

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇÖP SIZINTI SUYUNUN Ni /Al₂O₃ KATALİZÖRÜ
KULLANILARAK SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONUyla
ARITIMI**

FERDA CİVAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MESUT AKGÜN**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇÖP SIZINTI SUYUNUN Ni/Al₂O₃ KATALİZÖRÜ
KULLANILARAK SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONUyla
ARITIMI**

Ferda CİVAN tarafından hazırlanan tez çalışması 21.07.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, bu tezin oluşum ve yönetim aşamalarında yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen, çalışmalarında her türlü olanağı sağlayan danışman hocam Doç. Dr. Mesut AKGÜN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımlarıyla katkıda bulunan, laboratuvar çalışmalarında yardım aldığım Sayın Dr. Ekin KIPÇAK'a, bilgilerini ve arkadaşlıklarını paylaşan ve her zaman yanımda olan Arş. Gör. Demet ÖZALTUN ve Arş. Gör. Gülşen KURT'a, tezimin yazım aşamasında yardımları ve görüşleriyle katkıda bulunan Bahadır ÖZGÜNDÜZ'e çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi büyük fedakârlıklar yaparak benim bu noktaya gelmemi sağlayan annem Nursel CİVAN, babam Şahin CİVAN ve ağabeyim Süleyman Emre CİVAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2014

Ferda CİVAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTIMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Bulgular.....	3
BÖLÜM 2	
SIZINTI SUYU VE KARAKTERİSTİĞİ.....	4
2.1 Sızıntı Suyu.....	4
2.2 Sızıntı Suyu Oluşumu	5
2.3 Sızıntı Suyu Özellikleri.....	5
2.3.1 Sızıntı Suyu Bileşimi	6
2.3.2 Sızıntı Suyu Özelliklerini Belirten Ana Parametreler.....	10
2.4 Sızıntı Suyu Miktarı.....	13
2.5 Sızıntı Suyu Yönetimi.....	15
2.6 Sızıntı Suyu Toplama Sistemi.....	17
2.6.1 Alan Drenaj Sistemi.....	17
2.6.2 Boru Drenaj Sistemi.....	17
2.6.3 Birleşik Drenaj Sistemi	17
BÖLÜM 3	
SIZINTI SUYU ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	19

3.1 Doğal Arıtma Sistemleri	20
3.1.1 Arazide Arıtma Sistemleri	20
3.1.1.1 Sulama	20
3.1.1.2 Hızlı İnfiltrasyon.....	20
3.1.1.3 Arazi Üzerinde Akıtma.....	21
3.1.2 Sulak Alanlar	21
3.1.2.1 Doğal Sulak Alanlar.....	21
3.1.2.2 Yapay Sulak Alanlar.....	22
3.1.3 Doğal Arıtma Sistemlerinin Sızıntı Suyunun Arıtımında Kullanımı.....	24
3.2 Konvansiyonel Arıtım.....	25
3.2.1 Sızıntı Suyu Transferi	25
3.2.1.1 Evsel Atık Suyula Birlikte Arıtım	25
3.2.1.2 Geri Dönüşüm.....	26
3.2.2 Biyolojik Arıtım.....	27
3.2.2.1 Aerobik Arıtım.....	27
3.2.2.2 Anaerobik Arıtım.....	32
3.2.3 Kimyasal ve Fiziksel Yöntemler.....	40
3.2.3.1 Yüzdürme.....	40
3.2.3.2 Koagülasyon-Flokülasyon	41
3.2.3.3 Kimyasal Çöktürme	42
3.2.3.4 Adsorpsiyon	43
3.2.3.5 İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP)	43
3.2.3.6 Süperkritik Gazlaştırma	49
3.2.3.7 Hava ile Sıyırma	49
3.2.3.8 Kireçle Sıyırma	50
3.3 Membran Proseslerinin Kullanımı.....	50
3.3.1 Mikrofiltrasyon (MF).....	50
3.3.2 Ultrafiltrasyon (UF)	51
3.3.3 Nanofiltrasyon (NF).....	51
3.3.4 Ters Osmoz (RO).....	52
3.3.5 Membran Biyoreaktörler.....	54
BÖLÜM 4	
SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMALARI	58
4.1 Süperkritik Akışkan Teknolojisi.....	58
4.2 Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri.....	61
4.3 Süperkritik Akışkanların Genel Uygulama Alanları	64
4.4 Süperkritik Su ve Genel Özellikleri.....	67
4.4.1 Süperkritik Suyun Yoğunluğu	68
4.4.2 Süperkritik Suyun Dielektrik Sabiti.....	69
4.4.3 Süperkritik Suyun İyon Çarpımı	71
4.4.4 Süperkritik Suyun Viskozitesi	72
BÖLÜM 5	
DENEYSEL YÖNTEM.....	74
5.1 Çöp Sızıntı Suyunun Temini ve Kimyasal Analizi.....	74
5.1.1 TOK, TK, İK ve TA Ölçümü.....	74
5.1.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Ölçümü.....	75
5.2 Kullanılan Kimyasal ve Katalizör.....	76

5.2.1 Hidrojen Peroksit	76
5.2.2 Ni/Al ₂ O ₃ Katalizörü	77
5.3 Deney Düzeneği ve Deneylein Yapılışı	78
5.3.1 Deney Düzeneği	78
5.3.2 Deneylein Yapılışı	78
5.4 Deneyleinle İlgili Hesaplamalar	80
5.4.1 Reaktörde Kalma Zamanı	80
5.4.2 TOK, TK, İK ve TA Dönüşümleri	82
BÖLÜM 6	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
6.1 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	83
6.1.1 Sıcaklığın Arıtım Verimine Etkisi	84
6.1.2 Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimine Etkisi	89
6.1.3 O ₂ Konsantrasyonunun Arıtım Verimine Etkisi	93
6.1.4 Reaksiyon Basıncının Arıtım Verimine Etkisi	94
6.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması	96
BÖLÜM 7	
SONUÇ VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	110

SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
a	Organik kirletici derişimleri cinsinden tepkime mertebesi
b	Oksijen derişimi cinsinden tepkime mertebesi
B	Biyolojik bozunmada üretilen veya tüketilen su miktarı
C	Atık sudaki organik kirleticilerin KOİ veya TOK cinsinden yığın derişimi
C_0	Atık sudaki organik kirleticilerin KOİ veya TOK cinsinden yığın başlangıç derişimi
C	Katsayı
E	Euler sayısı (≈ 2.71828)
E_a	Aktivasyon enerjisi
E	Su tüketim hızı
F	Hacimsel akış hızı
I_w	Sıkıştırma esnasında çöpten sızan birim su miktarı
$[i]$	Herhangi bir 'i' maddesinin reaktör koşullarındaki derişimi
$[i]_0$	Herhangi bir 'i' maddesinin başlangıç derişimi
J	Geri dönen sızıntı suyu miktarı
K_w	Suyun iyon çarpımı
K_T	Çözücünün izotermal sıkıştırılabilirlik katsayısı
k_0, k_{i0}	(Herhangi bir 'i' tepkimesinin) Frekans faktörü (Arrhenius sabiti)
L	Litre
mL	Mililitre
n	Reaktanların stokiyometrik katsayılarının toplamı
P	Basınç
P	Yağış miktarı
P_k	Kritik basınç
R	İdeal gaz sabiti
S_1	Çöp sahası tesirli drenaj alanı
S	Ortalama çöp bertaraf alanı (düzenli depolama)
s	Saniye
t	Zaman
T	Sıcaklık
T_k	Kritik sıcaklık
R	Yüzeysel akış
U	Atığın su muhtevası
$V_{\text{reaktör}}$	Reaktör hacmi
V_k	Kritik noktadaki özgül hacim
W	Düzenli depolamada çöpleri sıkıştırma esnasında çöpten sızan su miktarı

x	Dönüşüm oranı
ϵ	Statik dielektrik sabiti
ρ	Yoğunluk
τ	Reaktörde kalma süresi
ω	Merkezsizlik faktörü
ΔV^0	Aktivasyon hacmi

KISALTMA LİSTESİ

AF	Anaerobik filtreler
AFBR	Akışkan yataklı anaerobik reaktör
AKM	Askıda kalan madde
AMBR	Anaerobik membran biyoreaktörler
AOP	İleri oksidasyon prosesleri
ASBR	Ardışık kesikli anaerobik reaktörler
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
BOİ ₅	Biyolojik oksijen ihtiyacı (5 günlük bekleme süresi)
BPR	Geri basınç regülatörü (Back pressure regulator)
FI	Akış hızı göstergesi
HRT	Hidrolik bekletme süresi
Inc	Incorporation
İK	İnorganik karbon içeriği
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MBR	Membran biyoreaktörler
MF	Mikrofiltrasyon
NDIR	Non-Dispersive infrared adsorpsiyon detektör
NF	Nanofiltrasyon
ORP	Oksidasyon-redüksiyon potansiyeli
PAC	Toz aktif karbon
PID	Basınç göstergesi
RO	Ters osmoz
SCF	Süperkritik akışkan
SBR	Ardışık kesikli reaktörler
SCWO	Süperkritik su oksidasyonu
TA	Toplam azot içeriği
TOK	Toplam organik karbon içeriği
TK	Toplam karbon içeriği
TKN	Toplam kjheldal azotu
TP	Toplam fosfor
UF	Ultrafiltrasyon
UASB	Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler
UV	Ultraviyole
VFA	Uçucu yağ asitleri
XRF	X ışını floresans spektrometresi (X-Ray Fluorescence Spectrometer)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Su dengesi hesabı..... 14
Şekil 2. 2	Çöp depolama sahaları sızıntı suyu miktarları 15
Şekil 2. 3	Çöp sızıntı suyu düzenli depolama alanı 16
Şekil 3. 1	Yüzey akış sulak alanın boyuna kesiti..... 23
Şekil 3. 2	Klasik bir aktif çamur sisteminin akım diyagramı 29
Şekil 3. 3	Damlatmalı filtreler 32
Şekil 3. 4	Anaerobik lagünün şematik gösterimi 34
Şekil 3. 5	UASB reaktörünün şematik görünüşü 35
Şekil 3. 6	ASBR sisteminin genel proses akım şeması..... 36
Şekil 3. 7	Anaerobik filtrelerin şematik görünümü 37
Şekil 3. 8	Anaerobik membran biyoreaktörlerin şematik görünüşü 39
Şekil 3. 9	Sasakura çöp sızıntı suyu arıtma tesisinde kurulan nanofiltrasyon üniteleri 52
Şekil 3. 10	Ters osmoz..... 53
Şekil 3. 11	Wijster çöp sızıntı suyu arıtma tesisi akım şeması ve arıtma tesisinde kurulan nanofiltrasyon pilot tesisindeki membranlar 54
Şekil 3. 12	Membran biyoreaktörler 55
Şekil 4. 1	Bir saf maddenin özgül hacim-sıcaklık (V-T) diyagramı 59
Şekil 4. 2	Bir saf maddenin sıcaklık-basınç (T-P) diyagramı 60
Şekil 4. 3	Süperkritik akışkanların iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçişi 61
Şekil 4. 4	Farklı sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak CO ₂ 'nin yoğunluğundaki değişim..... 62
Şekil 4. 5	Farklı sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak CO ₂ 'in dielektrik sabitinin değişim grafiği 63
Şekil 4. 6	Farklı sıcaklık ve basınçlarda yoğunluğun değişimi 69
Şekil 4. 7	280 bar'da suyun yoğunluğu 69
Şekil 4. 8	Suyun basınçla dielektrik sabitinin değişimi 70
Şekil 4. 9	25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimi 72
Şekil 4. 10	Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun viskozitesindeki değişim ... 72

Şekil 4. 11	Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun difüzyon hızındaki değişim .	73
Şekil 5. 1	TOC-TN model analiz cihazı	75
Şekil 5. 2	KOİ analiz cihazı	76
Şekil 5. 3	Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü ve SEM görüntüleri	79
Şekil 5. 4	Deney düzeneği şematik gösterimi	80
Şekil 5. 5	SCWO Deneysel düzeneğinin fotoğrafı	80
Şekil 6. 1	400°C-30 s ve 600°C-150 s koşullarında elde edilen numuneler (P=250 bar, [H ₂ O ₂]=30,3 ml/L)	84
Şekil 6. 2	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TOK dönüşüm yüzdeleri	85
Şekil 6. 3	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TOK konsantrasyonu	86
Şekil 6. 4	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında İK konsantrasyonu	87
Şekil 6. 5	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında İK dönüşüm yüzdeleri	87
Şekil 6. 6	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TK konsantrasyonu	88
Şekil 6. 7	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TA konsantrasyonu	88
Şekil 6. 8	Çöp sızıntı suyunun farklı sıcaklık değerlerinde arıtılmasıyla elde edilen numuneler (P=250 bar, t=150 s, [H ₂ O ₂]=30,3 ml/L)	89
Şekil 6. 9	Farklı reaksiyon sürelerinde TOK dönüşümü	90
Şekil 6. 10	Farklı reaksiyon sürelerinde TOK konsantrasyonu	91
Şekil 6. 11	Farklı reaksiyon sürelerinde İK konsantrasyonu	92
Şekil 6. 12	Farklı reaksiyon sürelerinde TK konsantrasyonu	92
Şekil 6. 13	Farklı reaksiyon sürelerinde TA konsantrasyonu	93
Şekil 6. 14	Farklı O ₂ konsantrasyonlarının TOK içeriği üzerindeki etkileri	93
Şekil 6. 15	Farklı basınçların TOK içeriği üzerindeki etkileri	94
Şekil 6. 16	Çöp sızıntı suyu ve en yüksek arıtımın gerçekleştiği deneyden elde edilen numune (T=600°C, t=150 s, P=100 bar, [H ₂ O ₂]= 90,9 ml/L)	95
Şekil 6. 17	Deneysel ve hesaplanan TOK dönüşüm verilerinin karşılaştırılması	98

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Sızıntı suyu kompozisyonu.....	7
Çizelge 2. 2 Çöp sızıntı suyunun sınıflandırılması	8
Çizelge 2. 3 Sızıntı sularının çeşitli stabilizasyon fazlarındaki karakteri	9
Çizelge 2. 4 Atıksudaki kirletici parametrelerin karşılaştırılması.....	10
Çizelge 3. 1 Evsel atıksuyla birleştirilmiş arıtım çalışmaları.....	26
Çizelge 3. 2 Avrupa’da kurulu bazı anaerobik filtreler.....	38
Çizelge 4. 1 Süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	62
Çizelge 4. 2 Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri.....	64
Çizelge 4. 3 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları.....	65
Çizelge 4. 4 Süperkritik ve normal şartlar altında suyun özelliklerinin karşılaştırılması.....	68
Çizelge 4. 5 Bazı organik maddelerin 25°C’deki dielektrik sabitleri.....	71
Çizelge 5. 1 Ham çöp sızıntı suyunun kimyasal bileşimi.....	74

ÇÖP SIZINTI SUYUNUN Ni/Al₂O₃ KATALİZÖRÜ KULLANILARAK SÜPERKRİTİK SU OKSİDASYONUyla ARITIMI

Ferda CİVAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mesut AKGÜN

Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) atıksuların içerdiği organik maddeleri zararlı yan ürünler oluşturmadan parçalayabilen bir prostestir. Bu nedenle SCWO prosesi, tehlikeli atıkların bertarafında tercih edilen bir tekniktir. Süperkritik su oksidasyonu, bir oksidant madde kullanılarak suyun kritik özellikleri olan 647,3 K üzerindeki sıcaklık ve 22,12 MPa'ın üzerindeki basınç değerlerinde gerçekleştirilir. Bu koşullarda suyun düşük yoğunluk ve dielektik sabiti ve iyonik ürün miktarı değerlerinden dolayı, su polar olmayan çözücü gibi davranır.

Bu çalışmada, İstanbul Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme Sanayi ve Ticaret A.Ş'den alınan çöp sızıntı suyunun süperkritik su ortamında Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak oksidasyonla arıtımı gerçekleştirilmiştir. Deneyler sürekli akışlı reaktörde yapılmıştır ve oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Sıcaklık, basınç, H₂O₂ konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin arıtım verimine etkisi incelenmiş ve maksimum seviyede arıtımın elde edildiği çalışma koşulları tespit edilmiştir.

Oksidan olarak hidrojen peroksit'in kullanıldığı, farklı reaksiyon koşullarında yapılan deneylerde, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 4750 mg/L olan ve toplam organik karbon (TOK) içeriği 2525 mg/L olan çöp sızıntı suyunun, 30 ile 150 s arasındaki reaksiyon sürelerinde, toplam organik karbon temelinde % 97,05'e varan verim ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde; reaksiyon süresi, sıcaklık ve O₂ konsantrasyonu arttıkça daha yüksek arıtım verimlerinin elde edildiği, reaksiyon basıncının artmasıyla ise arıtım veriminin düştüğü görülmüştür.

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak oksidasyon reaksiyonunun, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, atık su ve oksitleyici konsantrasyonuna bağı kinetik modeli oluşturulmuştur. Reaksiyon hız ifadesinde, aktivasyon enerjisi E_a , $3,63 \text{ kJ.mol}^{-1}$, atıksu konsantrasyonu ve oksitleyici konsantrasyonuna göre reaksiyon mertebesi sırasıyla 0,67 ve 1,33 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Arıtım, çöp sızıntı suyu, Ni/Al₂O₃, oksidasyon kinetiğı, SCWO

ABSTRACT

TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS OF WATER WITH Ni/Al₂O₃ CATALYST

Ferda CIVAN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Supercritical water oxidation (SCWO) is a process, which decomposes organic compounds in wastewaters without the formation of harmful by-products. Therefore, it seems to be an alternative technique for the disposal of dangerous aqueous wastes. Supercritical water oxidation is performed by using an oxidant above the temperature of 374.8°C and the pressure of 22.12 MPa, which are the critical temperature and pressure of water. Water behaves as a nonpolar solvent in conditions above the critical point of water; owning unique properties and having lower values of density, dielectric constant and ionic product than those of ambient water.

In this study the treatment of landfill leachate, obtained from Istanbul Environmental Protection and Waste Material Treatment Industry and Commerce Inc., has been carried out under supercritical conditions of water by using Ni/Al₂O₃ catalyst. The experiments were made in a continuous flow reactor, using H₂O₂ as the oxygen source. The influence of reaction temperature and pressure, residence time and H₂O₂ concentration were investigated and the optimum conditions for the maximum treatment were determined.

During the experiments, the treatment of the landfill leachate that had a chemical oxygen demand (COD) of 4750 mg/L and a total organic carbon (TOC) of 2525 mg/L has been carried out at different reaction conditions. For reaction times varying from 30 to 150 s, and with the employment of H₂O₂ as the oxygen source, a maximum treatment efficiency of 97.05 % was achieved. When the experimental results were investigated, it

was seen that higher treatment efficiencies were obtained for greater reaction times, temperatures and O₂ concentrations. In addition, as the reaction pressure increased, a decrease in the treatment efficiency was observed.

By using the obtained experimental data, a kinetic model of the oxidation reaction has been developed with respect to the reaction temperature and time, waste-water and oxidant concentrations. Accordingly, the activation energy, E_a, the reaction orders for the wastewater (based on TOC) and the oxidant have been determined as 3.63 kJ mol⁻¹ 0.67 and 1.33, respectively.

Keywords: Treatment, landfill leachate, Ni/Al₂O₃, oxidation kinetics, SCWO

1.1 Literatür Özeti

Endüstriyel gelişim ve teknolojik ilerlemeler, ülkelerin gelişmişliğini arttırırken buna paralel olarak çevre kirliliğini önemli boyutlara getirmiştir. Endüstri kuruluşlarının zamanla artan kapasitesi ve ürün çeşitliliği, oluşan katı, sıvı, gaz atıkların da miktarını ve çeşitliliğini arttırmış, alternatif arıtma teknolojilerinin araştırılmasını ve ortaya çıkarılmasını zorunlu kılmıştır. Arıtma teknolojileri ile ilgili önlemler alınmadıkça çevre kirliliği, tahmin edildiğinden çok daha ciddi sorunlarla canlı yaşamını tehdit edecektir [1].

İnsanoğlu yılda milyonlarca ton mertebesinde zehirli organik atık, biyolojik çamur, evsel atık su ortaya çıkarmakta, üstelik bu miktarlar sürekli artış göstermektedir. Organik maddelerin çeşitliliği, inorganik maddelere göre çok daha fazladır. Bu durum, katı, sıvı ve gaz halindeki atık karışımlarında bulunan maddeler arasında da geçerlidir. Bu organik maddeler arasında fenoller, çoklu aromatikler, klorlu organik bileşikler, karboksilli asitler gibi doğal hayata zarar veren bileşikler sayılabilir. Bunların atık sularla toprağa, yer altı ve yer üstü su kaynaklarına, bir yandan da buharlaşmak suretiyle atmosfere karışımlarının dünyadaki yaşam için orta ve uzun vadede tehlike oluşturmasından dolayı, güvenli ve etkin biçimde giderilmeleri gerekmektedir [2],[3].

Atıkların kontrolü için oluşturulan depolama alanlarında gerçekleşen yağışlar biyokimyasal, kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar zamanla atıkların sızıntı suyu haline gelmesine neden olmaktadır. Çöp sızıntı suyu kirlilik parametreleri çok yüksek olan bir atık sudur. Dünyada arıtılması en zor olan atık suların başında gelmektedir. Bunun nedeni çöpün ayrı ayrı toplanmaması, içeriğindeki organik madde, plastik vb. atıkların çözünerek çöp sızıntı suyuna karışmasıyla kirlilik parametrelerinin artması olarak

gösterilebilir. Sızıntı suyu su ekosistemini ve insan sağlığını etkilediğinden, depolama sahası içinde tutulması veya su ekosistemine verilmeden önce arıtılması gerekmektedir [4]. Çevresel kirliliğe neden olan sızıntı suyunun bertaraf edilebilmesi için, bileşimindeki kirletici maddelerin giderimine yönelik birçok arıtım yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak; biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak sınıflandırılır [5].

Atık su arıtımında daha ekonomik olması nedeniyle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Ancak, atık suda toksik ve kalıcı özellikte organik maddelerin bulunması durumunda biyolojik prosesler vazifelerini yapamamaktadırlar. Bu tür atık sularda biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)'nden çok küçüktür ve bu nedenle biyolojik arıtım uygun değildir. Bu atıksuların arıtımında fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) etkili olmasına rağmen kirleticilerin bir ortamdan başka bir ortama transferi söz konusu olduğundan tercih edilmemektedir. Bunun için, özellikle biyolojik arıtmadan önce organik yük ve toksisiteyi azaltmak için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Hidroksil radikalleri seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girerler ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluştururlar [6],[7].

Son yıllarda, geleneksel yöntemlerle imha edilmesi zor olan organik madde içeren atık suların temizlenmesi için süperkritik su oksidasyonu büyük ilgi çekmektedir. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374°C ve 220,6 bar'dır. Özellikleri, benzer bir polar sıvıdan hemen hemen apolar bir akışkana doğru değişir. Bu değişim, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, ısıl reaksiyon hızını artırır, bu da reaktördeki karışma hızını artırarak organik maddelerin iyi çözünmesini, oksijenle hızlı reaksiyon oluşmasını ve tuzların çöktürülmesini sağlar. Bu nedenle süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzyon yeteneğine dayalı mükemmel taşınım özellikleri ve hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon imkânları sunan bir çözücüdür.

Süperkritik su oksidasyonu (SCWO), 374°C/220,6 bar ile 640°C/250 bar aralığında kullanılan ve tehlikeli kimyasal maddeler içeren atık suların karbondioksit (CO₂), azot oksitler (NO_x) ve su (H₂O) gibi zararsız yan ürünler verecek şekilde ayrışması esasına

dayanır. Reaksiyonun kontrolü basınç ve sıcaklık ayarlamasıyla kolaylıkla sağlanabildiği için, reaksiyon hızı ve ilerlemesi kontrol altındadır. SCWO sürecinde tamamen bir bozunma gerçekleşmesi için 375°C'den yüksek bir sıcaklık ve 220,6 bar'dan yüksek bir basınç gereklidir. Bu koşullarda verim son derece yüksek olur ve reaktörde kalış süresi bir dakikanın altına iner; fakat ortamda, her zaman yeterli oksijen bulunmalıdır [8].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, birçok organik kirletici içeren çöp sızıntı suyunun Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak süperkritik su oksidasyonu ile arıtımını sağlamaktır. Sistem basıncının ve sıcaklığının, oksitleyici olarak kullanılan hidrojen peroksit (H₂O₂) konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin arıtım verimine olan etkileri incelenmiştir.

Çöp sızıntı suyu arıtımı için en elverişli koşulların belirlenmesi ve gerçekleşen reaksiyonların kinetik parametre büyüklüklerinin hesaplanması da, bu tezin diğer amaçları arasındadır.

1.3 Bulgular

Yapılan çalışma, oksidan ya da katalizör kullanımı gibi farklı etkilerin yanı sıra farklı sıcaklık, reaksiyon süresi ve basınç gibi etkenlerin kıyaslanabilmesini mümkün kılmaktadır. Oksidan konsantrasyonu ve sıcaklığın reaksiyon süresine göre önemli derecede arıtım verimini artırdığı görülürken reaksiyon basıncının artmasıyla arıtım veriminin azaldığı görülmektedir.

Çevresel açıdan düşünüldüğünde de, işlem sonucunda hiç bir zararlı yan ürün oluşmaması, temiz bir atık suyun kanalizasyona bırakılmasına ya da çıkan suyun işletmede tekrar değerlendirilmesine imkân sağlaması ve arıtma veriminin yüksek olması SCWO prosesine üstünlük sağlayan bir özelliktir. Bunun yanı sıra çevresel açıdan toksik etki yaratmamasından ötürü, çıkış suyunun alıcı ortamlara deşarjını veya çıkış suyunun işletme içerisinde tekrar kullanımını sağlayabilmektedir.

SIZINTI SUYU VE KARAKTERİSTİĞİ

2.1 Sızıntı Suyu

Katı atık içerisindeki çoğu organik madde biyolojik olarak bozunabilir olup anaerobik ve aerobik mikroorganizmalar tarafından daha basit bileşiklere parçalanarak sızıntı suyunu oluşturur. Sızıntı suyu, katı atıktan süzülen çözülmüş ve askıda katı maddelerin ekstrakte olan kısmı olarak tanımlanabilir [9].

Sızıntı suyunun iki önemli kaynağı; depolanan atıktaki su muhtevası ve dışarıdan depoya giren su miktarıdır. Saha içerisinde organik maddelerin ayrışması neticesinde oluşan su yukarıdaki iki kaynağa göre daha önemsizdir. Dışarıdan depolama sahasına giren su, yağmur sularının depo üzerinden sızması, yüzeysel suların ve yeraltı sularının depoya girmesiyle oluşur [10].

Katı atıkların içinden süzülen sızıntı suyu, katı atıkların içeriğinden kaynaklanan çok sayıdaki element ve bileşiği içerir. Demir ve manganın çözünmeyen yapıdan çözünebilir hale dönüşmesi, bu bileşiklerin sızıntı suyunda yüksek konsantrasyonlara ulaşmasını sağlar. Sızıntı aerobik şartlara maruz kaldığında çözünmeyen metal bileşikleri oluşur. Bunun sonucu olarak tıkanmalar oluşabilir. Çözünmeyen inorganik bileşiklerin sızıntı suyunda çözünebilir bileşiklere dönüşmesi kimyasal indirgeme ile meydana gelir [11].

Katı atık depolama sahalarında çevre kirliliği açısından en önemli problem sızıntı suyudur. Önlem alınmadığı takdirde yeraltı ve yer üstü kaynaklarını ciddi ölçüde kirletmektedir. Bu yüzden özellikle yağışların yıl boyunca fazla olduğu bölgelerde sızıntı sularının sıkı kontrolü gereklidir. Sızıntı suyunun kontrolü çerçevesinde çevresel özellikler de dikkate alınarak uygun bir yönetim sistemi belirlenmelidir [10],[12].

2.2 Sızıntı Suyu Oluşumu

Çöp depolama sahalarında sızıntı sularının ortaya çıkışı oldukça karmaşık bir süreçtir. Araziye depolanan katı atıklar kimyasal ve biyokimyasal yollarla dönüşüme uğrar. Yiyecek artıkları, bahçe artıkları ve hayvansal atıklar gibi organik kökenli gruplar mikroorganizmalarca kullanılarak aerobik olarak bozunurlar. Demir ve diğer metal bileşenler ise oksitlenerek ayrışır. Yiyecek artıklarının bozuluşması çok kısa bir sürede gerçekleşirken, cam ve plastik madde gibi bazı madde gruplarının ayrışması çok uzun yıllar sürebilir.

Depolanan çöplerin yukarıda anlatılan şekilde bozuluşması, depolama sahasının stabilize olması açısından arzu edilen bir durumdur. Ancak, yağış sularının, yüzeyden akan suların veya yer altı suyunun tam olarak stabilize olmamış çöpleri ile temas etmesi sonucu, parçalanma ürünleri çöp depolama hücrelerinin dışına taşınarak çevre kirliliğine sebep olur. Bir başka ifade ile katı atık yığınlarına ve depolama hücrelerine belirli bir su tutma kapasitesinin üstünde aşırı miktarda su girmesi durumunda, atıklar bu fazla suyu tutamaz ve dışarı bırakır. Sızıntı suyu olarak adlandırılan bu fazla su, çöpler içinden geçerken çeşitli kirleticileri ve parçalanma ürünlerini de yıkayarak bünyesine alır ve yüzey veya yer altı suyu kaynaklarına taşır. Genel olarak, az yağış alan kurak bölgelerdeki depolama sahalarında sızıntı suyu problemi önemli boyutlara ulaşmaz. Fakat yıllık yağış miktarı belirli bir miktardan fazla ise sızıntı problemi çok tehlikeli boyutlar kazanabilir [13].

2.3 Sızıntı Suyu Özellikleri

Çöp sızıntı suyu, organik ve inorganik bileşiklerinin oluşturduğu, yoğun kokulu kompleks bir karışımdır. Sızıntı suları başlangıçta çok yüksek organik madde içeriğine sahip iken zamanla depo yeri stabilize oldukça organik içeriği azalmaktadır. Buna karşın inorganik madde içeriği uzun süre yüksek kalmaktadır [13]. Yaz aylarında depolanan evsel katı atıkların yüksek oranda organik madde içermesi sebebiyle sızıntı suyunun organik içeriği yüksek iken, kış aylarında atıkların kül içermesinden dolayı düşüktür [14].

Sızıntı suyu özelliği; katı atık bileşenleri, depo yaşı, depo alanının hidrojeolojik durumu, depo içindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktiviteler, katı atıktaki su miktarı, ısı, pH, redox potansiyeli, stabilizasyon derecesi, katı atık depolama yüksekliği, depolama sahasının işletilmesi ve iklim şartlarına göre değişir. Bunların içinde en

önemlisi atık bileşenleridir. Organik ve inorganik bileşenlerin biyolojik, kimyasal ve fiziksel prosesleri genel olarak sızıntı suyu karakterini belirler. Yüksek miktardaki organik maddeler için en önemli proses biyolojik prosestir. İnorganik atıkların çözünürlüğü de sızıntı suyu kompozisyonu için önemlidir. Atık bileşenleri ve reaksiyon ürünleri depo içinde süzülerek sızıntı suyu içinde eriyik veya gaz olarak dışarı çıkar. Değişik bileşenlerin azalması, tükenmesi ve redox potansiyeli, pH, sülfidler, iyonik kuvvet gibi kimyasal çevreden dolayı da atık ve sızıntı suyu kompozisyonu zamanla değişir [11].

Ayrıca depolama teknikleri, çöplerin arıtma çamurları ya da tehlikeli atıklarla beraber depolanması gibi parametrelere bağlı olarak da sızıntı suyu karakteristiği değişebilmektedir. Bu nedenle literatürde yer alan sızıntı suyunun karakteristiğine dair bilgiler geniş konsantrasyon aralıkları ile ifade edilebilmektedir [12].

2.3.1 Sızıntı Suyu Bileşimi

Sızıntı suları hem içerik hem de hacimsel akı olarak oldukça değişken ve karmaşık atıksulardır. Evsel atıksularla karşılaştırıldığında 500-1000 kat daha fazla kirlilik yüküne sahiptir. Çöp sızıntı suyunun kalitesi; yüksek oranda, fermantasyon kademesine (çöp yaşına), atık kompozisyonuna, işletme prosedürlerine, endüstriyel atıklarla birlikte uzaklaştırmaya ve hidrojeolojik faktörlere, bölgenin iklimsel şartlarına, çöp derinliği ve geçirgenliğine, depolama metoduna, toplama sistemindeki değişimlere dayanmaktadır [9].

Sızıntı suyu karakterini genel olarak organik ve inorganik bileşenlerin biyolojik, kimyasal ve fiziksel aktiviteleri belirlemektedir. Yüksek miktardaki organik maddeler için biyolojik aktivite içlerinde en önemli olanıdır. İnorganik atıkların çözünürlüğü de sızıntı suyu kompozisyonu için önemlidir. Bunun yanında katı atık depolama alanına geri devir ettirilen suyun miktarı, maddelerin eriyebilirliği ve mikrobiyal parçalanmayı etkilediğinden dolayı sızıntı suyu kalitesini de etkilemektedir [15].

Sızıntı suyunun içerdiği kirleticiliği belirleyen ana parametreler; biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), azot bileşikleri ($\text{NH}_3\text{-N}$, organik azot vb.) ve uçucu yağ asitleri şeklinde sayılabilir [16]. Çöp sızıntı suyundaki çeşitli maddelerin değişim aralıkları Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2. 1 Sızıntı suyu kompozisyonu [12]

Parametre	Birim	Değişim Aralığı	Parametre	Birim	Değişim Aralığı
KOİ	mg/L	150-100.000	SO ₄	mg/L	10-1200
BOİ ₅	mg/L	100-90.000	Cl	mg/L	30-4000
Ph	-	5,3-8,5	Fe	mg/L	0,4-2200
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	300-11.500	Zn	mg/L	0,05-170
Sertlik	mg CaCO ₃ /L	500-8900	Mn	mg /L	0,4-50
NH ₄	mg/L	1-1500	CN	mg/L	0,04-90
Organik N	mg/L	1-2000	AOX	µgCl/L	320-3500
Toplam N	mg/L	50-5000	Fenol	mg/L	0,04-44
NO ₃	mg/L	0,1-50	As	µg/L	5-1600
NO ₂	mg/L	0-25	Cd	µg/L	0,5-140
Toplam P	mg/L	0,1-30	Co	µg/L	4-950
PO ₄	mg/L	0,3-25	Ni	µg/L	20-2050
Ca	mg/L	10-2500	Pb	µg/L	8-1020
Mg	mg/L	50-1150	Cr	µg/L	30-1600
Na	mg/L	50-4000	Cu	µg/L	4-1400
K	mg/L	10-2500	Hg	µg/L	0,2-50

Sızıntı suları, çöpte kalan sürelerine göre genç ve yaşlı sızıntı suyu olarak ayrılırlar. Genç sızıntı suları; çöpte yer alan anaerobik bozunmanın ara ürünleri olan uçucu yağ asitleri, KOİ içeriklerinin 5 g/L'den büyük olması ve düşük azot konsantrasyonu (<400 mg/L) ile karakterize edilirler. Genç sızıntı sularında, amonyak azotu, organik

bileşiklerin parçalanması esnasında aminoasitlerin deaminasyonu sonucu bulunmaktadır. Genç ve yeni çöp, anaerobik bozunmanın serbest uçucu yağ asitleri varlığına neden olan asit fermentasyon kademesinden yüksek ölçüde etkilenmektedir. Genç sızıntı suyu, biyolojik olarak arıtmak için uygundur.

Yaşlı sızıntı suları; $\text{NH}_3 > 400$ mg/L, yüksek kalıcı bileşik içeriği ve düşük biyolojik olarak bozunabilir organik kısım ($\text{BOI}_5/\text{KOI}=0,1$) ile karakterize edilirler. Yaşlı çöplerdeki sızıntı suyu, biyolojik olarak bozunabilen substratların azotlu kısımlarının fermentasyon ve hidrolizinden dolayı amonyak azotunca zengindir. Yaşlı sızıntı sularındaki organik karbon, temel olarak yüksek moleküler ağırlıklı ve kalıcı karakteristikli maddelere dayanmaktadır. Yaşlı çöplerdeki sızıntı suyu, anaerobik bozunmada kalıcı humik ve fulvik bileşiklerin olduğu metan fermantasyonu kademesinden etkilenir. Yaşlı çöplerde, humik maddeler olarak kategorize edilen humik ve fulvik asit oranları yüksektir. Bunlar doğal olarak oluşan organik bileşiklerin bir karışımıdır. Çöp sızıntı suyunun yaşlarına göre bazı özellikleri Çizelge 2.2’de görülmektedir.

Çizelge 2. 2 Çöp sızıntı suyunun sınıflandırılması [17]

Özellik	Yeni	Orta	Eski
Yaş (yıl)	<5	5-10	>10
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5
COI (mgL^{-1})	>10.000	4000-10.000	<4000
BOI_5/KOI	>0,3	0,1-0,3	<0,1
Organik bileşim	% 80 Uçucu yağ asitleri(VFA)	% 5-30 VFA+ humik ve fulvik asitler	Humik ve fulvik asitler
Ağır metaller	Düşük-Orta	-	Düşük
Biyobozunurluk	Önemli	Orta	Düşük

Sızıntı suyu karakteri çöp depo sahasındaki stabilizasyonunun derecesine bağlıdır. Depodaki stabilizasyonunun belirlenmesi için belirli indikatör parametreler kullanılır. Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik olan bu parametreler çöp sahası içindeki reaksiyonların derecelerini belirler. Örneğin, pH ve ORP (oksidasyon-redüksiyon potansiyeli) parametreleri, asit-baz ve yükseltgenme-indirgenme dengesiyle ilgili belirleyici ölçümlerdir. Bunlar da asit oluşumu ve metan oluşumu derecelerini belirler.

BOİ ve KOİ, biyolojik ayrışabilirlik; azot ve fosfor ise belirli fazlardaki aerobik/anaerobik durumu ve nütrient yeterliliğini gösterir. Benzer şekilde alkalinite, tampon kapasitesini; ağır metal, potansiyel inhibisyonu; iletkenlik, iyonik kuvveti ve aktiviteyi; bakteri ve virüsler, sağlığa zararlılık derecesini; nitrat ve sülfatlar, oksidasyon derecesini belirler. Sızıntı sularının çeşitli stabilizasyon fazlarındaki karakteri Çizelge 2.3’de verilmiştir [11].

Çizelge 2. 3 Sızıntı sularının çeşitli stabilizasyon fazlarındaki karakteri

Parametre mg/L	Biyolojik stabilizasyon fazları				
	Geçiş Fazı	Asit Fazı	Metan Fazı	Stabilizasyon Fazı	Aralık değeri
BOİ ₅	100-10900	100-57500	600-3400	4-120	4-57700
KOİ	480-18000	1500-71100	580-9760	31-900	31-71700
TOK	100-3000	500-27700	300-2230	70-260	70-27700
UYA (mgHAc/L)	100-300	3000-18800	250-4000	-	0-18800
BOİ/KOİ	0,23-0,87	0,4-0,8	0,17-0,64	0,002-0,13	0,02-0,87
KOİ/TOK	4,3-4,8	2,1-3,4	2-3	0,4-2	0,4-4,8
TKA	180-860	14-1970	25-82	7-490	7-1970
NO ₃ -N	0,1-5,1	0,05-19	Yok	0,5-0,6	0-5,1
NH ₃ -N	120-125	2-1030	6-430	6-430	2-1030
NH ₃ -TKN	0,1-0,9	0-0,98	0,1-0,84	0,5-0,97	0-1
T.Fosfor	0,6-1,7	0,2-120	0,7-14	0,2-14	0,2-120
Alk. (mgCaCO ₃ /L)	200-2500	140-9650	760-5050	200-3520	140-9650
TKM	2450-2050	4120-55300	2090-6410	1460-4640	1460-55300
PH	6-7	4,7-7,7	6,3-8,8	7,1-8,8	4,7-8,8
ORP-pot.(mv)	(+40)-(+80)	(+80)-(240)	(-70)-(240)	(+97)-(+163)	(-240)-(+163)
Cu	0,085-0,39	0,005-2,2	0,03-0,18	0,02-0,056	0,005-2,2
Fe	68-312	90-2200	115-336	4-20	4-2200
Pb	0,001-0,004	0,01-1,44	0,01-0,1	0,01-0,1	0,001-1,44
Mg	66-96	3-1140	81-505	81-190	3-1140
Mn	0,6	0,6-41	0,6	0,6	0,6-41

Sızıntı suyu ile evsel nitelikli atıksudaki kirletici parametrelerin karşılaştırılması ise Çizelge 2.4 'de verilmiştir. Buna göre, sızıntı suyunun KOİ ve BOİ₅ içeriklerinin diğer parametrelerle karşılaştırıldığında oldukça fazla olduğu, bu parametrelerin kirlilik katsayısının da yüksek değerlerde bulunduğu kolaylıkla görülebilir [10]. Çöp sızıntı suyu, evsel atıksuya göre 41,5 kat daha fazla KOİ, 66,7 kat daha fazla BOİ ve 26,6 kat daha fazla Toplam Azot içermektedir [16].

Çizelge 2. 4 Sızıntı suyu ile evsel nitelikli atıksudaki kirletici parametrelerin karşılaştırılması

Parametre	Birim	Çöp Sızıntı Suyu	Evsel Atıksu	Kirlilik Katsayısı*
pH	-	7,56	7,2	-
KOİ	mg/L	24900	600	41,5
BOİ ₅	mg/L	20000	300	66,7
Toplam Katı Madde	mg/L	1380	500	2,76
Yağ ve Gres	mg/L	79	50	1,58
Toplam Azot	mg/L	1065	40	26,6

* kirlilik katsayısı, sızıntı suyunda bulunan maddelerin derişim ortalamalarının, evsel atıksuda bulunan derişimlerine bölünmesi ile elde edilmiştir.

2.3.2 Sızıntı Suyu Özelliklerini Belirten Ana Parametreler

Karbon Bileşikleri

Toplam organik karbon (TOK)

Organik maddelere kovalent olarak bağlanmış tüm karbon atomlarıdır. Hem doğal hem de suni tüm organik maddeleri içine alır. Partikül organik maddeler (POM) ve çözünür organik maddelerin (ÇOK) toplamıdır. Bu parametre, organik bileşiklerin yakılması sonucu oluşan karbondioksiti ölçmek suretiyle elde edilen karbonlu organik madde konsantrasyonunu ifade eder [18].

Aritım işlemlerinde suda organik madde bulunması istenmeyen bir özelliktir. Bazı organik maddeler dezenfektanlarla reaksiyona girer ve yan ürün oluştururlar. Örneğin suya verilen fazla klor organik maddelerle reaksiyona girer ve trihalometan denilen kanserojen bir yan ürün oluşturur, içme sularında bulunması istenmez. Aynı zamanda dezenfektanın yani klorun suyla temasını engeller ve arıtım işleminin verimini azaltır [19].

Toplam karbon(TK)

Herhangi bir bileşikteki hem organik hem de inorganik karbonun tamamını ifade eder. Tipik laboratuvar analizleri karbonun tüm formlarının karbondioksit'e çevrilmesini ve ardından da üretilen karbondioksitin ölçümünü içerir. Parametre atık suyun kuvvetini ve sudan çözülmüş oksijenin uzaklaştırılmasının sonucu olarak suyun miktarını veya akıntıyı etkileyebilen potansiyel hasarı göstermektedir [18].

Toplam inorganik karbon(TİK)

Karbon IV'ün oksitlerini, hidroksitlerini ve iyonlarını ifade etmek için kullanılır. Karbonat ve bikarbonatın tüm çözülmüş formlarını içine alır.

Çözülmüş inorganik karbon (ÇİK)

Su içerisindeki elementel halindeki karbon, toplam karbondioksit, siyanür, siyanat ve tiyosiyanat karbonların toplamıdır.

Çözülmüş organik karbon (ÇOK)

Göz açıklığı 0,45 µm olan membran filtreden süzülen organik karbonların tamamıdır. Siyanat ile tiyosiyanat da bu değer içinde bulunabilir [20].

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. KOİ, organik maddelerin türleri arasında ayırım yapmadığı için kolektif bir parametredir.

KOİ, su ve atıksuların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir suya ait KOİ değeri, BOİ'den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Bu sebeple KOİ değeri her zaman BOİ'ye eşit veya büyüktür. KOİ, organik maddelerin oksidasyon basamağının bir göstergesi olduğu için, biyokimyasal reaksiyonlardaki bileşenler arasında elektron eşdeğeri açısından bir denge kurulmasını sağlamaktadır [21].

Bu parametre ile atık suların bünyesindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenir. Yöntem birkaç istisna dışında tüm

organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle asit ortamlarda oksitlenebilecekleri esasına dayanmaktadır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler CO_2 ve H_2O 'ya, azotlu organik maddeler ise NH_3 'e dönüşürler [19].

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ)

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) aerobik koşullarda mikroorganizmaların sudaki organik maddeleri ayrıştırılmaları için gerekli oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. Alıcı ortamlara verildiklerinde, evsel ve endüstriyel atıksuların tüketilecekleri çözünmüş oksijen miktarının belirlenmesiyle, kirlenme potansiyelinin ve alıcı ortamın özümleme kapasitesinin tayininde kullanılan bir parametredir. Arıtma sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi, alıcı ortama atıksu deşarj limitlerine uygunluğunun kontrol edilmesi ve biyolojik arıtma sistemlerinin performansının ölçülmesinde kullanılmaktadır [21]. Sızıntı suyundaki bazı yüksek konsantrasyonlu bileşikler mikroorganizmaların aktivitesini inhibe ettiğinden dolayı BOİ değeri düşük çıkabilir [11].

Uçucu Organik Asitler

Zayıf organik asitlerin konsantrasyonunu ifade eder. Bu asitler katı atıkların içindeki organik bileşiklerin anaerobik ayrışması sonucu ortaya çıkar. Anaerobik şartlarda bu bileşikler uygun sıcaklık ve pH'da kolaylıkla biyolojik olarak parçalanarak metan gazına dönüşebilmektedir.

Toplam Azot (TA)

İçme ve kullanma suları ile yüzeysel suların ve kirlenmiş su kütlelerinin içerdiği çeşitli organik ve inorganik azotlu bileşikler ölçülerek, suyun kalitesi hakkında karar verilebilmektedir. Örneğin içme suyunda amonyak bulunması, suda kısa süre önce olası bir felaket kirlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Sularda ve atıksularda bulunan başlıca azot bileşikleri azalan oksidasyon kademesine göre nitrat azotu ($NO_3^- - N$), nitrit azotu ($NO_2^- - N$), amonyak azotu ($NH_3 - N$) ve organik azot (Org-N) şeklinde sıralanmaktadır. Bu azot türlerinin yanı sıra azot gazı ($N_2 - N$) da azot çevriminde yer almaktadır. Azot çevriminde bulunan türler, biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda birbirlerine dönüşebilmektedir [11],[21].

2.4 Sızıntı Suyu Miktarı

Çöp deponi alanlarında oluşan sızıntı suyu miktarı, bölgedeki yağış ve buharlaşma miktarına, çöpün nem içeriği, deponi alanı yaşı ve dolgu sırasında sıkıştırmanın şekline bağlı olarak bir çok etkenlere bağlı olmakla birlikte, literatürde genel olarak deponi alanı birim alanından günde oluşan sızıntı suyu miktarı; 8,6 m³/ha.d olarak kabul edilmektedir [10],[16].

Düzenli depolama sahalarında çöp sızıntı suyu oluşumu teorik olarak aşağıda verilen Eşitlik 2.1 ile hesaplanabilir:

$$L = P \times S_1 + W + J - E \times S_2 - R \pm B \pm U \quad (2.1)$$

$$L = \text{Çöp sızıntı suyu oluşumu (m}^3\text{/yıl)}$$

$$P = \text{Yağış miktarı (m}^3\text{/m}^2\text{/yıl)}$$

$$S_1 = \text{Çöp sahası tesirli drenaj alanı (m}^2\text{)}$$

$$J = \text{Geri dönen sızıntı suyu miktarı (m}^3\text{)}$$

$$R = \text{Yüzeysel akış (m}^3\text{)}$$

$$E = \text{Su tüketim hızı (m}^3\text{/m}^2\text{/yıl)}$$

$$S_2 = \text{Ortalama çöp bertaraf alanı (düzenli depolama) (m}^2\text{)}$$

$$\text{Aylık su tüketimi; } E = 16 \times C \times (10 \times T/\dot{I})^b \quad (2.2)$$

$$\dot{I} = (T/5)^{1,514} \quad (2.3)$$

$$T = \text{Aylık ortalama sıcaklık (}^\circ\text{C)}$$

$$B = 1,6 \times \dot{I}/100 + 0,5 \quad (2.4)$$

$$C = \text{Katsayı}$$

$$B = \text{Biyolojik bozunmada üretilen veya tüketilen su miktarı}$$

$$U = \text{Atığın su muhtevası}$$

$$W = \text{Düzenli depolamada çöpleri sıkıştırma esnasında çöpten sızan su (m}^3\text{)}$$

$$W = I_w \times Q \quad (2.5)$$

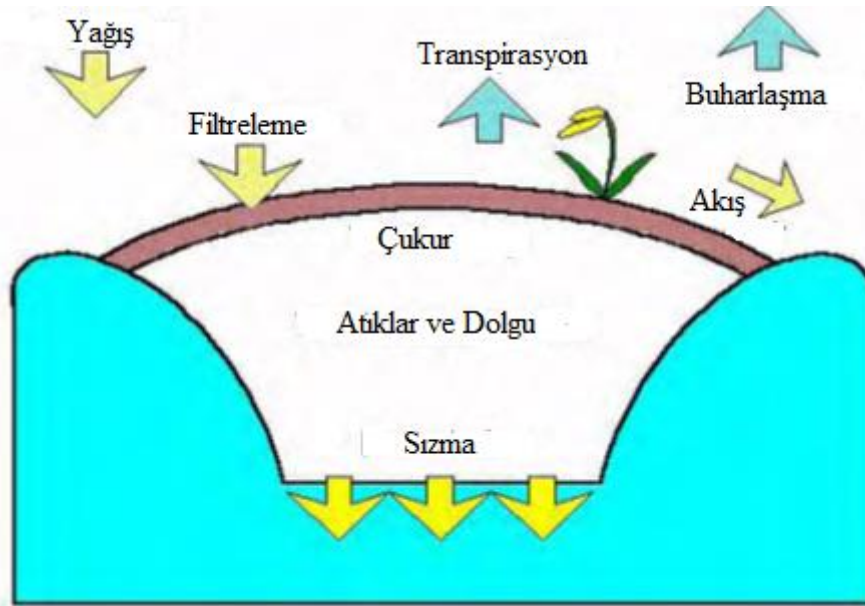
$$I_w = \text{Sıkıştırma esnasında çöpten sızan birim su (m}^3\text{/lt çöp) (İtalya'da 0,017 m}^3\text{/lt çöp)}$$

Ancak, formülde verilen değişkenlerin çoğunu tam olarak belirlemek mümkün olmadığından, sızıntı suyu miktarının belirlenmesi için bazı ampirik bağıntılar ve formüller geliştirilmiştir. Çöpün sıkıştırılma şekline bağlı olarak en gayri müsait şartlarda yağın yağmurun % 25-60'ı alınmaktadır. Ayrıca sızıntı suyu oluşumu için literatürde verilen $0,5-15 \text{ m}^3/\text{ha} \times \text{gün}$ aralığı da göz önünde bulundurulmaktadır [11].

Sızıntı suyu miktarı bölgedeki yağışla yakın ilişkili olmakla birlikte atıkların karakteristiğine, depolama tarzı ve şekline göre (depolama alanının işletmesi) farklılıklar gösterir; alan işletmeye kapatıldıktan (depolama alanı üzeri geçirimsiz tabakayla örtüldükten) sonra sızıntı suyu miktarı giderek azalır. Literatürde sızıntı suyu miktarının doğrudan yağmur suyuna bağlı olduğuna işaret edilerek, en yaygın tahmin yöntemi olarak aşağıdaki “su denge-balans hesabı” kullanılır. Sızıntı suyu miktarı bu yöntemle göre Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Sızıntı suyu miktarı} = \text{yağış} - \text{transpirasyon} - \text{yüzeysel akış} - \text{çöpte tutulan nem} \quad (2.6)$$

- Yağış: yağmur, kar erimesi, vb.
- Evapotranspirasyon: çöp yüzeyinden (bitkilerden) buharlaşan su miktarı
- Yüzeysel akış: yağışın akışa geçip çöp depolama alanını terk eden miktarı [12].

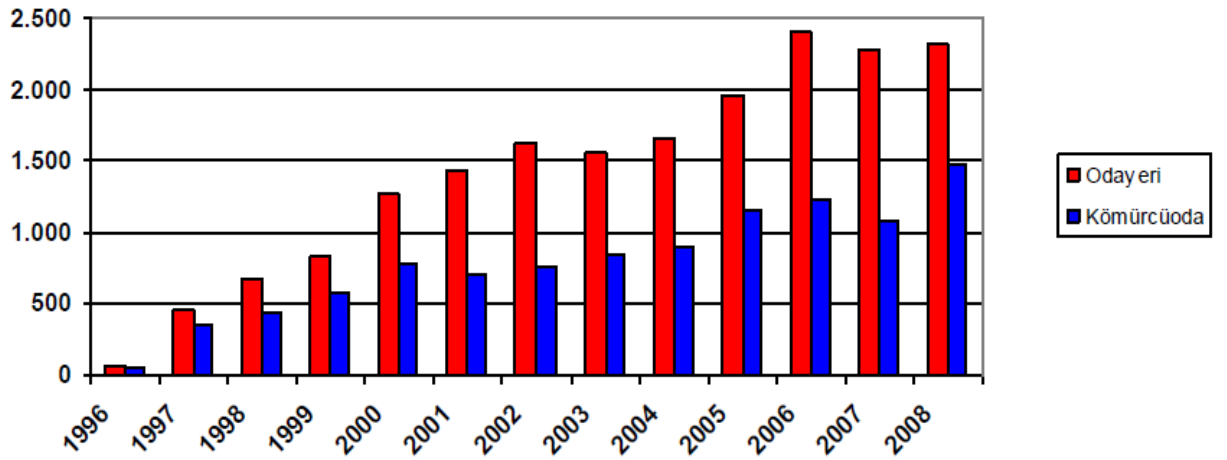


Şekil 2. 1 Su dengesi hesabı

Yağış dışında, genel iklim özellikleri, topoğrafya, üst örtü tabakasının özellikleri, üst örtü üzerindeki bitki türleri (vegetasyon), çöp toplama şekli (sıkıştırılmalı-sıkıştırılmamasız),

depolama şekli ve yöntemi, çöpün karakteristiği gibi unsurlar da sızıntı suyu miktarına en çok etki eden diğer faktörlerdir [12].

İSTAÇ A.Ş. tarafından, İstanbul genelinde günlük 14,000 ton evsel atık depolama sahalarında depolanmaktadır. Bu atıklardan meydana gelen sızıntı suyu miktarı ise toplam 3600 m³/gün dür. Kemberburgaz/Odayeri Depolama Sahasında 2400 m³/gün, Şile/Kömürcüoda Depolama Sahasında 1200 m³/gün sızıntı suyu oluşmaktadır [22]. 2008 yılında elde edilen verilere göre depolama sahaları (Odayeri ve Kömürcüoda) çöp sızıntı suyu miktarları (m³/gün) Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Çöp depolama sahaları sızıntı suyu miktarları [22]

2.5 Sızıntı Suyu Yönetimi

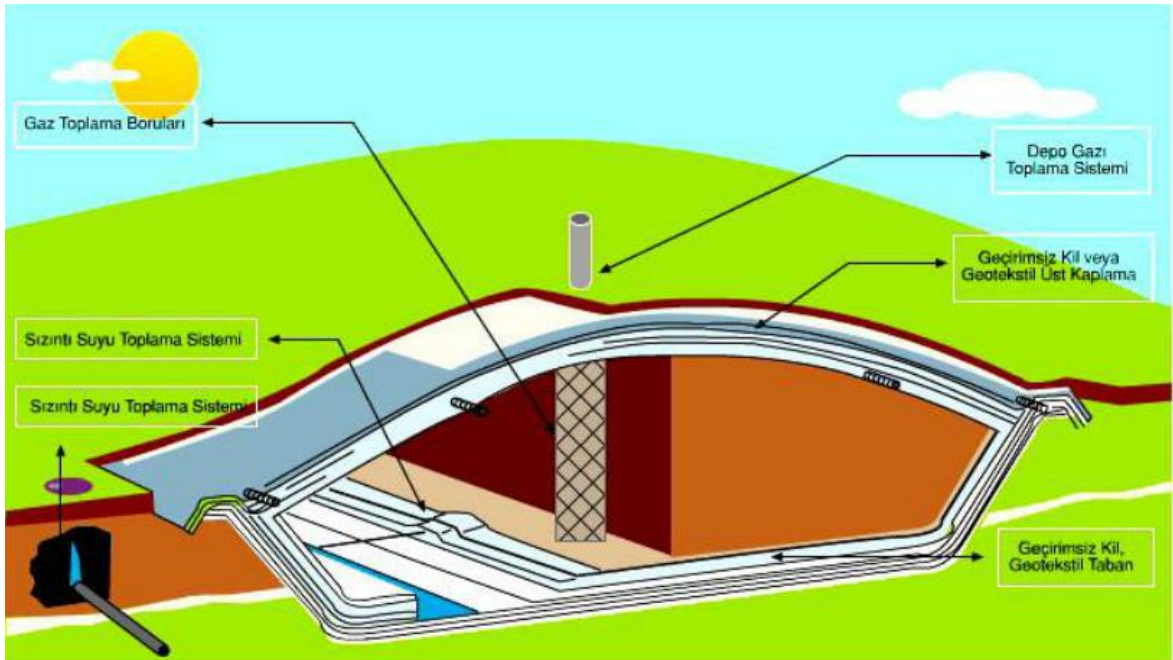
Sızıntı suyunun yerinde arıtımının mümkün olmadığı durumlarda, evsel atıksu hattına seyreltme yapılmak suretiyle deşarj edilmesi, dünyada uygulanan bir yöntemdir. Sızıntı suyu, ekonomik açıdan mümkün olması halinde nihai olarak arıtılabilir ve çevreye zararsız hale getirilebilir. Sızıntı suyu miktarı, arıtımı ya da taşınması halinde maliyete direkt tesir edeceğinden, kontrol edilmesi gerekli en önemli hususların başında gelmektedir. Sızıntı suyu miktarı, yağışların da etkisiyle, bölgelere bağlı olarak değişkenlik arz etmekte ve mevsimsel olarak artış göstermektedir.

Sızıntı suyu miktarının azaltılabilmesi için, ilk olarak depolama sahasına çevreden gelen yağış sularının engellenmesi gerekmektedir. Bunun için, iyi bir çevre drenajı sağlanarak, çevre sularının depolama alanına girmeden doğal akış biçiminde tahliye edilmesi yeterli olacaktır. Depolama yapılan alana giren su miktarının kontrolü ise, uygun şev stabilitesi ile azaltılabilecektir. Aynı zamanda, depolama yapılmış ancak atık

kabulü yapılmayan alanların üzeri, geçirimsiz bir örtü tabakası ya da örtü malzemesi (naylon, membran örtü vb.) ile kaplanarak bu bölgelere girecek su miktarı da azaltılabilecektir. Saha günlük örtüsü, şev stabilitesi, atığın su muhtevası, atık bozunma süreci gibi birçok parametreye bağlı olarak sızıntı suyu miktarı değişiklik göstermektedir. Sızıntı suyu miktarının azaltılması amacıyla geri devir uygulaması yapılmakta ve sızıntı suyu miktarı azaltılabilmektedir. Sızıntı suyunun depo sahasının içine ya da üzerine geri devrettirilerek arıtılması uzun süreden beri dünya genelinde uygulanan bir metottur. Toplanan sızıntı suyu katı atık depo alanı üzerine geri döndürülerek atık içinde bulunan organik maddelerin stabilizasyonu hızlandırılır [10].

Şekil 2.3’de temsili bir düzenli depolama alanı görülmektedir. Çöp sızıntı suları yüksek miktarda organik kirliliğe sahiptirler. Bu sebeple çöp sızıntı suyu kontrolünde, depo sahasına toplam girdi (çöp, su gibi) depolama sahasının kendisi ve sahadaki çıktılarının (çöp sızıntı suyu ve gaz) kontrolü önemli parametrelerdir.

- Katı atık girişi kontrolü
- Su girişi kontrolü
- Depolama sahasının kontrolü
- Sızıntı suyu deşarjının kontrolü



Şekil 2. 3 Çöp sızıntı suyu düzenli depolama alanı [23]

Sızıntı suyunu çok karmaşık bir bileşime sahip olması ve konsantrasyonlarında sürekli değişmelerin meydana gelmesi, uzaklaşma ve arıtılabilirlik bakımından dengelenmesi gerekli kılmaktadır. Bu amaçla depo yerinden çıkan sızıntı sularının bir havuzda veya lagünde biriktirilmesini takiben uzaklaştırılması (arıtma veya spreyleme) daha uygun olmaktadır [12].

2.6 Sızıntı Suyu Toplama Sistemi

Çöp sızıntı suyunun direkt olarak doğaya deşarjında en önemli etkisi yer altı suyu kirliliğine sebebiyet vermesidir. Bu sebeple depolama alanlarının inşa edileceği yer altı su seviyesi, depolama sahası tekniği, zemin toprak geçirgenliği, geçirimsizlik tabakası ve mühendislik uygulaması önemlidir. Oluşan sızıntı suyunun toplanması için üç değişik sistem düşünülebilir. Bunlar:

2.6.1 Alan Drenaj Sistemi

Mineral maddeden oluşturulan sızdırmazlık tabakası, yağmurun aşındırma etkisine ve güneş ışınlarına karşı korunmalıdır. Çünkü güneş ışığı ile kil tabakası kuruyup çatlayabilmektedir. Bu bakımdan, sızdırmazlık tabakasının inşaatından hemen sonra alandaki fazla su alınmalıdır.

2.6.2 Boru Drenaj Sistemi

Bu sistemde sızıntı suyu toplanması borularla gerçekleştirilir. Borularla drenaj yapılması halinde dahi alandaki fazla suların boşaltılması mümkün olmayabilir. Çünkü kuvvetli sağanak yağışlarda ve güneşli havalarda mineral tabaka korunamamaktadır.

2.6.3 Birleşik Drenaj Sistemi

Alan drenajı ile boru drenajının birlikte kullanıldığı sistemdir. Drenajın en sağlıklı yapılabileceği sistemdir. Çöp suyu drenajı için depolama sahalarında yapılacak mühendislik çalışmaları şöyledir [11]:

- Drenaj amaçlı taneli malzeme (çakıl gibi) kullanılmalıdır.
- Tabanın dikey doğrultuda eğimi $> \% 2$ olmalıdır.
- Taban yanal eğimi minimum $\% 1$ olmalıdır.
- Yüksek gözenekli drenaj tabakası oluşturulmalıdır.
- Büyük hacimli ve filtre kararlılığı olan malzeme kullanılmalıdır.

- Drenaj boruları arası mesafe kısa olmalıdır (50—60 m).
- Drenaj tabakası üzeri uygun atıkla minimum 2 m kalınlığında örtülmelidir.
- Paralel toplama hatları oluşturulmalıdır.
- Boru çapı 150 mm'den büyük olmalıdır.
- Drenaj tabakası kalınlığı >30 cm olmalıdır.
- Boru yönleri, depo şartlarında oluşacak basınçlara göre tasarlanmalıdır.
- İlk atık tabakası konduktan sonra pis su boruları video kamerayla kontrol edilmelidir.

SIZINTI SUYU ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Çöp sızıntı suyu, organik ve inorganik bileşiklerinin oluşturduğu, yoğun kokulu kompleks bir karışımdır. Sızıntı suları başlangıçta çok yüksek organik madde içeriğine sahip iken zamanla depo yeri stabilize oldukça organik içeriği azalmaktadır. Buna karşın inorganik madde içeriği uzun süre yüksek kalmaktadır [13]. Çöp sızıntı suyunun kompozisyonu, depolanacak katı atığın doğasına, aktif mikrobiyal flora, kirlenme karakteristiklerine, yağış modeline ve depolama yaşına bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu nedenle uygun bir arıtma stratejisi belirlenmeden önce çöp sızıntı suyu karakterize edilmelidir.

Doğal sulara çöp sızıntı suları deşarj edilmeden önce amonyum ve organik maddeler gibi bazı kirlilik yapıcı maddelerin sızıntı sularından giderilmesi bir ön koşuldur. Sızıntı sularının ciddi bir çevresel risk oluşturması sebebiyle en etkin şekilde arıtılmaları gerekmektedir. Bu amaçla çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir [17].

Çöp sızıntı suyu arıtımı için çeşitli biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel metotlardan en çok kullanılanları; sedimantasyon, hava sıyırma, adsorpsiyon ve membran filtrasyonudur. Kimyasal metotlardan en fazla kullanılanları; kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon ve kimyasal-elektrokimyasal oksidasyondur. Biyolojik metotlardan en fazla kullanılanlar ise; biyolojik olarak parçalanabilen kısımları uzaklaştırmak için kullanılan aerobik, anaerobik ve anoksik proseslerdir. Genelde fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri beraber kullanılmaktadır, çünkü bunlardan herhangi biri tek başına uygulandığında verim daha düşük olur [5]. Biyolojik yöntemler özellikle organik karbon ve azot gideriminde etkili iken; fizikokimyasal arıtımlar biyolojik arıtmadan sonra kararlılığı sağlamak için uygulanır [24].

3.1 Doğal Arıtma Sistemleri

Doğal çevrede; su, toprak, bitkiler, mikroorganizmalar ve atmosfer etkileşerek fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler meydana gelir. Doğal arıtma sistemleri atık suların arıtımı için bu proseslerin avantajlarını kullanırlar. Doğal sistemlerdeki prosesler, doğal sistemler için benzersiz olan fotosentez, fotooksidasyon ve bitki alımı gibi yollara ek olarak sedimentasyon, filtrasyon, gaz transferi, adsorpsiyon, iyon değiştirme, kimyasal çökeltme, kimyasal oksidasyon ve redüksiyon, biyolojik dönüşüm ve bozunma gibi mekanik veya bitkili arıtma sistemlerinin çoğunu içermektedir.

Doğal sistemlerde prosesler, ayrı reaktörde veya tanklarda enerji girişinin bir sonucu olarak, proseslerin artırılmış hızlarda ardışık olarak meydana geldiği mekanik sistemlerin tersine, doğal hızlarla meydana gelirler ve tek bir ekosistem reaktöründe aynı zamanda meydana gelmeye eğilimlidirler. Doğal arıtma sistemleri; hızlı infiltrasyon sistemlerinden, yüzey üstü akışlı sistemlerden ve doğal ve yapay sulak alanlardan oluşmaktadır [25].

3.1.1 Arazide Arıtma Sistemleri

Kullanılmış suların araziye verilmesinde 3 temel işlem uygulanmaktadır. Bunlar; sulama, hızlı infiltrasyon ve arazi üzerinde akıtmadır. Su altında bırakma ve suları yüzey altından zemine sızdırma metotları, bunlara göre daha az uygulanır.

3.1.1.1 Sulama

Bu sistem, bitki ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılmış suların araziye uygulanmasını gerektirir. Bu amaçla kullanılacak su, bir ön çökeltme işleminden geçirilmiş olmalıdır. Zemin içine sızan sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollardan temizlenir. Su, serpilmek veya yüzeyden araziye uygulamak yoluyla bitkilere verilir.

3.1.1.2 Hızlı İnfiltrasyon

Bu sistemlerde, ilk çökeltme işleminden geçmiş atıksular, yüksek hızlarda olmak üzere zemine uygulanır. Bunun için ya sızdırma havuzları ya da yağmurlama metodu kullanılır. Su zemin içinden geçerken arıtma meydana gelir. Bu sistemle gerçekleştirilmek istenen hedefler şunlardır; yeraltı suyunu beslemek, yeraltından su alındığında bu suların doğal yoldan arıtımını sağlamak, zeminde yatay ve düşey olarak

akıp, bir yüzeysel su yatağına veya akarsuya karıştığında dolaylı olarak suların tekrar kullanılmasını sağlamaktır.

3.1.1.3 Arazi Üzerinde Akıtma

Izgara ve kum tutucudan geçirilmiş atık sular bir yamaçtan aşağı akıtılır. Bu eğimli arazi üzerindeki bitki örtüsünü geçen sular, alt taraftaki hendeklerde toplanır. Zemin nispeten geçirimsiz olup, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollardan, atıksu temizlenmiş ve tazelenmiş olur [26].

3.1.2 Sulak Alanlar

Sulak alanlar; su kamışı ve sazlık gibi bitkilerin büyümesini destekleyen, 0,6 m'den daha az su derinliğine sahip fazla sulu alanlardır. Bitkiler, bakteri filmlerinin bağlanması için yüzey sağlar, atık su bileşenlerinin adsorpsiyonuna ve filtrasyonuna yardım eder, su kolonuna oksijen transfer eder ve güneş ışığının geçişini sınırlayarak alg büyümesini kontrol eder. Her ne kadar doğal sulak alanlar ikincil veya ileri arıtma yapılmış atıksuların arıtımında veya iyileştirilmesinde sınırlı kapasiteye sahip olsa da, hem doğal hem de yapay sulak alanlar atık su arıtımında kullanılmaktadır [25].

Sulak alan sistemleri, sudan organik madde, inorganik madde ve patojenler gibi kirleticileri azaltır veya uzaklaştırırlar. Mikroorganizmalar besin maddelerinin dönüşümlerinde temel bir rol oynarlar [27]. Klasik sistemlerle kıyaslandığında sulak alanlar hem daha iyi arıtma performansı sağlayan hem de daha ucuz ve katı atık oluşturmayan sistemlerdir [28].

3.1.2.1 Doğal Sulak Alanlar

Sulak alanlar, gerçek karasal ve sucul sistemler arasındaki dünya yüzeyinin parçalarıdır. Bu nedenle, sığ göller, bataklıklar ve nehir yatakları sulak alanlardır. Sulak alanlar genel olarak sığdır ve bu nedenle derin su kütlelerinden ayrılırlar. Sıklıkla üç temel bileşen içerirler. Bunlar; suyun varlığı, özgün topraklar ve ıslak koşullara adapte bitkilerdir [29]. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında daha ucuz olması kullanımını cazip hale getirir; ancak doğal kaynakları tükettiği için arıtımda kullanılmasının uygunluğu tartışmaya açık bir konudur [30].

3.1.2.2 Yapay Sulak Alanlar

Yapay sulak alanlar, kirletilmiş sulardan kirleticileri uzaklaştırmak için inşa edilmiş sistemlerdir. Bu sistemlerin kullanımı, son çeyrek yüzyılı aşkın sürede hızlı şekilde gelişmiştir ve atık su arıtımı için dünya genelinde kullanılmaktadır. Yapay sulak alanlar, atık su arıtımı için alternatif ve doğal tabanlı bir arıtma yöntemidir [31].

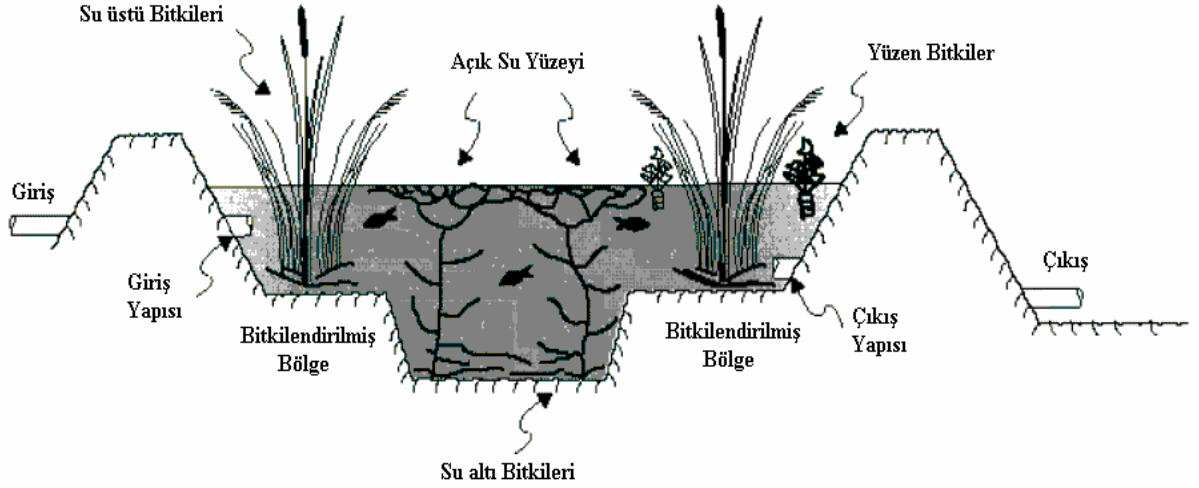
Sulak alan sistemleri; bakteri, askıda katı, BOI , NH_3 ve NO_3^- , metaller, enterik virüsler ve fosforu uzaklaştırabilir. Mevcut sulak alanlar genellikle 2-20 gün aralığındaki hidrolik bekletme sürelerinde tasarlanmışlardır. Daha uzun süreler, genellikle BOI giderimi ve nitrifikasyon için atmosferden difüzyon yoluyla havalandırma sağlamak için kullanılır. Sulak alan daha yüksek kalitede arıtılmış atık su (ör.denitrifiye olmuş) alıyorsa ve sulak alan, habitat geliştirilmesi, kirleticilerin daha iyi duruma getirilmesi gibi diğer tasarım amaçları için kullanılacaksa daha kısa hidrolik bekletme süreleri seçilir.

Gelişmiş ülkelerde yapay sulak alanlar farklı atık suların arıtımında kullanılmışlardır. Evsel atık suyun, asit maden drenajının, tarımsal atık suların, düzenli deponi sızıntı suyunun, kentsel yağış suyunun, ötrofik göl sularının arıtılmasında, doğanın korunmasında ve ileri arıtılmış atık su çıkış sularını tatlı su kaynaklarına döndürmek için daha iyi duruma getirmede, nitratla kirletilmiş akiferlerin ve nitrifiye kanalizasyon çıkış sularının denitrifikasyonunda kullanılmışlardır. Sulak alanların besin maddesi azaltıcı veya dönüştürücüleri olarak davranabildikleri bilinmektedir. Böylece yakın sucul sistemin ötrofikasyonunu azaltırlar [32]. Özellikle gelişmekte olan ve ılıman iklim kuşağında yer alan ülkeler için uygun olan bu sistemler, düşük işletme ve bakım masraflarının yanında çamur üretimlerinde yok denecek kadar az olması sebebiyle tercih edilmektedir [33],[34].

Yapay sulak alanlar, doğal bir ekosisteme deşarjla bağlantılı sınırlamalar olmadan doğal sulak alanların tüm arıtma kapasitelerini sağlarlar. Atık suların arıtımı için 2 tip yapay sulak alan sistemi geliştirilmiştir. Bunlar;

a. Serbest yüzey akışlı sistemler: İkincil bir arıtım veya ileri arıtım sağlamak için kullanıldığında serbest yüzey akışlı sistemler nispeten geçirimsiz taban topraklı veya yüzey altı bariyerli, bitkili ve 0,1-0,6 m'lik sığ su derinlikli paralel havuzlardan veya kanallardan meydana gelirler. Serbest yüzey akışlı sistemler, yeni doğal hayat habitatlarını oluşturmada veya mevcut doğal sulak alanların geliştirilmesinde de

kullanılabilir. Bu tür sistemler normal olarak habitatların yetiştirilmesini sağlamak için, uygun bitkilerle bitkili veya açık su alanlı arazilerin bir bileşimini içerir [25]. Yüzeysel akış sulak alanının boyuna kesiti Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Yüzeysel akış sulak alanının boyuna kesiti [12]

Serbest yüzeysel akışlı sulak alanlar, daha çok doğal bataklık gibi görünür ve davranır. Sulak alanlarda yakın yüzeysel tabaka aerobik iken daha derin tabaka genellikle anaerobiktir. Sucul bitkiler; köklü, batık ve yüzen bitkiler olmak üzere 3 gruba ayrılabilir.

b. Yüzeysel altı akışlı sistemler: Yüzeysel altı akışlı sistemler ikincil veya ileri arıtım amaçları için tasarlanır. Bu sistemler kök bölgesi veya çakıl-kamış filtreler olarak da adlandırılır ve köklü bitkiyi desteklemek için kum veya çakıl malzemeli, sızdırmaz tabanlı hendek veya kanallardan meydana gelir [25].

Yüzeysel altı akışlı sistemler 2 tiptir. Bunlar; Yatay ve düşey tiplerdir. Düşey akış yapıları sulak alanlar (bitkili yüzeysel altı yataklar) yatay akış sistemlerinden fazla oksijen taşımaya yeteneğine sahiptir. Atık suların amonyak azotu ve organik maddelerin gideriminde çok etkilidirler [35].

Yüzeysel altı akışlı sistemlerde biyolojik oksidasyon için gerekli oksijen, bitkilerin yapraklarından köklerine ulaşan oksijen ile sağlanmaktadır. Bu sistemlerde koku ve sivrisinek üremesi problemleri ile karşılaşmazken işletim masrafları fazladır [12].

Ekmekçi'nin [12] Adana Sofulu Düzensiz Çöp Depolama Alanı'ndan alınan çöp sızıntı sularının laboratuvar ölçekli ortamda bitkisel yolla azot-fosfat ve ağır metal giderimi araştırılması üzerine yaptığı çalışmada, hidrolik bekletme sürelerine (HRT) göre ortalama BOİ₅, KOİ, askıda kalan madde (AKM), toplam kjheldal azotu (TKN) ve toplam fosfor (TP) konsantrasyonları giderim verimleri incelenmiş ve bahsedilen parametreler sırayla % 68,49; % 64,54; % 82,58; % 93,79 ve % 61,99 bulunmuştur. *Typha latifolia* bitkisi ile Cr, Cu, Pb, Fe, Ni, Mn içeren çöp sızıntı suyundan sırasıyla % 10,50; % 94; % 86,45; % 61,85; % 68,91 ve % 72,20 oranlarında metal giderimi sağlanmıştır.

3.1.3 Doğal Arıtma Sistemlerinin Sızıntı Suyunun Arıtımında Kullanımı

Peeverly vd. [36], *Phragmites australis* ile sızıntı suyunun arıtımında köklerden oksijen açığa çıkmasının bir sonucu olarak demirin çökeldiğini ve köklerin metalleri rizomlara taşıyarak etkili filtreler gibi davrandıklarını belirtmişlerdir. Çalışmalarında NH₄⁻-N (300 mg/L), BOİ (300 mg/L), Fe (30 mg/L), Mn (1,5 mg/L) ve K (500 mg/L) olduğunda kamışın iyi şekilde büyüdüğünü tespit etmişlerdir.

El-Gendy vd. [37], su sümbülü ve salvinia ile sızıntı suyunun arıtımını çalıştırdıklarında *salvinia*'nın deneylerin ilk gününde öldüğünü, su sümbülünün % 80'den fazla TKN giderdiğini, toplam amonyağın % 100 giderildiğini, toplam reaktif fosforun % 97 ve toplam demirin % 84 giderildiğini tespit etmişlerdir.

Lee [38], arıtılmış sızıntı suyunda yaptığı çalışmada, *Typha angustifolia*'nın Cr ve Cd alımını sırasıyla % 91,7 ve % 81,8 olarak bildirmişlerdir. Sulak alanın BOİ, KOİ, NH₃-N, PO₄³⁻ ve NH₃⁻-N giderim verimlerinin sırasıyla; % 65, % 81,8, % 84,4, % 67,1 ve % 47,2 olduğunu tespit etmiştir. Bastviken vd. [39], *Typha latifolia*, *Phragmites australis* ve *Elodea canadensis* ile sızıntı suyu arıtımını çalışmışlardır. *Elodea canadensis*'in denitrifikasyon kapasitesinin diğerlerinden 3 kat daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Bulc [40], yapay bir sulak alanda sızıntı suyunun arıtımında KOİ, BOİ₅, amonyak azotu, toplam fosfor, sülfid, klorit ve demir giderimini sırasıyla; % 50, % 59, % 51, % 53, % 49, % 35, % 84 olarak tespit etmiştir.

Nivala vd. [41], sızıntı suyunun yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanda arıtımında havalandırma olmadan BOİ₅, KOİ ve NH₄⁺-N giderim verimlerinin az ve kararsız olduğunu, havalandırma yapıldığında giderim verimlerinin büyük oranda arttığını

belirtmişlerdir. Sawaittayothin ve Polprasert [42], *Typha angustifolia*'nın sızıntı suyunu arıtmada etkili olduğunu ve arıtılmış sızıntı suyunun tarımda kullanıma uygun olduğunu belirlemişlerdir. Sulak alanın toplam azot, BOI₅ ve fekal koliformları sırasıyla; % 96, % 91 ve >% 99 oranında giderdiğini bildirmişlerdir.

Chiemchaisri vd.[43], *Typha angustifolia* ile sızıntı suyu arıtımında TKN giderim verimlerinin % 43-46 arasında olduğunu ve stabilize sızıntı suyundaki yüksek azotun arıtma performansını ve bitkileri olumsuz yönde etkilediğini bildirmişlerdir.

Yalcuk ve Uğurlu [35], *Typha latifolia* ile sızıntı suyunu arıttıklarında NH₄⁺ -N, KOİ, PO₄³⁻ -P ve Fe(III) giderim verimlerinin sırasıyla % 38,3-62,3; % 27,3- 35,7; % 46,7-52,6 ve % 17-40 olduğunu tespit etmişlerdir.

3.2 Konvansiyonel Arıtım

Konvansiyonel çöp sızıntı suyu arıtım yöntemleri üç ana grupta sınıflandırılabilir:

- a) Sızıntı suyu transferi: geri dönüşüm ve evsel atık suyla birlikte arıtım
- b) Biyobozunma: aerobik ve anaerobik prosesler
- c) Kimyasal ve fiziksel yöntemler: kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, kimyasal çökeltme, koagülasyon/flokülasyon, sedimentasyon/flotasyon ve hava sıyırılması

3.2.1 Sızıntı Suyu Transferi

Sızıntı suyu transferi ile arıtım yöntemleri, evsel atık suyla arıtım ve geri dönüşümle arıtım olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

3.2.1.1 Evsel Atık Suyla Birlikte Arıtım

Birkaç yıl önce kent arıtım tesislerinde kentsel atık ile sızıntı suyu birlikte arıtılıyordu. Bu yöntem, kolay bakım ve düşük işletme maliyetleri nedeniyle tercih ediliyordu. Fakat düşük biyolojik bozunulabilirlikle organik engelleyici bileşiğin çöp sızıntı suyundaki varlığı, arıtmadaki verimliliği azaltan ağır metaller ve atık konsantrasyonunu artırması nedeniyle giderek sorgulanan bir yöntem haline gelmiştir.

Bu alternatif arıtmada nitrojen (sızıntı suyundan gelen) ve fosfor (evsel atık suyu) içerdiğinden tesislerde ayrıca eklenmesine gerek yoktur. Yayımlanan birkaç çalışmanın arasında, yazarlar toplam atık su içerisindeki hacimsel sızıntı suyu oranını optimize

etmeye çalışmışlardır. Birleştirilmiş arıtım Diamadopoulos vd. [44] tarafından oksijenli, oksijensiz ve dolgu malzemesi içeren ardışık kesikli reaktör (SBR) kullanılarak araştırılmıştır. Evsel atık suyun sızıntı suyuna oranı 9/1 iken, günlük döngüler sonucunda yaklaşık % 95 BOİ ve % 50 nitrojen giderimler elde etmişlerdir. Sızıntı suyunun evsel atık suya oranı arttıkça KOİ ve $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ indirgenmesi azalmıştır. Ayrıca, sızıntı suyu oranı % 10'u aşarsa toz aktif karbon ilavesiyle (PAC) çıkış suyu kalitesi artırılabilir. Diğer araştırmacıların sızıntı suyuyla evsel atık suyunu beraber arıtmaya yönelik yaptığı benzer araştırmaların sonuçları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3. 1 Evsel atıksuyla birleştirilmiş arıtım çalışmaları [17]

Besleme			Çalışma şartları					Giderim Verimi (%)
KOİ (mgL^{-1})	BOİ/KOİ	pH	Reaktör Tipi	Reaktör Hacmi(L)	T ($^{\circ}\text{C}$)	HRT (gün)	Hacimsel oran (%)	
1090	0,4	-	SBR	-	20	1	0,11 (1:9)	95 BOİ
10,75	0,59	8,2	AS	2	-	1,3	6,7-13,3	60-90 KOİ
2431-37,024	0,2-0,4	7,3-7,9	AS	2	22	1-10	5-20	16-88 KOİ
10,75-18,420	0,55	7,7-8,2	AS	3,6 - 2,5	-	-	5-25	-

3.2.1.2 Geri Dönüşüm

Ülkemizde çöp depolama alanlarında depolanan çöpler yaklaşık olarak % 60 oranında biyolojik olarak parçalanabilir organik maddeler içermektedir. Biyolojik olarak parçalanabilir organik maddelerin çöp depolama alanında anaerobik şartlar altında kısa süre içinde parçalanabilmesi için çöp içinde yeterli nem olmalıdır. Bunun içinde çöp depolama alanlarında oluşan kirlilik yükü çok yüksek sızıntı suyunun çöp içine resirkülasyonu yapılmalıdır. Böylece kirlilik yükü çok yüksek sızıntı suları doğru yere resirküle edilerek hem biyolojik olarak bozunabilir organik maddelerin bozunması hızlandırılır hem de sızıntı sularının bertarafı sağlanır. Geri dönüşüm yöntemleri ikiye ayrılmaktadır. Bunlar yatay hendekler ve dikey kuyulardır. Bu iki prosesten herhangi biri ile çöp depolama alanları biyolojik reaktör gibi çalıştırılmış olur. Anaerobik arıtım için gerekli nem sağlanırken, sızıntı sularının yeraltı ve yüzey sularına karışması engellenir. Öte yandan organik maddelerin biyokimyasal ayrışması hızlandığı için depolama alanında oluşan gaz miktarı da artar [45].

Sızıntı suyunun geri devirle arıtılması yöntemi ile ilgili pek çok pilot ölçekli çalışma yapılmıştır. Geri devir uygulaması ve sızıntı suyuna alkali kimyasal madde ilave edilmesi, anaerobik ayrışmanın başlamasında, gaz üretim ve kalitesinin artmasında etkili olan işlemlerdir. Sızıntı suyu geri devri ile ağır metal giderimi de yapılabilmektedir. Genellikle demir 40 mg/L ve çinko 4 mg/L değerlerine kadar düşürülebilmektedir. Ağır metallerin etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmesi, atıkların içinde bulunan bol miktarda inorganik ve organik maddelerle metal iyonlarının kimyasal kompleks oluşturması ve bu metal tuzlarının çökmesiyle olmaktadır. Aynı şekilde sülfürler de metallerin çökmesinde etkilidirler. Ancak kadmiyum metali bahsedilen yöntemlerle kolaylıkla çökmemektedir [15].

3.2.2 Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtma, atık suyun içinde bulunan askıda veya çözülmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebilen biyolojik floklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak atmosfere kaçan sabit inorganik bileşiklere dönüşmesidir. Biyolojik arıtmanın esası organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için yer alan biyoflokülasyon ve mineralizasyon proseslerinin kontrolü ile çevrede ve optimum şartlarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki reaksiyonların hızlandırılarak daha kısa bir sürede, emniyetli ortamda gerçekleştirilmeleri sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ortamda oksijen varlığına göre havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılan bu sistemler kullanılan mikroorganizmaların sistemdeki durumuna göre askıda ve sabit film (biyofilm) prosesleri olarak da sınıflandırılabilirler [46]. Çeşitli yazarlar tarafından yapılan çalışmalar, özellikle çöp sızıntı suyu arıtımında KOİ ve amonyak giderimi için anaerobik ve aerobik sistemlerin bir arada kullanımının cazipliğini göstermiştir [47].

3.2.2.1 Aerobik Arıtım

Bir aerobik arıtım biyolojik olarak parçalanabilir organik kirliliklerin kısmi azaltılmasına izin vermelidir ve amonyak azotu nitrifikasyonunu sağlamalıdır. Aerobik biyolojik prosesler biyofilm gelişimine bağlı olarak gerçekleşir. Lagünler, aktif çamur prosesi ve ardışık kesikli reaktörlerin yanında; membran biyoreaktörler olarak adlandırılan membran ayırma teknolojisi ve aerobik biyoreaktör birleşimi prosesler de kullanılır [17].

Yahmed vd. [48], yaptıkları çalışmada, Jebel Chekir'de bulunan çöp depolama sahasının sızıntı suyu aerobik arıtımını, üç biyoreaktörden oluşan aerobik bir deney düzeneğiyle sabit biyofilm yatak kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Ön analiz sonuçlarının, sızıntı suyunun biyolojik olarak yüksek oranda parçalanabildiğini göstermesi nedeniyle, bu işlem için biyolojik arıtım uygulanabilmektedir (BOİ₅/KOİ=0,4). Farklı organik yükleme oranlarında arıtım sistemi ve performansı geliştirilebilmektedir. Çalışma boyunca elde edilen performans sonuçları organik maddelerde önemli bir azalma olduğunu göstermiştir; KOİ için % 60-90 arasında azalma sağlanmıştır. Mikrobiyolojik analizler biyolojik arıtımı sağlayan dört bakteri grubu olduğunu göstermiştir: *Aktinomiset*, *Basil*, *Pseudomonas* ve *Burkholderia*. *Pseudomonas* ile maksimum KOİ azalması % 70 oranında gerçekleşirken; *Aktinomiset*, *Basil* ve *Burkholderia* bakterileri ile arıtımda sırasıyla % 69, % 69 ve % 77 oranlarında azalma gerçekleşmiştir. Fakat bakterilerin karıştırılarak ham sızıntı suyuna aşılması halinde KOİ'deki azalmanın yaklaşık %84 olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek verim 43 bakteri çeşidi kullanılarak yapılan arıtımda elde edilmiştir ki bu yaklaşık % 86 civarındadır.

Aktif çamur prosesleri

Aktif çamur, kolloidal ve çözünmüş maddelerin mikroorganizmalar vasıtasıyla çökebilir biyolojik floklara dönüştürüldüğü proseslerdir. Bu süreçte havalandırma havuzu içindeki karışık sıvıda mikroorganizmaların askıda tutulması esastır. Çökeltim özelliği artırılan biyolojik yumaklar, biyolojik üniteyi takiben çökeltme havuzuna geçer. Arıtılan su, sistemi terk ederken, çöken çamurun bir kısmı havalandırma havuzunda istenen mikroorganizma konsantrasyonunu korumak üzere geri devrettirilir, fazla çamur ise çamur işleme ünitelerine gönderilerek uzaklaştırılır. Biyokütlenin aktif çamur sisteminde kalış süresi, organik madde yüklemesi, atık suyun sistemdeki bekleme süresi gibi faktörlere göre çeşitli aktif çamur alternatifleri kullanılabilir.

Aktif çamur prensibiyle çalışan biyolojik arıtma sistemlerinde genellikle 3 tip havalandırma ekipmanı kullanılır.

1) Difüzör

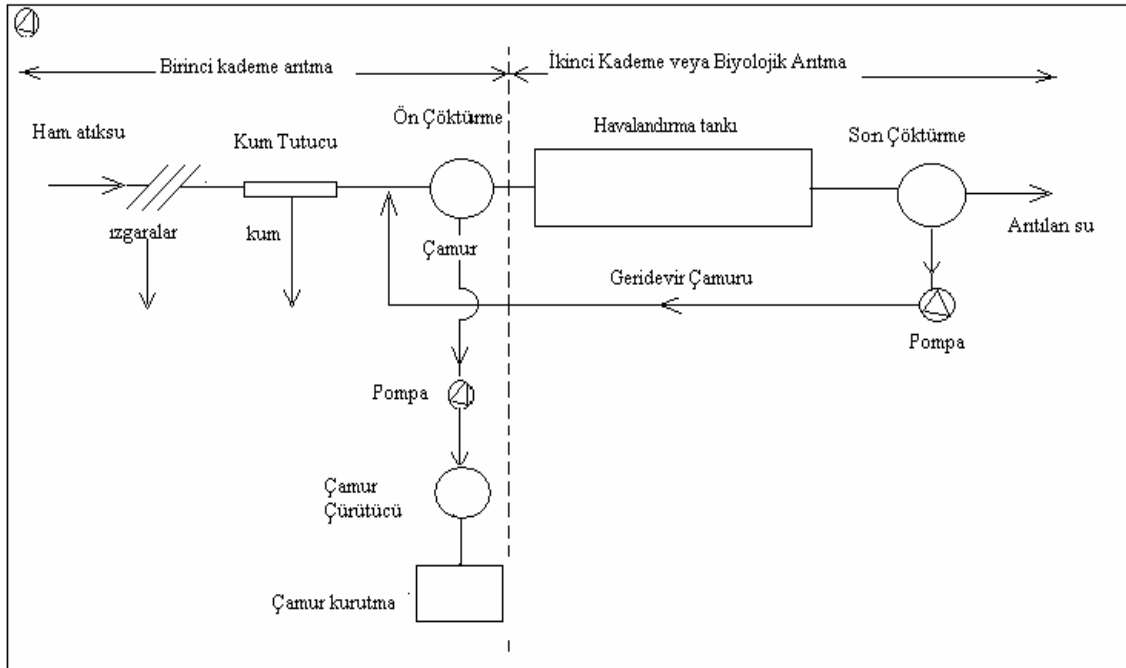
2) Mekanik yüzeysel havalandırıcı

3) Dalgıç türbin havalandırıcı

Difüzör sisteminde hava, blover (hava üfleyici) vasıtasıyla basınç altında havuz içine daldırılan gözenekli yüzeylerden verilir. Hava kabarcıklarının havuz içinde yükselmesi ile atık suyun oksijen ihtiyacı karşılanmış olur.

Mekanik yüzeysel havalandırıcılar, suyu emerek etrafa püskürtmek suretiyle hem oksijen transferini hem de havuz içinde karışımı sağlarlar. Çalışma prensiplerine göre yatay milli veya düşey milli olarak ikiye ayrılırlar. Yüzeysel havalandırıcılar, bir köprü üzerine yerleştirilerek, sabit noktada çalıştırılabilirler gibi, özellikle su seviyesi değişken olan havuzlarda veya geniş lagünlerde yüzer bir sistem oluşturabilirler.

Dalgıç türbin havalandırıcılar, sıkıştırılmış havanın döner pervaneli bir dalgıç fan ile havuz içine dağıtılmasıyla hem oksijen transferini hem de karışımı sağlarlar. Hava genellikle blover vasıtasıyla bir boru sistemiyle verilirken, fan sayesinde havuz içinde dağıtılır. Bu sistemde oksijen transferi karışımdan bağımsız olarak ayarlanabildiğinden, yükleme değerlerinin değişmesi karşısında bir avantaj sağlamaktadır [49].



Şekil 3.2 Klasik bir aktif çamur sisteminin akım diyagramı [50]

Bütün havalı (aerobik) atık su arıtma proseslerinde atıklar sentez ve oksidasyon yolu ile yok olurlar. Diğer bir deyimle organik maddelerin bir kısmı yeni hücrelere

dönüşürken geri kalan kısmı gerekli enerjiyi üretmek için oksidasyona tabi tutulurlar. Organik maddeler yok olmaya başlayınca biyolojik hücrelerin bir kısmı gerekli enerjiyi sağlamak amacıyla kendi kendini oksitler (içsel solunum) [50]. Aktif çamur prosesi İngiltere’de 1914’de Arden ve Lockett tarafından geliştirilmiştir. Bu orijinal prosesin birçok çeşidi geliştirilerek kullanılmaktadır. Şekil 3.2’de klasik bir aktif çamur sisteminin akım diyagramı görülmektedir.

Havalandırmalı lagünler

Havalandırmalı lagünlerde, hidrolik bekletme zamanının 10 günden büyük ve BOİ/KOİ oranının 0,4’den büyük olduğu durumlarda organik madde giderim oranları yüksek olmaktadır. Bu koşullar sağlandığı takdirde %90 oranında BOİ giderimi sağlanabilmektedir. Ancak, hidrolik bekletme zamanı fazla olduğu için bu yöntem kullanıldığında arıtımı yapılacak olan çöp sızıntı suyu miktarı az olmalıdır. Yüksek hidrolik bekletme zamanı nedeniyle lagünlerde gelişen bakteri sayısı fazla olmakta ve sistem toksik yüklere karşı direnç göstermektedir [51].

Havalandırmalı lagünler, 2,5-5 metre derinliğinde toprak yapılar olup, havalandırma dubalar veya sabit kolonlar üzerine yerleştirilen mekanik havalandırıcılarla yapılır. Stabilizasyon havuzları ile kıyaslandığında %10-20 daha küçük hacimlere sahiptirler. Bu arıtma sisteminin esas fonksiyonu atık dönüşümüdür. Diğer askıda katı madde sistemlerinde olduğu gibi havalandırma ile oluşturulan türbülans sistemin içeriğini askıda tutmada sağlar. Hidrolik kalış süresine bağlı olarak, havalandırmalı lagünden çıkan arıtılmış su giren BOİ’nin üçte biri ile yarısını hücre formundaki mikroorganizma oluşturur. Bu katıların çoğu deşarjdan önce çöktürülerek ortamdaki uzaklaştırılır. Bu havuzların tasarımında büyük esneklikler vardır. Bu tip lagünler bir taraftan basit fakültatif tipte, diğer taraftan da çamur geri devrinin yapıldığı daha verimli ve yoğun üniteler olarak projelendirilebilirler. Her durumda da bunların inşaatları ve işletilmeleri çok kolaydır. Bu nedenle hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde yaygın kullanım alanına sahiptirler [52].

Lagünler başlıca üç tipe ayrılabilirler;

-Fakültatif

-Havalı, sürekli beslemeli

-Havalı, çamur geri devirli

Her üç tip havalandırılmalı lagünde de biyolojik arıtma prensipleri aynıdır.

Fakültatif Havalandırılmalı Lagünler

Fakültatif havalandırılmalı lagünlerde birim hacme düşen enerji yoğunluğu, gerekli oksijen miktarının sınıya verilmesi için yeterlidir. Fakat bu enerji girdisi, bütün katıları askıda tutmak için yeterli değildir. Bunun sonucunda, lagüne giren askıda katı maddelerin bir kısmı ve substrat giderimi sonucunda oluşan katı maddeler, tabana çökmeye çalışırlar ve tabanda havasız bozunma meydana getirirler. Lagündeki aktivite kısmen havalı, kısmen de havasız olduğundan bu tip lagünlere “fakültatif” denir. Ancak bazen kısaca havalandırılmalı lagünler de denilmektedir. Evsel atıksular için % 70-90 oranında BOİ giderimi sağlarlar.

Sürekli Akışlı Havalı Lagünler

Bu lagünlerde enerji yoğunluğu, sadece istenilen miktarlardaki oksijeni sıvı içerisine verecek seviyede değil, aynı zamanda aktif çamur havalandırma tanklarında olduğu gibi bütün katı maddeleri askıda tutacak seviyede de olmalıdır. Bu nedenle, bu tip lagünlerde askıda katı çökmesi olmaz. Arıtım verimi fazla yüksek değildir. Çıkış suyunda çok miktarda askıda katı madde bulunduğundan verim yaklaşık % 50-60 seviyesindedir. Daha iyi BOİ ve katı madde giderim istenirse ilave arıtma gerekir.

Çamur Geri Devirli Havalı Lagünler

Bu lagünler uzun havalandırılmalı sistemlere benzerler. Enerji girdisi hem oksijen ihtiyacını karşılayacak, hem de bütün katıları askıda tutacak yeterlilikte olmalıdır. Bu lagünlerdeki çamur geri devrinden dolayı katı madde konsantrasyonu da oldukça yüksektir. İşletmeyi kolaylaştırmak için, lagün içerisinde bir çökeltme bölgesi oluşturulabilir veya alternatif kullanım amacıyla iki paralel bölüm yapılabilir. BOİ giderimi yüksek olup % 95-98 aralığındadır. Sistemde aynı zamanda nitrifikasyon da gerçekleşmektedir [52]. Irene ve Lo [53], yaptıkları çalışmada, ardışık kesikli reaktörlerde evsel atık suların aerobik arıtımı ile (kalma zamanı 20-40 gün) % 99 civarında NH₄-N giderimi gerçekleştirmiştir. % 95'e yakın BOİ ve % 50 azot giderimi elde edilmiştir.

Damlatmalı filtreler

Damlatmalı filtre, Şekil 3.3’de görüldüğü gibi birkaç metre yüksekliğinde bir ünedir. Havalandırma, ünitenin yapısı gereği alttan sağlanır. İçerisine sentetik veya taş vb. malzemeler doldurulur ve atık su yüzeyden bu malzemelerin üzerine doğru verilmektedir. Yüzeyden verilen suyun aşağı doğru hareketi sırasında biyolojik reaksiyonlar gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sonucu arıtım yapılmış olur [51].



Şekil 3. 3 Damlatmalı filtreler [54]

Bu yöntemin dezavantajı sızıntı suyundaki kirlilik oluşturan partiküllerin filtreyi tıkama ihtimalidir. Ancak bu yöntemle yüksek oranda azot giderimi gerçekleştirilmektedir. Bundan dolayı tek başına veya birleşik arıtım sistemlerinin içinde kullanılması önerilir [51].

3.2.2.2 Anaerobik Arıtım

Anaerobik arıtma, kısaca, organik ve inorganik maddelerin, oksijenin yokluğunda mikroorganizmaların yardımıyla parçalanarak CO_2 , CH_4 , H_2S ve NH_3 gibi nihai ürünlere dönüşmesi olarak açıklanabilir. Anaerobik arıtma ilk olarak sadece çamurların çürütülmesi amacıyla kullanılmaya başlanmış, ancak atık sularda aerobik arıtmaya kıyasla avantajlarının keşfedilmesinden sonra bu alanda da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle enerji maliyetlerinin önemli bir problem olduğu günümüzde, aerobik arıtmaya nazaran daha az enerji gerektirmesi ve hatta proses sonucu ortaya çıkan metanın enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmanın daha da yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmuştur.

Anaerobik ile aerobik biyoteknolojiler karşılaştırıldığında anaerobik arıtmanın birçok üstün yönü olduğu görülmektedir. İlk olarak, anaerobik proseslerde biyolojik büyüme hızı aerobik sistemlere göre daha azdır. Anaerobik proseslerde organik maddenin sadece % 5-15'i biyokütleyle dönüşmektedir. Bu durum, arıtma sonrasında biyolojik çamur bertarafının aerobik sistemlere göre daha kolay ve düşük maliyetli olacağını göstermektedir [55]. Yapılan çalışmalar sonucu anaerobik arıtım süreçlerinde metan gazının oluşumu sayesinde biyogaz üretiminin yapılabildiği görülmüştür. Sızıntı suyu ve atık su karışımında en yüksek KOİ gideriminin 2,5 kg/m³gün organik yükleme hızı ve 2 günlük hidrolik alıkonma zamanı için % 90 olduğu gözlenmiştir [56].

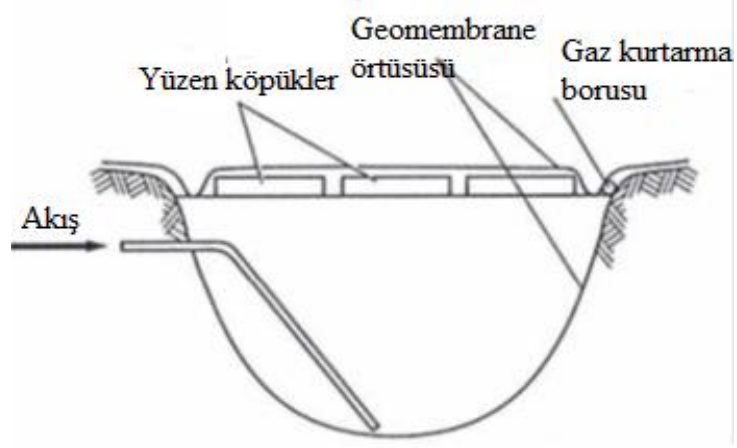
Kullanılan anaerobik arıtma sistemleri; anaerobik lagünler, çürütücüler ve anaerobik filtrelerdir. Bunların içinde anaerobik lagünler tek başına yeterli olmadıkları için dengeleme veya ön arıtma amacıyla kullanılabilirler. Anaerobik çürütücüler organik madde ve ağır metal gideriminde etkilidirler. Son olarak anaerobik filtrelerin de verimleri yüksek, alıkonma süreleri de çok azdır. Bu nedenle tercih edilen yeni yöntemler arasında yer alırlar [51].

Trabelsi vd. [57], anaerobik ve aerobik proseslerin peş peşe çalıştırılmasıyla sızıntı suyunda elde edilecek giderim verimini incelemiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşaması olan anaerobik arıtım ile % 63'lük maksimum KOİ giderim verimi elde edilirken devamında aerobik arıtım ile % 84'lük KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

Anaerobik lagünler

Bu proseste bir çukur kazılır ve üst kısmı gazı geri çevirmek işlevini görmesi amacıyla bir geomembranla kapatılır. Geri çevrilen gaz enerji üretimi için kullanılır. Bir domuz çiftliği atıklarını arıtmak amacıyla kurulmuş olan anaerobik lagün Şekil 3.4'de görülebilir. Toplanan gaz elektrik üretimi amacıyla kullanılır. Çürütücü gazının metan yüzdesi genellikle % 65, ısıl değeri ise yaklaşık 22400 kJ/m³'dür.

Anaerobik lagünler tek başlarına yeterli olmadıklarından dolayı genelde arıtma tesisinin başında yer almaktadırlar. Ön arıtmada kullanılarak daha homojen bir sızıntı suyu karakteristiğinin elde edilmesi amaçlanmaktadır [50].



Şekil 3. 4 Anaerobik lagünün şematik gösterimi [55]

Anaerobik çürütücüler

Anaerobik çürütücüler, ön ve son çöktürme çamurlarındaki organik materyalleri metan ve karbondioksit gibi nihai ürünlere dönüştürmek amacıyla kurulurlar. Çürütücüye kesikli ya da sürekli olarak giren çamur değişik zaman periyotlarında çürütücüde kalır. Organik muhtevası azaltılmış ve patojenleri önemli ölçüde giderilmiş olan stabilize çamur reaktörden kesikli ya da sürekli olarak çekilebilir.

Atıksu arıtımında kullanılan anaerobik reaktör tipleri

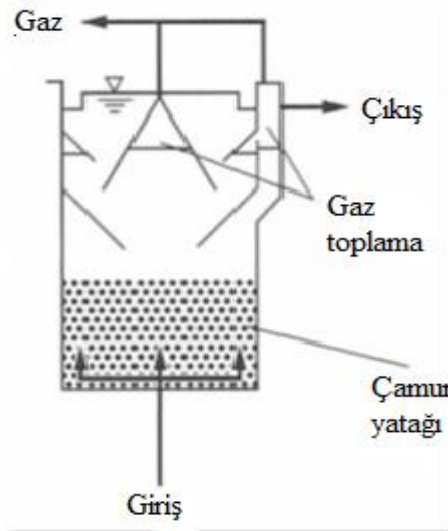
Anaerobik arıtma gerçekleştirilmesi amacıyla modellenmiş birçok reaktör sayılabilir. Bu reaktörlerin en sık kullanılanları şunlardır;

- Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, UASB)
- Ardışık Kesikli Anaerobik Reaktör (Anaerobic Sequencing Batch Reactor, ASBR)
- Anaerobik Filtre (Anaerobic Filter, AF)
- Anaerobik Membran Biyoreaktör (Anaerobic Membrane Bioreactor, AMBR)
- Akışkan Yataklı Anaerobik Reaktör (Anaerobic Fluidized Bed Reactor, AFBR)

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler (UASB) anaerobik arıtma tipleri içinde en sık kullanım alanı olan sistemlerden biridir. UASB' nin şematik görünüşü

Şekil 3.5’de gösterilmiştir. UASB reaktörlerde atık su girişi reaktörün alt kısmındadır ve atık su akımı yukarı doğrudur. Üst kısımda çıkış suyuyla birlikte katıların çıkmasını önlemek için perdeler kullanılır. UASB reaktörlerde bazen çıkış suyu bir çökeltme havuzuna alınır ve çöken çamur reaktöre geri devrettirilir. Ayrıca, bazen reaktörün üst kısmına filtre malzemesi konularak hibrit sistem olarak kullanılmaktadır. Bu iki modifikasyonun da amacı sistemden katıların kaçışını önlemektir.



Şekil 3. 5 UASB reaktörünün şematik görünüşü

Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörlerin en önemli özelliği diğer anaerobik arıtma proseslerine kıyasla çok yüksek hacimsel organik yüke cevap verebilmesidir ve hidrolik bekletme zamanları aerobik sistemlere göre daha kısadır [51],[55].

UASB’de yapılan bir çalışmada, değişik hidrolik bekletme sürelerinde arıtım yapılarak Fe giderimi araştırılmıştır. Demir ve kalsiyumun çamurda aşırı miktarda birikme gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmalar sonunda inorganik katıların % 75’inin demir ve kalsiyum karbonatlara dayandığı görülmüştür. Anaerobik filtre/yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörden oluşan hibrid bir sistemde çöp sızıntı suyu arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışma sonunda ise % 90’lık KOİ giderimi sağlanmıştır [12].

Kettunen ve Rintala [58], pilot ölçekli bir UASB kullanarak düşük sıcaklıklarda çöp sızıntı suyundaki organik maddelerin 7 gün içinde biyokimyasal olarak parçalanması için gerekli olan oksijen ihtiyacı BOİ₅ giderim verimi ve KOİ giderim verimini incelemiştir. KOİ giderim verimi 1,5-3,3 kg KOİ /m³.dk’lık organik yükleme hızı için % 60-74 olurken ve BOİ₇ giderimi % 95’e varan değerlere ulaşmıştır.

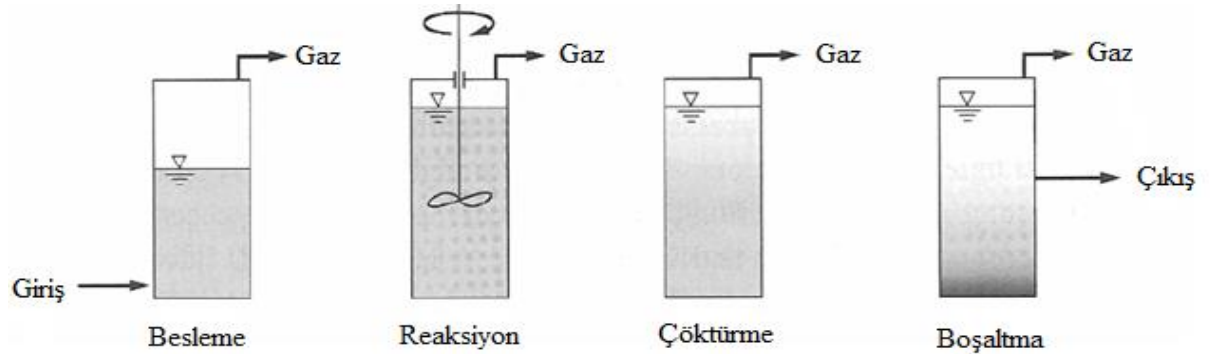
Castrillon vd. [59], UASB’de yaptığı çalışmada ise; yüksek KOİ değerli (58,4 g/L) sızıntı suyunun arıtımı sonunda, 13 kg’dan düşük KOİ/m³.dk’lık organik yükleme hızı için % 82-93’lük KOİ giderimi ve 22 kg KOİ/m³.dk’lık organik yükleme hızı için de % 68’lik KOİ giderimi elde edilmiştir.

Ardışık kesikli anaerobik reaktörler

Ardışık kesikli anaerobik reaktörler (ASBR), isminden de anlaşılacağı üzere kesikli olarak çalıştırılan ve birbiri ardına gelen adımlardan oluşan bir anaerobik prosesdir. ASBR’ da 4 temel işlem adımı vardır. Bunlar sırasıyla ifade edilecek olursa;

1. Besleme
2. Reaksiyon
3. Çöktürme
4. Sistemin boşaltılmasıdır.

ASBR sisteminin genel proses şeması Şekil 3.6’dadır.



Şekil 3. 6 ASBR sisteminin genel proses akım şeması

Besleme esnasında substratın mikroorganizmalarla tam olarak teması için sistem sıkıştırılır. Reaksiyon adımında substrat metana dönüştürülür. Burada bekleme süresi; atıksuyun sıcaklığına, biyokütle konsantrasyonuna ve istenen çıkış suyu kalitesine bağlı olarak belirlenir. Bu adımda sistem mekanik karıştırıcılar vasıtasıyla karıştırılır. Çöktürme adımında karıştırma işlemine son verilir. Son aşama olan sistemi boşaltma aşamasında, reaktörün üst fazından arıtılmış su alınır. Çekilecek suyun miktarı sisteme alınan atık su miktarına eşittir. ASBR tipi sistemlerin diğer anaerobik arıtma sistemlerine nazaran bazı avantaj ve dezavantajları vardır.

Sistemin avantajları;

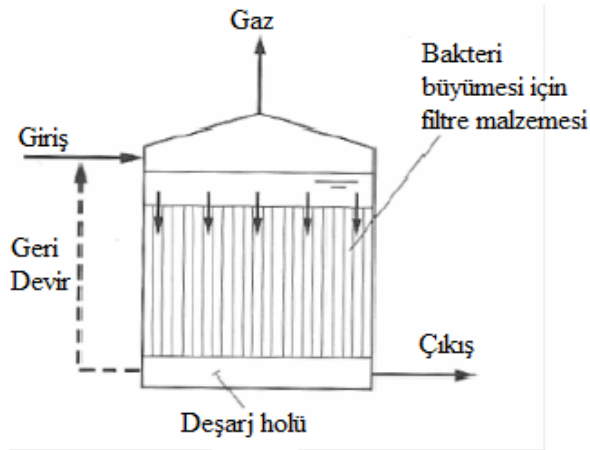
- Pahalı giriş ve çıkış yapılarına gerek yoktur
- Çamur geri devrine gerek yoktur.

Dezavantajları ise;

- Reaksiyonu kontrol etmek için bir kontrol sistemi gerekliliği
- Sistemden biyokütle kaybının yaşanması olarak sayılabilir [55].

Anaerobik filtreler

Anaerobik çürütücülerin içerisine dolgu yatağı yerleştirilmesiyle çürütücü tasarımı geliştirilerek anaerobik filtreler oluşturulmuştur. Küçük hacimli ve yüksek verimliliğe sahip sistemlerdir [51]. Anaerobik filtreler (AF), substrat ile onu parçalayan bakteriler arasında daha fazla temas yüzeyi elde edilmesi amacıyla tasarlanmıştır. Reaktör içerisinde kullanılan dolgu malzemesi yüzey alanını yani substratla bakterilerin temas alanını oldukça artırır. Şekil 3.7’de anaerobik filtrelerin şematik bir görünümü verilmiştir. Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi anaerobik filtrelerin arıtma verimi % 55-93 arasında değişmektedir.



Şekil 3. 7 Anaerobik filtrelerin şematik görünümü

Wu vd [60], 37°C’de iki kademeli yukarı akışlı anaerobik filtrede ham sızıntı suyu arıtımı üzerine çalışmışlardır. 20-40 gün’lük hidrolik bekleme süresi ve 2-3-8 KOİ/m³.gün’lük yüklemelerde % 83-91’lik KOİ giderimi olduğu belirtilmektedir. BOİ/KOİ oranı 0.7 ve KOİ konsantrasyonu 9000-10000 mg/l’dir. İza vd. [12], 30 litrelik bir pilot hibrid anaerobik filtre/yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde, genç depo alanlarında oluşan sızıntı arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 1,5–2 günlük

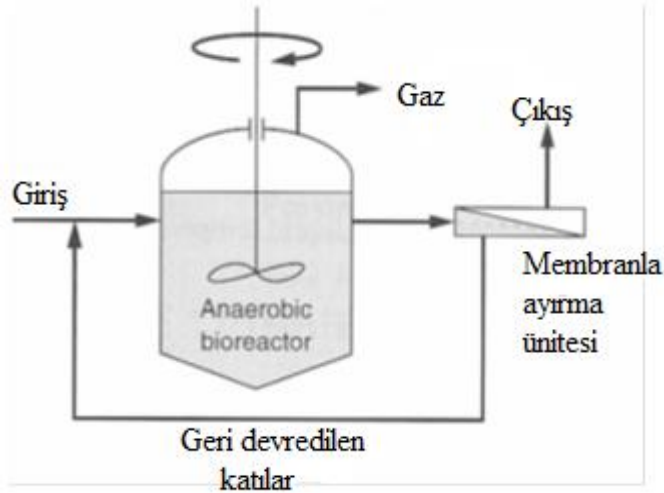
hidrolik bekletme süresi % 90'lık KOİ giderimi sağlanmıştır. Aynı çalışmada, uzun süreli işletmelerde ağır metallerin çamur mineralizasyonunu arttırdığı ancak bunun özgül metan aktivitesini etkilemediği, çamurun etkili yoğunluğunu arttırdığı, yatak sıkışması etkilerine ve kanallanmaya sebep olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3. 2 Avrupa'da kurulu bazı anaerobik filtreler [55]

Atık Tipi	Hacim	Dolgu	Sıcaklık	Org. Yükleme	Bekletme Süresi	Verim
	m ³	Malzemesi	°C	kg/m ³ .gün	Saat	%
Şeker Endüstrisi	3000	Taş	35-37	-	12-36	55
Domuz Çiftliği	90	-	-	20	48	60
Damıtık Atıklar	8600	Flocor R	35	15	72	90
Patates İşleme	1750	PVC Halka	-	8	24	93
Şeker Endüstrisi	10250	-	-	-	20	70
Şilempe	650	Flocor R	35	6-8	72-96	-
İlaç Endüstrisi	1840	PVC Halka	-	7,1	-	-
Şilempe	220	-	-	8-16	-	-
Konserve	300	-	25-35	6,5	65-74	73
Sülfid Üretimi	2900	Plastik Halka	-	8	24	-
Kimyevi Mad. Ürt.	1200	Plastik Halka	-	-	-	-
Nişasta Üretimi	1800	Plastik Halka	-	-	-	-
Maya Üretimi	1280	Çok Halkalı	-	-	48-72	-
Domuz Çiftliği	100	Flocor R	-	-	12-14	-

Anaerobik membran biyoreaktörler

Anaerobik membran biyoreaktörler (AMBR), esas olarak tam karışimli reaktörlerden sadece çıkış yapıları dolayısıyla farklıdırlar. Anaerobik membran biyoreaktörlerde atıksu sisteme üst kısımdan bazen de alt kısımdan verilir. Reaktör, karışım sağlanması için bir karıştırıcı ile karıştırılır. Arıtma sonrası çamur ve atık su karışımı çıkış yapısındaki membranla birbirinden ayrılır. Membranı geçen arıtılmış su, sistemden ayrılırken membranı geçemeyen çamurlar sisteme geri döner. Bu sayede bir geri devir sağlanmış olur. Dolayısıyla geri devirli anaerobik arıtma sistemlerinin aksine anaerobik membran biyoreaktör arıtma sistemlerinde çamuru çöktürüp sisteme geri devir ettirmek için ilave bir yapıya gerek yoktur. Bu geri devir sayesinde sistemde çok yüksek oranlarda katı madde muhtevası değerlerine ulaşılabilir. Anaerobik membran biyoreaktörlerin şematik görünüşü Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 8 Anaerobik membran biyoreaktörlerin şematik görünüşü

Membran sistemleri pahalı yapılardır. Bu yüzden maliyet, anaerobik membran biyoreaktörler için kısıtlayıcı bir faktördür. Bu sebeple genellikle anaerobik membran biyoreaktörler KOİ konsantrasyonu çok yüksek fakat debisi düşük atıksularda uygulanırlar [55].

Akışkan yataklı anaerobik reaktörler

Anaerobik akışkan yataklı reaktörlerde biyokütle akışkan yatak malzemesi üzerine tutunur. Akışkan yatakta ise su veya hava ile sürekli hareket sağlanır. Bu reaktörlerde düşük hidrolik bekletme zamanlarında ve yüksek organik yükleme oranlarında çalışılmaktadır. Yatak malzemesi olarak kum, kömür, anyon/katyon değiştirici

malzemeler ve aktif karbon kullanılabilir. Anaerobik akışkan yataklarla çöp sızıntı suyu çalışmaları oldukça azdır. Bu tip reaktörlerde aktif biyokütle konsantrasyonu yüksek olduğu için arıtma kapasiteleri de yüksektir. Bu nedenle AAYR'ler yaklaşık 20 yıldan beri yaygın olarak kullanılan yüksek hızlı arıtma sistemleri olarak gündeme gelmektedir [61].

Imai vd. [12], biyolojik akışkan yataklı (aktif karbon dolgulu) reaktörü kullanarak yaşlı depo sızıntı suyundan bozunmayan organik madde ve azot üzerinde çalışmışlardır. İki kademeli reaktör (anaerobik+aerobik), biyolojik olarak ayrışabilirliği düşük yaşlı sızıntı suyundan ($BOİ/KOİ=0,09$) % 60 organik ve % 70 azot giderimi sağlanmıştır.

Gülşen ve Turhan [61], yaptıkları çalışmada, İstanbul Avrupa yakası, Kemerburgaz (Odayeri) katı atık düzenli depolama alanı sızıntı sularının anaerobik akışkan yataklı reaktörde arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada, organik yükleme sekiz kademede yapılmıştır. Giderilen $KOİ$ başına üretilen gaz miktarı parametresi izlenerek reaktör kontrol altında tutulmuştur. $KOİ$ giderimi, birinci kademede % 80'ler civarında iken, sonraki kademelerde % 90'lara ulaşmış ve sistem yaklaşık 6 haftada kararlı hale gelmiştir. Yükleme arttırıldıkça biyogaz üretimi de artmıştır. Sekiz kademede gerçekleştirilen organik yüklemede biyogaz üretimleri 14-203 L/gün arasında değişmiştir.

3.2.3 Kimyasal ve Fiziksel Yöntemler

Fizikokimyasal prosesler askıda katıların, kolloidal parçacıkların, yüzen maddelerin, rengin ve zehirli bileşenlerin giderilmesini kapsamaktadır. Fiziksel ve kimyasal yöntemler genellikle ön arıtmada veya biyolojik arıtmadan sonraki aşamalarda kullanılmaktadır. Biyolojik arıtmada istenilen verim alınmadığında koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon ve membran bazlı teknolojiler gibi fizikokimyasal yöntemlere başvurulur [62].

3.2.3.1 Yüzdürme

Atıksuda bulunan yağ ve gresin sudan ayrılması amacıyla kullanılır. Yüzdürme işlemi, basit yağ tutucular, çözülmüş hava yüzdürmesi, dispers hava yüzdürmesi veya vakum yüzdürmesi yöntemleriyle yapılır. Basit yağ tutucularda atıksuyun uygun sürelerde

bekletilmesiyle, sudan daha küçük yoğunluğa sahip partiküllerin yoğunluk farkına bağlı olarak yüzeyde toplanması sağlanır [49].

Bugüne kadar, çöp sızıntı suyunun arıtımı için yüzdürme uygulamalarına dair çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Zouboulis vd. [63], çöp sızıntı suyundan hümik asidin giderilmesi için yaptıkları çalışmada, % 60 oranında hümik asit giderim verimi elde etmişlerdir. Renou vd. [17] yaptıkları çalışmada, yüzdürme yöntemini kolloidlerin, iyonların, makromoleküllerin, mikroorganizmaların ve liflerin azaltılması için kullanmışlardır.

3.2.3.2 Koagülasyon-Flokülasyon

Atık su arıtımında, kolloidal maddelerle askı hâlindeki çok küçük taneciklerin çökmesini kolaylaştırmak için suya ilave edilen kimyasal maddelere koagulant (pıhtılaştırıcı) denilmektedir. Koagülasyon prosesi ise koagülantların atık suya ilave edilmesini takiben hızlı bir şekilde atık suya karıştırılmaları ve atık suyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hâle getirilmesi için yapılan işlemlerdir. Flokülasyon prosesi (yumaklaştırma) atık suyun yavaş ve uygun şekilde bir süre karıştırılarak küçük tane ve pıhtıların büyümesi, birbirleriyle birleşmesi, yumaklaşması ve böylece kolayca çökebilecek flokların meydana gelmesi işlemidir [64].

Koagülasyon-flokülasyon yöntemleri kararlı ve eski çöp sızıntı sularının arıtımında etkin bir şekilde kullanılabilir. Yaygın olarak biyolojik veya ters osmoz adımları öncesinde bir ön arıtım olarak veya biyolojik olarak parçalanabilir olmayan organik malzemeyi taşımak amacıyla son bir arıtım adımı olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır, çünkü 20 mg/L biyoflokülant dozajı için % 85'ten fazla hümik asit giderimi sağlamıştır.

Yapılan çalışmalarda en uygun koagülantın seçimi, optimum deneysel koşulların belirlenmesi ve pH etkilerinin değerlendirilmesi gibi proses optimizasyonunu amaçlayan, çöp sızıntı suyunun arıtımı için koagülasyon-flokülasyonu incelemiştir. Bu çalışmalara göre demir tuzları etkili bir şekilde kimyasal oksijen ihtiyacının düşürülmesinde (% 50'e kadar) alüminyum tuzlarından daha etkilidir, oysa alüminyum ya da kireç ilavesi durumunda karşılık gelen değerler orta derecede olmuştur (% 10-40) [17].

Amokrane vd. [65], yaptıkları çalışmada, 4100 mg/L KOİ içeren çöp sızıntı suyunda koagülasyon-flokülasyon uygulaması yapmışlardır. Çalışmalarında $Al_2(SO_4)_3$ kullanarak % 42 ve $FeCl_3$ kullanarak da % 55 KOİ giderimi sağlamışlardır. Güneş vd. [66], Çorlu katı atık depolama sahası sızıntı sularında koagülasyon-flokülasyon uygulaması yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda en uygun KOİ gideriminin % 40 ile $FeCl_3$ koagülantı ile pH 9.5’de sağlandığı görülmüştür. Yüksek pH’da koagülasyon-flokülasyonun kimyasal metal çöktürmesi ile birlikte gerçekleştiği düşünülmektedir.

Pamukoğlu vd. [67], yaptıkları çalışmada; sızıntı suyunun direkt biyolojik arıtımının, içerdiği yüksek KOİ ve amonyum-N konsantrasyonlarından dolayı zor olması sonucunda düşük KOİ giderimlerine ulaşmışlardır. KOİ ve NH_4-N değerlerini arıtılabilir seviyelere düşürmek için sızıntı suyuna, koagülasyon-flokülasyonu takiben amonyumun havalandırma ile gideriminden oluşan bir ön arıtım uygulanmıştır. Ön arıtılmış sızıntı suyunun kesikli beslemeli biyolojik arıtımı ile, % 76 KOİ giderimine ve % 23 amonyum-N’ u giderimlerine ulaşılmıştır.

Tatsi vd. [68], yaptıkları çalışmada koagülasyon-flokülasyon çalışmalarının jar teste performansları gözlenmiştir. Bu deneylerde 200 rpm de 5 dk hızlı karıştırma, 60 rpm de 55 dk yavaş karıştırma yapılarak 1 saatlik çökmeye bırakılmıştır. pH değerlerini ayarlamak için $Ca(OH)_2$ ve NaOH çözeltilerinin ilavesi yapılmıştır. Koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $Ca(OH)_2$ ilave edilmiştir. pH kireç ilavesiyle 12’ye yükseltildiğinde 7 mg/L $Ca(OH)_2$ dozlamasıyla KOİ giderimi % 30 - % 45 arasındadır. Özellikle ağır metal gideriminde (Fe, Cd, Cr) % 90 verimlere ulaşılmıştır.

3.2.3.3 Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme; çözünmüş ve askıda kalmış katı maddelerin fiziksel ve/veya kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesi ile gerçekleşir. Kimyasal çöktürmede kullanılan kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, Fe_5O_4 , $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ve polielektrolitlerdir [69].

Sızıntı suyu arıtımı söz konusu olduğunda, amonyum azotunun yüksek mukavemetini gidermek için kimyasal çöktürme ön arıtım yöntemi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bir çalışmada, konvansiyonel aktif çamur prosesinin $NH_4^+ - N$ ’in yüksek konsantrasyonlarından büyük ölçüde etkilenmiş olabileceğini doğrulamışlardır.

Atıksuda $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ konsantrasyonu 50 mg/L'den 800 mg/L'ye yükseldiğinde, % 95'ten % 79'a gerileyen KOİ giderimi elde edilmiştir. Maksimum amonyak giderimi stokiometrik oranla 9,3'lük bir pH değerinde % 66 olarak elde edilmiştir, oysa aynı stokiometrik oranın üzerinde ve aynı pH değerinde amonyak düşüşü % 86'ya ulaşmıştır [17].

Yangın vd. [70], evsel atık su ve çöp sızıntı suyu karışımının anaerobik ön arıtmadan sonra, magnezyum amonyum fosfat çökmesini incelemiştir. Yaptıkları çalışmada en yüksek amonyak giderimi 9,3'lük bir pH'da % 66 olarak elde edilmiştir. Amonyum azotu giderimi ise sırasıyla 9,2 12 ve 10-11'lik pH'da % 85, % 72 ve % 20 olarak gözlenmiştir.

Katı atık depolama sahası sızıntı sularının kimyasal çöktürme ile arıtımında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (kireç), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , Na_2S ve FeSO_4 gibi koagülantlar ve çöktürme vasıtaları kullanılmaktadır. Amokrane vd. [57], yaptıkları çalışmada 4100 mg/L KOİ içeren çöp sızıntı suyunda koagülasyon-flokülasyon uygulaması yürütmüşler, alüm ile % 42 ve demir klorür ile % 55 KOİ giderimi sağlamışlardır.

3.2.3.4 Adsorpsiyon

Herhangi bir organik maddenin başlangıç konsantrasyonu için kolon içerisinde veya toz halinde aktif karbon üzerine kirleticilerin adsorpsiyonu KOİ seviyelerinde daha iyi bir giderim sağlamaktadır. Başlıca dezavantajı ise kolonları sık olarak yenileme veya toz aktif karbonun (PAC) yüksek oranda tüketim ihtiyacıdır. Çöp sızıntı suyunun etkin arıtımında aktif karbon adsorpsiyonu biyolojik arıtım ile birlikte kullanılmıştır. Biyolojik olarak arıtılmış çöp sızıntı suyu için biyolojik olarak parçalanabilir olmayan inorganikler, inert KOİ ve renk kabul edilebilir seviyelere düşürülebilir. Yapılan çalışmalarda çöp sızıntı suyundan biyolojik olarak parçalanabilir olmayan organik maddelerin giderilmesinde PAC ve farklı reçinelerin verimliliklerini incelenmiştir. Aktif karbon, % 85 KOİ giderimi ve 200 mg/L değerinde bir KOİ atığıyla birlikte en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sunmuştur [5],[71].

3.2.3.5 İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP)

Atık sularda toksik ve kalıcı organiklerin bulunması durumunda biyolojik arıtımla yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atıksulardan toksisite ve organik yük giderimi için biyolojik arıtım öncesi ileri oksidasyon proseslerine dayanan kimyasal

prosesler kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır [72].

a. Kimyasal oksidasyon

İstenmeyen zararlı bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesidir. Kimyasal oksidasyon, serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin, diğer bir ifadeyle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Başlıca kullanım alanları; demir ve mangan giderilmesi, dezenfeksiyon, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, renk, tat ve koku giderilmesi, siyanür, kükürt, amonyak giderilmesi, krom indirgenmesi, korozyon kontrolüdür. Kimyasal oksidasyonda oksijen, ozon, potasyum permanganat, klor kullanılabilir [73],[74].

Kimyasal oksidasyon her zaman tam olarak gerçekleşmesi mümkün olmayabilir. Örneğin zehirli bir madde olan fenol kuvvetli bir oksidan madde ile karbondioksit ve suya kadar oksitlenebilir. Ancak fenole göre daha az zararlı ara oksidasyon bileşiklerinin oluşması düzeyindeki bir oksidasyon bazı amaçlar için yeterli olabilir. Benzer durum siyanür oksidasyonu için de geçerlidir. Bu uygulama oksidasyon hızlarının çok yavaş olması durumunda kaçınılmazdır. Kimyasal oksidasyonun çevre mühendisliğindeki ilk uygulaması su arıtımında tat ve koku kontrolü için havalandırılma yapılması şeklinde olmuştur. Daha sonra aynı amaçla daha kuvvetli oksidasyonlar kullanılmış ve kimyasal oksidasyon diğer amaçlar içinde kullanılmaya başlanılmıştır [74].

KOİ giderimi için ozonlama kullanılarak yapılan çalışmaların çoğu etkinlik göstermiş olmasına rağmen (birçok durumda düşüş % 50-70 civarındadır), ozonlama genellikle ortamda yalnızca deşarj öncesinde üçüncül bir arıtma işlemi olarak kullanılmıştır. Bazen kararlı sızıntı sularının arıtım etkinliği orta düzeyde olmuştur. Bir saatlik ozonlamanın ardından (1,3-1,5 g O₃/g KOİ parçalanmış), % 30 KOİ giderimi gözlenmiştir. KOİ giderimi oksidanların kombinasyonu (H₂O₂/O₃) veya bir ışınlama sisteminin eklenmesiyle (H₂O₂/UV) büyük ölçüde geliştirilmiştir. Bir başka çalışmada O₃/H₂O₂ işlemi için organik madde giderim veriminin %90'lara çıktığı görülmüştür [17].

b. UV/Oksidasyon teknolojileri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit ya da ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir [75]. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H₂O₂, UV/O₃) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. OH[•], fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde OH[•], hidrojen peroksitin Fe⁺² ve Fe⁺³ tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir [76].

c. Fenton oksidasyonu

İleri oksidasyon metotları arasında fenton oksidasyonunun işletimi kolay, sistemi basit ve geniş sıcaklık aralıklarında uygulanabilirliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Fenton oksidasyon prosesi Fe⁺² ve H₂O₂ karışımı varlığında gerçekleştirilen bir seri oksidasyon ve pıhtılaştırma-yumaklaştırma uygulamasıdır. Oksidasyon uygulamalarında en güçlü oksidanlardan biri olan hidroksil radikali bu processe üretilip kullanılmaktadır [77]. Bu prosesin aşamaları genelde şu şekilde ifade edilmektedir;

- a. Asit ilavesiyle pH değerini yaklaşık 3'e ayarlamak,
- b. Fe(II) tuzu ilave etmek,
- c. H₂O₂ eklemek,
- d. Reaksiyona tabi tutmak ve katıları ayırdıktan sonra kireç sütü veya kostik soda ile nötralize etmek.

Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe⁺²'in H₂O₂ ile oksidasyonudur [78].



Biyolojik arıtmayı takiben aktif karbon adsorpsiyonu ve fenton proseslerinin kullanılması, çözünmüş organik karbon ve KOİ giderimini oldukça iyi sağlamaktadır. Fakat fenton prosesleri sonucunda fenton çamuru oluşmaktadır. Fenton proseslerinde yatırım ve işletme maliyeti düşük, kimyasal madde tüketimi çok yüksektir [79].

Singh ve Tang [62] yaptıkları çalışmada, Fenton oksidasyonu ile sızıntı suyu arıtımı yaparken çalışılacak optimum koşulları belirlemişlerdir. Çalışmaya göre optimum pH

değeri 2,5 ile 4 arasındadır. Bu aralıktan daha düşük pH değerlerinin oksidasyon prosesini etkileyerek daha az OH üretilmesine neden olduğu ve Fe⁺² rejenerasyonunun düştüğünü gözlemlemişlerdir. Daha yüksek pH değerlerinde ise OH oksidasyon potansiyeli ve OH radikallerinin oluşumu azalmıştır.

Singh ve Tang [62] çalışmalarında, reaksiyon süresinin KOİ giderimini her zaman arttırmadığını gözlemişlerdir. Çalışmada belirlenen ortalama sıcaklık 25°C'dir, fakat sıcaklık organik madde giderimini önemli oranda etkilememiştir. Optimum H₂O₂ ve Fe⁺² oranının ise 0,5 ile 60,7 arasında olduğunu belirlemişlerdir. Bu koşullarda KOİ giderimi % 31 ile % 95 arasında olmuştur. Bu çalışmanın sonucuna göre, optimum Fe⁺² konsantrasyon değeri 0,01-14,9 mg Fe⁺²/giriş KOİ miktarı olarak belirlenmiş ve optimum Fe⁺² değerlerinde KOİ giderimi % 31-95 aralığında olmuştur.

Fenton proses kullanarak sızıntı suyunda organiklerin giderilmesi sızıntı suyu karakteristiklerine bağlıdır. Katı atık sızıntı suyunun arıtımında Fenton prosesin bir ön arıtma kademesi olarak kullanıldığı çalışmada % 60 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [80]. Koagülasyonla ön arıtılmış katı atık sızıntı suyuna Fenton benzeri prosesin uygulanmasıyla % 80 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [81].

d. Süperkritik su oksidasyonu (SCWO)

Süperkritik su oksidasyonu; su ortamında saf oksijen, hava veya hidrojen peroksit gibi potansiyel oksijen kaynağı kullanılarak 374°C'nin üzeri sıcaklıklarda (450-600 °C) ve 22.1-25 MPa basınçta, organik kirliliği gidermek için etkili bir yöntemdir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler genellikle CO₂ ve basit asitlerdir, bu nedenle arıtılmış olan çıkış atıksuyu herhangi bir son arıtmaya tabi tutulmadan kanalizasyon sistemine boşaltılabilir [82],[83].

Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) suyun kritik noktası üzerinde sahip olduğu çözücü özelliklerinden dolayı genellikle zararlı organiklerin ve metabolik artıkların zararlı yan ürünler oluşturmadan hızlı bir şekilde yok edilmesi için kullanılır. Suyun kritik noktasında organik bileşikler ve oksijen yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından bu şartlardaki oksidasyon; oksijen, organik maddeler ve suyun bir arada olduğu tek faz içinde meydana gelmektedir [84].

Bu prosesin birçok avantajı bulunmaktadır. Öncelikle süperkritik su oksidasyonu ile arıtılmış atık suyun ikinci bir arıtım prosesinden geçirilmesine gerek kalmaz. Ayrıca

yakma proseslerine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için daha az enerji harcanır. Islak oksidasyona göre ise; reaksiyon süreleri daha kısadır. Yalıtımla engellendiği sürece NO_x, SO_x ve dioksin bileşenlerini dışarı salmaz, bundan dolayı çevreye dost bir yöntemdir. Ayrıca enerji kazanımı da mümkündür [8],[85].

Süperkritik su oksidasyonu atık yağlar, çözücüler, temizleme karışımları, boya, çamur, kâğıt hamuru çamuru, kanalizasyon ve rafineri atığı karışımları gibi organik maddelerin yüksek oranda bulunduğu atıkların arıtılmasında kullanılmak için oldukça elverişli bir yöntemdir. Bu yöntem ile tek bir reaktör sistemi kullanılarak, birçok kirlenici maddenin hızla ve yüksek verimle giderilmesi mümkündür. Atığın su içeriği, kontrollü yakmada olduğu gibi bir problem teşkil etmemekte ve dolayısıyla, kurutma işlemlerine gerek duyulmamaktadır [86].

Öte yandan bu proseste karşılaşılan bazı problemler bulunmaktadır. Süperkritik su oksidasyonu kullanılarak oksijenle kombine edilmiş bir sistemde Cl⁻, F⁻, H₃O⁺ gibi reaktif iyonların varlığında, proses donatımı ve yüksek basınç reaktör kazanları korozyona uğrayabilmektedir. Bir diğer sorun ise; reaktörün ön ısıtma ve soğutma bölümlerinde tuz ve katıların çökmesinden kaynaklanan tıkanmaların meydana gelmesidir. Ayrıca süperkritik su oksidasyonu proseslerinde (HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄) asit formunda olan birçok kirlenici, süperkritik suda çözülmüş oksijenle beraber ortamın asidik olmasına neden olarak korozif bir ortam oluşturur. Bu asitliği nötralize etmek için uygun bir baz kullanılabilir [87].

Çeşitli atıksuların süperkritik su oksidasyonu ile arıtılması, özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Avustralya, Japonya, Kore, Almanya, Fransa ve İsviçre'de bulunan bazı askeri ve sivil yatırımların başarısına rağmen, henüz dünya genelinde yeterince duyulmamış ve yaygınlaşmamıştır. Bu konuda yeterince deneysel çalışma ve ekonomik değerlendirmenin yapılmamış olması, süperkritik su oksidasyonunun endüstriyel ölçüğe taşınması konusunda yaşanan ayrı bir zorluktur [88].

Rivas vd. [82], 25 MPa toplam basınçta ve 380–500 °C'de gerçekleştirdikleri çalışmada, oksijen kaynağı olarak hidrojen peroksit, soğutma akışkanı olarak su kullanmışlardır. 500°C'de, hidrojen peroksit kullanılmadığı durumda yaklaşık olarak 80 s bekleme zamanında, hidrojen peroksit kullanıldığında ise yaklaşık olarak 60 s bekleme zamanında % 99,9 KOİ giderimi elde edilmiştir. 400°C'de aynı giderim

veriminin elde edilmesi için hidrojen peroksit kullanmadığında 168 s, kullanıldığında ise 114 s bekleme zamanına gerek duyulmuştur.

Serikawa vd. [88] yaptıkları çalışmada, 4800 ml'lik reaksiyon kulesinde, uygun yerlere safirden pencereler koyarak, 25 MPa basınçta süperkritik suda hidrotermal alevlenme incelemiştir. Reaktörde hacimsel olarak % 2'den fazla organik giriş konsantrasyonu ve hava oranı 1,8'den fazla olduğu zaman 2-propanol'ün oksidasyonunda aşağı akışlı hidrotermal alevlenme olduğu görülmüştür. Çalışmada % 99,9 TOK giderim verimi elde edilirken, bu reaktör tasarımında ve 1 dk reaksiyon süresinde, dioksinler % 99,9 gibi yüksek bir oranda bileşenlerine ayrılmıştır.

Söğüt vd. [89] yaptıkları çalışmada, çok çeşitli organik bileşenler içeren bir tekstil endüstrisi atık suyunun süperkritik su oksidasyonu yöntemi ile arıtılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Çeşitli boya kimyasalları ve katkı maddeleri içeren tekstil boyama atık suyu, sarmal boru tipi reaktörde sürekli bir sistemde, oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılarak, süperkritik koşullarda arıtılmıştır. Atık suyun toplam organik karbon (TOK) içeriği 1190 mg/lt'dir. Çalışma, 400-600 °C sıcaklık, 8-16 s reaktörde kalma zamanı, % 20 - % 100 boya konsantrasyonu, % 0,5 - % 2 hidrojen peroksit konsantrasyonu aralıklarında ve 25 MPa basınçta ayrı ayrı gerçekleştirilmiş olup, bu parametrelerin atık su arıtımındaki etkisi gözlenmiştir. Reaktör çıkış numunelerinde yapılan TOK ölçümleri sonucu, giderme verimlerinin % 92 - % 100 arasında olduğu görülmüştür.

Wang vd. [90] yaptıkları çalışmada, KOİ ve NH₃ giderimi incelemek amacıyla katalizörsüz 15 deney yapmışlardır. Buna göre, sıcaklığın artmasıyla KOİ ve NH₃ dönüşümleri de artmaktadır. Reaksiyon süresi 300 s iken, sıcaklık 400°C'den 500°C'e yükseldiğinde, KOİ dönüşümü % 94,4'den % 99,2'ye yükselmiştir ve NH₃ dönüşümü benzer şekilde % 46,9'dan % 95,4'e yükselmiştir. Görüldüğü gibi, NH₃ dönüşümüne sıcaklığın etkisi KOİ dönüşümüne olan etkisinden daha belirgindir.

Söğüt ve Akgün [91] yaptıkları bir çalışmada orijinal atık su yerine, CI Disperse Orange 25 adlı bir boya ile hazırladıkları boya çözeltisini kullanmışlardır. Reaksiyonlar, 400-600 °C aralığında ve 25 MPa basınçta yapılmış olup oksidan olarak yine hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmıştır. Besleme çözeltisinin TOK konsantrasyonu 174,8 mmol/L olup sisteme beslenen peroksit konsantrasyonu 147-

735 mmol/L arasında değişen değerlerdedir. 4-12 s reaksiyon süreleri aralığında gerçekleşen reaksiyonlarda TOK giderim verimi % 99,96 üzerinde kaydedilmiştir.

3.2.3.6 Süperkritik Gazlaştırma

Hidrotermal biyokütle gazlaştırılmasında süperkritik suyun çözücü halindeki spesifik özelliklerinden yararlanılmaktadır. Süperkritik su ortamında biyokütle hidrolizinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi, biyokütle polimerik yapısının hızla bozunmasını sağlar. Özellikle süperkritik koşullar altındaki suda, reaksiyon içerisindeki ara ürünlerin yüksek çözünürlüğe sahip olması katran ve kok oluşumunu önemli ölçüde önlemektedir [8].

3.2.3.7 Hava ile Sıyırma

Günümüzde, atık su arıtım teknolojilerinde yüksek konsantrasyonlu NH_4^+ -N'un giderilmesi için en yaygın yöntem hava sıyırmasıdır. Yapılan çalışmalarda, çöp sızıntı suyunda genellikle yüksek seviyelerde amonyum azotu bulunduğu belirtilmiş ve sıyırma yöntemi, atık suyun zehirliliğini arttırabilen bu kirliliklerin giderilmesi için kullanılmıştır. Bu yöntemin verimli olması içinse, yüksek pH değerlerinde çalışılması ve kirlenmiş gaz fazının ya H_2SO_4 ya da HCl ile işlem görmesi gerektiği belirtilmiştir. Bir günlük bekleme süresinde serbest sıyırma tankında 309-368 mg/L'lik amonyak azotunun % 93'ünün giderilmiş olduğunu gösteren sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada ise % 85 ve % 99,5 amonyak giderimi elde edilmiştir. Fakat amonyak hava sıyırması konusunda önemli bir husus, eğer amonyak H_2SO_4 ya da HCl ile düzgün bir şekilde absorbe edilemez ise ciddi bir hava kirliliğine sebep olacak kadar atmosfere NH_3 salınımı olmasıdır [17].

Collivignarelli vd. [92], 2100 mg/L amonyak içeren çöp sızıntı suyunda 70°C sıcaklık ve pH 11'de yürüttükleri hava ile sıyırma uygulamasında % 90 amonyak giderimi elde etmişlerdir.

Kabdaşlı vd. [93], azot giderimi amacıyla yürüttükleri çalışmalarında giriş amonyak konsantrasyonu 1030 mg/L olan sızıntı suyunda pH 12'de 2 saatlik havalandırma sonucu % 72'lik amonyak giderimi elde edilmiştir.

Apaydın S. vd. [94], genç sızıntı suları üzerinde yaptıkları bir çalışmada alınan sızıntı suyu örneğinin pH'ı 11'e kireç ile ayarlandıktan sonra 1, 2, 5 L/dak. hava verilerek 2,

4, 6, 8, 12, 24 saatlik süreler sonucunda numuneden alınan örneklerdeki amonyum giderim verimleri karşılaştırılmıştır. 24 saatlik havalandırma süresi sonucunda 1 L/dak'da % 85, 2 L/dak'da % 86 ve 5 L/dak'da % 87 $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimleri sağlanmıştır. Hava miktarındaki artışın giderim verimine fazla etkisi olmamasına rağmen enerji giderimini arttırdığından dolayı uygun giderim 1 L/dak'da gerçekleştiği gözlemlenmiştir. 8 saatlik havalandırmadan sonra da giderimler verimlerinde önemli değişimlerin olmamasından dolayı, en uygun aralık % 84 amonyum giderimi ile sonuçlanan 1 L/dak'da 8 saatlik havalandırma işlemi sonucunda bulunmuştur.

3.2.3.8 Kireçle Sıyırma

Yüksek konsantrasyonlu amonyum azotunun çöp sızıntı sularından giderimi için uygulanan yöntemlerden bir tanesi de kireçle sıyırma. Bu yöntemde yüksek pH değerleriyle çalışılmalı (pH aralığı 10,8-13) ve serbest amonyak gazı bir çözelti içerisine absorbe edilmelidir [95].

Yapılan bir çalışmada, 74-220 mg/L'lik $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ve 190-920 mg/L'lik bir KOİ değerine sahip sızıntı suyunun arıtımı pH 11 ve 20°C'de 24 saatlik bekletme süresince % 89 amonyak düşüşüyle sonuçlanmıştır [17].

3.3 Membran Proseslerinin Kullanımı

Membran prosesler dört gruba ayrılır. Bunlar;

- 1- Mikrofiltrasyon (MF)
- 2- Ultrafiltrasyon (UF)
- 3- Nanofiltrasyon (NF)
- 4- Ters osmoz (RO)
- 5- Membran Biyoreaktörler

3.3.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon makro moleküllerin membrandan geçmesine izin verirken 100 μm boyutundan büyük partiküllerin membrandan geçmesini engeller. Mikrofiltrasyonda akım membran yüzeyine paralel olarak uygulanır. Membrandan geçemeyen konsantrenin bir kısmı membran üzerinde birikir ve membran yüzeyinde direnç artar. Membranın filtrasyon verimi azaldığı zaman, membran temizlenmeli veya

değiştirilmelidir. Mikrofiltrasyon membranlarını temizlemek güç, pahalı ve verimsiz olduğundan, genellikle değiştirilir. Mikrofiltrasyon, 2 bar'dan az basınçlarda çalışır.

Günümüzde çapraz akışlı mikrofiltrasyon membranları kullanılmaya başlanmıştır. Çapraz akışlı mikrofiltrasyon membranları tıkanmalara ve basınç kayıplarına karşı oldukça dayanıklıdır [96]. Sızıntı suyuyla yapılan bir çalışmada ön filtrasyon adımı olarak mikrofiltrasyon yöntemi kullanılmış ve verimi düşük bir tutma oranı (% 25 ve % 35 arasında KOİ düşüşü) elde edilmiştir [17].

3.3.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon, membran proseslerin fonksiyon dağılımında mikrofiltrasyon ile ters ozmos arasında kalır. Ultrafiltrasyonun kullanım alanı bu iki prosesle çakışır. Ultrafiltrasyon da molekül ağırlığı yüksek olan maddeler tutulur. Membran delik çapı 0.05- 1 µm arasında değişir. Koloidal partiküller, polimerler ve biomoleküller iyonları membranda alıkonan maddelerden bazılarıdır. UF yüksek molekül ağırlıklı bileşenleri ısı uygulaması ve faz değişimine uğratmadan konsantrasyon etme imkânı sunar.

Ultrafiltrasyon ve ters ozmos proseslerinde membranlardan madde geçişini sağlayan sürücü kuvvet, basınç farkıdır. Ultrafiltrasyonda osmotik basınç farkı, ters ozmosa göre daha düşüktür. Ultrafiltrasyon membranları 2-10 bar gibi düşük basınçta çalıştırılırlar ve gıda endüstrilerinde, ilaç sanayinde su arıtımında, kimya, kâğıt ve tekstil endüstrilerinde atık su arıtımında kullanılmaktadır [4],[97].

Ultrafiltrasyon sert mevcut yönetmelikler nedeniyle çöp sızıntı suyu arıtımında birincil seçenek değildir ve sızıntı suyunun ters osmozla arıtımında daha büyük moleküler ağırlıklı bileşenlerini taşımak için kullanılabilir. Kirletici maddelerin tamamen ortadan kaldırılması bu yöntemle gerçekleşemez (KOİ giderimi % 10 ve % 75 arasındadır) [17].

3.3.3 Nanofiltrasyon (NF)

Ters ozmos ile ultrafiltrasyon arasında bulunmaktadır. İnce film selüloz olmayan membranlardaki gelişmeler ile beraber kullanılmaya başlanmıştır. Nanofiltrasyon, ters osmozdan daha düşük basınçlarda (< 5 bar) çalıştırılmasına karşın ters osmozdan daha yüksek akıya sahiptir. Nanofiltrasyon membranları negatif yüklüdür. Bu nedenle, tek değerlikli iyonların (Cl⁻ vb.) geri dönüş oranı çok değerlikli iyonların (SO₄²⁻, vb.) geri

dönüş oranından daha azdır. İyon konsantrasyonu fazla olan çözeltilerde tuzlu su geri dönüş oranı yüksektir. Nanofiltrasyon, tekstil, kâğıt sanayi, elektro kaplama endüstrisi, boya endüstrisi, gıda endüstrisi, atıksuların arıtımında kullanılmaktadır [4].



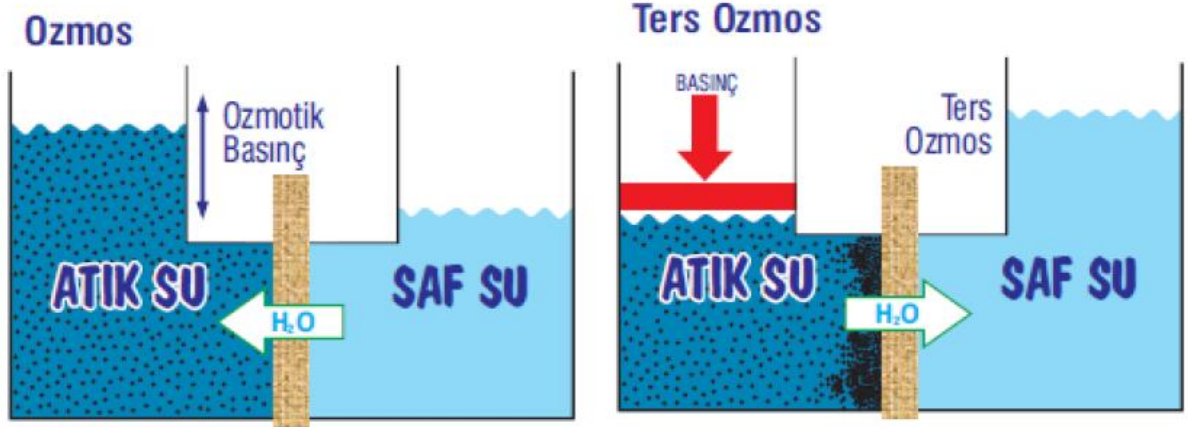
Şekil 3. 9 Sasakura çöp sızıntı suyu arıtma tesisinde kurulan nanofiltrasyon üniteleri [4]

Nanofiltrasyon teknolojisi su arıtımında organik, inorganik ve mikrobiyal kirlenici maddelerin kontrolü gibi birden fazla su kalitesi hedeflerini karşılamayı gerektiren çok yönlü bir yaklaşım sunmaktadır. 3 m/s'lik ortalama bir hız ve 6 ve 30 bar arasında bir transmembran basıncıyla membran malzemesi ve geometrisi (düz, boru veya spiral sarımlı) ne olursa olsun nanofiltrasyonla yaklaşık olarak % 60-70 KOİ ve % 50 amonyak giderimi gerçekleştirilmiştir. Fiziksel yöntemler nanofiltrasyon ile kombinasyon halinde kullanılmıştır ve kullanılan sızıntı suyundan KOİ giderimi % 70-80 arasındadır [17].

3.3.4 Ters Osmoz (RO)

Ters ozmos, molekül ağırlığı çok düşük olan maddelerin çözelti içinden alınması prosesidir. Ozmos, suyun yarı geçirgen bir membranın her iki tarafında osmotik denge sağlanıncaya kadar, saf su tarafından konsantre çözelti tarafına doğru akmasıdır [4]. Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atık

su arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanım amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir. Ters osmozun temel üniteleri yarı geçirgen membran destekleme yapısı, basınçlı kap ve yüksek basınçlı pompadır. Membran malzemesi olarak selüloz asetat ve naylon kullanılır.



Şekil 3. 10 Ters osmoz [98]

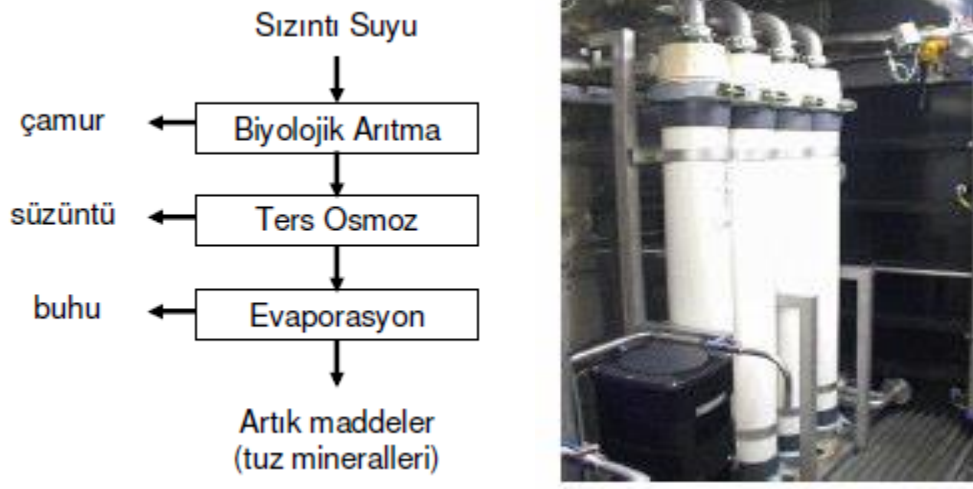
Membranın yarı geçirgen doğal yapısı sayesinde suyun geçişi, çözünmüş minerallerin geçişine göre daha kolay olur. Az yoğun çözeltilerdeki su, daha konsantre çözeltiyi seyreltmek ister. İki çözelti arasında konsantrasyon farkı ortaya çıkar ve osmotik basınç farkını belirler [49].

Ters osmozda ön arıtma ihtiyacı sistem tasarımında önemlidir. Tıkanmış bir membranı temizlemek oldukça güçtür. Membranın tıkanmasını önlemek için suda bulunan askıda katı ve koloidal maddelerin ayrılması gereklidir. Bunun için ön arıtma uygulanmalıdır [4]. Geçmişte hem laboratuarda hem de endüstriyel ölçekte yapılan birçok çalışmayla çöp sızıntı suyundan kirletici maddelerin ayrılması konusunda RO performansları ortaya konulmuştur. Sırasıyla, KOİ parametresi ve ağır metal konsantrasyonları % 98 ve % 99'dan daha yüksek olarak belirtilen giderim etkinlikleri ortaya konmuştur [17].

Gerek atıkların ayrışması esnasında oluşan kompleks yapıdaki sızıntı suyunun mevcut inert KOİ'si, gerekse bu suların arıtıldığı biyolojik sistemlerde mikrobiyal aktivite sonucu oluşan ve konvansiyonel arıtma yöntemleri ile arıtımı mümkün olmayan inert KOİ sebebiyle arıtma sonrası deşarj standartlarının sağlanması zorlaşmaktadır [99],[100]. Dolayısı ile arıtma tesislerinin tasarımında KOİ'nin bileşenlerinin, yani biyolojik olarak parçalanabilen ve parçalanamayan KOİ'nin belirlenmesi faydalı

olmaktadır. Sızıntı suyu artımında ters ozmozun kullanımı bu açıdan önemli bir adımdır, fakat işletme ve kurulum maliyeti yüksektir ve ters ozmozdan kalan konsantre kısım da problem teşkil etmektedir [101].

Hollanda'nın Wijster bölgesinde çöp sızıntı suyu arıtma tesisi bulunmaktadır. Bu arıtma tesisinde, biyolojik ön arıtma olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyondan oluşan aktif çamur sistemi, ters osmoz sistemi, ters osmoz konsantresinin arıtımı için çok kademeli ani buharlaştırmalı evaporasyon tesisi bulunmaktadır [4].

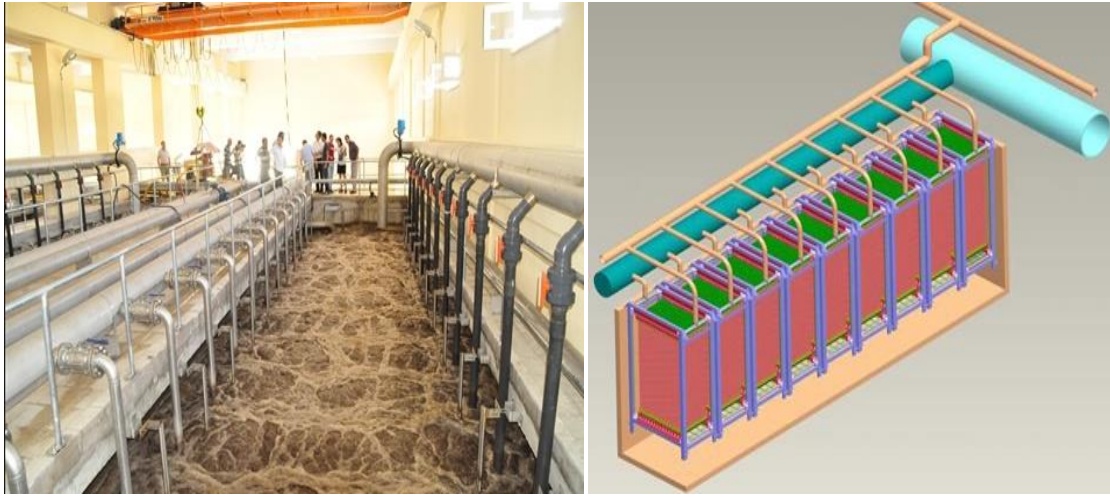


Şekil 3. 11 Wijster çöp sızıntı suyu arıtma tesisi akım şeması ve arıtma tesisinde kurulan nanofiltrasyon pilot tesisindeki membranlar [4]

3.3.5 Membran Biyoreaktörler

Membran proseslerin biyolojik arıtımla birleştirilmesi sonucu ortaya çıkan arıtım teknolojileri membran biyoreaktörler (MBR) olarak tanımlanmakta olup, günümüzde bir çok çalışma bu proseslerin verimliliği ve optimum kullanım koşulları üzerine odaklanmıştır. Konvansiyonel arıtım metodlarının bir takım dezavantajlarını ortadan kaldıran bu sistemler geleceğin arıtım teknolojileri arasında önemli bir yere sahip olacaktır. Membran biyoreaktörler hem araştırma hem de ticari uygulamalarda hızlı bir ilerleme kaydetmektedir. Bu arıtım prosesi konvansiyonel biyolojik arıtım prosesleri ile karşılaştırıldığında daha düşük biyolojik parçalanabilirliğe sahip olan atıklar için yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimliliğine sahiptir. Çeşitli arıtım çalışmalarında atıksuların KOİ giderim değerlerinde % 80 ile 98 arasında değişen verimlere ulaşılmıştır. Giderim verimi çalışmalarının yanı sıra biyokinetik katsayıların belirlenmesi amacıyla da literatürde çeşitli çalışmalar yer almaktadır [102].

Membran biyoreaktörlerin en önemli özelliği, yüksek organik yükleri karşılayabilmesidir ($10 \text{ kg KOİ/m}^3 \cdot \text{gün}$ 'e kadar). Membranın tipine bağlı olarak, havalandırma havuzunda biyokütle miktarı, 40000 mg/L mertebesine çıkabilmektedir. Bundan dolayı, havalandırma havuzunun hacmi ile oluşan çamur miktarı çok azalır. Biyokütleyle dönüşüm oranı, klasik aktif çamur sistemlerinde, $0,5 \text{ kg AKM/kg KOİ}$ giderilen mertebesinde iken, membran biyoreaktörlerde bu değer, $0,05-0,2 \text{ kg AKM/kg KOİ}$ giderilen civarındadır [103].



Şekil 3.12 Membran biyoreaktörler [104]

Çöp sızıntı sularının, özellikle yaşlı çöp sızıntı sularının arıtım işlemini yapmak geleneksel biyolojik proseslerle zordur. Bu amaçla, membran biyoreaktörlerin umut vadeden bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır. Membran biyoreaktörlerin ayırma kapasitesi, reaktördeki mikrobik hücrelerin tutulmasını sağlar ve biyolojik özümleme sisteminin etkinliği ile yüksek biyokütle konsantrasyonu oluşumunu sağlar. Membran biyoreaktörler mikroorganizmalar ya da biyolojik katı parçalardan sızıntı suyunu ayırmaya yarayan membran modülü ve atığın biyolojik parçalanmasını sağlamak için kullanılan biyoreaktör olmak üzere iki parçadan oluşmaktadır [105].

Yüksek kirliliğe sahip sızıntı suyunda öncelikle biyolojik arıtma sağlanmalı, sonrasında ise çıkış suyu kalitesi deşarj standartlarına göre membran kullanımına geçilmelidir. Bu tür atık suların deşarjı için denitrifikasyon ve fosfor giderimi gereklidir. Bir sonraki aşamada ise renk giderimi, ağır metal ve organik mikrokirleticilerin oksidasyonu, aktif karbon, koagülasyon ya da nanofiltrasyon sistemlerine ihtiyaç duyulur. Membran teknolojisi, atık su arıtımı ve geri kazanımında,

özellikle yüzey ve yeraltı suyu arıtımında dünyada gittikçe yaygınlaşan ileri arıtma teknolojisidir [15].

MBR'lerin avantajları ve dezavantajları

Avantajlar

- Yüksek hijyen standartları ile birlikte ideal çıkış suyu kalitesi
- Yüksek olası biyokütle konsantrasyonu (10-25 g MLSS/L)
- Reaktör hacminin ve kapladığı alanın düşük olması
- Net çamur üretiminin azaltılmış olması

Dezavantajlar

- Membran modüllerinin yüksek yatırım maliyetleri
- Membran bütünlüğü (hata tespit, yaşam süresi)
- Yüksek işletme maliyetleri (enerji sarfıyatı) [106].

Ahmed ve Lan [105] yaptıkları bir çalışmada, membran biyoreaktörler için optimum parametre değerlerini belirlemişlerdir. Yapılan denemelerde farklı organik yükleme oranlarında MBR performansının değişmediği görülmüştür. Bundan dolayı organik yükleme oranının MBR performansına etkisi üzerine kesin bir sonuç alınamamıştır.

Membran biyoreaktörler $\text{NH}_3\text{-N}$ gideriminde etkindir. Hasar vd. [107], yüksek konsantrasyonlu $\text{NH}_3\text{-N}$ içeren eski çöp sızıntı suyuna ön sıyırma işlemi uygulamışlardır. Beslemedeki amonyak miktarı 200-1000 mg/L'e düşürülmüştür ve sonuç olarak MBR'de % 87-98 aralığında azot giderim verimi elde edilmiştir.

Bohdziewicz vd. [56], daldırılmış anaerobik membran biyoreaktör kullanarak çöp sızıntı suyu arıtımı çalışması yapmışlardır. Çalışmada reaktöre beslenen sızıntı suyu konsantrasyon değerinin ve proses parametrelerinin optimum değerlerini tanımlamayı amaçlamışlardır. Çalışmalarında reaktöre % 10 -% 20 arasında sızıntı suyu beslemesi yaptıklarında % 95'den daha fazla oranlarda KOİ giderimi olduğunu gözlemlemişlerdir. Reaktöre % 30'un üzerinde sızıntı suyu beslediklerinde mikrobiyal aktivitelerin inhibisyonundan dolayı KOİ giderim veriminin % 80'lere düştüğünü saptamışlardır. Turan vd. [109] yaptıkları bir çalışmada, MBR sisteminde yüksek KOİ

giderim verimleri elde etmişlerdir (% 97,2-100). Diğer taraftan sistemin toplam azot (TN) giderimleri değişkenlik göstermiş ve genel olarak TN giderimi % 26,4-71,7 arasında değişmiştir. MBR tankı içindeki nitrifikasyon başarılı olmuş, amonyum azotu ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 0-15,2 mg/L arasında değişmiştir. Toplam fosfor (TP) giderimi ise % 9,7-51,6 arasında düşük değerlerde kalmıştır. Shaohua ve Junxin [109], MBR'la sızıntı suyunun arıtılabilirliği ile ilgili çalışmalarında düşük moleküler ağırlıklı organiklerin çoğunluğunun biyolojik olarak ayrışabilir olduğunu, ayrışamayan kısmın ise membrandan geçebilecek kadar küçük boyutlarda olduğunu belirtmişlerdir.

SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR VE UYGULAMALARI

4.1 Süperkritik Akışkan Teknolojisi

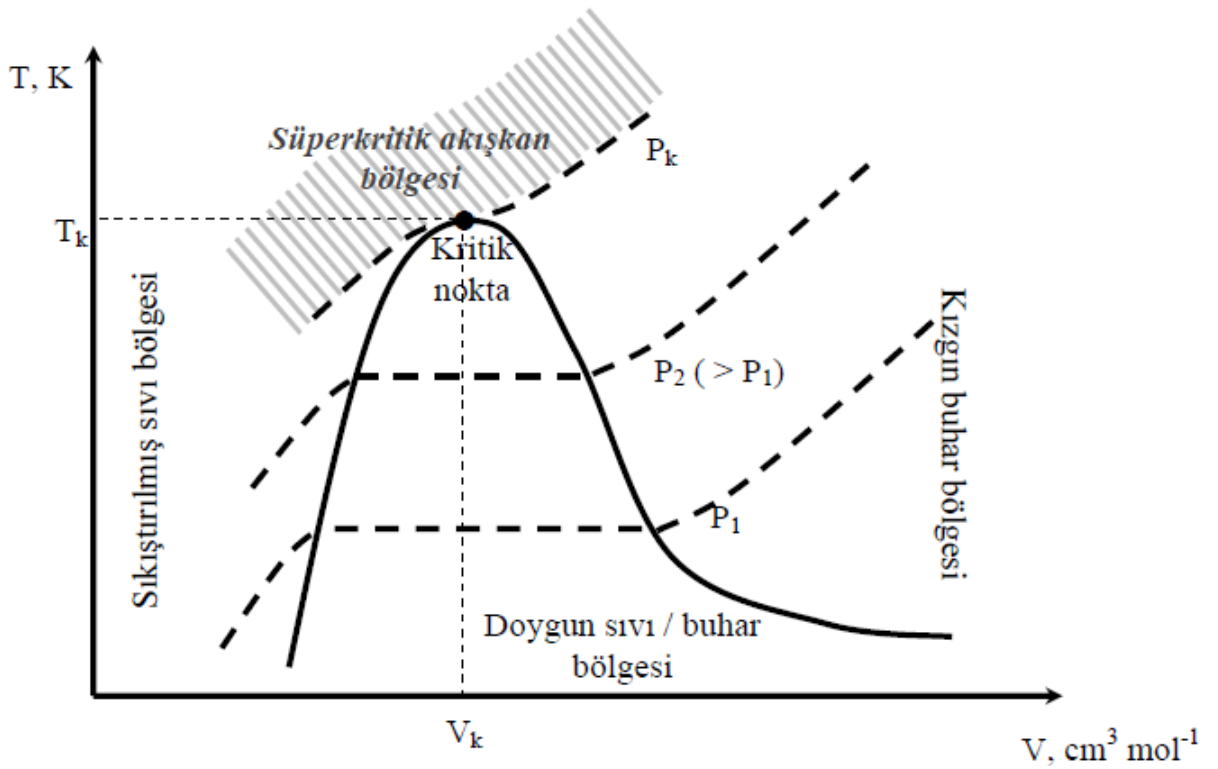
1680 yılında İngiliz bir bilim adamı olan Denys Papin, yüksek bir basınç kabı tasarlamış ve bu kabı kullanarak yaptığı deneylerde basınç etkisi ile suyun kaynamasının geciktirilebileceğini görmüştür. Bu deneyler dönemi İngiltere'sinde oldukça ilgi çekmiş ve Papin, suyun basınç altında yükselen kaynama noktasını Kral İkinci Charles'ın huzurunda yüksek basınç kabı ile yemek pişirerek kanıtlama imkânı bulmuştur [110].

1822 yılında Baron Charles Cagniard De La Tour, ağzı sıkıca kapatılmış cam bir kap içerisinde kuru bir maddenin sıcaklığını arttırarak süperkritik fazın görünüşünü ilk defa gözlemlemiştir. Bu olay iki ayrı gaz ve sıvı fazın kaybolup tek görünümlü bir fazın oluşması şeklinde gerçekleşmiştir. Yapılan bu keşif ilk olarak süperkritik akışkan olarak değerlendirilmiştir [111]. Süperkritik akışkanlara ait ilk uygulama ise, süperkritik (SC) etanol içinde potasyum iyodür ve potasyum bromürün çözünürlüğünü çalışırken akışkanlarda katı bileşenlerin çözünebileceğini keşfeden Hannay ve Hogarth tarafından geçen yüzyılda gerçekleştirilmiştir [112].

Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzyon hızı, dielektrik sabiti vb.) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Bu nedenlerden dolayı süperkritik akışkanlar, kritik noktalarının üzerinde basınç ve sıcaklık değiştirilerek sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir çözücüler olarak düşünülebilir [113].

Herhangi bir saf maddenin özgül hacim-sıcaklık (V-T) diyagramının genel görünümü kabaca Şekil 4.1 ile verilmiştir. Şekilde kesikli kalın çizgiler çeşitli basınçların izobarlarını göstermektedir. Kritik noktanın sol tarafında kalan kesintisiz eğri 'doğru

sıvı eğrisi’, sağ tarafında kalan kesintisiz eğriyse ‘doygun buhar eğrisi’ olarak adlandırılmaktadır. Kritik basıncın altındaki basınçların izobarları, doygun sıvı bölgesinin içinde yatay seyrederek, bu saf madde için faz değişimi sürecinde sıcaklığın sabit kaldığı anlamına gelmektedir ve bu bölgede sıvı ve buhar birbiriyle dengede olan iki faz halinde birlikte bulunur. Kritik basınçtan daha büyük basınç değerlerinin izobarları ise, doygun sıvı bölgesine uğramaksızın sürekli artan bir seyir izlerler. Bu diyagramda süperkritik akışkan, kritik noktanın sol yukarısında kalan sıcaklık ve basınç koşullarında bulunur ve bu bölgeye ‘transkritik bölge’ adı verilir [2].

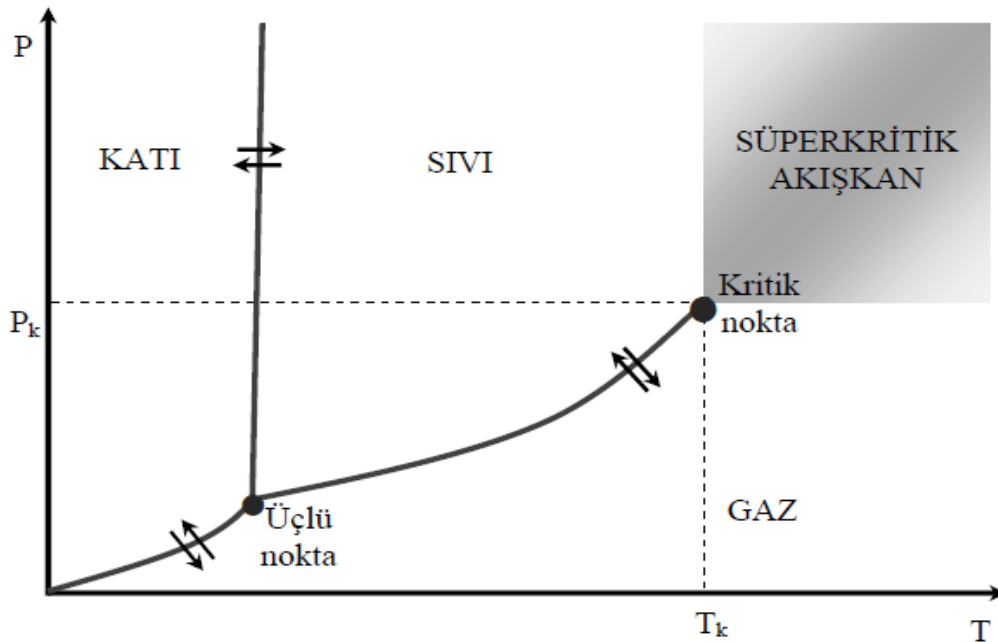


Şekil 4. 1 Bir saf maddenin özgül hacim-sıcaklık (V–T) diyagramı [2]

Süperkritik akışkan, kritik sıcaklığın üstüne kadar ısıtılmış ve kritik basınçtan öteye sıkıştırılmış bir akışkandır. Faz olarak ise sıvı faz ve gaz fazın karışımı gibidir. Her iki fazın özelliğini de göstermektedir. Yoğunlukları sıvıya, difüze olabilme özellikleri ve viskoziteleri gaz fazınkine yakındır. Yüksek difüziviteye sahip olmaları katı maddelerin içine rahatlıkla sızmalarını, sıvıya yakın yoğunlukları ise katı matrisleri çözmelerinde fayda sağlamaktadır. Süperkritik bir akışkanın fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, viskozite, difüzivite, dielektrik sabiti, çözünürlük parametresi vb), basınç

ve sıcaklık değişimlerinden büyük ölçüde etkilenir ve gaz benzeri özelliklerden sıvı benzeri özelliklere dönüşmektedirler [114].

Süperkritik akışkanlar sıvılardan daha düşük viskoziteye ve daha yüksek difüziviteye sahip oldukları için yüksek ayırma verimliliği gösterirler. Bu özellikleri sıvı çözücüler veya suyla karşılaştırıldığında kütle ve ısı transferi çok daha hızlı gerçekleşir [115]. Buna ek olarak, süperkritik akışkanların yüzey gerilimlerinin düşük olması sayesinde mikro gözenekli yapılar içerisine kolaylıkla difüze olabilirler [85]. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak saf bir maddenin katı, sıvı, gaz ya da süperkritik akışkan halinde bulunduğu genel faz diyagramı Şekil 4.2’de görülmektedir.

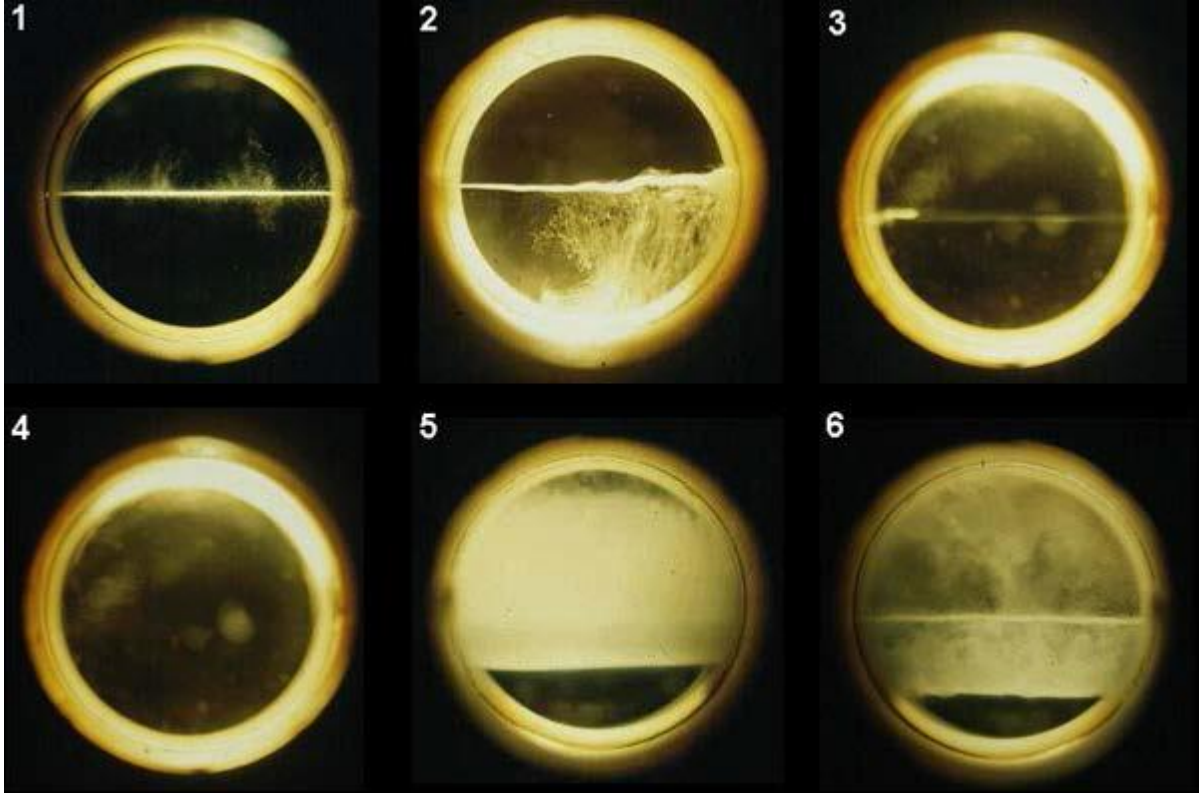


Şekil 4. 2 Bir saf maddenin sıcaklık-basınç (T-P) diyagramı [2]

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi genellikle madde düşük sıcaklıklarda katı veya gaz, eğri boyunca ise her iki halde bulunur. Katı ve gaz faz eğrisi üçlü noktada sona erer ve bu noktada katı, sıvı ve gaz fazlar birbiriyle dengededir. Kritik noktada ise sıvı ve gaz fazları dengededir. Bu noktanın üzerindeki bölge ise kritik bölgedir. Maddenin kritik molar hacme (V_k) sahip olduğu bu noktadaki sıcaklığa kritik sıcaklık (T_k), basınca ise kritik basınç (P_k) adı verilir. Kritik noktada sıvının molar hacmi gazın molar hacmine eşittir. Kritik sıcaklığın altında yoğunlaşma ile sıvı faz ya da buharlaşma ile gaz faz mevcuttur [8].

Şekil 4.3’de Bir akışkanın süperkritik faza geçerken gösterdiği değişim gösterilmektedir. Şeklin birinci kısmı, iki ayrı fazın varlığının oldukça belirgin olduğu

kritik noktanın altındaki koşulları göstermektedir. İkinci kısımda ise artan sıcaklık ile birlikte sıvı faz genişlemeye başlamaktadır. Üçüncü kısımdan itibaren faz ayrımı belirginsizleşmeye başlamakta ve dördüncü kısımda süperkritik faz oluşmaktadır. Beşinci kısım, sistemin soğutulmaya başlaması ile tersinir sürecin işlemeye başladığını göstermektedir. Son olarak, altıncı kısımda sıvı ve gaz fazlarının ayrımı gerçekleşmektedir.



Şekil 4. 3 Süperkritik akışkanların iki fazlı sistemden homojen tek fazlı sisteme geçişi [87]

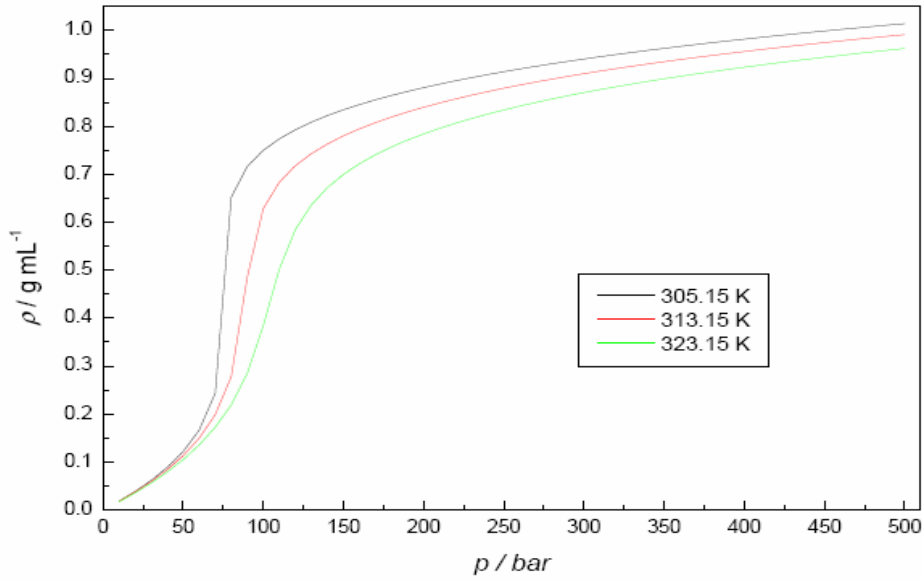
4.2 Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri

Süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri, sıvı ve gaz faza ait değerlerin arasında bulunmaktadır. Çizelge 4.1’de sıvı, gaz ve süperkritik akışkan fazlarına ait bazı fiziksel özelliklerin karşılaştırılması verilmiştir [116].

Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi süperkritik akışkanlar, gazlara nazaran daha yüksek olan yoğunlukları nedeniyle daha iyi bir çözme gücüne sahiptir. Öte yandan difüzyon ve viskozitelerinin sıvıların sahip olduğu değerlerden yüksek olması, süperkritik akışkanlarda kütle aktarımının çok daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır [8].

Çizelge 4. 1 Süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinin sıvıların ve gazların fiziksel özellikleriyle karşılaştırılması [8]

Faz	Yoğunluk (g/cm ³)	Difüzyivite (cm ² /s)	Viskozite (g/cmxs)
Süperkritik Akışkan (P=P _c , T=T _c)	0,2-0,5	0,7x10 ⁻³	(1-3)x10 ⁻³
Süperkritik Akışkan (P=4P _c , T=T _c)	0,4-0,9	0,2x10 ⁻³	(3-9)x10 ⁻³
Gaz (P=0,1 MPa, T=15-30°C)	(0,6-2)x10 ⁻³	0,1-0,4	(1-3)x10 ⁻⁴
Sıvı (P=0,1 MPa, T=15 30°C)	0,6-1,6	(0,2-2)x10 ⁻⁵	(0,2-3)x10 ⁻⁴

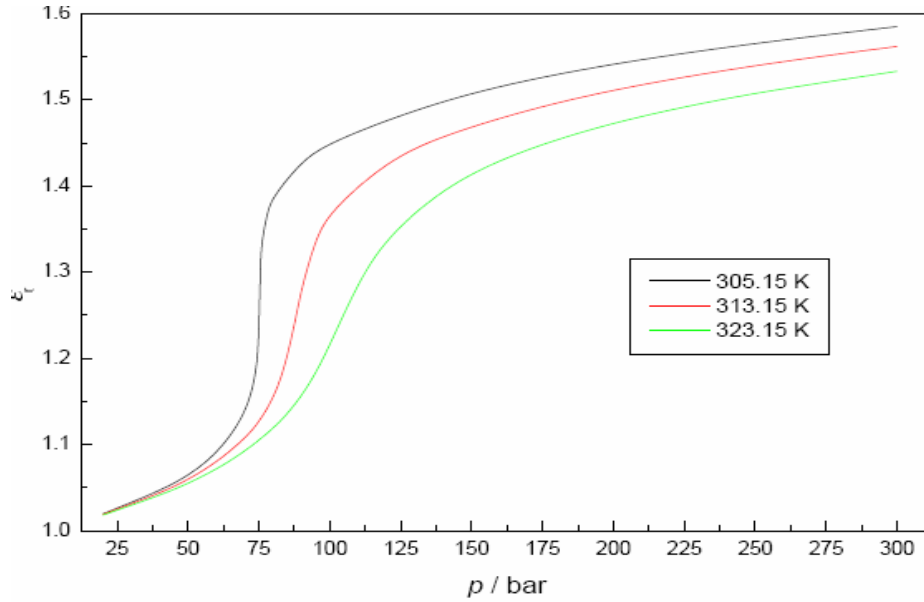


Şekil 4. 4 Farklı sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak CO₂'nin yoğunluğundaki değişim [116]

Hibrit karakter özelliği gösteren bu sıvılar kritik noktada sıvı ve gaz fazın kaynaşmasıyla ne sıvı ne de gaz fazın özelliğini taşıyan tek fazlı bir şekle dönüşürler. Özellikle kritik nokta yakınlarında bu koşullarda yoğunluğun iki hal arasında küçük bir değişime karşı çok duyarlı olduğu görülmektedir. Yoğunluk, bir çözücünün çözücü gücünün ölçüsüdür. Sürekli basınç ve sıcaklık değiştirmesi yapılarak süperkritik akışkan içerisinde çözünürlük uyarlaması yapılabilir. Şekil 4.4 ve 4.5'de farklı

sıcaklıklarda basıncın (p) bir fonksiyonu olarak CO_2 'nin yoğunluk ve dielektrik sabitindeki değişim verilmiştir.

Sabit sıcaklıkta basıncın artmasıyla her zaman yoğunluğun yükselmesi çözünürlüğün artması sonucunu ortaya çıkarır. Diğer taraftan sabit basınca karşılık sıcaklığın artmasına bağlı olarak spesifik çözünenin süperkritik koşullardaki çözünürlüğü azalır [116].



Şekil 4. 5 Farklı sıcaklıklarda basıncın bir fonksiyonu olarak CO_2 'in dielektrik sabitinin değişim grafiği [116]

Süperkritik akışkanlarda maddelerin çözünürlüğüne etki eden diğer bir fiziksel özellik, çözücülerin polaritesini belirleyen (ϵ) dielektrik sabitidir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi dielektrik sabiti basınçla artar ve bazı durumlarda yoğunluğa paralel davranış gösterir.

Kütle transfer oranını etkileyen viskozite ve difüzyon gibi iki ortak etmen çözücülerin taşıyıcı özelliklerini belirler. Süperkritik akışkanlar küçük gözenekli katı yapıların içine işleyerek çözülmüş alanlar oluşturmada daha etkili olup sıvılar ve katıların çözünme meyilleri diğer sıvı çözücülere göre daha hızlı olmaktadır [110].

Çözücü olarak kullanılan bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Karbondioksit diğer bileşiklere göre kritik sıcaklık ve kritik basıncının daha düşük olmasından dolayı en avantajlısıdır. Bundan dolayı günümüzde süperkritik akışkanlarla ilgili yapılan pek çok çalışmada bu bileşiğin kullanımına yer verilmiştir [116].

Çizelge 4. 2 Bazı süperkritik akışkanların kritik değerleri [117]

Çözücü	T _k (K)	P _k (MPa)	ρ _k (g/cm ³)
Metan	190,6	4,60	0,162
Etilen	282,4	5,03	0,218
Klortriflor metan	302	3,92	0,579
Karbondioksit	304,2	7,38	0,468
Etan	305,4	4,88	0,203
Propilen	365,0	4,62	0,233
Propan	369,8	4,24	0,217
Amonyak	405,6	11,3	0,235
Dietil eter	467,7	3,64	0,265
n-Pentan	469,6	3,37	0,237
Aseton	508,1	4,70	0,278
Metanol	512,6	8,09	0,272
Benzen	562,1	4,89	0,302
Toluen	591,7	4,11	0,292
Piridin	620	5,63	0,312
Su	647,3	22	0,322

4.3 Süperkritik Akışkanların Genel Uygulama Alanları

Süperkritik akışkanların geniş bir kullanım alanı vardır. En yaygın kullanılanları karbondioksit ve sudur. Süperkritik karbondioksit kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici olmaması ve yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilen akışkandır. Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir [89],[117].

Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere ABD’de ve Japonya’da süperkritik akışkanlar üzerine yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı süperkritik akışkanlar; ayırma ve saflaştırma, kromatografi, polimerizasyon ve fraksiyonlama, tanecik tasarımı, suların arıtılması, biyoteknoloji gibi çok değişik uygulamalarda kullanım alanına sahiptir [87]. Bu grupların altındaki çeşitli uygulamalar Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Süperkritik akışkan ayırma süreçleri konvansiyonel ayırma işlemlerine bir alternatiftir. Bu süreçleri önemli yapan ve konvansiyonel ayırma süreçlerinden ayıran şey ayırma

esnasında kullanılan özel ortamlardır. Süperkritik akışkan uygulamalarında akışkanın kritik koşullarının üzerindeki üstün özellikleri dolayısıyla bu koşullarda bulunan bir akışkan veya karışımı kullanılabilir [85].

Kimya, malzeme ve polimer ile hidrokarbon prosesleri altında verilen örneklerin bazıları süperkritik akışkan teknolojisinin ilk uygulamalarıdır. Yüksek basınç polimerizasyonu, kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi geçmişteki ve günümüzdeki başarılı süperkritik akışkan teknolojileridir [117].

Çizelge 4. 3 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları [85],[87],[117]

Sektör	Uygulama Alanları
Gıda	<p>Kahve ve çaydan kafeinin giderilmesi</p> <p>Baharat konsantrelerinin hazırlanması</p> <p>Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu</p> <p>Aroma ekstraktlarının hazırlanması</p> <p>Kolesterolün uzaklaştırılması</p> <p>Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması</p> <p>Narenciye sularının acılığının giderilmesi</p> <p>Yağ ve aromaların fraksiyonlanması</p> <p>Şerbetçi otu ekstraktı eldesi</p> <p>Tütün hücrelerinin genişletilmesi</p> <p>Reçel sterilizasyonu</p>
Koku, Esans ve Kozmetik	<p>Esansiyel yağların ekstraksiyonu</p> <p>Doğal esans ve aromaların hazırlanması</p> <p>Ağır yağların fraksiyonlanması, ayrılması</p> <p>Renk ve tat maddelerinin ekstraksiyonu</p>
Eczacılık	<p>Bitkilerden aktif maddelerin ekstraksiyonu</p> <p>Biyoteknolojiye dayalı karışımların fraksiyonlanması</p> <p>Yüksek molekül ağırlıklı ilaçların fraksiyonlanması</p> <p>Etki süresi uzun ilaç üretimi</p> <p>İlaç sanayiye yönelik katı partiküllerin, kristallerin ve kapsüllerin üretimi</p> <p>Tanecik tasarımı, yüksek basınç mikronizasyonu ve püskürtmeli kurutma (toz halinde aktif madde üretimi)</p> <p>Kristalizasyon (kaplama), Yüksek basınç sterilizasyonu</p>

Çizelge 4. 3 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları - devamı [85],[87],[117]

Hidrokarbon Prosesleri	<p>Kömür sıvılaştırma</p> <p>Kömürden gazlaşabilir maddelerin ve yağların ekstraksiyonu</p> <p>Yağlardan asfaltın uzaklaştırılması</p> <p>Kalıntı ekstraksiyonu</p> <p>Katranlı kumlardan yağların ekstraksiyonu</p> <p>Jeolojik oluşumlardan yağ ve gaz oluşumu</p>
Kimyasal İşlemler	<p>Düşük buhar basınçlı yağların fraksiyonlanması veya saflaştırılması</p> <p>Seramik işleme</p> <p>Yapay yarı iletken elmas eldesi</p> <p>Aktif karbon rejenerasyonu</p> <p>Gözenekli maddeler ve katalizör hazırlanması</p> <p>Aero ve silika jellerin hazırlanması, kurutulması</p> <p>Polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması</p>
Malzeme	<p>İmplant malzemelerin tasarımı</p> <p>Mikro ve nano boyutta taneciklerin tasarımı</p> <p>Aerojel eldesi</p> <p>Otofretaj (yüksek basınç dizel yakıt enjeksiyonu borularının işlenmesi)</p> <p>Su jetiyle kesme/temizleme</p>
Polimer	<p>Polimerizasyon, polimerik köpüklerin üretimi, polimer aşılama</p> <p>Polimerlerin fraksiyonlanması</p> <p>Atık selüloz ve polimer işleme</p> <p>Kaplama</p> <p>Polimer işleme</p>
Analitik Kullanım	<p>Süperkritik akışkan kromatografisi</p>
Çevre	<p>Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması</p> <p>Atık suların arıtılması</p> <p>Proses akımlarından toksik malzemelerin uzaklaştırılması</p> <p>Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması</p>

Çizelge 4. 3 Süperkritik akışkanların çeşitli uygulama alanları - devamı [85],[87],[117]

Reaksiyon	Transesterifikasyon reaksiyonları ve biyodizel üretimi Biyoreaksiyonlar Fischer-Tropsch sentezi Hidroformülasyon reaksiyonları Alkilleme reaksiyonları Oksidasyon reaksiyonları Hidrojenasyon reaksiyonları
Yüzey İşlemleri	Tekstil boyama işlemleri (polietilen elyafları) Tekstil temizleme ve kuru temizleme

4.4 Süperkritik Su ve Genel Özellikleri

Suyun fiziksel-kimyasal özellikleri kritik nokta (374°C, 221 bar) civarında değişiklik gösterir. Değişen özellikleri; yoğunluk, vizkosite ve ısı kapasitesidir. Süperkritik su koşullarında birkaç saniye mertebesinde gerçekleşen reaksiyon sürelerinde %99'dan fazla parçalanma olur ve hidrokarbonlar tamamen okside olarak CO₂ ve H₂O'ya dönüşür. Süperkritik koşullarda yoğunluğun ve dielektrik sabitinin azalması ile tuz çözünürlüğü önemsenmeyecek derecede olur.

Suyun kritik şartlardaki özellikleri, benzer bir polar sıvıdan apolar sayılabilecek bir akışkana doğru değişkenlik gösterir. Bu değişim oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Suyun sıcaklığı kritik noktadan daha yüksek değerlere geldiğinde beklenenden daha asidik özellik gösterir ve difüzivitesi artar. Yüksek sıcaklıklarda çalışılan su ile ısı reaksiyon hızı artırılır ve böylece reaktördeki karıştırma hızı da artarak organik maddelerin iyi çözünmesi, oksijenle hızlı reaksiyona girilmesi ve tuzların çöktürülmesi sağlanır. Bundan dolayı süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difizyon yeteneğine dayalı çok iyi taşınım özellikleri ve hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon olanakları sunan bir çözücüdür [118].

Süperkritik suyun fiziksel özellikleri organik maddelerin oksidasyonu için uygun bir ortam sunar. Yüksek molekül hızlarından ve yükseltilmiş sistem sıcaklıklarındaki etkili çarpışmalardan dolayı oksijen ve tek bir süperkritik su fazı içinde çözülmüş organikler birbirleriyle hızlı bir şekilde tepkimeye girebilirler. Ayrıca, süperkritik

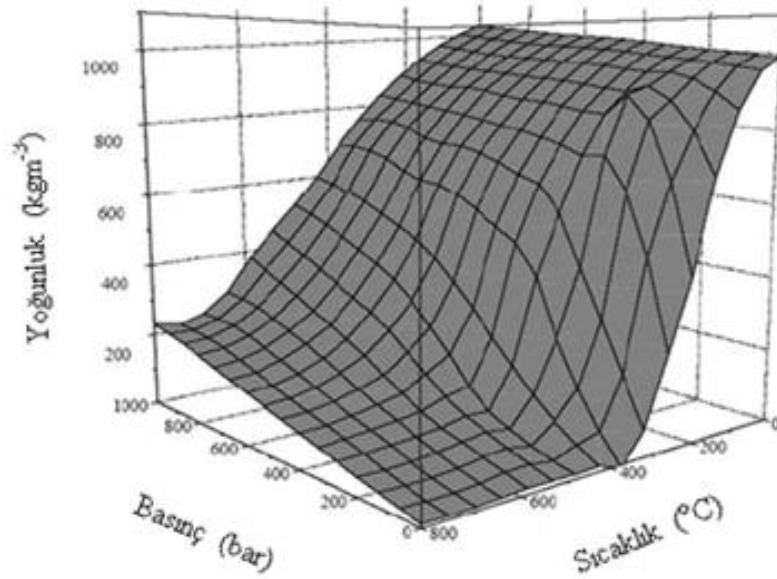
ortamdaki faz sınırlarının yokluğundan dolayı minimize olmuş kütle aktarım sınırlamaları sayesinde reaksiyonlar kolaylaşır [119].

Çizelge 4. 4 Süperkritik ve normal şartlar altında suyun özelliklerinin karşılaştırılması [119]

Özellik	Normal Şartlar	Süperkritik Akışkan
Sıcaklık (°C)	25	400–500
Basınç (MPa)	0,1	25-25
Yoğunluk (kgm ⁻³)	1	0,17 -0,078
Statik Dielektrik Sabiti	78,5	5,9-1,46
pK _w	14	19,4-23
Dinamik viskozite(kgm ⁻¹ s ⁻¹)	89x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵ -3x10 ⁻⁵

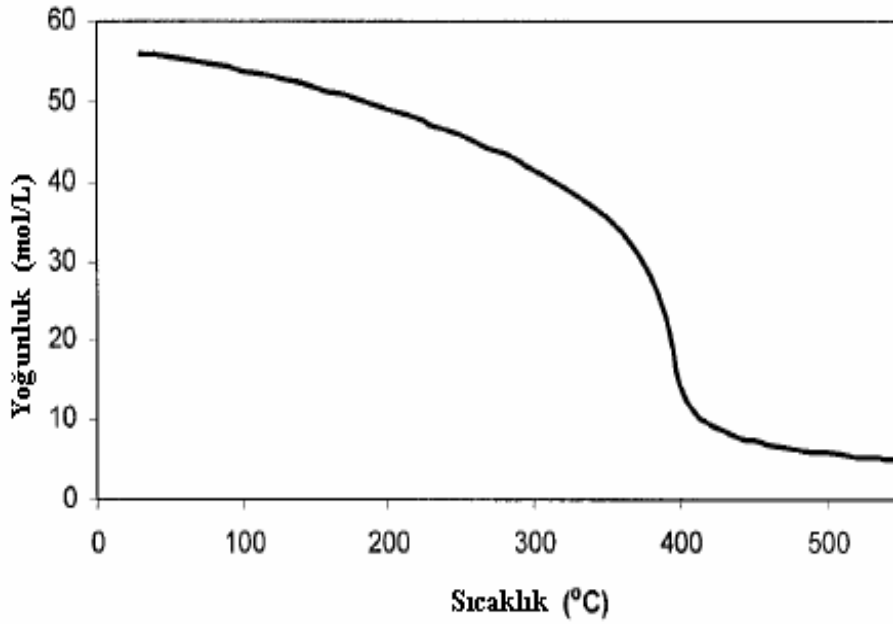
4.4.1 Süperkritik Suyun Yoğunluğu

Süperkritik su basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi sabit basınç altında sıcaklığa bağlı olarak su yoğunluğu azalmaktadır. Örneğin, 250 bar basınç altında suyun yoğunluğu 100 ve 300°C için sırasıyla 0,97 g/cm³ ve 0,74 g/cm³’tür. Basıncın artmasıyla yoğunluk da artmaktadır; 300°C sıcaklık ve 500 bar sabit basınç altında yoğunluk 0,77 g/cm³’tür.



Şekil 4. 6 Farklı sıcaklık ve basınçlarda yoğunluğun değişimi [120]

Şekil 4.7’de de görüldüğü gibi, 280 bar ve 370°C’de suyun yoğunluğu 31,4 mol/L iken 410°C’de suyun yoğunluğu 11 mol/L’ye düşmektedir. Örneğin 27,6 MPa basınçta, 25°C’de suyun yoğunluğu 1,01 g/cm³, 375°C’de suyun yoğunluğu 0,538 g/cm³ ve 450°C’de suyun yoğunluğu 0,128 g/cm³’tür. Aynı şekilde 25°C’de suyun vizkositesi 8,86×10⁻⁴ Pa.s iken 450°C’de suyun vizkositesi 2,98×10⁻⁵ Pa.s’e artmaktadır. Böylece, difüzyon ve iyon mobilitesi süperkritik şartlarda daha yüksektir. Bunun anlamı süperkritik koşullarda yoğunluk ve viskozitenin düşerek, difüzyonun artması ve buna bağlı olarak daha iyi karışım ve kütle transferinin sağlanmasıdır [120].



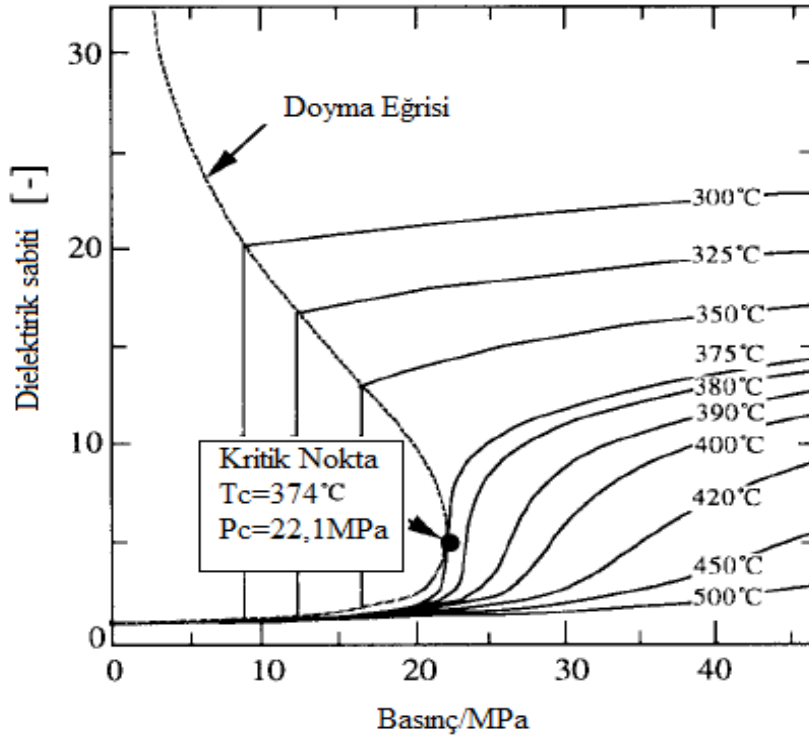
Şekil 4. 7 280 bar’da suyun yoğunluğu [120]

Ayrıca suyun ısı kapasitesi kritik noktada sonsuza yaklaşır. Yüksek ısı kapasitesi süperkritik suya mükemmel bir termal enerji taşınım özelliği kazandırır. Böylece ısı transfer katsayısı, spesifik ısı kapasitesinde değişimler olmasına rağmen süperkritik şartlarda daha yüksektir [120].

4.4.2 Süperkritik Suyun Dielektrik Sabiti

Normal koşullardaki suyun molekülleri birbirine yakındır ve moleküller arasında kurulan hidrojen bağlarından dolayı, suyun dielektrik sabiti (ϵ) yüksek değerlere sahiptir. Bir maddenin dielektrik sabitinin yüksek olması, ortamda bulunan zıt yüklerin birbirini çekme kuvvetini azaltmaktadır. Çekme kuvvetinin azalması ise, çözünürlüğü arttıran bir etkiye sahiptir. Bu durum, polar ya da iyonik yapıdaki organik maddelerin

suda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarını sağlamaktadır. Ortam sıcaklığı yükseldikçe, azalan su yoğunluğu ile birlikte moleküller birbirinden uzaklaşmaya ve aralarındaki hidrojen bağlarının sayısı azalmaya başlamaktadır. Kritik noktaya ulaşıldığında, su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarının sayısı üçte birine inmekte, suyun dielektrik sabiti ise 78,5'ten yaklaşık 6 civarına düşmektedir. Böylelikle, süperkritik koşullarda organik maddeler suyun içinde çözünebilirken, inorganik maddeler çözünememeye başlamaktadır [86].



Şekil 4. 8 Suyun basınçla dielektrik sabitinin değişimi [121]

Dielektrik sabiti Şekil 4.8'de görüldüğü gibi kritik noktaya yakın durumlarda azalmaktadır. Bu durum, süperkritik suyun düşük dielektrik sabitli polar olan bir çözücü olduğunu açıklar [121]. Başlangıçta yüksek dielektrik sabitine sahip suyun, sıcaklığın ve basıncın artmasına bağlı olarak dielektrik sabiti azalır. Böylece reaksiyonun aktivasyon enerjisi azalır. Sıcaklık ve basınç parametrelerinin değiştirilmesiyle dielektrik sabiti belirli aralıklarda tutularak reaksiyon hızı kontrol altında tutulabilir [111]. Çizelge 4.5'de bazı organik maddelerin 25°C'deki dielektrik sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4. 5 Bazı organik maddelerin 25°C'deki dielektrik sabitleri [119]

Organik Bileşikler	Dielektrik Sabiti (ε)
Propan	1,6
Hekzan	1,8
Heptan	1,9
Karbon tetraklorür	2,2
Benzen	2,3
Aseton	20,7
Etanol	24,5
Metanol	32,6

4.4.3 Süperkritik Suyun İyon Çarpımı

Süperkritik su ortamında yüksek basınçta daha fazla iyonik ürün oluşabilir. Süperkritik şartlarda su, yüksek konsantrasyonlarda H_3O^+ ve OH^- iyonları içermektedir. Bu nedenle asit ve baz katalizörlüğünde öncü bir rol oynar. Kritik nokta üzerinde iyonik ürün miktarı oluşumu sıcaklığın artmasıyla önemli ölçüde azalırken, basıncın artmasıyla da artmaktadır. Suyun iyonlaşması endotermik olduğundan sıcaklığın artmasıyla ürün miktarı da artar. Sudaki iyonik türlerin çözünme ve kararlılık güçlerinin azalması ise ortamda iyonik türlerin azalmasına sebep olur [87].

Suyun kendi kendine iyonlarına ayrışması, Eşitlik 4.1'de gösterilen tersinir reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Suyun iyon çarpımı (K_w) ise, Eşitlik 4.2'deki gibi ifade edilmektedir.

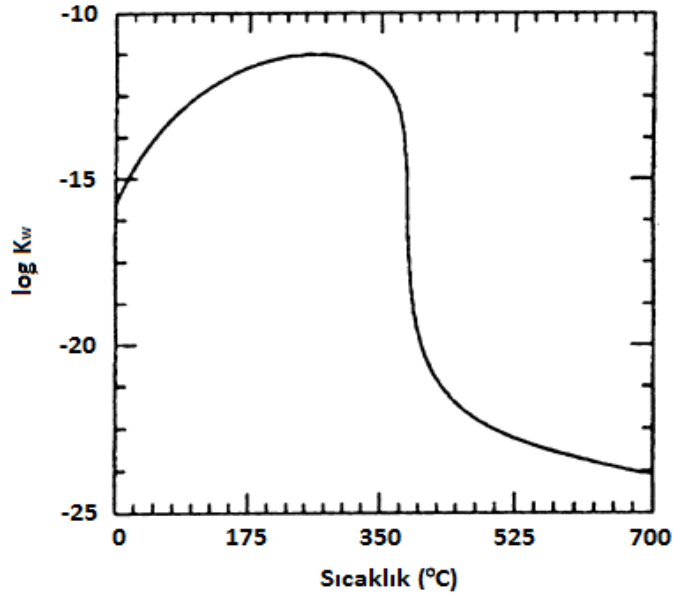


$$K_w = [H_3O^+].[OH^-] \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$, sırasıyla hidronyum ve hidroksil iyonlarının konsantrasyonlarını temsil etmektedir. Suyu oda koşullarındaki iyon çarpımı $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ olup, bu değer suyun kritik sıcaklığına dek ortam sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Bu durum suyun fazla iyonlaştığı anlamına gelmektedir [86].

Kritik nokta civarında yaklaşık olarak $10^{-11} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 'ye yükselen iyon çarpımı, bu noktadan itibaren azalmaya başlamaktadır. Basınç, özellikle düşük sıcaklıklarda suyun iyon çarpımını etkilememektedir. Ancak yaklaşık olarak 300°C'den itibaren, artan

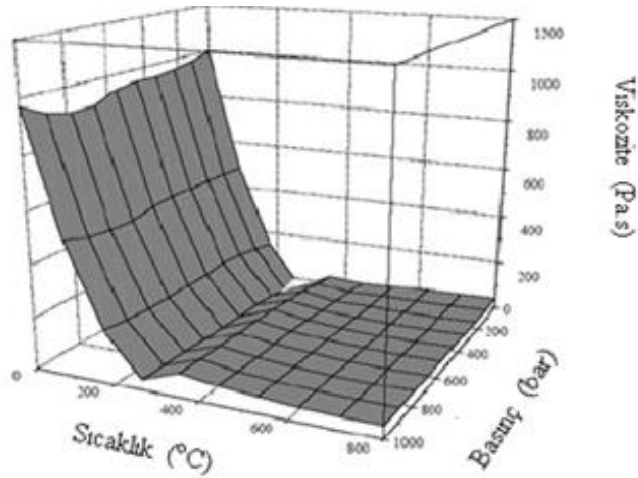
basınç koşullarında suyun iyon çarpımı da artmaktadır [86],[111]. Şekil 4.9, 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4. 9 25 MPa basınç altında suyun iyon çarpımının sıcaklık ile değişimi [86]

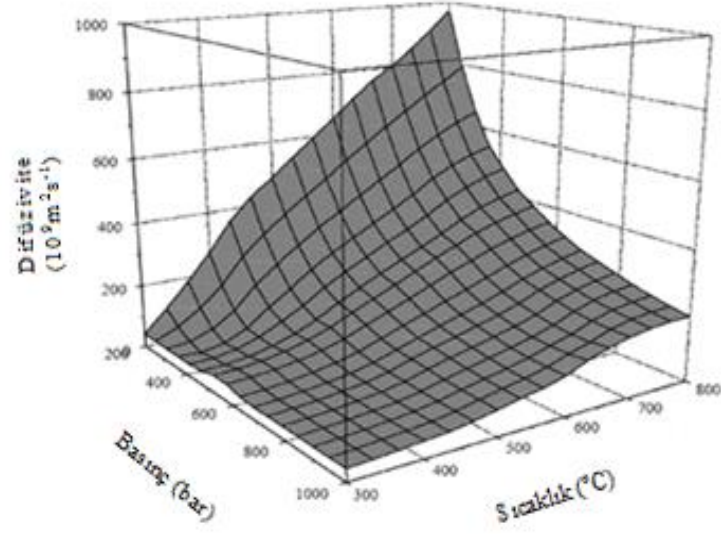
4.4.4 Süperkritik Suyun Viskozitesi

Viskozite, akışa karşı akışkanın iç direnci veya akışkanın sürtünme ölçüsü olarak açıklanabilir. Viskozite özelliği önemli derecede sıcaklığa bağlıdır. Şekilde sıcaklık ve basınca bağlı olarak suyun viskozitesinin nasıl değiştiği görülmektedir. Sabit basınçta, sıvıların viskozitesi artan sıcaklıkla azalır. Diğer taraftan basınç, gaz benzeri fazların viskozitesinde sıvı benzeri fazlardan daha fazla etkilidir. Sabit sıcaklıktaki gazların azalan basınçla birlikte viskozitesi düşük değerler almaktadır [120].



Şekil 4. 10 Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun viskozitesindeki değişim

Düşük viskozite süperkritik su için yüksek difüzyon katsayısı sağlar, ki bu yüksek reaksiyon hızları için iyi bir reaksiyon koşulu oluşturabilir.



Şekil 4.11 Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde suyun difüzyon katsayısındaki değişim [120]

BÖLÜM 5

DENEYSEL YÖNTEM

5.1 Çöp Sızıntı Suyunun Temini ve Kimyasal Analizi

Bu çalışmada çöp sızıntı suyunun Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyon süresi, sıcaklık, O₂ konsantrasyonu ve basınç değişiminin çöp sızıntı suyu arıtımına etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan çöp sızıntı suyu, İstanbul Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme Sanayi ve Ticaret A.Ş.(İSTAÇ)'den temin edilmiştir. Ham sızıntı suyunun kaba süzgeç kağıdıyla süzölmüş halinin içeriği Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5. 1 Ham çöp sızıntı suyunun kimyasal bileşimi

Analizler	Arıtım öncesi ölçülen değer
Toplam Organik Karbon	2535 mg/L
İnorganik Karbon	1585 mg/L
Toplam Karbon	4120 mg/L
Toplam Azot	1375 mg/L
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	4750 mg/L

5.1.1 TOK, TK, İK ve TA Ölçümü

Ham çöp sızıntı suyunun ve reaksiyon sonucu oluşan sıvı fazın analizleri (TOK, İK, TK ve TA ölçümleri), HACH-LANGE Marka IL550 TOC-TN model analiz cihazıyla

yapılmıştır (Şekil 5.1). Bilgisayar bağlantılı olan cihaz, katalitik yakma yöntemlerine dayalı çalışmaktadır. Toplam organik karbon analizi NDIR dedektörü (Non-Dispersive Infrared Adsorption Dedector), TA analizi ise ECD (Elektrokimyasal Dedektör) dedektörü kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5. 1 TOC-TN model analiz cihazı

Cihazın kalibrasyonunda standart çözelti olarak analitik saflıkta potasyum hidrojen ftalat, potasyum nitrat ve amonyum sülfat çözeltileri kullanılmıştır. Cihaz, sahip olduğu otomatik numune alma birimi sayesinde hazırlanan numuneleri otomatik olarak almakta ve her bir numune için 45 dakikada üç ayrı ölçüm yaparak, ortalama değerleri sonuç olarak vermektedir.

5.1.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı Ölçümü

Çöp sızıntı suyu konsantrasyonu KOİ analizi yapılarak karakterize edilmiştir. KOİ analizi NanoColor® marka 400D model fotometre ve test tüpleri kullanılarak ‘Standard Method 5220 D’ye göre yapılmıştır. Test tüplerinin, ölçüm öncesi yöntem gereği 148°C’de 2 saat boyunca tutulması işlemi için ise yine Nanocolor® markasının, fotometre ile birlikte sağladığı ısıtıcı reaktör kullanılmıştır (Şekil 5.2). Ölçümler üçer kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir.

Test tüpleri dört çeşit olup; her biri en fazla 40, 160, 1500 ve 15000 mg/L maksimum KOİ derişimlerine göre ayarlıdır. Tüplerin içinde ise, yüksek konsantrasyonda asit çözeltileri bulunmaktadır. Ölçüm için 40, 160 ve 1500 mg/L'ye kadar konsantrasyonlarda KOİ ölçebilen tüplere 2 ml, 15000 mg/L'ye kadar konsantrasyonlarda KOİ ölçebilen tüplere ise 0,2 ml sıvı numune konmakta ve tüpler çalkalanmaktadır. Isıtıcı reaktör, çalışma süresi iki saat ve sıcaklığı 148°C olacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcaklık 148°C'ye ulaştığında cihazın verdiği sinyal ile birlikte, numune tüpleri reaktör içindeki yuvalara yerleştirilmektedir. İki saatin sonunda tüpler reaktörden alınıp soğumaya bırakılmaktadır. Tüpler oda sıcaklığına geldikten sonra, fotometrenin kontrol panelinden test tüpünün sahip olduğu KOİ aralığına yönelik ölçme programı seçilmekte ve "blank" olarak adlandırılan bir numune tüpü ile fotometrenin ölçüm için kalibrasyonu yapılmaktadır. Soğuyan numune tüpü temiz bir bez ile silinip cihazın yuvasına yerleştirildikten sonra, ölçüm yapılmaktadır. Cihazın ekranında ölçüm sonucu görüntülenmekte ve numunenin KOİ değeri belirlenmiş olmaktadır.



Şekil 5. 2 KOİ analiz cihazı

5.2 Kullanılan Kimyasal ve Katalizör

5.2.1 Hidrojen Peroksit

Deneylerde kullanılan hidrojen peroksit çözeltileri, ağırlıkça % 30'luk orijinal hidrojen peroksit çözeltilisinin (J.T. Baker) saf su ile istenen konsantrasyonlara seyreltilmesi

yoluyla elde edilmiştir. Hidrojen peroksitin mol kütlesi 34,01 g, % 30'luk çözeltisinin 25°C'deki yoğunluğu ise 1110 g/L'dir. Hidrojen peroksit çözeltileri, çöp sızıntı suyunun KOİ değerine bağlı olarak hazırlanmıştır. Bunun için gerçekleştirilen hesaplamalarda, öncelikle orijinal hidrojen peroksit çözeltisinin Eşitlik 5.1 ve 5.2 ile ne kadar miktarda oksijene ayrıştığından yola çıkılmaktadır. % 30'luk H₂O₂ çözeltisinin molar derişimi Eşitlik 5.2'de görüldüğü şekilde hesaplanmıştır



$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1110 \frac{\text{g çözelti}}{\text{L}} \cdot 30 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{100 \text{ g çözelti}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{34,01 \text{ g H}_2\text{O}_2} = 9,794 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (5.2)$$

$$[\text{O}_2] = \frac{9,794 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1/2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} = 4,896 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3'e göre orijinal çözeltinin sağladığı oksijen 9,794 mol/L'nin yarısı, yani 4,896 mol/L'dir. Deneylerde kullanılan çöp sızıntı suyunun KOİ değeri ise 4,75 g O₂/L, ya da 0,1484 mol O₂/L'dir. Deneylerde kullanılan hidrojen peroksit konsantrasyonları, çöp sızıntı suyunun KOİ değerinin % 100, 150, 200, 250 ve 300'ünü karşılayacak değerlere tekabül etmektedir.

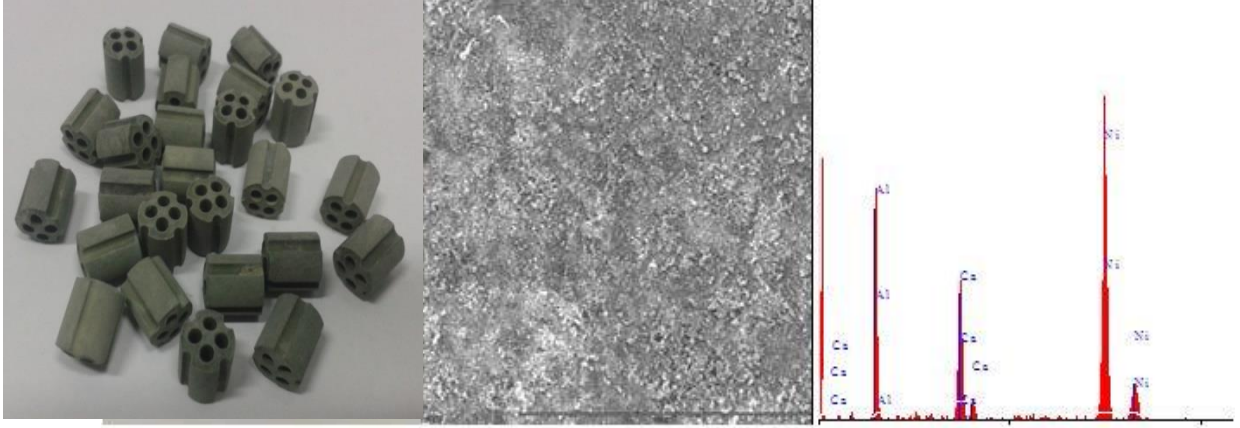
$$\frac{1 \text{ L H}_2\text{O}_2 \text{ çözeltisi}}{4,896 \text{ mol O}_2} \cdot 0,1484 \text{ mol O}_2 = 30,3 \text{ ml H}_2\text{O}_2 \text{ çözeltisi} \quad (5.4)$$

Örneğin çöp sızıntı suyunun KOİ değerinin % 100'ünü karşılayan bir hidrojen peroksit çözeltisi hazırlamak için, Eşitlik 5.4'e göre, 1 L orijinal çözeltinin 4,896 mol oksijen sağladığı biliniyorsa, 0,1484 mol oksijenin kaç L hidrojen peroksit tarafından karşılanacağına yönelik bir orantı kurulmaktadır. Buna göre, yaklaşık olarak 30,3 ml orijinal hidrojen peroksit çözeltisinden alınıp saf su ile 1 L'ye seyreltildiği takdirde, çöp sızıntı suyunun KOİ değerinin % 100'ünün karşılanabileceği bir çözelti hazırlanmış olmaktadır. Diğer hidrojen peroksit çözeltilerinde de hesaplamalar benzer şekilde yapılmaktadır.

5.2.2 Ni/Al₂O₃ Katalizörü

Sürekli reaktörde Şekil 5.3'de gösterilen Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak deneyler yapılmıştır. Ni/Al₂O₃ katalizörünün dış çapı 10,5 mm, yüksekliği 13 mm, delik çapı ise 2,5 mm'dir. Katalizör yoğunluğu 2,17 g/cm³'tür.

Ni/Al₂O₃ katalizörünün JEOL-5410LV model SEM cihazında çekilmiş olan görüntüsü ve katalizöre ait EDS ile elde edilmiş XRF spektrumu gösterilmektedir. SEM analizlerine göre Ni/Al₂O₃ katalizörü ağırlıkça % 82,162 oranında nikel, % 9,300 oranında alüminyum ve % 8,539 oranında kalsiyum içermektedir.



Şekil 5. 3 Ni/Al₂O₃ katalizörü ve SEM görüntüleri [86]

5.3 Deney Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı

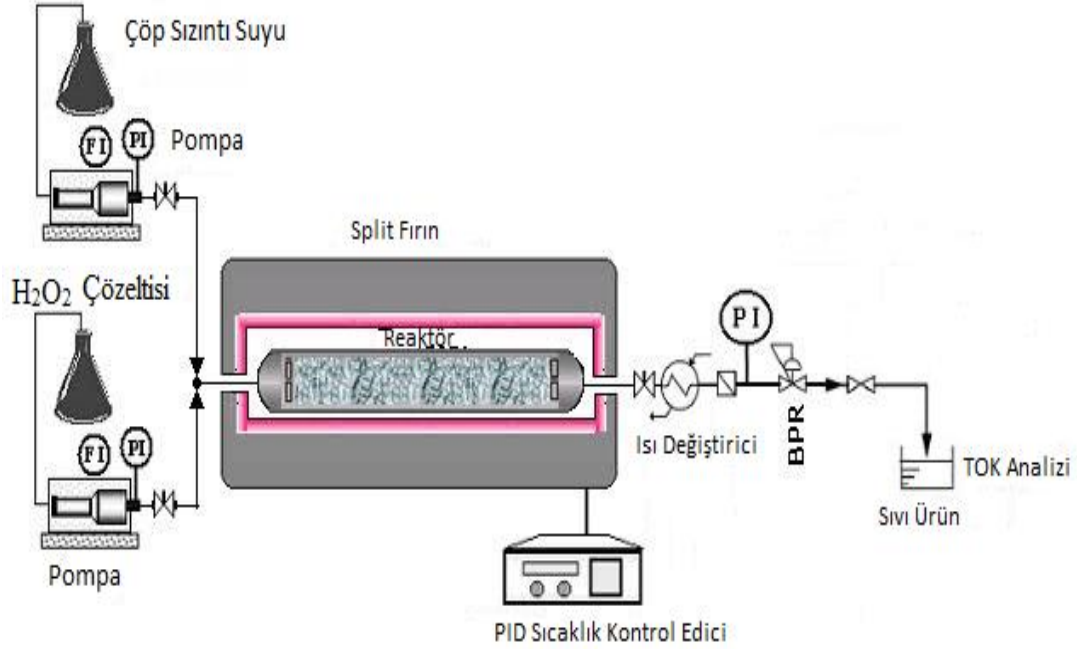
5.3.1 Deney Düzeneği

Deneyler, Şekil 5.4'de şematik olarak verilen dolgulu yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Orijinal laboratuvar düzeneği ise Şekil 5.5'de yer almaktadır. Reaktörün içi Ni/Al₂O₃ katalizörüyle doldurulmuştur. Deney düzeneği şekilde görüldüğü gibi iki adet yüksek basınç pompası, PID kontrollü bir fırın (Protherm) içine yerleştirilmiş paslanmaz çelik reaktör (90 cm x 1 cm Ø), ısı değiştirici, PID sıcaklık kontrol edici ve geri basınç regülatöründen oluşmaktadır. Çöp sızıntı suyu ve H₂O₂ çözeltisi, yüksek basınç pompalarıyla (Autoclave Engineers) reaktöre beslenmekte, BPR'den atmosfer basıncına çıkan sıvı akımın TOK içeriği analiz edilerek arıtım verimleri elde edilmektedir.

5.3.2 Deneylerin Yapılışı

Deneylere başlamadan önce, kullanılacak olan çöp sızıntı suyu kaba süzgeç kâğıdı yardımıyla süzölmüştür. Böylece deney sırasında tıkanmaya yol açabilecek dibe çöken katı partiküller sızıntı suyundan ayrılmıştır. Her bir deney öncesi ve sonrası geri basınç regülatörü (BPR) açılarak bir önceki deneyden kalabilecek kirlilikler temizlenmiştir. Sıkıştırma işleminin daha kolay olması için kaydırıcı yağ ile yağlanmıştır. Sistem

sıcaklığı, PID kontrollü fırın ile açılarak çalışma sıcaklığına ayarlanmış ve fırının bu sıcaklığa ulaşması beklenmiştir. Sistem sıcaklığı istenilen değere geldiği zaman, sisteme giden iki hattan da pompa yardımıyla saf su beslemesi yapılarak sistem basıncı istenilen değere getirilmiştir. Reaktör çıkışındaki BPR çalışma basıncına gelinceye kadar yavaş yavaş sıkıştırılmış ve basınç değeri hem pompadan hem de dijital göstergeden psia ve bar olarak takip edilmiştir. Deney sistemi kararlı hale geldiğinde bir hattan sızıntı suyu diğer hattan hidrojen peroksit çözeltisi beslenmeye başlanmıştır. Reaktör çıkışında, çıkış akımı ısı değiştiriciden geçirilerek hızlı bir şekilde soğuması sağlanmıştır. Reaktörde kalma zamanı dolunca numuneler alınmış ve TOK, TA, İK VE TK analizleri yapılmak üzere TOK cihazına verilmiştir.



Şekil 5.4 Deney düzeneği şematik gösterimi
(PID: Basınç göstergesi, FI: Akış hızı göstergesi)

İlk aşamada yapılan deneyler 250 bar sabit basınç altında beşli setler halinde yürütülmüştür. 400°C, 450°C, 500°C, 550°C ve 600°C reaksiyon sıcaklıklarının her biri için 30, 60, 90, 120 ve 150 saniyelik reaksiyon süreleri ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. Her bir deney sonunda alınan numuneler TOK cihazında analiz edilerek; ürünlerin toplam karbon (TK), inorganik karbon (İK), toplam azot (TA) ve toplam organik karbon (TOK) değerleri saptanmıştır.

Bir sonraki aşamada; 250 bar'da 600°C sıcaklık ve 150 saniye reaksiyon süresinde farklı O₂ konsantrasyonlarının (1:1 ; 1,5:1 ; 2:1 ; 2,5:1 ve 3:1 O₂/KOİ oranlarında) arıtım verimine etkisi incelenmek üzere hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak deneyler yapılmıştır.

Son aşama olarak, yapılan deneylerde en fazla arıtım verimine ulaşılan sıcaklık, reaksiyon süresi ve H₂O₂ konsantrasyonu belirlenmiş; bu koşullarda 100, 150, 200, 250 ve 300 bar olmak üzere beş farklı basınç değerinin çöp sızıntı suyu arıtımında yarattığı etkiler incelenmiştir.



Şekil 5. 5 SCWO Deneysel düzeneğinin fotoğrafı

5.4 Deneylerle İlgili Hesaplamalar

5.4.1 Reaktörde Kalma Zamanı

Gerekli reaksiyon sürelerine bağlı debiler Mathcad® paket programında hesaplanmıştır. Hesaplamalar için kullanılan formüller aşağıda verilmiştir.

Reaktörde kalma süresi hesabı;

$$\tau = \frac{V_{\text{reaktör}} \rho_{\text{sc}}(P,T)}{F_T \rho_L} \quad (5.5)$$

$V_{\text{Reaktör}}$ reaktör hacmi, $\rho_{sc}(P,T)$ reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık ve basınçta g/mL cinsinden akışkanın yoğunluğu, ρ_L ise g/mL cinsinden pompaya beslenen akışkan yoğunluğu ve F_T ise mL/s cinsinden sisteme beslenen atık su karışımı ve oksidantı içeren toplam hacimsel akış oranıdır. Sisteme beslenen atık su ve H_2O_2 'nin tamamına yakını sudan oluştuğu için, besleme akımının yoğunluğunun saf suyun yoğunluğuna eşit olduğu kabul edilerek, reaksiyon koşullarında saf su için Peng-Robinson hal eşitliği (Eşitlik 5.6) kullanılmıştır.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (5.6)$$

a, merkezizlik faktörü (ω) ve indirgenmiş sıcaklığa (T_r) bağlı bir parametredir.

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T)$$

$$a_c = 0,4572 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (5.7)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (5.8)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (5.9)$$

b parametresi eş hacim (itici parametre) olarak tanımlanmaktadır.

$$b = 0,07780 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (5.10)$$

$$Z^3 - (1-b)Z^2 + (a - 3b^2 - 2b)Z - (ab - b^2 - b^3) = 0 \quad (5.11)$$

Eşitlik 5.11 yoğunluk cinsinden tekrar düzenlendiğinde;

$$(b^3P + b^2RT - ab)\rho^3 - (3b^2P + 2bRT - a)\rho^2 + (bP - RT)\rho + P = 0 \quad (5.12)$$

R: Gaz sabiti; P: Çalışma basıncı; T: Çalışma sıcaklığı; ρ : Suyun yoğunluğudur. Çalışma basıncı ve sıcaklığında Eşitlik 5.12 çözüldüğünde, bilinen parametreler üzerinden yoğunluk hesabı yapılır ve gerçek kök yoğunluğu verir.

5.4.2 TOK, TK, İK ve TA Dönüşümleri

TOK, TK, İK VE TA dönüşümleri (X_i), Eşitlik 5.14'deki gibi hesaplanmıştır. Sisteme bir hattan sızıntı suyu diğer hattan hidrojen peroksit çözeltisi beslenmiştir ve reaktör girişinde tek hatta birleşmişlerdir. Böylece her bir akım için, hacim iki katına çıkmıştır.

$$[i]_{ilk}/2 = [i]_0 \quad (5.13)$$

$$X_i = \frac{([i]_0 - [i]_f)}{[i]_0} \quad (5.14)$$

$[i]_{ilk}$, dönüşümü incelenen parametrelerin reaktöre girmeden önceki konsantrasyonu, $[i]_0$ değişkenlerin reaktör girişindeki konsantrasyonları ve $[i]_f$ ise reaksiyondan sonra çıkış akımındaki sıvıda kalan konsantrasyonları ifade etmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

Kullanılan çöp sızıntı suyunun, KOİ değeri 4750 mg O₂/L, TOK içeriği 2535 mg/L, İK 1585 mg/L, TK 4120 mg/L ve TA içeriği 1375 mg/L'dir. 250 bar sabit basınç altında yapılan deneyler sonucunda TOK içeriği 411,4 mg/L, İK 372,3 mg/L, TK 789 mg/L ve TA konsantrasyonu da 547,1 mg/L değerlerine kadar düşürülmüştür. Elde edilen bu değerlerden hareketle basınç ve O₂ konsantrasyonunun artım üzerindeki etkisini görebilmek için, farklı basınçlarda ve O₂ konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır ve artım veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

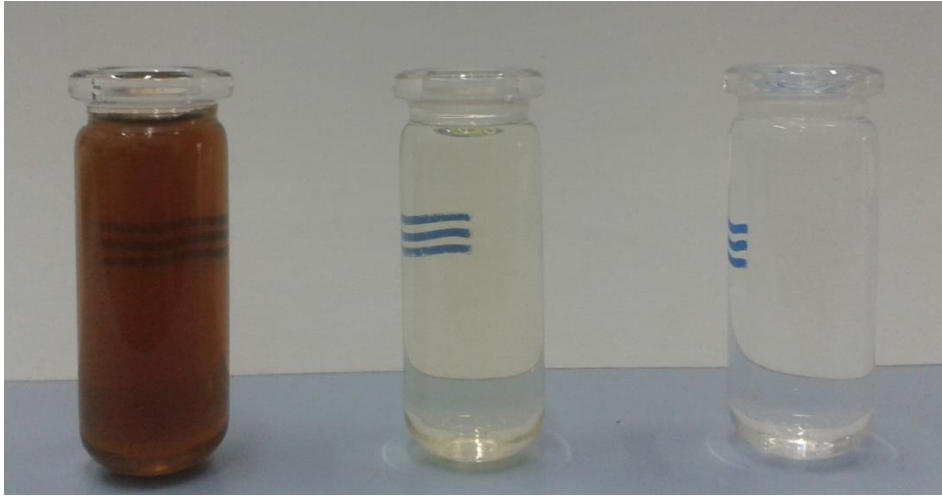
Kullanılan çöp sızıntı suyu başlangıçta siyaha yakın bir renktedir ve içerisinde katı partiküller bulunmaktadır. Bu yüzden süzgeç kâğıdı yardımıyla deneylerden önce süzölmüştür. Ayrıca içerisindeki organik maddelerden dolayı keskin bir kokuya sahiptir. Yapılan deneyler sonucunda ise çalışılan sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi ve O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak ham sızıntı suyunun rengi ve kokusuyla kıyaslandığında daha berrak ve kokusuz sıvılar elde edilmiştir.

Artım deneyleri üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C sıcaklık değerlerinin her biri için 30, 60, 90, 120 ve 150 s reaksiyon sürelerinde (P=250 bar, 1:1 O₂/KOİ) toplam 25 deney yapılmıştır. Bu deneylerde, TOK temeline dayalı olarak % 28,1- 67,54 aralığında artım verimleri elde edilmiştir. En yüksek TOK giderimi 600°C - 150 saniyede yapılan çalışmada elde edilirken; en düşük verim 400°C-30 saniyede elde edilmiştir.

İkinci aşamada, 600°C-150 s ve 250 bar'da 1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1 ve 3:1 O₂/KOİ oranlarında O₂ konsantrasyonunun artım verimine etkisi incelenmiş ve 3:1 O₂/KOİ oranında artım verimi % 96,49'a ulaşmıştır.

Son olarak, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için 600°C -150 s ve 3:1 O₂/KOİ oranında; 100, 150, 200, 250 ve 300 bar basınç değerlerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır ve arıtım verimi % 97,05'e kadar çıkmıştır.

Şekil 6.1'de, 250 bar sabit basınçta gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bazı numuneler verilmiştir. Solda bulunan tüpte deneylerde kullanılan orijinal çöp sızıntı suyu bulunmaktadır. Ortadaki tüpte 400°C ve 30 s'de gerçekleştirilen deneyden elde edilen TOK içeriği 911,3 mg/L olan numune, sağda bulunan tüpte ise 600°C ve 150 s'de elde edilen 411,4 mg/L TOK içeriğine sahip numune bulunmaktadır.



Şekil 6. 1 400°C-30 s ve 600°C-150 s reaksiyon koşullarında elde edilen numuneler (P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

6.1.1 Sıcaklığın Arıtım Verimine Etkisi

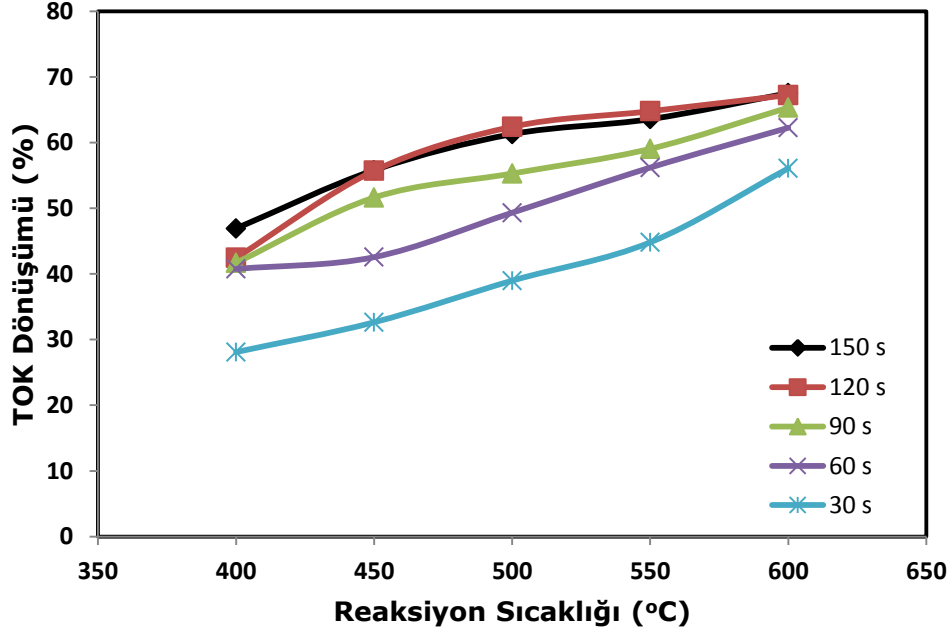
Reaktör sıcaklığı, taneciklerin kinetik enerjisini, dolayısıyla etkin çarpışma ihtimallerini artırarak hız sabitlerini belirleyip, tepkime mekanizmasında aktivasyon enerjilerine göre izlenecek yolu, dolayısıyla ürün çeşitlerini ve bileşimini etkilemektedir [122].

Süperkritik koşullarda yüksek reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Bu çalışmada, sıcaklık değişimlerinin arıtma verimini nasıl etkilediğini görmek amacıyla, farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.

Reaksiyon hız sabitinin (k) Eşitlik 6.1 ile gösterilen Arrhenius denklemine bağlı olarak değişmesi, yüksek sıcaklıklarda bu sabitin ve dolayısıyla da reaksiyon hızının artması anlamına gelmektedir [123].

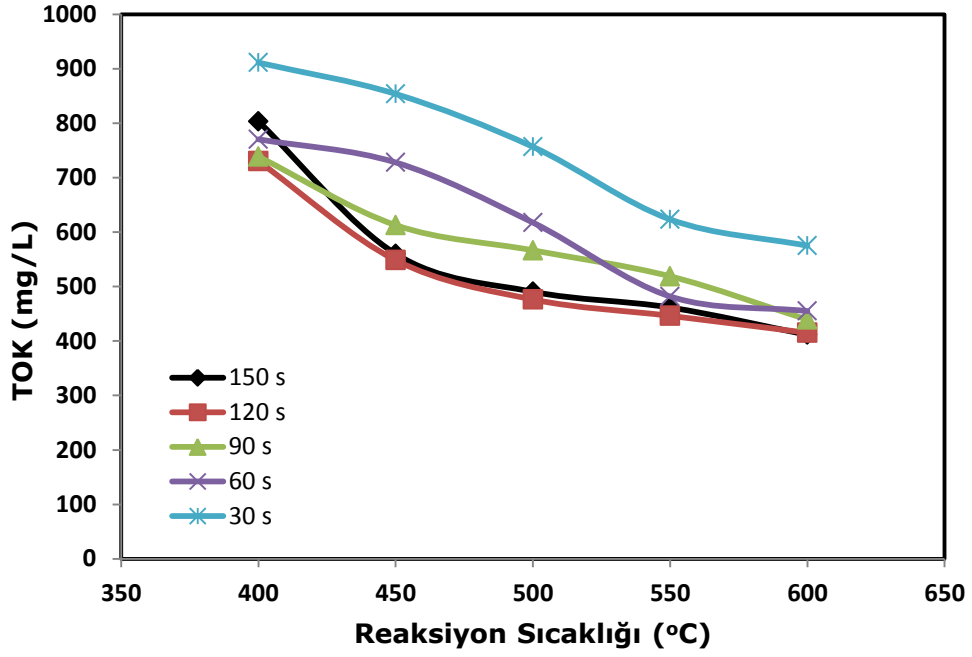
$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.1)$$

Süperkritik koşullarda katalizör ve hidrojen peroksit etkisiyle sızıntı suyunun arıtımında sıcaklık parametresinin arıtım verimine etkisi incelenmiştir. Basıncın 250 bar'da sabit tutulmasıyla 30, 60, 90, 120 ve 150 saniye reaksiyon süreleri için 400, 450, 500, 550, 600°C sıcaklık değerlerinin TOK dönüşüm yüzdelerine etkisi aynı grafik üzerinde (Şekil 6.2) gösterilmektedir.



Şekil 6. 2 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TOK dönüşüm yüzdeleri (P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

Grafiklerde de görüleceği gibi, reaksiyon sıcaklığı arttıkça çöp sızıntı suyunun TOK içeriği azalmakta, dolayısıyla TOK dönüşümü de artmaktadır. Sıcaklık artışı ile çöp sızıntı suyu içindeki organik maddelerin daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüşme eğilimi göstermesinden dolayı beklenen bir durumdur. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi en yüksek arıtım verimi 600°C-150 saniyede % 67,54 olarak elde edilmiştir. Bu sıcaklık değerinde verimin lineer artış göstermesi tahmin edildiği gibi en yüksek arıtım veriminin yüksek sıcaklıklarda elde edilebileceğini göstermiştir. En düşük arıtım verimi ise 400°C ve 30 saniye reaksiyon süresinde % 28,1 olarak elde edilmiştir. 30-150 saniye arasındaki reaksiyon sürelerinde TOK dönüşüm yüzdelerine bakıldığında sıcaklığın arıtım verimi üzerindeki etkisinin reaksiyon süresine nazaran daha belirgin olduğu görülmektedir. Şekil 6.3'de farklı sıcaklık değerleri için arıttıktan sonraki TOK konsantrasyonu gösterilmektedir. Düşük sıcaklıklarda 800-900 mg/L civarında olan TOK içeriği, sıcaklığın 600°C'lere yükseltilmesiyle 400-500 mg/L'lere kadar düşüş göstermiştir.

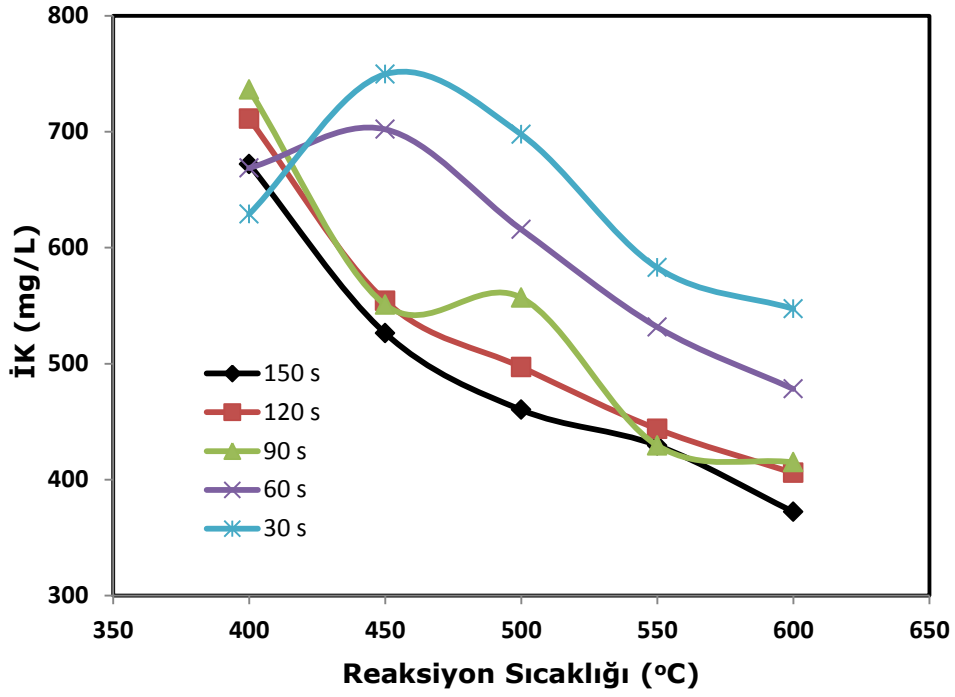


Şekil 6. 3 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TOK konsantrasyonu
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

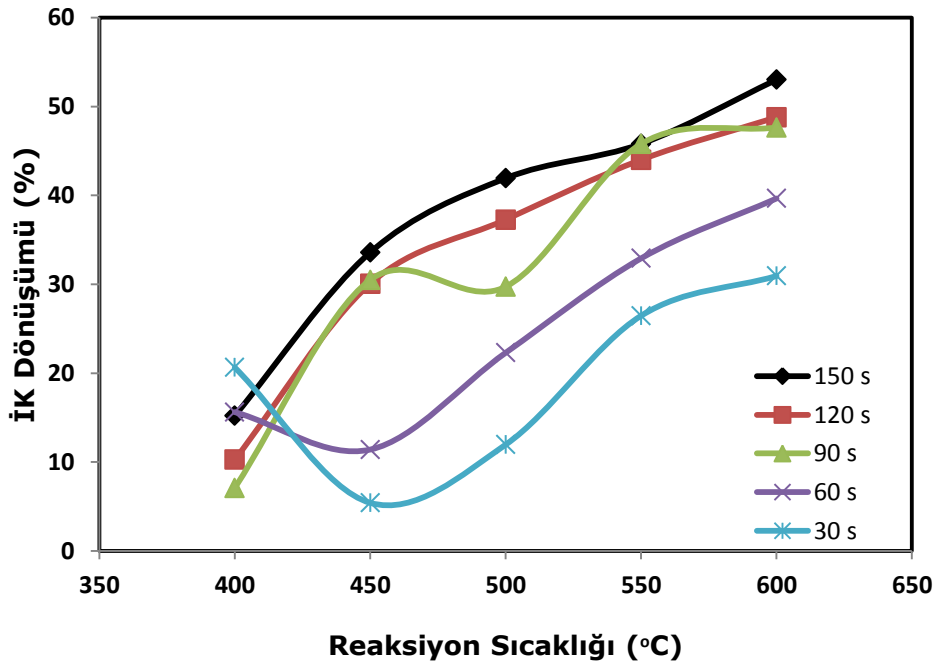
Şekil 6.4’de farklı reaksiyon süreleri için inorganik karbon konsantrasyonuna reaksiyon sıcaklıklarının etkisi görülmektedir. 150, 120 ve 90 s reaksiyon sürelerinde sıcaklığa bağlı olarak lineer azalış görülmektedir. 30 ve 60 s reaksiyon sürelerindeki dönüşümlerde lineer olmayan değişimler meydana geldiği, diğer reaksiyon sürelerindeki gibi doğrusal olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi de düşük reaksiyon sürelerinde kararlı hale geçme süresi daha kısa tutulmasından ve alınan numunenin diğerlerine göre daha sağlıklı sonuçlar verememesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.5’de farklı reaksiyon süreleri için inorganik karbon dönüşüm yüzdelere reaksiyon sıcaklıklarının etkisi görülmektedir. En yüksek İK dönüşümü 600°C’de ve 150 s reaksiyon süresinde % 53,02 ile sağlanırken, en düşük İK dönüşümü ise 450°C ve 30 s reaksiyon süresinde % 5,41 olarak elde edilmiştir.

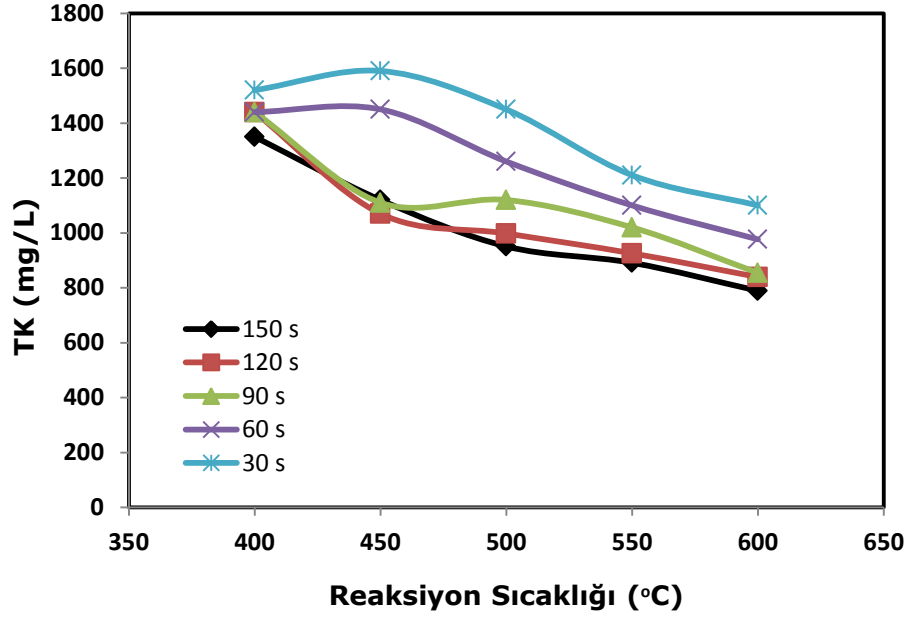
Şekil 6.6’da farklı reaksiyon sürelerinde, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak toplam karbon konsantrasyonundaki değişim gösterilmiştir. TK konsantrasyonu 800 ile 1600 mg/L arasında değişim göstermektedir. En yüksek TK dönüşümü 600°C’de ve 150 s reaksiyon süresinde % 61,69 ile sağlanırken, en düşük TK dönüşümü ise 400°C’de ve 30 s reaksiyon süresinde % 26,21 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6. 4 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında İK konsantrasyonu (P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

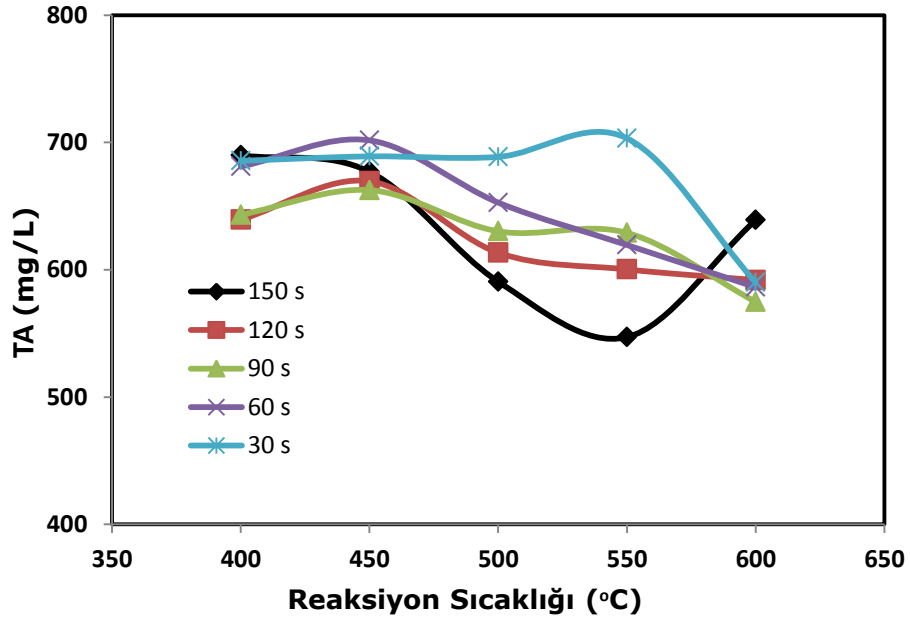


Şekil 6. 5 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında İK dönüşüm yüzdesi (P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)



Şekil 6. 6 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TK konsantrasyonu
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

Şekil 6.7’de sıcaklığın farklı reaksiyon sürelerinde TA konsantrasyonuna etkisi gösterilmektedir. Grafikten de anlaşılacağı gibi toplam azot konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı olarak dalgalanmalar olsa da; genel olarak bakıldığında sıcaklık arttıkça TA gideriminin de arttığı gözlenmiştir.



Şekil 6. 7 Farklı reaksiyon sıcaklıklarında TA konsantrasyonu
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

TA konsantrasyonu 703,3 mg/L ile 547,1 mg/L değerleri arasında değişmektedir. En yüksek TA dönüşümü 550°C’de ve 150 s reaksiyon süresinde % 20,42 ile sağlanırken, en düşük TA dönüşümleri ise 400°C’de % 0,3'lere kadar azalmıştır.

Şekil 6.8’de, sabit reaksiyon basıncı (250 bar) ve sabit reaksiyon süresi (150 s) altında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen numuneler verilmiştir. Soldan sağa doğru sırasıyla orijinal çöp sızıntı suyu ve 600, 550, 500, 450 ve 400°C’de elde edilen numuneler bulunmaktadır. Arıtılmış numunelerin TOK içerikleri sırasıyla 411,4 mg/L, 461,6 mg/L, 490,5 mg/L, 553 mg/L ve 676,5 mg/L’dir.



Şekil 6. 8 Çöp sızıntı suyunun farklı sıcaklık değerlerinde arıtılmasıyla elde edilen numuneler (P=250 bar, t=150 s, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

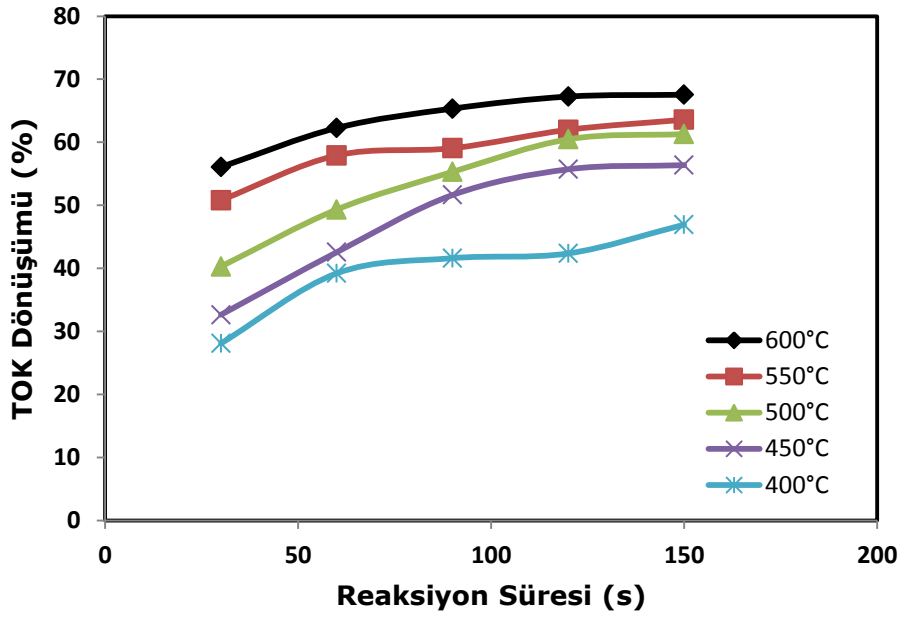
6.1.2 Reaksiyon Süresinin Arıtım Verimine Etkisi

Reaksiyon süresinin, süperkritik su koşullarında gerçekleşen çalışmalarda, sıcaklık kadar olmasa da etkili olduğu görülmektedir. Artan reaksiyon süreleri ile birlikte, biyokütle çözeltilerinin organik madde içerikleri daha fazla parçalanarak gaz ürünlere dönüşmektedir.

Gökalp ve Sular [124], süperkritik su ortamında çöp sızıntı suyunu katalitik olarak arıtmışlardır. Ni-Cr katalizörü kullanarak 250 bar sabit basınç altında, sıcaklık ve reaksiyon parametrelerinin arıtım verimine etkisini incelemişler ve 600°C sıcaklık ve 150 saniye reaksiyon süresinde % 67’lik arıtım verimi sağlamışlardır. Deney sonuçlarına göre, reaksiyon süresinin artmasıyla arıtım veriminin de arttığı gözlemlenmiştir.

Süperkritik koşullarda katalizör (Ni/Al₂O₃) ve hidrojenperoksit etkisiyle sızıntı suyunun arıtımı gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin arıtım verimine etkisi, basıncın 250 bar’da sabit tutulmasıyla her bir sıcaklık değeri (400-600°C) için farklı reaksiyon

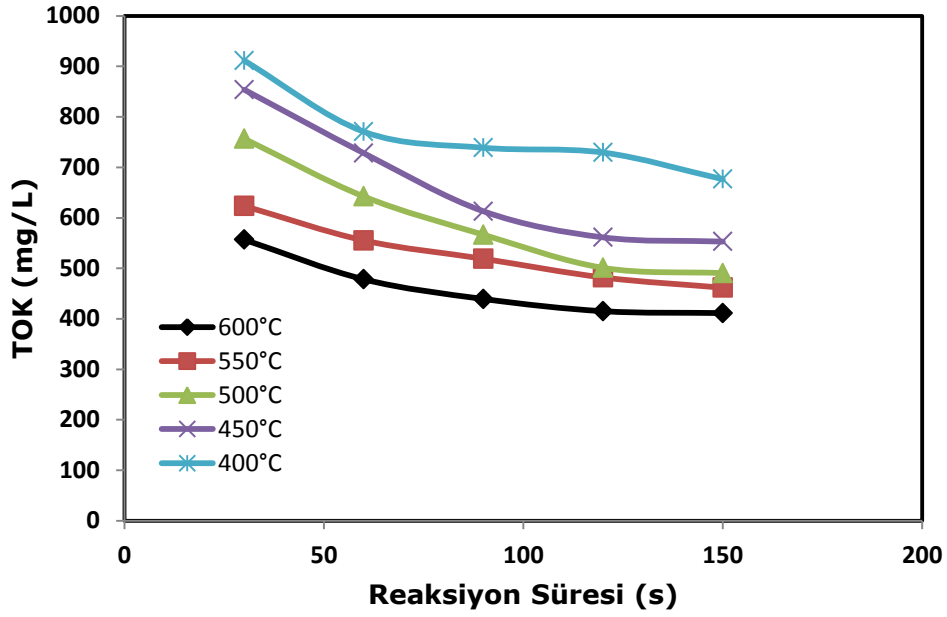
sürelerinde (30-150 s) incelenmiştir. Yapılan deneylerde en yüksek giderim verimlerinin en uzun reaksiyon süreleri sonunda elde edildiği görülmüştür. Böyle olmasının sebebi; reaksiyon süresinin artmasıyla çöp sızıntı suyunun reaktörde kalma zamanı da artmaktadır. Böylece sızıntı suyu içeriğindeki maddelerin hidrojen peroksit ve katalizörle etkileşimi artmakta, kirleticilerin daha fazla parçalanması gerçekleşmektedir. Giderim verimi de buna bağlı olarak artmaktadır. Şekil 6.9'da farklı reaksiyon süreleri için TOK dönüşüm yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 6. 9 Farklı reaksiyon sürelerinde TOK dönüşüm yüzdeleri
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

600°C - 150 s çalışma şartlarında arıtım verimi % 67,54 iken, 30 s'de bu değer % 56,08'e düşmüştür. Diğer taraftan 400°C -150 s çalışma şartlarında elde edilen dönüşüm % 46,93 iken, 30 s'de bu değer % 28,1'e düşmüştür. Grafikte de görüldüğü gibi 30-150 saniye arasındaki reaksiyon sürelerinde TOK dönüşüm yüzdelerine bakıldığında reaksiyon süresinin arıtım verimi üzerindeki etkisinin sıcaklığa nazaran daha az olduğu görülmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklara çıkıldığında toplam organik karbon dönüşümünde çok fazla fark olmadığı görülmektedir.

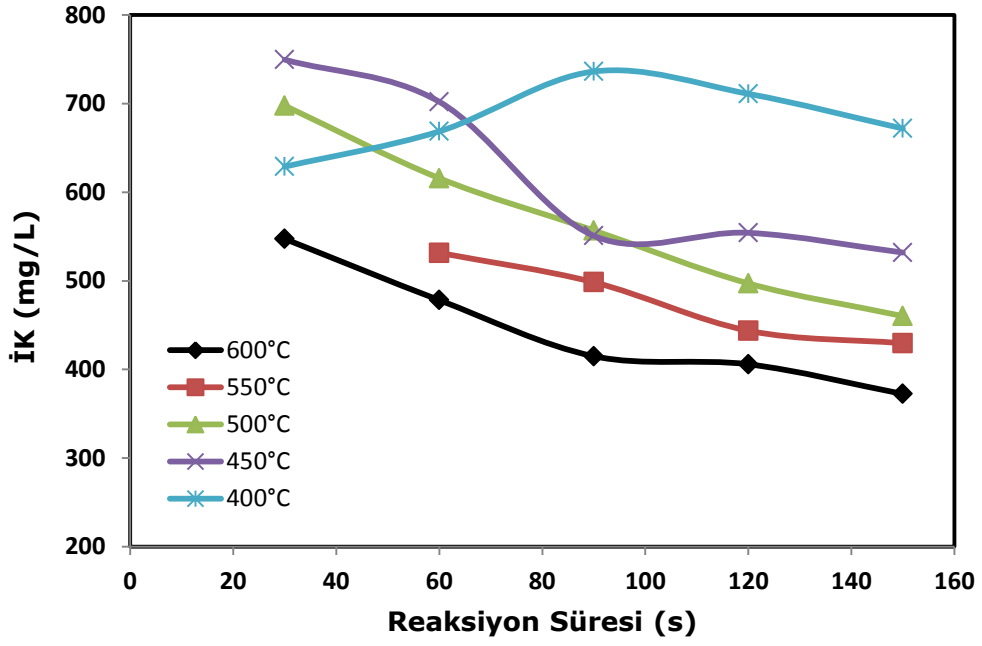
Şekil 6.10'da farklı sıcaklık değerleri için reaksiyon sürelerinin (30-150 s) TOK konsantrasyonuna etkisi gösterilmektedir. Grafikten de anlaşılacağı gibi arıtım çalışmalarında, reaksiyon süresi arttıkça TOK konsantrasyonunda azalma olduğu görülmektedir. Düşük reaksiyon sürelerinde TOK konsantrasyonu 500-900 mg/L civarındayken, yüksek reaksiyon sürelerinde 400-700 mg/L civarına düşmüştür.



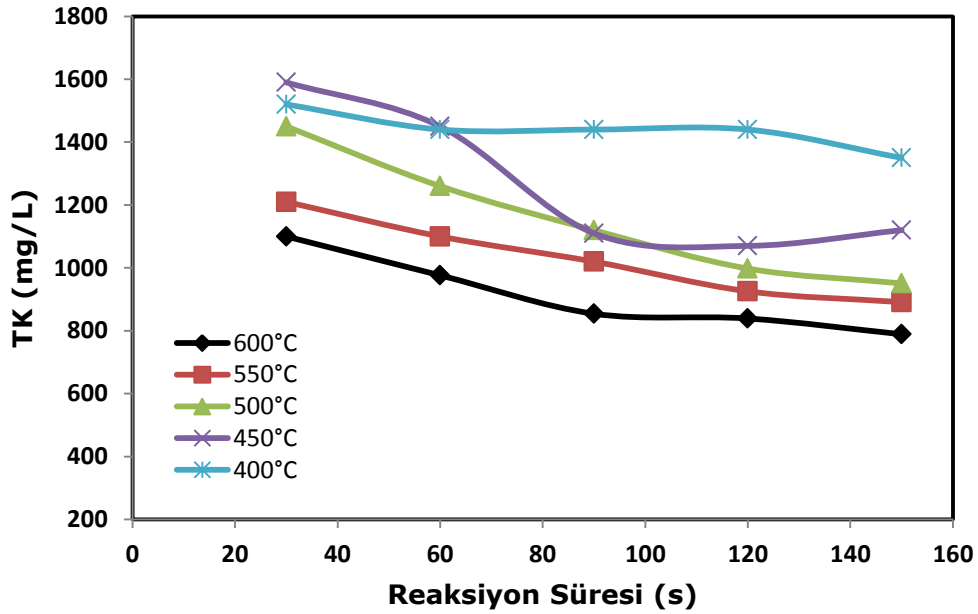
Şekil 6. 10 Farklı reaksiyon sürelerinde TOK konsantrasyonu
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

Şekil 6.11’de her sıcaklık değeri için farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleşen deneylerde, reaksiyon süresinin İK konsantrasyonuna etkisi gösterilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde reaksiyon süresinin İK konsantrasyonunu çok etkilemediği görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise, grafikte görüldüğü gibi reaksiyon süresine bağlı olarak İK konsantrasyonunda lineer olmayan değişimler meydana gelmiştir. 450°C sıcaklıkta yapılan deneylerde reaksiyon süresindeki artış İK konsantrasyonunu azaltırken; 400°C sıcaklıkta sabit bir artma veya azalma görülmemiştir. 400°C’de yapılan deneylerde İK konsantrasyonu 90 s’ye kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. TOK dönüşümünde olduğu gibi İK dönüşümünde de sıcaklığın reaksiyon süresine oranla daha fazla etkili olduğu gözlenmektedir.

Şekil 6.12’de reaksiyon süresinin TK dönüşümüne etkisini gösteren grafik verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi sıcaklığın ve reaksiyon süresinin artmasıyla toplam karbon konsantrasyonu azalmıştır. En yüksek TK dönüşümü 600°C ve 150 s’de %61,7; en düşük TK dönüşümü ise 450°C 30 s’de %22,81 olarak elde edilmiştir. 400°C’de yapılan deneylerde 60, 90, 120 s reaksiyon sürelerinde TK konsantrasyonu 1440 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuç da önceden bahsedildiği gibi reaksiyon süresinin TK dönüşümü üzerinde sıcaklık kadar etkili olmadığı bir diğer göstergesidir. 400 ve 450°C sıcaklık değerlerindeki TK konsantrasyonunda sabit bir azalma veya artma olmadığı gözlenmiştir.



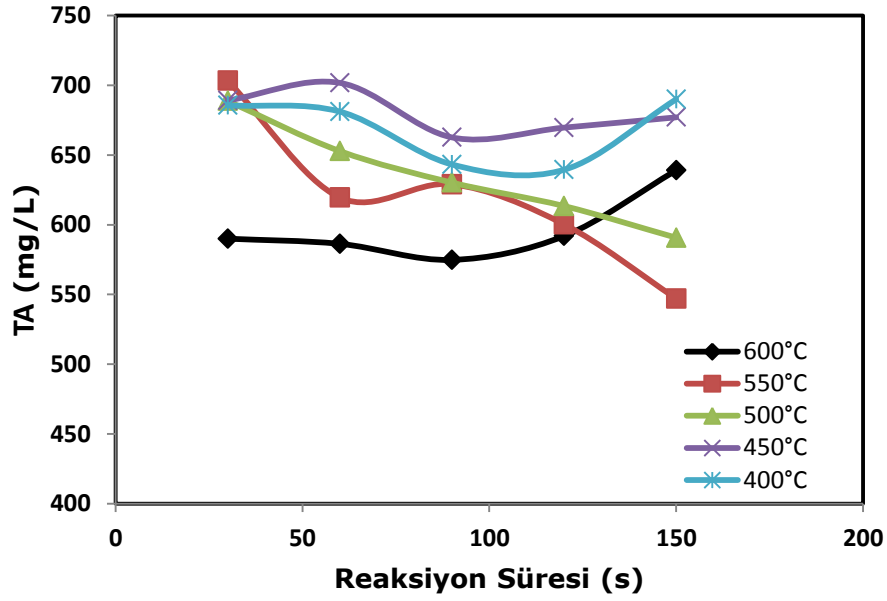
Şekil 6. 11 Farklı reaksiyon sürelerinde İK konsantrasyonu
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)



Şekil 6.12 Farklı reaksiyon sürelerinde TK konsantrasyonu
(P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

Şekil 6.13'de ise farklı sıcaklıklardaki reaksiyon süresinin TA konsantrasyonuna etkisini gösteren grafik verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi belirli bir artış veya azalış söz konusu değildir. Farklı reaksiyon sürelerinde lineer olmayan değişimler meydana gelmiştir. Sadece 500°C'de yapılan deney sonuçlarına bakıldığında düzenli bir

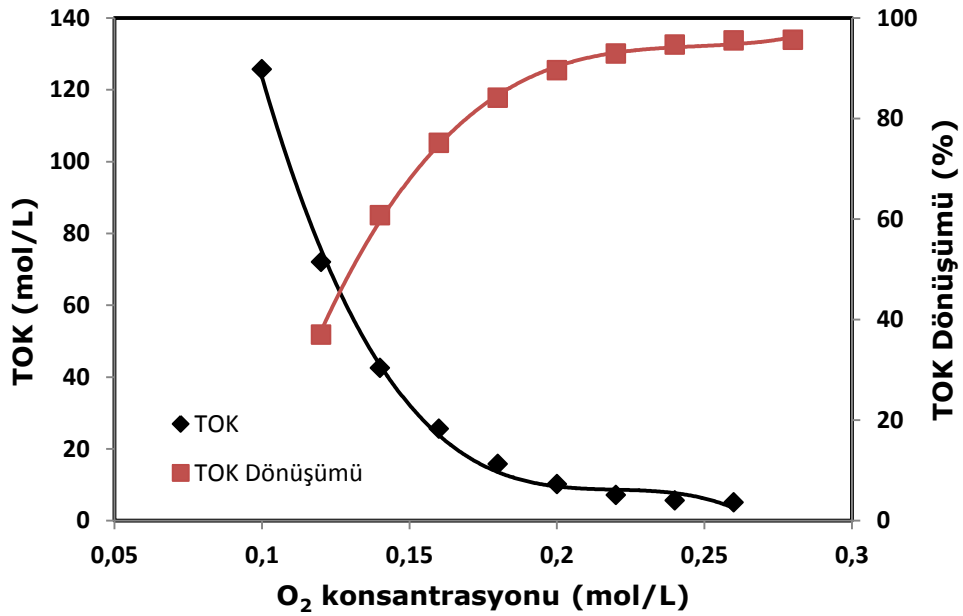
azalma meydana geldiği görülmektedir. En yüksek TA dönüşümü % 20,42 olarak 550°C’de elde edilmiştir.



Şekil 6. 13 Farklı reaksiyon sürelerinde TA konsantrasyonu (P=250 bar, [H₂O₂]=30,3 ml/L)

6.1.3 O₂ Konsantrasyonunun Arıtım Verimine Etkisi

Oksidan olarak deneylerde kullandığımız hidrojen peroksit çözeltisinin konsantrasyonu değiştirilerek TOK giderim verimine etkisi incelenmiştir.



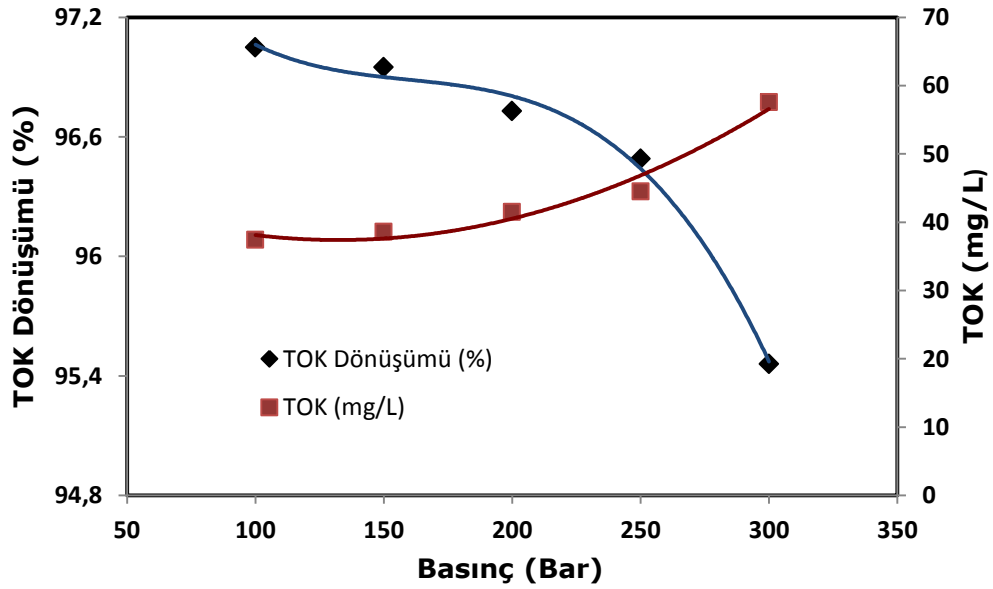
Şekil 6. 14 Farklı O₂ konsantrasyonlarının TOK içeriği ve TOK dönüşümü üzerindeki etkileri (T = 600°C, t = 150 s, P=250 bar)

En iyi arıtımın olduğu 600°C ve 150 saniye reaksiyon koşullarında 1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1 ve 3:1 O₂/KOİ oranlarında hidrojen peroksit çözeltisi kullanılarak O₂ konsantrasyonundaki değişimin arıtım verimine etkisi incelenmiş ve 3:1 O₂/KOİ oranında arıtım verimi % 96,49'a ulaşmıştır.

Şekil 6.14'de görüldüğü gibi O₂ konsantrasyonu arttıkça toplam organik karbon içeriği de azalmıştır. O₂ konsantrasyonunun üç katına çıkmasıyla arıtım verimi de % 67,54'den % 96,49 değerine ulaşmıştır. Sonuçlarda da görüldüğü gibi oksidan konsantrasyonunun arıtım verimi üzerindeki etkisi büyüktür.

6.1.4 Reaksiyon Basıncının Arıtım Verimine Etkisi

Sızıntı suyu arıtım deneylerinde elde edilen bulgulara göre, 250 bar'da en yüksek arıtımın gerçekleştiği çalışma koşullarında reaksiyon sıcaklığı 600°C, reaksiyon süresi 150 s ve O₂/KOİ oranı 3:1'dir. Süperkritik koşullarda çöp sızıntı suyunun arıtımında, basınç parametresinin arıtma verimi üzerindeki etkilerini inceleyebilmek için 3:1 O₂/KOİ oranında; 100, 150, 200, 250, 300 bar basınçlarda, 600°C sıcaklıkta ve 150 s reaksiyon süresinde deneysel çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 6.15 Farklı basınçların TOK içeriği ve TOK dönüşümü üzerindeki etkileri
(T = 600°C, t = 150 s, [H₂O₂]=90,9 ml/L)

Şekil 6.15, farklı basınç değerlerinin sızıntı suyunun TOK içeriğinde ve TOK dönüşümünde yarattığı değişimleri göstermektedir. Grafik incelendiğinde, düşük basınçlarda sızıntı suyunun içeriğindeki organik moleküllerin daha fazla parçalandığı görülmektedir. Örneğin 100 bar'da gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sıvı ürünün

TOK içeriği 37,44 mg/L olup, bu değer % 97,05'lik bir TOK dđnüşümüne tekabül etmektedir. TOK içerikleri 150 bar'da 38,62; 200 bar'da 41,51; 250 bar'da 44,52 mg/L ve 300 bar'da 57,59 mg/L'dir. En yüksek TOK giderimi 600°C sıcaklık ve 100 bar reaksiyon basıncında % 97,05 olarak elde edilmiştir.

Bu durumun olası bir nedeni, yüksek basınçlarda gözlemlenen kafes etkisi olabilir. Yüksek basınç altında gerçekleşen difüzyon, çözgen madde moleküllerinin çözünen madde molekülleri etrafında bir kafes oluşturması ile sınırlanmaktadır. Bu durum "kafes etkisi" (cage effect) olarak bilinmektedir. Kafes etkisi ile, reaksiyon sonucu oluşan ürünler çözgen moleküller tarafından bir kafes içinde tutulmakta ve bu yüzden, dekompozisyon gibi reaksiyonların gerçekleşmesi engellenmektedir. Kafesi terk edemeyen ürünler, genellikle birbirleri ile birleşme ya da reaktanlara dönüşme eğilimi göstermektedir [86]. Çöp sızıntı suyu ile gerçekleştirilen deneylerde de artan basınç değerleri ile birlikte ürünlerin TOK içeriklerinin artması, kafes etkisinin muhtemel bir neden olabileceğini düşündürmektedir.

Öte yandan süperkritik koşullarda akışkanın fiziksel özellikleri değişmektedir. Değişkenlik gösteren özelliklerden biri de akışkanın yoğunluğudur. Sabit sıcaklık altında akışkanın basıncı arttıkça yoğunluğu da artacaktır. Bu durum arıtma verimini düşüren bir faktördür. Şekil 6.15'de görüldüğü gibi basınç arttıkça TOK konsantrasyonu artmış ve dolayısıyla dönüşüm oranı azalmıştır. Şekil 6.16'da çöp sızıntı suyu ve en yüksek arıtım veriminin elde edildiği deneyden alınan sıvı numune verilmiştir. % 97,05'lik verimle oldukça berrak ve kokusuz bir sıvı elde edilmiştir.



Şekil 6. 16 Çöp sızıntı suyu ve en yüksek arıtımın gerçekleştiği deneyden elde edilen numune (T=600°C, t=150 s, P=100 bar, [H₂O₂]= 90,9 ml/L)

Weijin ve Xuejun [125], yaptıkları çalışmada süperkritik su ortamında çöp sızıntı suyunu oksidasyonla arıtmışlardır. Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinin, KOİ ve BOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek üzere yapılan deneylerde en yüksek arıtım verimi 430°C ve 30 MPa'da % 99,23 olarak elde edilmiştir. Çöp sızıntı suyundaki KOİ ve BOİ konsantrasyonları, artan basınç ve sıcaklıkla birlikte azalmıştır, dolayısıyla dönüşümleri artmıştır.

Yapılan çalışmalara bakıldığında basıncın kirlenici dönüşümü üzerindeki etkisi net olmamakla birlikte Akeya ve Savage [126], reaksiyon basıncının değişimini Eşitlik 6.2'deki gibi önermişlerdir.

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = (1 - n)K_T - \frac{\Delta V^0}{RT} \quad (6.2)$$

Burada, k hız sabiti, ΔV^0 sıcaklık ve basınçla değişen aktivasyon hacmi, n reaktanların stokiyometrik katsayılarının toplamı, K_T çözücünün izotermal sıkıştırılabilirlik katsayısıdır. Reaksiyon basınç farkının azalmasıyla, Eşitlik 6.2'den hız sabitinin artacağı görülmektedir. Buna bağlı olarak da TOK dönüşümü artmaktadır.

6.2 Deneysel Verilerin Önerilen Kinetik Model ile Karşılaştırılması

Süperkritik su ortamında oksidasyon reaksiyon hızı Eşitlik 6.3'deki gibi ifade edilmektedir.

$$-\frac{d[\text{Cn}]}{dt} = k [\text{Cn}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (6.3)$$

[Cn], reaktantın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, [O₂] oksidanın mmol/L cinsinden konsantrasyonunu, [H₂O] ortamdaki suyun konsantrasyonunu, t reaktörde kalma zamanını, a, b ve c ise sırasıyla Cn, O₂ ve H₂O'nun reaksiyon mertebelerini göstermektedir. Burada sıcaklığa bağlı terim olan tepkime hız sabiti k, Arrhenius kanunu ile Eşitlik 6.1'deki gibi verilir. Bu eşitliğe göre k, mutlak sıcaklıkla üstel olarak değişir.

Eşitlik 6.1'de, k₀ Arrhenius sabiti, E_a aktivasyon enerjisidir. Aktivasyon enerjisi bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjidir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe, termodinamik olarak gerçekleşmesi gereken bir tepkime yürümez. H₂O konsantrasyonunun süperkritik su oksidasyon reaksiyon hızına etkisi tam olarak anlaşılammıştır. Ancak bu konuda çalışma yapan

kişiler, H₂O'nun oksidasyon reaksiyonlarına önemli derecede katılmadığını kabul etmişlerdir. Ayrıca literatürde suyun negatif reaksiyon mertebesine sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle suyun birçok adımdan oluşan reaksiyon mekanizmaları yoluyla reaksiyona reaktant gibi katıldığı düşünülmüştür. Ayrıca reaksiyon ortamının daima % 99'dan fazla H₂O konsantrasyonu içeriğine sahip olmasından dolayı suyun organiklerin giderimi üzerindeki etkisi ihmal edilerek, suyun reaksiyon mertebesi sıfır olarak kabul edilmiştir [1]. Bu durumda Eşitlik 6.1 kullanılarak Eşitlik 6.3 tekrar düzenlendiğinde Eşitlik 6.4 elde edilir. Organik maddelerin oksidasyonu oksijen varlığında gerçekleşir. Aşırı oksijenin reaksiyon mertebesi üzerindeki etkisi çok fazla değildir. TOK konsantrasyonundaki değişime kıyasla O₂ konsantrasyonundaki değişimlerin az olmasından dolayı, kinetik incelemede O₂ değişiminin olmadığı kabul edilmiş ve başlangıç konsantrasyonu cinsinden alınmıştır.

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k [C_n]^a [O_2]^b \quad (6.4)$$

C_n'nin yerine [TOC], k yerine Eşitlik 6.1'deki ifade konulup tekrar düzenlendiğinde;

$$-\frac{d(TOC)}{dt} = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC]^a [O_2]^b \quad (6.5)$$

Eşitlik 6.5'de TOC ifadesi yerine dönüşüm oranı cinsinden aşağıdaki ifade konularak düzenlenirse, Eşitlik 6.7 elde edilir.

$$TOC = [TOC]_0 [1-X] \quad (6.6)$$

$$-\frac{d[1-X]}{dt} = k_0 [TOC]_0^{a-1} (1-X)^a [O_2]^b \quad (6.7)$$

Yukarıdaki denklem, başlangıç koşullarındaki değerler (t=0, X=0) kullanılarak entegre edilirse;

$$X_{TOC} = 1 - \left[1 + (a-1) k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} [TOC]_0^{a-1} [O_2]_0^b t \right]^{1/(1-a)} \quad a \neq 1 \quad (6.8)$$

ifadesi elde edilir. Bütün deneysel verileri kullanarak Eşitlik 6.8 non-lineer (doğrusal olmayan) regresyon analizine tabi tutulduğunda, önerilen kinetik model parametreleri k₀, E_a, reaksiyon mertebeleri *a* ve *b* elde edilmiş olur.

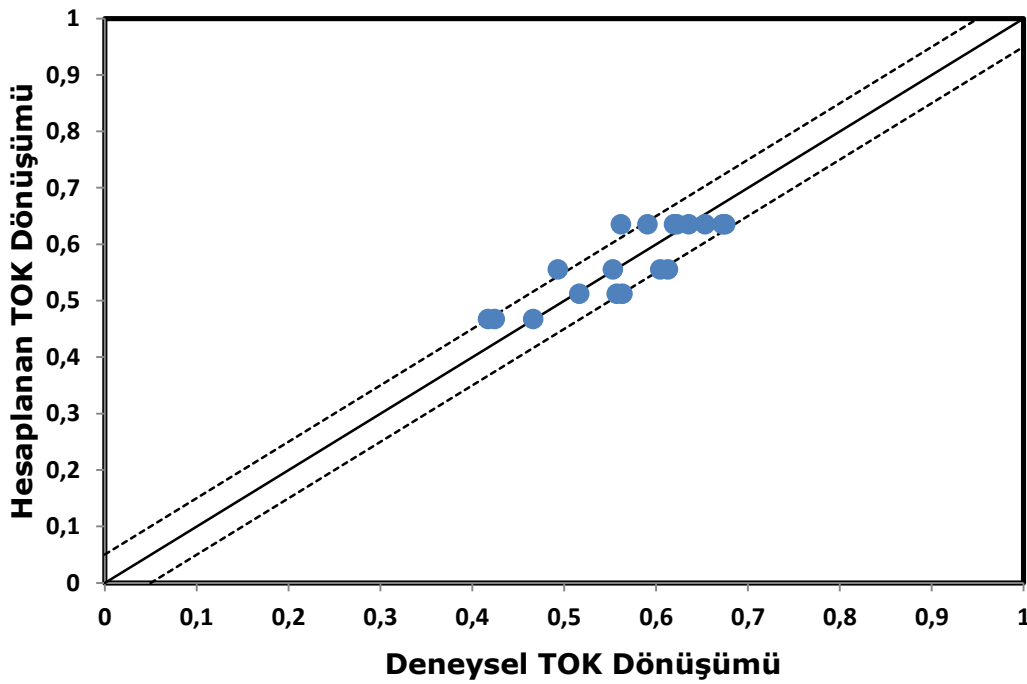
Deneylerden ve model denkleminde elde edilen dönüşüm oranları arasındaki farkın karesini minimize eden (Eşitlik 6.9) k_0 , E_a ve a ve b değerleri Statistica 6.0 Paket Programı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$s^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{deney}}} (X_{\text{deneysel}} - X_{\text{model}})^2 \quad (6.9)$$

Deneylerde kullanılan çöp sızıntı suyu oksidasyonu için TOK giderimi cinsinden en uygun genel reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 6.10'da görülmektedir.

$$-\frac{d[\text{TOC}]}{dt} = 0,1 (\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}) \times e^{-\frac{3,63 \text{ kJ/mol}}{RT}} \times [\text{TOC}]^{0,67} [\text{O}_2]^{1,33} \quad (6.10)$$

Eşitlik 6.10'daki kinetik modele göre deneylerin gerçekleştirildiği koşullar için hesaplanan TOK dönüşümlerinin, deneysel olarak elde edilen TOK dönüşümleri ile kıyaslanması Şekil 6.17'de gösterilmektedir.



Şekil 6. 17 Deneysel ve hesaplanan TOK dönüşüm verilerinin karşılaştırılması

Köşegenin her iki yanındaki 45°'lik paralel kesikli çizgiler, hesaplanan ve deneylerde bulunan değerlerin uyumluluk güven aralığı olarak belirlenmiş olan ±% 5'lik sapmayı belirtmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi kinetik modelden elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlar ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilmektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın sonuçlarına göre, oksidasyon ile çöp sızıntı suyunda bulunan başta TOK olmak üzere, TK, İK ve TA gibi kirletici parametrelerinin giderilebileceği belirlenmiştir. Süperkritik su ortamında yapılan deneylerde sıcaklık, basınç, oksidan konsantrasyonu, reaksiyon süresi gibi parametrelerin arıtma verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve reaksiyonun kinetik modeli oluşturularak Arrhenius sabiti, aktivasyon enerjisi ve reaksiyon mertebeleri elde edilmiştir.

İlk aşamada, deneyler 250 bar sabit basınç altında beşli setler halinde yürütülmüştür. 400°C, 450°C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C reaksiyon sıcaklıklarının her biri için 30, 60, 90, 120 ve 150 saniyelik reaksiyon süreleri ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda en düşük arıtım verimi 400°C-30 s'de % 28,1, en yüksek arıtım verimi de 600°C-150 saniyede % 67,54 olarak elde edilmiştir. Aynı sistemde yapılan başka bir katalitik çalışmada en yüksek arıtım verimi 600°C-150 s koşullarında % 58 olarak elde edilmiştir.

Bir sonraki aşamada, 600°C-150 s ve 250 bar'da 1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1 ve 3:1 O₂/KOİ oranlarında O₂ konsantrasyonunun arıtım verimine etkisi incelenmiş ve 3:1 O₂/KOİ oranında arıtım verimi %96,49'a ulaşmıştır. Son olarak, sistem basıncının arıtma verimi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için 600°C-150 s ve 3:1 O₂/KOİ oranında; 100, 150, 200, 250 ve 300 bar basınç değerlerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır ve arıtım verimi % 97,05'e kadar çıkmıştır.

Organik maddeler sıcaklık, oksidan konsantrasyonu ve sürenin etkisi ile daha fazla parçalanma eğilimi göstermektedirler. Dolayısıyla arıtım verimi yüksek oksidan konsantrasyonlarında, sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde daha fazla çıkmıştır. Süperkritik koşullarda akışkanın fiziksel özellikleri değiştiğinden, düşük basınçlarda

sızıntı suyunun içindeki organik moleküllerin daha fazla parçalandığı görülmektedir. Dolayısıyla basıncın artması arıtma verimini düşürmüştür.

Yalım ve Keleş [127] yaptıkları çalışmada, çöp sızıntı suyunu süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle katalizör kullanmadan arıtmışlardır. 400-600°C reaksiyon sıcaklıklarında ve 30, 90 ve 150 s reaksiyon sürelerinde yaptıkları deneylerde en iyi arıtım verimini 600°C-150 s ve 1:1 O₂/KOİ oranındaki reaksiyon koşullarında % 57,21 olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmanın sonuçları, katalizör kullanarak yaptığımız çalışmanın sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, katalizör kullanımının arıtım verimine % 10'luk bir artış sağladığı görülmüştür.

Sızıntı suyu deşarjında öngörülen deşarj standartlarına göre, kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde KOİ temelinde 4000 mg/L, kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde 600 mg/L olmalıdır [128]. Yapılan deneyler sonucunda arıtılan çöp sızıntı suyunun kirlilik parametreleri, öngörülen deşarj standartlarına göre çok daha düşük çıkmıştır.

Arıtım verimi yüksek olan deneylerde ortaya çıkan arıtılmış sular renksiz, berrak ve kokusuzdur. Organik madde içeriği yüksek olan çöp sızıntı suyunun, süperkritik su oksidasyonu yöntemiyle yüksek arıtım verimleriyle arıtılabilmesine rağmen, enerji maliyetini düşürmek için iyi bir ısı entegrasyonu gerektirmektedir. Öte yandan sistemin bazı bölümlerinde çöp sızıntı suyundan kaynaklanan tıkanmalar meydana gelmesi bu yöntemin diğer dezavantajıdır. Sistem hatlarında meydana gelen tıkanmaları azaltmak için uygun filtreler kullanılabilir. Böylelikle deney aşaması daha kolay gerçekleştirilir ve daha sağlıklı sonuçlar elde edilebilir.

SCWO yöntemi, cihazlar için yüksek sabit sermaye gerektirmesi ve özellikle yüksek sıcaklık ve basınçla çalışılmasından kaynaklanan yüksek işletme maliyeti nedeniyle pahalı bir sistem olarak gözükebilir. Fakat yüksek arıtma verimi, arıtma çıkışlarının direk alıcı ortama deşarj edilebilmesi, arıtma sonucu kirletici gaz emisyonu oluşturmuyor olması, SCWO arıtma teknolojisinin tercih edilmesinin nedenlerindedir. Ayrıca ekipman ve malzeme teknolojilerinin gelişmesine bağlı olarak ilk yatırım maliyetlerinin de önemli ölçüde azalacak olması, bu teknolojinin yaygınlaşmasında önemli bir etken olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Gümüş D., (2009). Bir Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Süperkritik Su Oksidasyonu ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Söğüt O.Ö., (2011). Süperkritik Su Oksidasyonu ile Endüstriyel Atık Suların Arıtılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] Gloyna, E. F. ve Li, L., (1993). "Supercritical Water Oxidation: An Engineering Update", Waste Management, 13: 379-394.
- [4] Topacık, M. S., (2006). Çöp Sızıntı Sularının Nanofiltrasyon İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] Kargi, F. ve Pamukoğlu, M. (2004). "Repeated Fed-Batch Biological Treatment of Pretreated Landfill Leachate by Powdered Activated Carbon Addition", Enzyme and Microbial Technology, 34:422-428.
- [6] Çatalkaya, E.Ç., Bali, U. ve Sengül, F., (2004). "Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması Ve Mineralizasyonu", Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi, 3:31-41.
- [7] Martinez, N.S.S, Fernandez, J.F., Segura, X.F. ve Ferrer, A.S., (2003). "Pre-Oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent", Journal of Hazardous Materials, B101.315-322.
- [8] Erkonak, H., (2007). Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Topal, M., Karagözoğlu, B. ve Öbek, E. (2011). Sızıntı Sularının Doğal Arıtımı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 11:1-16.
- [10] Balahorli, V. ve Yıldız, Ş. (2009). Düzenli Depolama Sahalarında Sızıntı Suyu, Katı Atık Düzenli Depolama Sistemleri Eğitimi.
- [11] Yıldız Ş. (2006). Depolama Sahalarında Sızıntı Suyu ve Depo Gazının Yönetimi, Katı Atıkların Düzenli Depolanması & Vahşi Depolama Sahalarının Rehabilitasyon Eğitimi.
- [12] Ekmekçi, F., (2007). Adana Sofulu Düzensiz Çöp Depolama Sahasından Alınan Çöp Sızıntı Sularının Laboratuvar Ölçekli Ortamda Bitkisel Yolla Azot-Fosfor ve Ağır Metal Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- [13] Öztürk, İ., Arıkan.O. ve Erdiren Çelebi, D. (1999). Landfill Leachate Management in Turkey. Proceedings of 1st International Workshop on Environmental Quality and Environmental in the Middle East Region. MESAEP, Konya.
- [14] Akkaya, E., Demir, A. ve Varank, G. (2011). Characterisation Of Odayeri Sanitary Landfill Leachate Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [15] Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemleri, <http://www.istac.com.tr/media/18138/Depolama%20Sahalarında%20Sızıntı%20Suyu%20ve%20Depo%20Gazı%20Yönetimi.pdf>, 10 Nisan 2014.
- [16] Çöp Sızıntı Suyu Arıtma, http://www.cevreyonetimmerkezi.com/dokuman/cop/teknik_bilgi.pdf, 5 Nisan 2014.
- [17] Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F. ve Moulin, P. (2008). “Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity”, Journal of Hazardous Materials, 150:468-493.
- [18] Çevre Analiz Laboratuvarı 2 Deney notları, (2007). Çevre Mühendisliği Bölümü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- [19] Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemleri, <http://194.27.49.11/cevre/%C3%87EVRE%20ANALİZ%20LABORATUVARI%20II%20DENEYLER%20Bölümü.pdf>, 10 Nisan 2014.
- [20] Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü <http://web.cevre.aksaray.edu.tr/?wpdmact=process&did>, 5 Nisan 2014.
- [21] KOİ, BOİ ve Azot tayini, <http://web.itu.edu.tr/~itucevrelab/dokuman/Foyler/KOI/BOI/AZOT.pdf>, 10 Nisan 2014.
- [22] Depolama Sahaları Çöp Sızıntı Suyu Arıtma Tesisi [http://www.istac.com.tr/hizmetler/belediye-atiklari-\(evsel-atiklar\)/duzenli-depolama/avrupa-yakasi-cop-sizinti-suyu-aritma-tesisi.aspx](http://www.istac.com.tr/hizmetler/belediye-atiklari-(evsel-atiklar)/duzenli-depolama/avrupa-yakasi-cop-sizinti-suyu-aritma-tesisi.aspx), 10 Nisan 2014.
- [23] Özgöçmen, S., (2007). Düzenli Depolama Sahaları Sızıntı Suları, Kontrol ve Bertaraf Yöntemleri ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [24] Li, H., Zhou, S., Sun, Y., Feng, P. ve Li, J., (2009). “Advanced Treatment of Landfill Leachate by a New Combination Process in a Full-scale Plant”, Journal of Hazardous Materials, 172:408-415.
- [25] Tchobanoglous, G. ve Burton, F.L. (1991). Wastewater Engineering, Treatment Disposal and Reuse, McGraw-Hill, Inc., 1334p, New York.
- [26] Muslu, Y., (1985). Su Temini ve Çevre Sağlığı, İstanbul Teknik Üniversitesi, 3:790, İstanbul.
- [27] Kivaisi, A.K. (2001). “The Potential For Constructed Wetlands For Wastewater Treatment And Reuse In Developing Countries”: A review, Ecological Engineering, 16:545-560.
- [28] Tunçsiper, B. ve Akça, L. (2006). Pilot Ölçekli Bir Yapay Sulak Alan Sisteminin Arıtma Performansının İncelenmesi, İTÜ Mühendislik Dergisi, 5:13-22.

- [29] Aalbers, H. (1999). Resource Recovery from Faecal Sludge Using Constructed Wetlands, A Survey of the Literature, UWEP Working Document, The Netherlands.
- [30] Topal, M., Karagözoğlu, B., Öbek, E. ve Arslan, E.I. (2011). Bazı Su Mercimeklerinin Nutrient Gideriminde Kullanımı, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, MAKUFEBED 4:12-28.
- [31] Çiftçi, H., Kaplan, Ş.Ş., Köseoğlu, H., Karakaya, E. ve Kitiş, M. (2007). Yapay Sulaklanlarda Atıksu Arıtımı Ve Ekolojik Yaşam, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23 (1-2), 149-160.
- [32] Spieles, D.J. Mitsch, W.J. (2000). "The Effects of Season and Hydrologic and Chemical Loading On Nitrate Retention In Constructed Wetlands: A Comparison of Low-And High-Nutrient Riverine Systems", Ecological Engineering, 14:77-91.
- [33] Ayaz, Ç.S. ve Saygın, Ö. (1996). Hydroponic Wastewater Treatment Garden. 9th International Association on Water Quality Conference, 11-12, Vienna.
- [34] Dağlı, S. ve Akça, L. (2007). Yapay Sulakalan Sisteminde Fosfor Giderimine Ortam Malzemesinin Etkisi, İTÜ Mühendislik Dergisi, 17(1):51-59.
- [35] Yalcuk, A. ve Uğurlu, A. (2009). "Comparison of Horizontal and Vertical Constructed Wetland Systems for Landfill Leachate Treatment", Bioresource Technology, 100:2521-2526.
- [36] Peverly, J.H., Surface, J.M. and Wang, T. (1995). "Growth and Trace Metal Absorption by *Phragmites Australis* in Wetlands Constructed for Landfill Leachate Treatment", Ecological Engineering, 5:21-35.
- [37] El-Gendy, A.S., Biswas, N. ve Bewtra, J.K. (2004). "Growth of Water Hyacinth in Municipal Landfill Leachate with Different pH. Environmental Tech.", 8: 833-840.
- [38] Lee, Y.F. (2004). Rainfall Effects to the Performance of Subsurface Flow Constructed Wetland in Leachate Treatment, Master Thesis, Universiti Teknologi, Malaysia.
- [39] Bastviken, S.K., Eriksson, P.G., Premrov, P. ve Tonderski, K. (2005). "Potential Denitrification in Wetland Sediments with Different Plant Species Detritus, Ecological Engineering", 25:183-190.
- [40] Bulc, G.T. (2006). "Long Term Performance of a Constructed Wetland for Landfill Leachate Treatment", Ecological Engineering, 26:365-374.
- [41] Nivala, J., Hoos, M.B., Cross, C., Wallace, S. ve Parkin, G. (2007). "Treatment of Landfill Leachate Using an Aerated, Horizontal Subsurface-flow Constructed Wetland", Sci. of the to. Env. 380:19-27.
- [42] Sawaitayothin, V. ve Polprasert, C. (2007). "Nitrogen Mass Balance and Microbial Analysis of Constructed Wetlands Treating Municipal Landfill Leachate, Bioresource Technology", 98:565-570.
- [43] Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, J.J., Threedeach, S. ve Wicranarachchi, P.N. (2009). Leachate Treatment and Greenhouse Gas Emission in Subsurface Horizontal Flow Constructed Wetland, Bioresource Technology, 100:3808-3814.

- [44] Diamadopoulos, E., Samaras P., Dabou, X. ve Sakellaropoulos, G.P. (1997). "Combined Treatment of Leachate and Domestic Sewage in a Sequencing Batch Reactor", *Water Sci.Technol.*, 36:61-68.
- [45] Depolama Alanında Sızıntı Suyu, <http://www.mnecevre.com/cop-depolama-alaninda-sizinti-suyu-geri-devri>, 10 Mayıs 2014.
- [46] Biyolojik Arıtma, <http://www.cevreonline.com/des.f/Biyolojik%20Arıtma.htm>, 14 Mayıs 2014.
- [47] Yang, Z. ve Zhou, S. (2008). "The Biological Treatment of Landfill Leachate Using a Simultaneous Aerobic and Anaerobic (SAA) Bio-Reactor System", *Chemosphere*, 72:1751-1756.
- [48] Yahmed, A. B., Saidi, N., Trabelsi, I., Murano, F., Dhaifallah, T., Bousselmi, L. ve Ghrabi, A. (2009). "Microbial Characterization During Aerobic Biological Treatment of Landfill Leachate (Tunisia)", *Desalination*, 246:378-388.
- [49] Atıksu Arıtma Yöntemleri, http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler /7d16d002 01083a2_ek.pdf? Dergi=142, 14 Mayıs 2014.
- [50] Biyolojik Arıtma, <http://web.deu.edu.tr/atıksu/ana58/bolum05.pdf>, 14 Mayıs 2014.
- [51] Alpaslan, N. ve Dölgen, D., (2008). Kuşadası Bölgesel Katı Atık Yönetimi Projesi İçin Teknik Yardım ve Gözetim Hizmetleri, Kapasite Geliştirme ve Eğitim Programı, Katı Atık Yönetimi Eğitim Semineri, 24-25 Temmuz 2008, Muğla.
- [52] Havalandırmalı Lagünler, <http://www.yeditepearıtma.com/kutuphane-oku.asp?id=47>, 15 Mayıs 2014.
- [53] Irene, M. ve Lo C., (1997). "Characteristics and Treatöemt of Leachates from Domestic Landfills", *Environment International*, 22:433-42.
- [54] Damlatmalı Filtreler, <http://tr.wikipedia.org/wiki /At%C4%B1ksuar%C 4%B1t%C 4% B1m%C4%B1>, 15 Mayıs 2014.
- [55] Korkut, Ş., Anaerobik Arıtım Sistemleri, <http://cevre.beun.edu.tr /dersnotu/ anaerobik /CEV348anaerobikarıtımsistemleri>, 15 Mayıs 2014.
- [56] Bohdziewicz, J., Neczaj, E. ve Kwaarciaak, A., (2008). "Landfill Leachate Treatment by Means of Anaerobic Membrane Bioreactor", *Desalination*, 221:559-565.
- [57] Trabelsi, I., Sellami, I., Dhifallah, T., Medhioub, K., Bousselmi, L., ve Ghrabi, A., (2009). "Coupling of Anoxic and Aerobic Biological Treatment of Landfill Leachate", *Desalination*, 246:506-513.
- [58] Kettunen, R. ve Rintala, J.A., (1996). "Performance of an on-site UASB Reactor Treating Leachate at Low Temperature" *Water Research*, 32:537-546.
- [59] Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I. ve Marañón, E. (2010). "Physico-Chemical and Biological Treatment of MSW Landfill Leachate", *Waste Management*, 30:228-235.
- [60] Wu, J. Y., Chen, Y. , Chu, X. L. ve Luo, Z.-Y. (1988). "A New Blind Cyprinid Fish From Yunnan", *China with a Reference to the Evolution of its Characters. Acta Zool. Sin.* 64-70.

- [61] Gülşen, H. ve Turan, M., (2009). Katı Atık Depolama Alanı Sızıntı Sularının Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörde Arıtılabilirliği, İtü Dergisi, 19:74-84.
- [62] Singh, S.K. ve Tang, W.Z., (2013). “Statistical Analysis of Optimum Fenton Oxidation Conditions for Landfill Leachate Treatment”, Waste Management, 33:81-88.
- [63] Zouboulis, A., Jun, W. Ve Katsoyiannis, A., (2003). “Removal of Humic Acids by Flotation”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 231:181-193.
- [64] Koagülasyon-Flokülasyon Yöntemi, http://hbogm.meb.gov.tr/moduler_programlar/kursprogramlari/kimya/moduller/SuAritma.pdf, 14 Mayıs 2014.
- [65] Amokrane, A., Comel, C. ve Veron, J., (1997). “Landfill Leachates Pretreatment by Coagulation-Flocculation”, Water Research, 31:2775-2782.
- [66] Güneş, G., (2011). http://kckk2011.nku.edu.tr/doc/sunumlar/10.oturum/Corluka_t%C4%B1a_t%C4%B1k-ElcinGunes.pdf, 15 Mayıs 2014.
- [67] Pamukoğlu, Y. ve Kargi, F., http://www.cmo.org.tr/resimler/ekler/025ff953c65fda7_ek.pdf?d_erg_i=6865.Ulusal Çevre Müh Kongresi, Ön Artılmış Sızıntı Suyunun Yarı Sürekli İşletmeyle Aerobik Biyolojik Arıtımı, 15 Mayıs 2014.
- [68] Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A. ve Samaras, P., (2003). “Coagulation-Flocculation Pretreatment of Sanitary Landfill Leachates”, Chemosphere, 53:737-744.
- [69] Kimyasal Çöktürme Yöntemi, http://www.balikesir.edu.tr%2F~ozkan_%2Fads%2F06, 16 Mayıs 2014.
- [70] Yangın, C., Yılmaz, S., Altınbaş, M. ve Öztürk, İ., (2002). “A New Process for the Combined Treatment of Municipal Wastewaters and Landfill Leachates in Coastal Areas”, Water Science and Technology, 46:111-118.
- [71] Kargi, F. ve Pamukoglu, M. Y. (2003). “Aerobic Biological Treatment of Pretreated Landfill Leachate by Fed-batch Operation”, Enzyme and Microbial Technology, 33:588-595.
- [72] Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N., (2008). Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14:229-236.
- [73] Kimyasal Oksidasyon Prosesleri, http://hbogm.meb.gov.tr/moduler_programlar/kursprogramlari/kimya/moduller/SuAritma.pdf, 18 Mayıs 2014.
- [74] Kimyasal Oksidasyon Prosesleri, <http://mmfanadolu.blogspot.com.tr/2011/01/kimyasal-oksidasyon.html>, 18 Mayıs 2014.
- [75] Rajenshwar, K., (1996). “Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution”, Chemistry-Industry, 454-458.
- [76] Sun, Y. ve Pignatello, J.J., (1993). “Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV”, Environ. Sci. Technol., 27(2):304-310.
- [77] Hanay, Ö. ve Hasar, H., (2007). Fenton Oksidasyon Prosesi İle Tekstil Endüstrisi Atıksuyunda Renk Giderimi, Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi, 19 (4):505-509.

- [78] Leung, W.S., Watts, R.J. ve Miller, G.C., (1992). "Degradation of Perchloroethylene by Fenton 's Reagent: Speciation on Pathway", J. Environ. Qual., 21(3):377-381.
- [79] Şeremet, Ö., (2003). Biyolojik Olarak Arıtılmış Tekstil Endüstrisi Atıksularının Ozonlama ve Granüler Aktif Karbon Adsorbsiyonu ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [80] Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A. ve Pinto, A.C. 2004. Fenton's Pre-treatment of Mature Landfill Leachate. Chemosphere, 54:1005-1010.
- [81] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. ve Frades, J. (2001). "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49(4):1873-1880.
- [82] Rivas, F.J., Gimeno, O., Portela, J.R., De La Ossa, E.M. ve Beltrán, F.J., (2001). "Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater",40:3670–3674.
- [83] Martino, C.J. ve Savage, P., (1999). "Total Organic Carbon Disappearance Kinetics for the Supercritical Water Oxidation of Monosubstituted Phenols", 33:1911-1915.
- [84] Bozer, N., (2006). Aşırı Isıtılmış Su (Subkritik Su) İçerisinde Oksidasyon Tepkimeleri, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [85] Gönül, D. ve Özgür, N., (2010). Süperkritik Su Koşullarında Endüstriyel Atıksuların Hidrotermal Gazlaştırılması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [86] Kıpçak, E., (2013). Süperkritik Su Koşullarında Zeytin Karasuyundan Hidrojen Ve Biyoyakıt Üretimi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [87] Hakkoymaz, H. E. ve Kartal, E.G., (2012). Süperkritik Su Ortamında İzopropil Alkolün Hidrotermal Gazlaştırılması, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [88] Serikawa, R.M., Usui, T., Nishimura, T., Sato, H., Hamada, S. ve Sekino, H., (2002). "Hydrothermal Flames in Supercritical Water Oxidation: Investigation in a Pilot Scale Continuous Reactor", Fuel, 81:1147-1159.
- [89] Söğüt, O.Ö., Erkonak, H. ve Akgün, M., (2007). "Süperkritik Su Oksidasyonu Yöntemi ile Atıksuların Arıtılması", Kimya ve Sanayi Dergisi, 40(229):28-33.
- [90] Wang, S., Guo, Y., Chen., C., Zhang, J., Gong, Y. Ve Wang, Y., (2011). "Supercritical Water Oxidation of Landfill Leachate", Waste Management, 31:2027-2035.
- [91] Söğüt. O.Ö. ve Akgün, M. (2009). "Removal Of C.I. Basic Blue 41 From Aqueous Solution By Supercritical Water Oxidation In Continuous-Flow Reactor", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15: 803–808.
- [92] Collivignarelli, C., Bertanza, G., Baldi, M. ve Avezzu, F., (1998). "Ammonia Stripping from MSW Landfill Leachate in Bubble Reactors: Process Modeling and Optimization", Waste Research 16(5), 455-466.

- [93] Kabdaşlı, I., Tunay, O., Öztürk, İ., Yılmaz, S. ve Arıkan, O., (2000). “Ammonia Removal from Young Landfill Leachate by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation and Air Stripping”, *Water Science and Tecnology*, 41(1), 237-240.
- [94] Apaydın, S., Ertuğrul, T. ve Berktaş, A., Katı Atık Depolama Sahası Genç Sızıntı Sularının Ön Arıtımı, http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/konu_22.pdf, 18 Mayıs 2014.
- [95] Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I. ve Marañón, E. (2010). “Physico-Chemical and Biological Treatment of MSW Landfill Leachate”, *Waste Management*, 30:228-235.
- [96] Bilstad, T.,(1997). “Membrane operations”, *Water Sci. Tech.* 36:217-24.
- [97] Ultrafiltrasyon Yöntemi, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FC A5B4D05390D47D60FBD4D6B>, 18 Mayıs 2014.
- [98] Ters Osmoz Şematik Gösterimi, http://www.cevreyonetimmerkezi.com/dokuman/cop/ters_ozmoz.pdf, 20 Mayıs 2014.
- [99] Zouboulis, A.I., Chai, X. L. ve Katsoyiannis, I. A., (2004). “The Application of Biofloculant for the Removal of Humic Acids from Stabilized Landfill Leachates”, *J. Environ. Manage*, 70:35–41.
- [100] Kurniawan, T. A., Lo, W. ve Chan, G.Y.S., (2006). “Physico-chemical Treatments for Removal of Recalcitrant Contaminants From Landfill Leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, B129:80–100.
- [101] Peters, T., (1998). “Purification of Landfill Leachate with Reverse Osmosis and Nanofiltration”, *Desalination*, 119:289-293.
- [102] Gürel, L. ve Büyükgüngör, H., Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörler, http://itudergi.itu.edu.tr/index.php/itudergisi_e/article/view/1258, 20 Mayıs 2014.
- [103] Topcu, E., Atık Su Arıtma Tesisleri Hakkında Genel Bilgi, www.csb.gov.tr/dosyalar/images/file/ErdoganTopcu.ppt, 20 Mayıs 2014.
- [104] Membran Biyoreaktörler, <http://www.rielli.com/litree/mbr.asp>, 15 Mayıs 2014.
- [105] Ahmed, F.N. ve Lan, C.Q., (2012). “Treatment of Landfill Leachate Using Membrane Bioreactors A Review”, *Desalination*, 287:41-54.
- [106] Membran Biyoreaktörlerin Avantajları ve Dezavantajları, www.zer0-m.org/phpatm/index.php?Membran%20bio, 20 Mayıs 2014.
- [107] Hasar, H., Unsal, S.S., Ipek, U., Karataş, S., Çınar, O. ve Yaman, C., (2009). “Stripping/Flocculation/Membrane Bioreactor/Reverse Osmosis Treatment of Municipal Landfill Leachate”, *Journal of Hazardous Materials*, 171:309-317.
- [108] Turan, M., Cabiri, A. ve Turan, A.Z., Farklı İşletme Şartlarında Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörlerin Kullanımının Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, <http://www.su.vecevre.com/?pid=24065>, 21 Mayıs 2014.
- [109] Shaohua, C. ve Junxin, L., (2006). “Landfill Leachate Treatment by MBR: Performance and Molecular Weight Distribution of Organic Contaminant”, *Chinese Science Bulletin*, 51(23):2831–2838.

- [110] Jessop, P.G. ve Leitner, W., (1999). *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, WILEY-VCH, Germany.
- [111] Şimşek, İ., (2009). *Süperkritik Su Ortamında Aldol Kondensasyon Tepkimelerinin İncelenmesi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [112] Hannay, J.B. ve Hogarth, J., (1879). "On the Solubility of Solids in Gases", *Proc.Roy.Soc., A* 29:324.
- [113] Akgün, M., (1999). *Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunda Termodinamik ve Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [114] Avşar, G., (2008). *Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi ve Süperkritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [115] Dinçer, S., Baran Acaralı, N., Uzun, İ. N. ve Deniz, S., (2007). "A Second Option in Special Separation Operations: Supercritical Fluid Processes", *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 25(2):106-128.
- [116] Doğan, A., (2009). *Sub- ve Süperkritik Alkollerle Endüstriyel Öneme Sahip Bazı Esterlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [117] Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M. ve Akgerman, A., (1996). "An Overview of Supercritical Fluid Extraction", *Emerging Technologies, Current Practice, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues in Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing*, (Eds.) Köseoğlu, S.S., Rhee, K.C., Wilson, R.F., 1:235-242.
- [118] Arslan, T., Söğüt, O.Ö. ve Akgün, M., *Süperkritik Su Oksidasyonu ile Peyniraltı Suyunun Arıtılması*, CESKO 2008, 3.Çevre Sorunları Kongresi, Fatih Üniversitesi, İstanbul, 15-16 Mayıs, (2008).
- [119] Akgün, M., ve Söğüt, O.Ö., (2014). "Supercritical Water Oxidation (SCWO) for Wastewater Treatment", in *Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries, Biofuels and Biorefineries 2*, Z. Fang and C. Xu (eds.), Springer, Dordrecht 2014, ISBN 978-94-017-8922-6.
- [120] Arslan, K., (2011). *Investigation of Hydrogen and/or Methane Production From Olive Pomace by Supercritical Water Gasification*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [121] Fukushima, Y., (1999). "Application of Supercritical Fluids", *R&D Review of Toyota CRDL*, 35:1-9.
- [122] Fogler, H.S., (1992). "Elements of Chemical Reaction Engineering", 2. Dönem, Prentice Hall International, Londra, Birleşik Krallık. ISBN 0-13-253220-4.
- [123] Madenoğlu, T.G., (2011). *Investigation of Hydrogen and/or Methane Production from Lignocellulosic Wet Biomasses by Supercritical Water Gasification*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- [124] Gökalp, N. ve Sular, G., (2013). Süperkritik Su Ortamında Çöp Sızıntı Suyunun Katalitik Arıtımı, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [125] Weijin, G. ve Xuejun, D., (2010). “Degradation of Landfill Leachate Using Transpiring-Wall Supercritical Water Oxidation (SCWO) Reactor”, 30: 2103-2107.
- [126] Erkonak H., Söğüt, Ö.O. ve Akgün, M. (2008). “Treatment of Olive Mill Wastewater by Supercritical Water Oxidation”, The Journal of Supercritical Fluids, 46:142-148.
- [127] Yalım, A. ve Keleş Ö., (2013), Süperkritik Su Ortamında Çöp Sızıntı Suyunun Oksidasyonla Arıtımı, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [128] Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları, Tablo 25, Kimyasal oksijen ihtiyacı, www.csb.gov.tr/db/cygm/editor/dosya/YO_N-25687SKKY.docx, 22 Temmuz 2014.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ferda CİVAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 05.06.1990 / Erciş
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ferda.cvn@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi	2012
Lise	Fen	Eskişehir Kılıçoğlu Anadolu Lisesi	2008

ÖDÜLLER

1. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Birinciliği
2. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Araştırmaları Dersi, En İyi Araştırma ve Poster Ödülü