelerde gerçekleşmiş ve 514 gün sonunda 163,8 $\mu\text{s/cm}$ değerinde tespit edilmiştir. R1, R2 ve R4 reaktörlerinde bu değerler sırasıyla 1375, 976 ve 1510 $\mu\text{s/cm}$ olarak belirlenmiştir. Yer altı suyunu temsil eden distile suya kirletici geçişini gösteren iletkenlik parametresinin en düşük değeri taban malzemesi olarak kil ve geomembrana ek olarak bentonitin kullanıldığı R3 reaktöründe tesbit edilmiştir. Bentonitin kirletici geçişini önemli oranda azalttığı, kille beraber geomembranın kullanıldığı R2 reaktöründe kirletici geçişinin taban malzemesi olarak sadece kil kullanılan R1 reaktörüne oranla daha düşük seviyede kaldığı belirlenmiştir. Geçirimsizlik malzemesi olarak kil ve geomembrana ek olarak zeolit kullanılan R4 reaktöründe ise en yüksek iletkenlik değeri tesbit edilmiştir. Bu

durum R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda kirletici konsantrasyonunun çalışmanın başında diğerlerinden daha yüksek oranlarda seyretmesi ile açıklanabilir.

- Sızıntı suyunun reaktör tabanından geçmeye başlamasıyla birlikte tüm reaktörlerde KOİ konsantrasyonunun artış gözlenmiştir. R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde yaklaşık 500 gün sonunda distile su örneklerinde tesbit edilen KOİ konsantrasyonları sırasıyla 4890, 3455, 1450 ve 5400 mg/L olarak belirlenmiştir. Toplam organik karbon konsantrasyonlarında da KOİ'dekine benzer bir eğilim söz konusudur. Burada da en yüksek TOC konsantrasyonu R4 reaktöründe, en düşük TOC konsantrasyonu ise R3 reaktöründe tesbit edilmiştir. R1, R2, R3 ve R4 reaktörlerinde distile suda tayin edilen TOC konsantrasyonları 514 gün sonunda sırasıyla 1190, 1080, 86,9 ve 2590 mg/L olarak belirlenmiştir. İletkenlik parametresine paralel olarak en düşük KOİ ve TOC konsantrasyonları R3 reaktörü tabanında yer alan distile suda tesbit edilmiştir. R3 reaktörü tabanında yer alan bentonit kirletici geçişini engellemektedir. Çalışma başlangıcında R4 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda KOİ ve TOC konsantrasyonlarının diğer reaktörlerde oluşan sızıntı suları KOİ ve TOC değerlerinden yüksek olması sebebiyle R4 reaktörü tabanında yer alan distile suda kirlilik daha yüksek orandadır.
- Reaktörlerin tabanında yer alan distile su numunelerinde yapılan toplam azot tayini deneyleri sonucunda, zemin geçirimsizliğinin sağlanması maksadıyla tabanda kullanılan kilin tüm reaktörlerde amonyağı adsorplaması dolayısıyla sızıntı sularında elde edilen değerlerden çok daha düşük değerler tesbit edilmiştir.
- Reaktörlerin tabanında yer alan distile sularda Cr, Cd, Pb ve Ni'e rastlanmamıştır. Çinko, bakır ve demir konsantrasyonlarında birikimden dolayı zamana bağlı olarak artış gözlenmiştir. Çinko konsantrasyonları 0,05 mg/l'nin ve bakır konsantrasyonları ise 0,02 mg/l'nin altında tespit edilmiştir. Sızıntı suyunda demir konsantrasyonunun diğer metallere göre yüksek değerlerde olması sebebiyle distile su numunelerinde de demir konsantrasyonları zamanla artış göstererek 5 mg/l değerlerine ulaşmıştır. Sızıntı suyunda bulunan ağır metallerin yer altı suyunu temsil eden distile sularda tesbit edilemeyişinin nedeni taban malzemesi olarak kullanılan zeolit, bentonit ve kilin ağır metalleri yüksek adsorplama kapasitesidir. Geçirimsizlik malzemesi olarak kullanılan bu doğal materyallerin ağır metalleri giderme verimleri yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile belirlenmiştir.

Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında bulunan organik ve inorganik kirleticilerin yer altı sularına geçişinde ana mekanizmalar olan adveksiyon-dispersiyon ve difüzyon transfer

katsayıları tesbit edilmiştir. Çalışma kapsamında, hidrofilik organik kirleticilerin (fenol ve fenol bileşikleri) her bir reaktör için kabul edilen eşdeğer tabakalardaki difüzyon katsayılarının hesaplanmasında ve inorganik kirleticilerin (ağır metaller) dispersiyon ve dispersivite katsayılarının hesaplanmasında basitleştirilmiş Ogata ve Banks denklemi kullanılmış olup, Katsumi vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen parametrik çalışmada olduğu gibi organik kirleticiler için retardasyon faktörü, $R = 1$ kabul edilerek efektif difüzyon katsayıları, inorganik kirleticiler için retardasyon faktörü, $R = 2$ kabul edilerek efektif dispersiyon ve dispersivite katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, organik kirleticiler için $t = 535.63$ gün ve inorganik kirleticiler için $t = 514.17$ gün değerindeki taşınım süreci boyunca sızıntı suyunda (C_0) ve temsili akifer tabakasındaki (C) organik kirletici konsantrasyonları tespit edilmiş olup, ortalama değerlere göre geçiş yüzdeleri (C/C_0) belirlenmiştir. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Organik kirleticiler (fenol ve fenol bileşikleri) için en yüksek efektif difüzyon katsayıları tüm reaktör sistemleri için 2,3,4,6-TeCP, 2,6-DCP, 2,4,5-TCP ve 2,4-DNP fenol bileşikleri için elde edilmiş olup bu değerler 4.41×10^{-10} m²/s ile 10.671×10^{-10} m²/s değerleri arasında değişim göstermektedir.
- Düşük hidrolik iletkenliğe sahip kil ve bentonitten teşkil edilen kompozit tabakalarda düşük dispersiyon katsayıları hesaplanmış olup, kil ve bentonite nazaran daha yüksek hidrolik iletkenliğe sahip zeolit malzeme ile teşkil edilmiş R4 reaktör sistemindeki inorganik kirleticiler için daha yüksek dispersiyon katsayıları hesaplanmıştır. Geomembran tabakasına sahip R2, R3 ve R4 reaktör sistemleri için yapılan hesaplamalar neticesinde göz önüne alınan inorganik kirleticilerden Cu'nun dispersiyon katsayısı Zn ve Fe'e nazaran daha yüksek değerlerde elde edilmiştir.

Reaktörlerin tabanında kullanılan geçirimsizlik taban malzemelerinin organik ve inorganik kirleticileri adsorplama kapasiteleri araştırılmış, çalışmalar ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Nikelin adsorbantlar ile giderim yüzdesi zeolit, bentonit ve kil miktarının bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon hızı adsorbant miktarı arttıkça artmaktadır. Bu artışın nedeni adsorbantların yüzey alanının artmasıdır. Optimum zeolit, bentonit ve kil dozu sırasıyla, 10 g/L, 6 g/L ve 6 g/L olarak tesbit edilmiştir. Optimum adsorbant dozlarında zeolit, bentonit ve kil için nikel giderme verimleri sırasıyla %90, %82 ve %35 olarak belirlenmiştir. Nikel adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, denge durumuna yaklaşıldıkça adsorpsiyon hızı düşmektedir. Adsorbant

olarak zeolit kullanıldığında 15 dakika, bentonit kullanıldığında 30 dakika, kil kullanıldığında ise 10 dakika temas süreleri dengeye ulaşmak için yeterlidir. Her adsorbant için adsorpsiyon verimi giriş nikel konsantrasyonu arttıkça düşmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi mevcuttur. Nikelin zeolitle ve kille adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça artmakta, bentonitle adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durum nikelin bentonitle adsorpsiyonunun ekzotermik yapısından kaynaklanmaktadır. Nikelin bentonitle adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur.

- Kurşun adsorpsiyonunda, adsorpsiyon yüzdesi ve hızı adsorbant miktarı arttıkça artmakta, adsorbant dozunun zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla 5 g/L, 1,2 g/L ve 10 g/L olduğu durumlarda kurşun gideriminin %98, %96 ve %80 oranında gerçekleştiği ve bundan daha yüksek adsorbant dozlarında verimde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Yapılan çalışmalar kurşun adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve denge durumuna yaklaşıldıkça adsorpsiyon hızının yavaşladığını göstermiştir. Zeolit için 60 dakika, bentonit için 15 dakika ve kil için 5 dakika temas süresinden sonra kurşun gideriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Kurşun giderim verimi çözeltinin giriş konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge izotermine göre kurşunun zeolitle adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça azalmakta, kil ile adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça artmakta ve bentonit ile adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak önemli bir değişiklik olmamaktadır.
- Çinkonun zeolit, bentonit ve kil ile adsorpsiyonunda optimum adsorbant dozu sırasıyla 10 g/l, 5 g/l ve 10 g/l olarak belirlenmiştir. Optimum adsorbant dozuna ulaşıncaya kadar sulu çözeltiden çinko giderim verimi artmakta daha sonra verim hemen hemen sabit kalmaktadır. Optimum doz için giderim verimleri zeolit, bentonit ve kil için sırasıyla %65, %96 ve %55 olarak tesbit edilmiştir. Adsorpsiyonun zeolit için 20 dakikalık, bentonitin 30 dakikalık ve kil için 10 dakikalık bekleme süresinde dengeye ulaştığı görülmüştür. Tüm adsorbantlar için giriş çinko konsantrasyonu arttıkça verimin düştüğü tesbit edilmiştir Çinkonun tüm adsorbantlar ile adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça verim azalmaktadır. Bu durum zeolit, betonit ve kil ile çinko adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.
- 4-NP'ün zeolit, bentonit ve kil üzerine adsorpsiyonunda 4NP giderimi adsorbant miktarı arttıkça artmaktadır ancak zeolit için 5 g'dan, bentonit için ise 20 g'dan daha yüksek adsorbant miktarlarında verimde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu sebeple 4-NP'nin zeolitle adsorpsiyonunda optimum dozun 5 g/L (%51 verim), bentonitle adsorpsiyonunda

optimum dozun 20 g/L (%68 verim) olduğu belirlenmiştir. 4-NP adsorpsiyonu ilk 1 saat içinde hızlı bir şekilde gerçekleşirken zamanla adsorpsiyon hızı düşmektedir. Yapılan çalışmalarda, 120 dakikalık bekletme süresinden sonra zeolit ve bentonit ile 4-NP gideriminde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. 4-NP giderim veriminin her iki adsorbant için de giriş konsantrasyonu arttıkça azaldığı belirlenmiştir. 298, 318 ve 338 °K sıcaklıklardaki adsorpsiyon denge izotermine göre 4NP'ün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonu sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu durum zeolit ve bentonit üzerine 4NP adsorpsiyonunun ekzotermik yapıda olduğunun göstergesidir. Kil ile 4-NP adsorpsiyonunda, kilin modifiye edilmeden, düzenli depolama sahalarında kullanıldığı orjinal haliyle 4-NP'ü adsorplaması ile ilgili sonuç alınamamıştır.

- Pentaklorofenolün zeolitle adsorpsiyonunda optimum dozun 7 g/L (%34 verim), bentonitle adsorpsiyonunda optimum dozun 1 g/L (%27 verim) olduğu belirlenmiştir. Zeolit ve bentonit üzerine Pentaklorofenol adsorpsiyonunun ilk 120 dakika içinde hızlı bir şekilde gerçekleştiği, 180 dakikadan sonra adsorpsiyon veriminde önemli bir değişikliğin olmadığı tesbit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, Pentaklorofenol giderim veriminin her iki adsorbant için de giriş konsantrasyonu arttıkça azaldığı ve Pentaklorofenolün zeolit ve bentonitle adsorpsiyonunun sıcaklıkla ters orantılı olduğu belirlenmiştir. Kil ile Pentaklorofenol adsorpsiyonunda, kilin modifiye edilmeden, düzenli depolama sahalarında kullanıldığı orjinal haliyle Pentaklorofenolü adsorplaması ile ilgili sonuç alınamamıştır.

Düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun depo tabanında kullanılan kil, bentonit ve zeolitin geoteknik özelliklerin belirlemek, düzenli depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun kil, bentonit ve zeolitin geoteknik özellikleri üzerine etkisini belirlemek; ve bu malzemelerin depo tabanlarında kullanılabilirliğini araştırmak üzere yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Değerlendirmeleri yapılan kıvam limitleri ve hidrometre deneyleri sonucunda kil numunesi, Granülometre Eğrisine göre %35 kil, %65 silt içeriğine sahip; USC'ye göre CL sınıfı düşük plastisiteli siltli kil sınıfına girmektedir. Bentonit numunesi, Granülometre Eğrisine göre % 89 kil, %11 silt içeriğine sahip olup; USC'ye göre CH sınıfı yüksek plastisiteli kil sınıfına girmektedir. Yapılan kıvam limitleri deneyleri sonucunda zeolite ait plastik limit ve plastisite indisi değerleri elde edilememiştir. Zeolit numunesi, Granülometre Eğrisine göre %91 silt, %9 kil içermekte olup; %91 silt içeriği gözönüne alınarak USC'ye göre MH sınıfı plastisitesi olmayan siltli zemin sınıfında bulunmaktadır.

- Piknometre deney sonuçlarına bağlı CH sınıfı bentonit kili $3,75 \text{ g / cm}^3$, CL sınıfı siltli kil $2,63 \text{ g / cm}^3$, MH sınıfı silt zeolit ise $2,08 \text{ g / cm}^3$ dane birim hacim ağırlığına sahiptir. Zeminlerin özgül ağırlıkları dikkate alındığında en sıkı zemin özelliği bentonite aittir. Dane birim hacim ağırlığı arttıkça zeminlerin geçirimsizlik özellikleri de artacağından depo tabanında geçirimsizliği sağlamak üzere kullanılacak uygun malzeme bentonittir.
- Yüksek plastisite indisine sahip zeminlerin hidrolik iletkenliği düşük plastisiteli zeminlere göre oldukça azdır. Kıvam limitleri deneyleri sonucunda zeminlerin plastisite indisi değerleri (I_p); bentonit kilinde %329, kilde % 16 olarak gözlenmiştir. Zeolitin ise plastisite indisi değeri elde edilememiştir. Bu sonuçlara dayanarak, yüksek plastisiteye sahip CH bentonit kili depo tabanında daha düşük hidrolik iletkenlik sağlayacağından taban malzemesi olarak kullanılabilirliği düşük plastisiteli CL kiline nazaran daha uygundur. Zeolitin ise plastisitesinin bulunmaması çok düşük hidrolik iletkenlik özelliğine sahip olduğunu gösterdiğinden depo tabanlarında tek başına kullanımı uygun değildir.
- Zeminlerin plastisitesi arttıkça şişme potansiyeli de artar. Zeminlerin aktivite katsayıları ve % kil içeriklerine bağlı en yüksek şişme eğilimi yüksek plastisiteli CH sınıfı bentonit kilinde elde edilmiştir. Düşük plastisiteli CL sınıfı kil düşük şişme özelliğine sahiptir. Zeolit ise plastisiteye sahip olmadığından ve kil içeriği % 9 gibi çok düşük bir oranda bulunduğundan aktivite katsayısı elde edilememiştir. Bu durum zeolitin şişme potansiyelinin olmadığını göstermektedir.
- Sızıntı suyunun kimyasal bileşimi zeminlerin geoteknik özelliklerinde önemli değişimlere neden olur. Sızıntı suyu etkisi altında CL sınıfı düşük plastisiteli kilin likit limit ve plastisite indisi değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum plastisitesi yüksek CH sınıfı bentonit kilinde likit limit değerinde azalma, plastisite indisi değerinde ise artma olarak ortaya çıkmıştır. Kıvam limit değerlerinde gözlenen bu değişim sonucunda CL sınıfı kil ve CH sınıfı bentonit kili zemin sınıflandırmasında sınıf değiştirme eğilimine uğrayarak depo tabanları için istenilen mühendislik parametrelerinden uzaklaşmıştır.
- CL ve CH sınıfı killerin kıvam limit değerlerinde gözlenen bu değişimin nedeni killerin sızıntı suyuyla etkileşiminde yüksek katyon konsantrasyonu etkisi altında kolloidal özellik göstererek flokülasyona uğrayıp granülleşmesinden kaynaklanmıştır. Sızıntı suyunun kimyasal içeriğinden dolayı flokülasyona uğrayan killi zeminlerde büzülme çatlakları oluşması sonucunda hidrolik iletkenliklerinde artış meydana gelmektedir.

- MH sınıfı zeolitin kıvam limitleri deneyleri sonucunda plastisite indisi değerleri elde edilememiştir. Sızıntı suyu etkisi altında likit limit değerinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Zeolitin yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve güçlü adsorbsiyon özelliğinden dolayı sızıntı suyunun kimyasal içeriği zeolitin zemin özelliklerini kil ve bentonit gibi etkilememiştir.
- Düşük hidrolik iletkenlik özelliğinden dolayı depo tabanlarında istenilen geçirimsizliği sağlaması nedeniyle kullanılabilir uygun malzeme yüksek plastisiteli CH sınıfı bentonit kilidir. Ancak plastisitesi yüksek zeminler yüksek şişme potansiyeline sahip olduğundan kurduklarında büzölmelere maruz kalacaktır. Ayrıca killi zeminlerin geoteknik özelliklerinin sızıntı suyundaki kimyasallardan etkilenmesi sonucunda hidrolik iletkenlikleri artacak; bu durum geçirimsiz tabakanın sürekliliğini bozacaktır.
- Şişme özelliği bulunmayan ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip zeolit sızıntı suyundan killer gibi etkilenmediğinden çatlak oluşturma ve büzölme riski taşımamaktadır.
- Depo tabanlarının tasarımında yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve adsorpsiyon özelliğinden dolayı zeolitin, yüksek plastisiteli bentonit killeriyle beraber kullanılması uygun bir alternatif yöntemdir. Ancak zeolit düşük hidrolik iletkenlik göstereceğinden bentonit kilinin geçirimliliğini arttırabilecektir. Bu zeminlerin depo tabanlarında hangi oranda kullanılacakları ayrı bir çalışma gerektirmektedir.

7. YORUMLAR VE ÖNERİLER

Düzenli depo sahalarında gerçekleşen anaerobik ayrışmanın, sızıntı suyu bünyesinde bulunan organik (fenol ve fenol bileşikleri) ve inorganik (ağır metaller) kirleticilerin düzenli depo sahaları alternatif taban sistemlerinden geçişinin, taban malzemesi olarak kullanılan zeolit, bentonit ve kilin bu kirleticileri adsorplama kapasitelerinin ve taban malzemelerinin sızıntı suyuna maruz kaldıklarında geoteknik özelliklerinde meydana gelen değişimin incelendiği pilot ölçekli olarak gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda ;

Anaerobik, geri devirli olarak işletilen ve farklı taban sistemlerine sahip reaktörlerde oluşan sızıntı sularında konvansiyonel parametrelerin yanında organik kirletici olarak fenol ve fenol bileşiği, inorganik kirletici olarak da ağır metaller tesbit edilmiştir. Bu kirleticiler yer altı suyunu temsil eden distile sularda da tesbit edilmiş, gerek organik gerekse inorganik kirleticilerin taban sistemlerinden geçtiği belirlenmiştir. Sızıntı suyunda organik kirleticilerin depo sahası tabanından yeraltı suyuna geçişinde etkin mekanizma difüzyon, inorganik kirleticilerin geçişinde ise etkin mekanizma adveksiyon ve difüzyon prosesleridir. Sızıntı sularında tesbit edilen fenol ve fenol bileşiklerinin organik yapılarından dolayı biyolojik olarak ayrıştığı da tesbit edilmiştir. Klasik depo sahası taban sistemlerinin organik kirleticilerin geçişini engellemekte yetersiz kaldığı, buna bağlı olarak saha tabanında bentonit ve zeolitin kullanılması durumunda fenol ve fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçişinin % 35-50 oranında engellenebileceği tesbit edilmiştir. Saha tabanında bentonit kullanılmasının zeolite göre kirletici geçişinin engellenmesi üzerinde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Saha tabanının geçirimsizliğinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılacak bentonit veya zeolit tabakasının kalınlığının kirletici geçişi üzerindeki etkilerinin ortaya konabilmesi için daha ayrıntılı çalışmalar yapılması gerekmektedir. İnorganik kirleticilerin yer altı suyuna geçiş yüzdelерinin çok düşük olduğu, bunun nedeninin ise taban malzemeleri üzerine adsorpsiyon prosesi olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çalışma kapsamında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile uyumludur.

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Odayeri ve Kömürcüoda düzenli depolama sahaları taban örtü malzemesi olarak kullanılan kil ve kullanılabilirliği araştırılan doğal materyaller zeolit ve bentonitin ağır metalleri adsorplama kapasitelerinin, toksik organik kirleticileri adsorplama kapasitelerinden çok daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Sızıntı suyu bünyesinde bulunan ağır metallerden nikel, kurşun ve çinkoyu sulu çözeltilerden gidermede zeolit ve bentonitin, kile oranla daha iyi adsorbantlar olduğu belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda zeolit ve bentonitin sızıntı suyunda sıklıkla bulunan fenol

bileşiklerinden olan 4-NP ve Pentaklorofenolü adsorplama kapasitelerinin ağır metallere oranla daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. İki fenol bileşiğinin adsorpsiyonunda bentonitin adsorplama kapasitesinin zeolitten daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Kilin orijinal haliyle yapılan denemelerden ise model çalışmalarına uygun olacak sonuç alınamamıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, düzenli depolama sahalarında geçirimsizlik tabakası olarak kullanılan kil tabakaları arasına belli kalınlıkta zeolit veya bentonit serilmesinin sızıntı sularından gerek ağır metal gerekse VOC gideriminde etkili olarak bu kirleticilerin yer altı sularına geçişini önemli oranda engelleyeceğini göstermiştir.

Çalışma kapsamında sızıntı sularında ve yer altı sularını temsil eden distile sularda tesbit edilen organik ve inorganik kirleticilerin kompozit geçirimsizlik tabakalarındaki taşınım süreçlerine ilişkin olarak yapılan matematiksel hesaplar ile söz konusu kirleticiler için efektif difüzyon, dispersiyon ve dispersivite katsayıları belirlenmiştir. Elde edilen difüzyon, dispersiyon ve dispersivite katsayılarının kil tabakadan oluşan taban sistemine sahip R1 ve kil tabaka ve geomembrandan oluşan taban sistemine sahip R2 reaktörleri taban sistemlerinden yeraltı suyuna geçen organik ve inorganik kirleticiler için daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Difüzyon, dispersiyon ve dispersivite katsayılarına bağlı olarak kil ve geomembrana ek olarak bentonitin kullanıldığı R3 ve zeolitin kullanıldığı R4 reaktörleri taban sistemlerinden yeraltı suyuna geçen organik ve inorganik kirleticilerin difüzyon ve dispersiyon hızlarının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Projelendirme kriterleri gereğince, çalışma kapsamında analiz edilen organik ve inorganik kirleticilerin farklı işletme şartları altındaki (sızıntı suyu yüksekliği, kompozit tabaka kalınlığı, geomembrandaki delik alanı değeri, geomembran ve kompozit tabaka arasındaki temasın kalitesi, retardasyon faktörü, geomembrandaki delik sıklığı, vb.) taşınım süreçlerini temsil eden katsayıların belirlenmesi maksadıyla gelecek çalışmalarda çeşitli mühendislik senaryoları üretilerek konu ile ilgili bir veri tabanı oluşturulacaktır.

Sızıntı suyunun kimyasal bileşiminin taban malzemeleri geoteknik özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan analizler sonucunda, sızıntı suyunun kil ve bentonit zeminlerin geoteknik özelliklerinde önemli değişimlere neden olduğu ancak yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve güçlü adsorbsiyon özelliğinden dolayı zeolitin zemin özelliklerini etkilemediği tesbit edilmiştir.

Yeni inşa edilecek katı atık düzenli depo sahaları ile rehabilite edilecek depo sahalarında, mineral geçirimsizlik tabakası olarak kullanılacak kil tabakalarının arasına zeolit veya bentonit tabakasının teşkili ile yer altı suyu kirliliğine sebep olan kirleticilerin geçişinin

önemli oranda azaltılabileceği belirlenmiştir. Düzenli depolama sahaları geçirimsizlik taban malzemesi olarak kil ve geomembrana ek olarak önerilen zeolit veya özellikle bentonitin kalınlığı ve maliyeti ile ilgili ek çalışmalar gereklidir.

KAYNAKLAR

- Al-Momani, F., (2003), "Combination of Photo-oxidation Processes with Biological Treatment", Doktora Tezi, Barselona Üniversitesi, İspanya.
- Al-Haj, A.A. ve El-Bisthawi, R., (1997), "Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff", *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 69:27-34.
- Alpendurada, M.F., (2000), "Solid-phase Microextraction: a Promising Technique for Sample Preparation in Environmental Analysis", *Journal of Chromatography A*, 889 :3-14.
- Alvarez-Vazque, H., Jefferson , B. ve Judd, S.J., (2004), "Membrane Bioreactors vs Conventional Biological Treatment of Landfill Leachate: A Brief Review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(10):1043-1049.
- Andreottola, G. ve Cannas, P., (1992), "Chemical and Biological Characteristics of Landfill Leachate", *Landfilling of Waste : Leachate*, Chapman & Hall, In T. H. Christensen, R. Cossu, & R. Stegmann (Ed.).
- APHA, American Public Health Association, (2005), *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, , Washington DC.
- Arasan, S., Yetimoğlu, T., (2008) "Effect of Inorganic Salt Solutions on the Consistency Limits of Two Clays ", (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Erzurum, 2008.
- Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Jou, C.J. ve Lewandowaski, G., (1993), "Effect of pH on the Anaerobic Dechlorination of Chlorophenols in a Defined Medium", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 39:772-777.
- Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Lewandowaski, G.A. ve Jou, C., (1999), "Anaerobic-Aerobic Treatment of Halogenated Phenolic Compounds", *Water Resarch.*, 33:681-692.
- Atuanya,E.I., Purohit, H.J. ve Chakrabarti, T., (2000), "Anaerobic and Aerobic Biodegradation of Chlorophenols Using UASB and ASG Bioreactors", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 16: 95-98.
- Bartak, P. ve Cap, L., (1997), "Determination of Phenols by Solid-Phase Microextraction", *Journal of Chromatography A*, 767: 171-175.
- Baun, D.L. ve Christensen T.H., (2004), "Speciation of Heavy Metals in Landfill Leachate: A Review", *Waste Management & Research*, 22(1):3-23.
- Baun, A., Reitzel, L.A., Ledin, A, Christensen, T.H. ve Bjerg, P.L., (2003), "Natural Attenuation of Xenobiotic Organic Compounds in a Landfill Leachate Plume (Vejen, Denmark)", *Journal of Contaminant Hydrology*, 65: 269-291.
- Baun, A., Ledin, A., REitzel, L.A., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., (2004), "Xenobiotic Organic Compounds in Leachates from Ten Danish MSW Landfills-Chemical Analysis and Toxicity tests", *Water Research*, 38(18):3845-3858.
- Bedient, P., (2004), "Contaminant Transport Equations", Rice Üniversitesi, Ders Notları, p.16.
- Benson, C., (1993), "Probability Distributions for Hydraulic Conductivity of Compacted Soil Liners", *Journal of Geotechnical Engineering*, 119(3):471-486.
- Benson, C. ve Daniel, D. (1994a), "Minimum Thickness of Compacted Soil Liners: I. Stochastic Models", *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, 120 (1):129-152.

- Benson, C. ve Daniel, D. (1994b), "Minimum Thickness of Compacted Soil Liners: II. Results and Case History" *Journal of Geotechnical Engineering ASCE*, 120 (1):152-172.
- Bereket, G., Aroğuz, A.Z. ve Özel, M.Z. (1997), Removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 187:338-343.
- Berger, W., Kalbe, U.ve Goebbels, J., (2002), "Fabric Studies on Contaminated Minerals Layers in Composite Liners", *Applied Clay Science*, 21:89-98.
- Berrueta J, Gutierrez A ve Fueyo G, (1996), "Anaerobic Treatment of Leachates in a Pilot-scale UASB: Strategy of Start-up", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 67(3):302-314.
- Bilgili, M.S., (2005) "Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Bilgili, M.S., (2006), "Adsorption of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by XAD-4 Resin: Isotherm, Kinetik and Thermodynamic Analysis", *Journal of Hazardous Materials*, B137:157-164.
- Blakey, N.C., Road, H. ve Bucks, M., (1998), "Model Prediction of Landfill Leachate Volume", *Sardinia-98 Symposium, CISA, Sanitary Environmental Engineering Center, Cagliari, Italy.*
- Boopathy, R., (1997), "Anaerobic Phenol Degradation by Microorganisms of Swine Manure", *Current Microbiology*, 35: 64-67.
- Boyd, S.A., Shelton D.R. ve Tiedje, J.M., (1983), "Anaerobic Biodegradation of Phenolic Compounds in Digested Sludge", *Applied and Environmental Microbiology*, 46: 50-54.
- Boyd, S.A. ve Shelton, D.R., (1984), "Anaerobic Biodegradation of Chlorophenols in Fresh and Acclimated Sludge", *Applied and Environmental Microbiology*, 47:272-277.
- Bozkurt, S., Moreno, L. ve Neretnieks, I., (1999), "Long-term Fate of Organics in Waste Deposits and Its Effect on Metal Release", *Science of the Total Environment*, 228(2-3):135-152.
- Brown, K.W. ve Donnelly, K.C.(1988), "An estimation of the Risk Associated with the Organic Constituents of Hazardous and Municipal Waste Landfill Leachates", *Journal of Hazardous Wastes and Hazardous Materials* 5(1):1-30.
- Callahan, M. A., Slimak, M. W., Gabel, N. W., May, J. P., Fowler, C. F., Freed, J. R., Jennings, P., Durfee, R. L., Whitmore, F. C., Maestri, B., Mabey, W. R., Holt, B. R. ve Gould, C., (1979), "Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants." EPA Report-440/4-79-029b. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Carman, P.C., (1937), "Fluid Flow through Granular Beds", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, 150.
- Carman, P.C., (1956), "Flow of Gases through Porous Media", *Butterworths Scientific Publications, London.*
- Carrier, W.D., (2003), "Goodbye, Hazen; Hello, Kozeny-Carman", *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*", 1054.
- Chen, S.T., Hsu, C.Y. ve Berthouex, P.M., (2006), "Fate and Modeling of Pentachlorophenol Degradation in a Laboratory-Scale Anaerobic Sludge Digester", *Journal of Environmental Engineering*, 132:795-802.

- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Filip, Z., Gron, C. ve Christensen, T.H., (1998), "Characterization of the Dissolved Organic Carbon in Landfill Polluted Groundwater", *Water Research*, 32:125-135.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.J. ve Heron, G., (2001), "Review: Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes", *Applied Geochemistry*, 16:659-718.
- Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S. Ve Filipan, T., (1997), "Metal Ion Exchange by Cement Hydration Development", *Water Research*, 31:1379-1382.
- Daszkiewicz, K.B., Debicka, M. ve Voelkel, A., (2004), "Comparison of Three Derivatization Ways in the Separation of Phenol and Hydroquinone from Water Samples", *Journal of Chromatography A*, 1052:233-236.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E. ve Çetişli, H., (2005), "Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 286:43-52.
- Donlon, B.A., Razo-Florez, E., Lettinga, G. ve Field, J.A., (1996), "Continuous Detoxification, Transformation, and Degradation of Nitrophenols in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors", *Biotechnology and Bioengineering*, 51: 439-449.
- Edil, T.B., (2003), "A Review of Aqueous-Phase VOC Transport in Modern Landfill Liners", *Waste Management* 23:561-571.
- Ehrig, H. J. ve Scheelhaase, T., (1993), "Pollution Potential and Long Term Behaviour of Sanitary Landfills", *Proceedings Sardinia 93, Fourth International Waste Management and Landfill Symposium, CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, Cagliari, Italy.*
- El-Fadel, M, Findikakis A.N. and Leckie J.O., (1997), "Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling", *Journal of Environmental Management*, 50(1): 1-25.
- Ennik-Maarsen, K.A., Louwerse, A., Roelofsen, W. ve Stams A.J.M., (1998), "Influence of Monochlorophenols on Methanogenic Activity in Granular Sludge", *Water Research*, 32: 2977-2982.
- Farquar, G.J. ve J.F. Sykes, (1980), "Landfill Leachate Migration in Soil", *Proceedings of Leachate Management Seminar, Toronto-Ontario, 20-21 November, Ontario, Canada.*
- Farooqi, I.H., Basheer, F. ve Ahmad, T., (2008), "Studies on Biodegradation of Phenols and m-Cresols by Upflow Anaerobic Sludge Blanket and Aerobic Sequential Batch Reactor", *Global Nest Journal*, 10: 36-46.
- Fatta, D., Papadopoulos, A. ve Loizidou, M., (1999), "A Study on the Landfill Leachate and its Impact on the Groundwater Quality of the Greater Area", *Environmental Geochemistry and Health*, 21:175-190.
- Fırat, S.D., (2009), "Kil, Bentonit ve Zeolitin Geoteknik Özelliklerinin Sızıntı Suyu Etkisiyle Değişimi İncelenerek Depo Tabanlarında Kullanılabilirliğinin Değerlendirilmesi", *Lisans Tezi, YTÜ, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.*
- Field, J.A. ve Sierra-Alvarez, R., (2008), "Microbial Degradation of Chlorinated Phenols", *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7:211-241.
- Foose, G.J., Benson ve C.H., Edil, T.B., (2001), "Analytical Methods For predicting Concentration And Mass Flux From Composite Landfill Liners", *Geosynthetics International*, 8:551-575.

- Foose, G.J., Benson, C.H. ve Edil, T.B., (2002), "Comparison of Solute Transport in Three Composite Liners", *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE 128(5):391–403.
- Foose, G.J., (2010), "A Steady-State Approach for Evaluating the Impact of Solute Transport Through Composite Liners on Groundwater Quality", *Waste Management*, doi:10.1016/j.wasman.2010.02.027.
- Freundlich, H.M.F., (1906), „Uber Die Adsorption in Losungen, *Z. Physical Chemistry*, 57:385–470.
- Giroud, J.P., (1997), "Equations for Calculating the Rate of Liquid Migration Through Composite Liners due to Geomembrane Defects", *Geosynthetics International*, 4(3–4):335–348.
- Golan, M., Whitson, C.H., (1986), "Well Performance", Springer Science & Business, ISBN 0934634750, 9780934634755, p.617.
- Gonzalo, M.S., Martinez, M. ve Leton, P., (2007), "Anaerobic Treatment of Phenol in a Continuous Fluidized-bed Bioreactor", *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen, Denmark.
- Günay, A., Arslankaya, E ve Tosun İ., (2007), "Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 146:362-371.
- Hagblom, M.M. ve Young, L.Y., (1990), "Chlorophenol Degradation Coupled to Sulfate Reduction". *Applied Environmental Microbiology*, 56(11):3255-3260.
- Hajji, T., K, Lepine, F., Bisailon, J.G. ve Beaudet, R., (1999), "Simultaneous Removal of Phenol, ortho- and para-Cresol by Mixed Anaerobic Consortia", *Centre de Microbiologie et de Biotechnologie, Institut National de la Recherche Scientifique- Institut Armand Frappier, Université du Québec, Canada*.
- Haijian , X., Yunmin, C., Han, K, Xiaowu, T. ve Renpeng, C., (2009), "Analysis of Diffusion-Adsorption Equivalency of Landfill Liner Systems for Organic Contaminants", *Journal of Environmental Sciences*, 21:552-560.
- Hallbourg, R., Delfina J. and Miller, W. L., (1992), "Organic Priority Pollutants in Groundwater and Surface Water at Three Landfills in North Central Florida", *Water, Air and Soil Pollution*, 65(3-4):307-322.
- Hameed, B.H., Chin, L.H. ve Rengaraj, S., (2008), "Adsorption of 4-Chlorophenol onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust", *Desalination*, 225:185-198.
- Hamdaoui, Q. ve Naffrechoux, E., (2007), "Modelling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon; Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determinations of Thermodynamic Parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 147:381-394.
- Haxo H. ve Lahey, A., (1988), "Transport of Dissolved Organics from Dilute Aqueous Solutions through Flexible Membrane Liners", *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 5(4):275-294.
- Jensen D.L. ve Christensen TH, (1999), "Colloidal and Dissolved Metals in Leachates from Four Danish Landfills", *Water Research*, 33(9):2139-2147.

- Jimenez L., Alzaga R. ve Bayona J.M., (2002), "Determination of Organic Contaminants in Landfill Leachates: A Review", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82(7):415-430.
- Jin P.ve Bhattacharya S.K., (1997), "Toxicity and Biodegradation of Chlorophenols in Anaerobic Propionate Enrichment Culture", *Water Environmental and Research*, 69: 938-947.
- Johnson, R.L., Cherry, J.A. ve Pankow, J.F., (1989), "Diffusive Contaminant Transport in Natural Clay:A Field Example and Implications for Clay-Lined Waste Disposal Sites", *Environmental Science and Technology*, 23(3):340-349.
- Kalbe, U., Muller, W., Berger, W.ve Eckardt, J., (2002), "Transport of Organic Contaminants within Composite Liner Systems", *Applied Clay Science*, 21:67-76.
- Kim, J.Y., Edil, T.B.ve Park, J.K., (2001), "Volatile Organic Compound (VOC) Transport through Compacted Clay", *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, ASCE, 127(2):126-134.
- Karim,K. ve Gupta, S.K., (2001), "Biotransformation of Nitrophenols in Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reaktors", *Bioresource Technology*, 80:179-186.
- Karim,K. ve Gupta, S.K., (2003), "Continuous Biotransformation and Removal of Nitrophenols under Denitrifying Conditions", *Water Research*, 37: 2953-2959.
- Karlsson, A., Ejlertsson, J., Nezirevic, D. ve Svensson, B.H., (1999), "Degradation of Phenol Under Meso- and Thermophilic, Anaerobic Conditions", *Anaerobic Metabolism/Microbial Chemistry*, 5: 25-35.
- Karlsson, A., (2000), "Anaerobic Degradation of Phenol and Related Aromatics", Linköping University, Department of Water and Environmental Studies, No:212 , İsveç.
- Katsumi, T., Benson, C.H., Foose, G.J., Kamon, M., 2001. Performance-based design of landfill liners. *Journal of Engineering Geology*, Elsevier Science Publishers 60(1-4): 139-148.
- Kaya, A., Ören, A.H., (2005), "Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions to Bentonite ", *Journal of Hazardous Materials*", B125:183-189.
- Kharoune, L., Khaourune, M. ve Lebeault, J.M., (2002), "Aerobic Biodegradation of 2,4,6-Trichlorophenol by a Microbial Consortium-Selection and Characterization of Microbial Cnsortium", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59:112-117.
- Khoury, N., Dott, W. ve Kampfer, P. (1992a), "Anaerobic Degradation of P-Cresol in Batch and Continuous Cultures by a Denitrifying Bacterial Consortium", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37:529-531.
- Khoury, N., Dott, W. ve Kampfer, P. (1992b), "Anaerobic Degradation of Phenol in Batch and Continuous Cultures by a Denitrifying Bacterial Consortium", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37:524-528.
- Kjeldsen, P. ve Christophersen, M., (2001), "Composition of Leachate From Old Landfills in Denmark", *Waste Management and Research*, 19:249-256.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A. ve Christensen, T.H., (2002), "Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(4): 297 – 336.
- Kozeny, J., (1927), "Über Kapillare Leitung Des Wassers in Boden", *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien Math. Naturwiss. Kl., Abt. 2a*, 136, 271-306 (in German).

- Kruempelbeck, I. ve Ehrig, J.G., (1999), "Long-term Behaviour of Municipal Solid Waste Landfills in Germany", Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 4-8 October 1999, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.
- Krug, M.N. ve Ham, R.K., (1997), "Analysis of Long-Term Leachate Characteristics", Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium, CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, Cagliari, Italy.
- Kuleyin, A., (2007), "Removal of Phenol and 4-Chlorophenol by Surfactant-Modified Natural Zeolite", Journal of Hazardous Materials, 144:307-315.
- Küçükkgül, O., (1999), "Katı Atık Düzenli Depolama Sahaları Sızıntı Suyu Özelliklerinin Değişimini İfade Eden Bir Matematiksel Model", Doktora tezi, İTÜ, İstanbul.
- Kwon, S.C., Song, D.I. ve Jeon, Y.W., (1998), "Adsorption of Phenol and Nitrophenol Isomers onto Montmorillonite Modified with Hexadecyltrimethylammonium Cation", Separation Science and Technology, 33(13):1981-1998.
- Langmuir, I., (1916), "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, Journal of American Chemical Society, 38:2221-2295.
- Leao, S., Bishop, I. ve Evans, D., (2001), "Assessing the Demand of Solid Waste Disposal in Urban Region by Urban Dinasmic Modelling in a GIS Environment", Resources, Conservation and Recycling, 33: 289-313.
- Lee, M., Yeh, Y., Hsiang, W. ve Hwang, B., (1998), "Solid-phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Determining Chlorophenols from Landfill Leachates and Soil", Journal of Chromatography A, 806: 317-324.
- Lepine, F., Bisaillon, J.G., Milot, S., Khalid, T.H., Beudet, R. ve Villemur, R., (1996), "Transformation of Phenol into Phenylalanine by a Methanogenic Consortium", Environmental Microbiology, 62: 809-814.
- Llompart, M., Li, K. ve Fingas, M., (1999), "Headspace Solid Phase Microextraction (HSSPME) for the Determination of Volatile and Semi-volatile Pollutants in Soil", Talanta, 48(2): 451-459.
- Manceau, A., Schlegel, M., Nagy, K.L. ve Charlet, L., (1999), "Evidence for the formation of Trioctahedral Clay upon Sorption of Co^{+2} ", Journal of Colloidal Interface Science, 220:181-197.
- Martensson, A. M., Aulin, C., Wahlberg, O., ve Argen, S., (1999), "Effect of Humic Substances on the Mobility of Toxic Metals in a Mature Landfill", Waste Management and Research, 17(4):296-304.
- Mellah, A. ve Chegrouche, S., (1997), "The Removal of Zinc from Aqueous Solutions by Natural Bentonite", Water Research, 31(3):621-629.
- Melo, J.S., Kholi, S., Patwardhan, A.W. ve D'Souza, S.F., (2005), "Effect of Oxygen Transfer Limitations in Phenol Biodegradation", Process Biochemistry, 40(2): 625-628.
- Mueller, W., Jakob, R., Tatzky-Gerth, R. ve August, H., (1998), "Solubilities, Diffusion and Partition Coefficients of Organic Pollutants in HDPE Geomembranes: Experimental Results and Calculations", The Sixth International Conference on Geosynthetics, Atlanta, U.S.A.
- Mun, C. H., He, J. ve Ng, W. J., (2008), "Pentachlorophenol Dechlorination by an Acidogenic Sludge", Water Research, 42(14): 3789-3798.
- Naseem, R. ve Tahir, S.S., (2001), "Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbant", Water Research, 35(16):3982-3986.

- Nastev, M., (1998), "Modelling Landfill Gas Generation and Migration in Sanitary Landfills and Geological Formations", PhD Thesis, Departement de Geologie et de Genie Geologique, Faculte Des Sciences et de Genie, Universite Laval, Quebec Kanada.
- Odong, J., (2007), "Evaluation of Empirical Formulae for Determination of Hydraulic Conductivity based on Grain-Size Analysis", *Journal of American Science*, 3(3): 54-60.
- Ogata, A., Banks, R.B., (1961), "A solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media", *US Geology Survey Professional Paper*, 441-A.
- Orumwense, F.F.O., (1996), "Removal of Lead from Water by Adsorption on a Kaolinite Clay", *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 65:363-369.
- Öman, C.B. ve Rosqvist H., (1999), "Transport Fate of Organic Compounds with Water through Landfills", *Water Research*, 33(10):2247-2254.
- Öman, C.B. ve Junestedt, C., (2008), "Chemical Characterization of Landfill Leachates – 400 Parameters and Compounds", *Waste Management*, 28(10):1876-1891.
- Özkaya B., (2005), "Chlorophenols in Leachate Originating from Different Landfills and Aerobic Composting Plants", *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3):107-112.
- Özkaya, B., (2006), "Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and a Comparison of Isotherm Models", *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3):158-163.
- Özel, Ü., (2007), "Katı Atık Düzenli Depo Alanlarında Astar Olarak Doğal Materyallerin Sızıntı Suyundaki Bazı Kimyasal ve Biyolojik Parametreler Üzerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Öztürk, İ., (1999), "Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları", İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. ve Velan, M., (2006), "Application of Two and Three Parameter Isotherm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla Microphylla*", *Bioremediation Journal*, 10(1-2):37-44.
- Park, J.K. ve Nibras, M., (1993), "Mass Flux of Organic Chemicals through Polyethylene Geomembranes", *Water Environment Research*, 65(3):227-237.
- Park, J.K., Sakti, J.P. ve Hoopes, J.A., (1996), "Transport of Organic Compounds in Thermoplastic Geomembranes, I: Mathematical Model", *Journal of Environmental Engineering*, 122(9):800-806.
- Peric, J., Trgo, M. ve Vukojevic Medvidovic, N., (2004), "Removal of Zinc, Copper and Lead by Natural Zeolite-A Comparison of Adsorption Isotherms", *Water Research*, 38:1893-1899.
- Podeh, H.M.R., Bhatarcarharya, S.K. ve Qu, M., (1995), "Effects of Nitrophenols on Acetate Utilizing Methanogenic Systems", *Water Research*, 29:391-399.
- Pu, X., (2005), "Effects Of Soil Properties and Microbial Source On Pentachlorophenol Bioremediation", PhD Thesis, The Graduate Faculty of the University of Akron, Ohio, U.S.A.
- Qasim, S.R. ve Chiang, W., (1994), *Sanitary Landfill Leachate: Generation, Control and Treatment*, Technomic Publishing Co., Lancaster.
- Redlich, O. ve Peterson, D.L., (1959), "A Useful Adsorption Isotherm", *Journal of Chemical Physics*, 63:1024-1026.
- Reinhart, D.R. ve Pohland, F.G. (1991), "The Assimilation of Organic Hazardous Wastes Codisposed with Municipal Refuse," *Journal of Industrial Microbiology*, 8(3):193-199.

- Reinhart D.R., (1996a), "Full-Scale Experiences with Leachate Recirculating Landfills:Case Studies", *Waste Management and Research*, 14:347-365.
- Reinhart D. R. ve Al-Yousfi, A. B., (1996b) "The Impact of Leachate Recirculation on Municipal Solid Waste Landfill Operating Characteristics", *Waste Management and Research*, 14(4):337-346.
- Reinhart, D.R. ve Grosh, C.J., (1997), "Analysis of Florida MSW Landfill Leachate Quality Data", Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Final Report.
- Reitzel, A. L. ve Ledin, A., (2002), "Determination of Phenols in Landfill Leachate-Contaminated Groundwaters by Solid-phase extraction", *Journal of Chromatography*, 972(2-4):175–182.
- Revans, A., Ross, D., Gregory, B., Meadows, M., Harries, C.ve Gronow, J., (1999), "Long Term Fate of Metals in Landfill", *Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.
- Ribeiro,A., Neves,M.H., Almeida, M.F., Alves, A. ve Santos, L., (2002), "Direct Determination of Chlorophenols in Landfill Leachates by Solid-Phase Micro-Extraction–Gas Chromatography–Mass Spectrometry", *Journal of Chromatography*, 975: 267–274.
- Robinson, H.D., (1995), "The Technical Aspects of Controlled Waste Management. A Review of the Composition of Leachates from Domestic Wastes in Landfill Sites", Report for the UK Department of the Environment, Waste Science and Research, Aspinwall & Company, Ltd., London, UK.
- Rodriguez, I., Llompart, M.P. ve Cela, R., (2000), "Solid Phase Extraction of Phenols" *Journal of Chromatography*, 885:291-304.
- Rowe, R.K., Hrapovic, L. Ve Kosaric, N., (1995), "Diffusion of Chloride and Dichloromethane through an HDPE Geomembrane", *Geosynthetics International* 2(3):507–536.
- Rowe, R. K., (1998), "Geosynthetics and the Minimization of Contaminant Migration through Barrier Systems beneath Solid Waste", *The Sixth International Conference on Geosynthetics*, Atlanta, St.Paul, U.S.A.
- Sakti, J., (1993), "Transport of Organic Chemicals in Dilute Aqueous Solutions Through Intact Geomembranes", Ph.D. Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, U.S.A.
- Sangam, H.P. ve Rowe, R.K., (2001), "Migration of Dilute Aqueous Organic Pollutants Through HDPE Geomembrane", *Geotextiles and Geomembranes*, 19:329-357.
- Sarkar, M., Sarkar, A.R. ve Goswami, J.L., (2007), *Mathematical Modelling for the Evaluation of Zinc Removal Efficiency on Clay Sorbent*", 149:666-674.
- Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Vijaraghavan, K. ve Yun, S., (2007), "Two and Three Parameter Isothermal Modeling for Liquid-Phase Sorption of Procion Blue H-B by Inactive Mycelial Biomass of *Panus Fulvus*", *Journal of Chemistry Technology and Botechnology*, 82:389-398.
- Sawney, B.L. ve Kozlosky, R.P. (1984)"Organic Pollutants in Leachates from Landfill Sites", *Journal of Environmental Quality*, 13(3):349-352.
- Schackelford, C. ve Daniel, D., (1991a), "Diffusion in Saturated Soil. I:Background", *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, 117(3):177-217.

- Schackelford, C. ve Daniel, D., (1991b), "Diffusion in Saturated Soil. II:Results", *Journal of Geotechnical Engineering*, ASCE, 117(3):485-505.
- Shackelford, C.D., (1990), "Transit-time Design of Earthen Barriers", *Engineering Geology*, Elsevier Publishing, Amsterdam 29, 79–94.
- Schultz, B. ve Kjeldsen, P., (1986), "Screening of Organic Matter in Leachate from Sanitary Landfills Using Gas Chromatography Combined with Mass Spectrometry", *Water Research*, 20(8):965-970.
- She, Z., Gao, M., Jin, C., Chen, Y. ve Yu, J., (2005), "Toxicity and Biodegradation of 2,4-Dinitrophenol and 3-Nitrophenol in Anaerobic Systems", *Process Biochemistry*, 40:3017–3024.
- Sheta, A.S., Falatah, A.M., Al-Sewailem, M.S., Khaled, E.M. ve Salam, A.S.H., (2003), "Sorptions Characteristics of Zinc and Iron by Natural Zeolite and Bentonite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 61:127-136.
- Shinoda, Y., Sakai, Y., Uenishi, H., Uchihashi, Y., Hiraishi, A., Yukawa, H., Yurimoto, H. ve Kato, N., (2004), "Aerobic and Anaerobic Toluene Degradation by a Newly Isolated Denitrifying Bacterium, *Thauera* sp. Strain DNT-1", *Applied Environmental Microbiology*, 70:1385-1392.
- Sips, R., (1948), "On The Structure of A Catalyst Surface", *Journal of Chemical Physics*, 16:490–495.
- Smith, J.A. ve Jaffe, P.R., (1994), "Benzene Transport through Landfill Liners Containing Organophilic Bentonite", *Journal of Environmental Engineering*, 120(6):1559-1577.
- Slack, R.J., Gronow, J.R. ve Voulvoulis, N., (2005), "Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate", *Science of The Total Environment*, 337(1-3):119-137.
- Stapleton, M.G., Sparks, D.L. ve Dentel, S.K., (1994), "Sorptions of Pentaklorofenol to HDTMA-Clay as a Function of Ionic Strength and Ph", *Environmental Science and Technology*, 28:2330-2335.
- Tahir, S.S. ve Rauf, N., (2003), "Thermodynamic Studies of Ni(II) Adsorption onto Bentonite from Aqueous Solution", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35:2003–2009.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, (2005a), "Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği", *Resmi Gazete*, sayı: 20814, 14.03.1991.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, (2005b) "Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği", *Resmi Gazete*, sayı: 25831, 31.05.2005.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H. ve Vigil, S.A., (1993), *Integrated Solid Waste Management, Engineering Principles and Management Issues*, McGraw Hill, USA.
- Temkin, M.I., (1941), "Adsorption Equilibrium and The Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in The Interaction Between Adsorbed Molecules", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 15:296–332.
- Thiel, R., Daniel, D., Erickson, R., Kavazanjian, E., Giroud, J.P., (2001), "The GSE GundSeal GCL Design Manual", GSE Lining Technology Inc., Houston, TX, USA, 370.
- Toth, J., (1971), "State Equations of the Solid Gas Interface Layer", *Acta Chemistry and Academical Hungary*, 69:311-317.

- Tremp, J., Mattrel, P, Fingler, S. ve Giger, W., (1993), "Phenols and Nitrophenols as Tropospheric Pollutants: Emissions from Automobile Exhausts and Phase Transfer in the Atmosphere", *Water Air Soil Pollution*, 68(1-2):113-123.
- Treybal, R.E., (1981), *Mass Transfer Operations 3rd. Ed.*, McGraw-Hill, USA.
- Uberoi V. ve Bhattacharya S.K., (1997), "Effects of Chlorophenols and Nitrophenols on the Kinetics of Propionate Degradation in Sulfate-Reducing Anaerobic Systems", *Environmental Science and Technology.*, 31(6):1607-1614.
- US EPA. EPA, (1988), *Report to Congress, Solid Waste Disposal in the United States, Volume II. October, EPA Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/530-SW-88-011B. Washington, D.C, 4-22.*
- Veli, S.ve Alyüz, B.,(2007), "Adsorption of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Using Natural Clay", *Journal of Hazardous Materials*, 149:226-233.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. ve Velan, M., (2006), "Biosorption of Ni(II) Ions onto *Sargassum Wightii*: Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models", *Journal of Hazardous Materials*, B133:304-308.
- Wang, Q., Matsufuji, Y., Dong, L., Huang, Q., Hirano, F. ve Tanaka, A., (2005), "Research on Leachate Recirculation From Different Types of Landfills", *Waste Management*, 26, 815–824.
- Weis, M., Abbt-Barun, G., ve Frimmel, F.H., (1989), "Humic-Like Substances from Landfill Leachates Characterization and Comparison with Terrestrial and Aquatic Humic Substances, *Science of the Total Environment.*, 81-82:343-352.
- Wu, Y., Lerner, D. N., Banwart, S. A., Thomton, F. ve Pickup, R. W., (2006), "Persistence of Fermentative Process to Phenolic Toxicity in Groundwater", *Journal of Environmental Quality*, 35:2021-2025.
- Yan, C.T. ve Jen, J.F., (1992), "Determination of Volatile Fatty Acids in Landfill Leachates by Gas Chromatography with Distillation Pretreatment", *Analytica Chimica Acta*, 259:259-264.
- Yang, S., Shibata, A., Yoshida, N. Ve Katayama, A., (2009), "Anaerobic Mineralization of Pentachlorophenol (PCP) by Combining PCP-Dechlorinating and Phenol-Degrading Cultures", *Biotechnology and Bioengineering*, 102: 81-90.
- Yapar, S., Özbudak, V., Dias, A. ve Lopes, A., (2005), "Effect of Adsorbant Concentration on the Adsorption of Phenol on Hexadecyl Trimethyl Ammonium-Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 121:135-139.
- Yazıcı, R.. (2009), "Aerobik ve Anaerobik Depo Sahalarında Oluşan Sızıntı Suyunda Fenol Bileşiklerinin Tayini", *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.*
- Yuen, S.T.S., Wang, Q.J., Styles, J.R. ve McMahon, T.A., (1997b), "The Role of Water in Landfills: A Full-Scale Hydrological Study", *AWWA 17th. Federal Convention-Water in Balance, March 1997, Melbourne, Australia.*
- Zanzinger, H., (2002), "Clay Geosynthetic Barriers", *Proceedings of the International Symposium IS Nuremberg 2002, Cilt 1, 16-17 April 2002, Nuremberg, Germany.*
- Zhang, X., ve Wiegel, J., (1990), "Sequential Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Freshwater Sediments", *Environmental Microbiology*, 56:1119–1127.

Zhang, T., Ke, S.Z. ve Fanf, H.P., (2005), "Microbial Characteristics of a Methanogenic Phenol-Degrading Sludge", *Water Science and Technology*, 52: 73-78.

ÖZGEÇMİŞ**Doğum tarihi** 03.10.1978**Doğum yeri** İstanbul**Lise** 1989-1996 Kadıköy Anadolu Lisesi**Lisans** 1996-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü**Yüksek Lisans** 2004-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Müh. Anabilim Dalı**Doktora** 2006-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Müh. Anabilim Dalı**Çalıştığı kurum**

2005-Devam ediyor YTÜ İnşaat Fakültesi Araştırma Görevlisi