

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

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESİYLE ARITILMIŞ SIZINTI
SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU İLE NİHAİ ARITIMININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

HANİFE SARI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ÖMER APAYDIN**

İSTANBUL, 2012

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

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESİYLE ARITILMIŞ SIZINTI
SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU İLE NİHAİ ARITIMININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

HANİFE SARI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. ÖMER APAYDIN**

İSTANBUL, 2012

Bu alışma, 109Y285 numaralı Araştırma Projesi ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESİYLE ARITILMIŞ SIZINTI
SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU İLE NİHAİ ARITIMININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Hanife SARI tarafından hazırlanan tez çalışması 28.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ömer APAYDIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Ömer APAYDIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yaşar AVŞAR

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK

İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı saygı değer hocalarım Prof. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ'ye, Doç. Dr. Yaşar AVŞAR'a, Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT'a ve tez danışmanım saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Ömer APAYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım saygı değer hocam Arş. Gör. Fatih İLHAN'a ve deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Arş. Gör. Senem YAZICI'ya teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, sevgi ve anlayışları ile her türlü zorluğu aşmam için beni cesaretlendiren anneme, babama ve kardeşlerime, son olarak sevgili eşim aynı zamanda meslekdaşım Çevre Mühendisi Ercan ERKAN'a ilgi, sabır ve yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürler.

Mayıs, 2012

Hanife SARI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
BÖLÜM 1.....	20
GİRİŞ.....	20
1.1 Literatür Özeti	20
1.2 Tezin Amacı	22
1.3 Hipotez	23
BÖLÜM 2.....	24
SIZINTI SULARI.....	24
2.1 Sızıntı Suyunun Oluşumu	24
2.2 Sızıntı Suyu Kompozisyonu.....	25
2.3 Sızıntı Suyu Toksisitesi.....	27
2.4 Sızıntı Suyu Arıtım Metotları	28
2.4.1 Biyolojik Prosesler	30
2.4.1.1 Doğal Sistemler	30
2.4.1.2 Anaerobik Sistemler	31
2.4.1.3 Aerobik Sistemler	33
2.4.2 Kimyasal Prosesler.....	36
2.4.3 Fizikokimyasal Prosesler.....	37
2.4.3.1 Koagülasyon-Flokülasyon.....	37
2.4.3.2 Adsorpsiyon.....	38
2.4.3.3 Hava ile Sıyırma	39
2.4.4 Membran Prosesler	39

2.4.4.1	Mikrofiltrasyon.....	39
2.4.4.2	Ultrafiltrasyon	40
2.4.4.3	Nanofiltrasyon.....	40
2.4.4.4	Ters Osmoz.....	41
2.4.4.5	Elektrodiyaliz	41
2.4.5	Sızıntı Suyu Geri Devri	42
2.5	Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemlerinin Karşılaştırılması	43
2.6	Sızıntı Suyu Deşarj Standartları	45
2.7	İstanbul İli Sızıntı Suyu Arıtma Tesisleri	46
BÖLÜM 3		49
İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ		49
BÖLÜM 4		55
FENTON PROSESİ		55
4.1	Fenton Prosesinin Tanımı ve Genel Esasları	55
4.2	Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları	56
4.2.1	Redoks Reaksiyonları.....	56
4.2.2	Koagülasyon Reaksiyonları.....	58
4.3	Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler	59
4.3.1	Demir İyonlarının Konsantrasyonunun Etkisi.....	59
4.3.2	Demir İyonu Türünün Etkisi.....	60
4.3.3	H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	60
4.3.4	pH'nın Etkisi.....	61
4.3.5	Sıcaklığın Etkisi	62
4.3.6	Reaksiyon Süresinin Etkisi	62
4.4	Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	62
4.5	Fenton Prosesi Türleri	63
4.5.1	Foto-Fenton Prosesi	63
4.5.2	Elektro-Fenton Prosesi	64
4.6	Fenton Prosesinin Kullanım Alanları	64
4.7	Sızıntı Sularının Fenton Prosesiyle Arıtım Uygulamaları.....	65
BÖLÜM 5		77
MATERYAL VE METOT		77
5.1	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Karakterizasyonu.....	78
5.2	Çalışmada Kullanılan Sızıntı Sularının Ön Arıtımı	79
5.3	Elektrodiyaliz Bipolar Membran (EDBM) Çalışmaları	79
5.3.1	EDBM Reaktörü İşletme Şartları.....	83
5.4	Fenton Oksidasyonu ile Genç, Orta Yaşlı ve Yaşlı Depo Sahası Sızıntı Sularının Nihai Arıtımı	87
5.4.1	Fenton Prosesi ile Nihai Arıtımının Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon Çalışmaları	88
5.5	Analiz Yöntemleri	91
BÖLÜM 6		93

DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR	93
6.1 Orta Yaşlı Sızıntı Suyu ile İlgili Arıtım Sonuçları.....	93
6.1.1 Orta Yaşlı Sızıntı Suyunun Ultrafiltrasyon ve 5 İyon Değiştirici ile Ön Arıtımı.....	93
6.1.2 Orta Yaşlı Sızıntı Suyunun EDBM Prosesi ile Arıtımı.....	94
6.1.3 EDBM ile Arıtılmış Orta Yaşlı Sızıntı Suyunun Fenton Prosesi ile Arıtımı	95
6.1.4 Orta Yaşlı Sızıntı Suyu için Fenton Prosesinin Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu	98
6.1.4.1 Fenton Prosesi ile KOİ Gideriminin Optimizasyonu	101
6.1.4.2 Fenton Prosesi ile TOK Gideriminin Optimizasyonu	104
6.1.4.3 Fenton Prosesi ile NH ₃ -N Gideriminin Optimizasyonu.....	107
6.1.4.4 Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin Optimizasyonu	110
6.1.4.5 Fenton Prosesinin Orta Yaşlı Sızıntı Suyu BOİ ₅ Giderimine ve BOİ ₅ /KOİ Oranına Etkisi	112
6.2 Genç Sızıntı Suyu ile ilgili Arıtım Sonuçları	114
6.2.1 Genç Sızıntı Suyunun Ultrafiltrasyon ve 5 İyon Değiştirici ile Ön Arıtımı	114
6.2.2 Genç Sızıntı Suyunun EDBM Prosesi ile Arıtımı	114
6.2.3 EDBM ile Arıtılmış Genç Sızıntı Suyunun Fenton Prosesi ile Arıtımı	116
6.2.4 Genç Sızıntı Suyu için Fenton Prosesinin Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu	119
6.2.4.1 Fenton Prosesi ile KOİ Gideriminin Optimizasyonu	119
6.2.4.2 Fenton Prosesi ile TOK Gideriminin Optimizasyonu	121
6.2.4.3 Fenton Prosesi ile NH ₃ -N Gideriminin Optimizasyonu.....	124
6.2.4.4 Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin Optimizasyonu	127
6.2.4.5 Fenton Prosesinin Genç Sızıntı Suyu BOİ ₅ Giderimine ve BOİ ₅ /KOİ Oranına Etkisi	130
6.3 Yaşlı Sızıntı Suyu ile ilgili Arıtım Sonuçları	131
6.3.1 Yaşlı Sızıntı Suyunun Ultrafiltrasyon ve 5 İyon Değiştirici ile Ön Arıtımı.....	131
6.3.2 Yaşlı Sızıntı Suyunun EDBM Prosesi ile Arıtımı	131
6.3.3 EDBM ile Arıtılmış Yaşlı Sızıntı Suyunun Fenton Prosesi ile Arıtımı	133
6.3.4 Yaşlı Sızıntı Suyu için Fenton Prosesinin Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu	136
6.3.4.1 Fenton Prosesi ile KOİ Gideriminin Optimizasyonu	136
6.3.4.2 Fenton Prosesi ile TOK Gideriminin Optimizasyonu	139
6.3.4.3 Fenton Prosesi ile NH ₃ -N Gideriminin Optimizasyonu.....	141
6.3.4.4 Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin Optimizasyonu	144
6.3.4.5 Fenton Prosesinin BOİ ₅ Giderimine ve BOİ ₅ /KOİ Oranına Etkisi	147
BÖLÜM 7	149
SONUÇ ve ÖNERİLER	149
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ.....	163

SİMGE LİSTESİ

•OH	Hidroksil radikali
E°	Oksidasyon potansiyeli
O ₃	Ozon
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
ClO ₂	Klor dioksit
HOCl	Hipoklorik asit
Cl ₂	Klor
TiO ₂	Titanyum dioksit
mM	Milimolar
KMnO ₄	Potasyum permanganat

KISALTMA LİSTESİ

EDBM	Elektrodiyaliz Bipolar Membran
ED	Elektrodiyaliz
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
AKM	Askıda Katı Madde
TKN	Toplam Kejhdaht Azotu
TN	Toplam Azot
TP	Toplam Fosfor
UYA	Uçucu Yağ Asiti
XOC	Ksenobiyotik Organik Bileşikler
HRT	Hidrolik bekleme süresi
UV	Ultraviyole
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
RO	Ters Osmoz
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
ASM	Anyon Seçici Membran
BM	Bipolar Membran
KSM	Katyon Seçici Membran
İD	İyon değiştirici
İSTAÇ A.Ş.	İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Product (ilaç ve kişisel bakım ürünleri)
eV	Elektrolvolt
M	Molar
FÇG	Fenton Çamuru Geri Devri
nm	Nanometre
A	Amper
MAE	Ortalama karesel hata (mean absolute error)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Sızıntı suyu arıtımında kullanılan metotlar	30
Şekil 2.2	Sızıntı suyu arıtma tesisi, anaerobik lagün (1), aerobik lagün (2), paralel iki sulak alan (3), tek bir sulak alan (4) [13].....	31
Şekil 2.3	Sızıntı suyu arıtımında kullanılan kimyasal ve fotokimyasal prosesler [13]	37
Şekil 2.4	Kömürcüoda Sızıntı Suyu Arıtma Tesisi Proses Akım Şeması	47
Şekil 2.5	Odayeri Sızıntı Suyu Arıtma Tesisi Proses Akım Şeması	48
Şekil 3.1	İleri oksidasyon prosesleri ve diğer bazı prosesler ile giderilebilen kirletici parametreler ve etkinlikleri [59].....	54
Şekil 5.1	Çalışmanın genel akış diyagramı.....	77
Şekil 5.2	DeneySEL çalışmalarında kullanılan arıtma basamakları ve ayrıntılı şematik gösterimi	80
Şekil 5.3	EDBM reaktörün şematik gösterimi	81
Şekil 5.4	Elektrodiyaliz Bipolar Membran reaktörü	81
Şekil 5.5	EDBM sistem fonksiyonel parçaları 1, 2: elektrotlar, 3, 5: spacer ve membran yapıları, 4: ayar vidası	81
Şekil 5.6	EDBM hücresinde kullanılan membranların büyüklükleri (mm)	82
Şekil 5.7	EDBM proses asit, baz, tuz giriş ve çıkış akımları ile membran ve spacer dizilişleri	83
Şekil 5.8	Genç sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları iletkenlik değişimleri	86
Şekil 5.9	Orta yaşlı sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları iletkenlik değişimleri.....	86
Şekil 5.10	Yaşlı sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları iletkenlik değişimleri	87
Şekil 5.11	Fenton oksidasyonlarının yapıldığı jar test düzeneği	88
Şekil 6.1	Orta yaşlı sızıntı suyunda UF+5 İD ve EDBM ile arıtma sonuçları.....	95
Şekil 6.2	Çökeltme için farklı pH değerlerinin etkisi (soldan sağa pH 3,5,7 ve 9) ...	95
Şekil 6.3	Çökeltme için uygun pH değerinin tespiti için yapılan çalışma sonuçları..	96
Şekil 6.4	Çökeltme süresinin çökelen çamur hacmi üzerindeki etkisi	97
Şekil 6.5	Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu KOİ giderim verimi deneySEL sonuçlar ve model sonuçları	103
Şekil 6.6	Orta yaşlı sızıntı suyu için KOİ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve	

	sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	104
Şekil 6.7	Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu TOK giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları	106
Şekil 6.8	Orta yaşlı sızıntı suyu için TOK giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	107
Şekil 6.9	Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu NH ₃ -N giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları	109
Şekil 6.10	Orta yaşlı sızıntı suyu için NH ₃ -N giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	109
Şekil 6.11	Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu renk giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları	111
Şekil 6.12	Orta yaşlı sızıntı suyu için Renk giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	112
Şekil 6.13	EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası orta yaşlı sızıntı suyu BOİ ₅ /KOİ oranları değişimi	113
Şekil 6.14	Genç sızıntı suyunda UF+5 İD ve EDDBM ile arıtma sonuçları	116
Şekil 6.15	Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu KOİ giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları	120
Şekil 6.16	Genç sızıntı suyu için KOİ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	121
Şekil 6.17	Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu TOK giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları	123
Şekil 6.18	Genç sızıntı suyu için TOK giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	124
Şekil 6.19	Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu NH ₃ -N giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları	126
Şekil 6.20	Genç sızıntı suyu için NH ₃ -N giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	127

Şekil 6.21	Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu renk giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları.....	129
Şekil 6.22	Genç sızıntı suyu için Renk giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	129
Şekil 6.23	EDBM ve Fenton prosesi sonrası genç sızıntı suyu BOI_5/KOI oranları değişimi.....	130
Şekil 6.24	Yaşlı sızıntı suyunda UF+5 İD ve EDBM ile arıtma sonuçları.....	133
Şekil 6.25	Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu KOI giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları.....	137
Şekil 6.26	Yaşlı sızıntı suyu için KOI giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	138
Şekil 6.27	Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu TOK giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları.....	140
Şekil 6.28	Yaşlı sızıntı suyu için TOK giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	141
Şekil 6.29	Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu NH_3-N giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları.....	143
Şekil 6.30	Yaşlı sızıntı suyu için NH_3 giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	144
Şekil 6.31	Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu renk giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları.....	146
Şekil 6.32	Yaşlı sızıntı suyu için Renk giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi	146
Şekil 6.33	EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası yaşlı sızıntı suyu BOI_5/KOI oranları değişimi.....	147

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Depo sahası yaşıнын sızıntı suyu pH'sı ve BOİ ₅ /KOİ oranına etkisi	26
Çizelge 2.2	Eski ve yeni katı atık depo sahalarının sızıntı suyu içerikleri arasındaki farklar [15]	27
Çizelge 2.3	Sızıntı suyu toksisitesinin belirlenmesinde uygulanan yaygın biotestler [13].	28
Çizelge 2.4	Farklı Anaerobik Reaktör Performansları	33
Çizelge 2.5	Sızıntı suyu arıtımında arıtma yöntemlerinin etkinlikleri [19]	44
Çizelge 2.6	Sızıntı suyu arıtılmasında çeşitli arıtma kombinasyonlarının karşılaştırılması [50]	45
Çizelge 2.7	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği standartları ve İSKİ kanalizasyona deşarj standartları	46
Çizelge 3.1	Arıtmada kullanılan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri [54], [55]	49
Çizelge 3.2	Arıtma verimini azaltan bileşenler ve konsantrasyonları [54]	51
Çizelge 3.3	Hidroksil radikali üretiminde kullanılan ileri oksidasyon prosesleri	52
Çizelge 3.4	Bazı ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırılması [58]	53
Çizelge 4.1	Fenton prosesi ile sızıntı suyunun arıtımında uygulamalar ve optimum şartlar	75
Çizelge 4.2	Fenton prosesi ile sızıntı suyunun arıtımında uygulamalar ve optimum şartlar	76
Çizelge 5.1	Deneyisel çalışmada kullanılan sızıntı sularına ait karakterizasyon	78
Çizelge 5.2	EDBM prosesinde kullanılan çözeltiler	82
Çizelge 5.3	EDBM prosesinde kullanılan iyon seçici membranların özellikleri	83
Çizelge 5.4	Genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları	85
Çizelge 5.5	Çalışmalarda kullanılan membran dizilimleri	85
Çizelge 5.6	Fenton Prosesi ile sızıntı sularının nihai arıtım için 4 faktör 5 seviye için seçilen işletme şartları	90
Çizelge 5.7	Optimizasyon çalışmaları için 4 faktör 5 seviye için belirlenen çalışma setleri	90
Çizelge 6.1	Ön arıtım sonucu orta yaşlı sızıntı suyu karakterizasyonu	93
Çizelge 6.2	EDBM prosesi çıkışı orta yaşlı sızıntı suyu özellikleri ve ED ile giderim verimleri	94
Çizelge 6.3	Fenton prosesinde çökeltme süresinin çökelen çamur hacmi ve KOİ üzerine etkisi	97

Çizelge 6.4	EDBM prosesi çıkışı orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, NH ₃ -N ve renk giderim verimleri.....	99
Çizelge 6.5	EDBM prosesi çıkışı orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, NH ₃ -N ve renk giderim verimleri.....	100
Çizelge 6.6	KOİ giderimi için varyans analizi sonuçları	102
Çizelge 6.7	KOİ giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri	102
Çizelge 6.8	Maksimum KOİ giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 90,9389).....	103
Çizelge 6.9	TOK giderimi için varyans analizi sonuçları	105
Çizelge 6.10	TOK giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri	105
Çizelge 6.11	Maksimum TOK giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 92,4317).....	106
Çizelge 6.12	NH ₃ -N giderimi için varyans analizi sonuçları.....	108
Çizelge 6.13	NH ₃ -N giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri.....	108
Çizelge 6.14	Maksimum NH ₃ -N giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 40,9631).....	108
Çizelge 6.15	Renk giderimi için varyans analizi sonuçları.....	110
Çizelge 6.16	Renk giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri.....	111
Çizelge 6.17	Maksimum renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,0).....	111
Çizelge 6.18	EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası orta yaşlı sızıntı suyu BOİ ₅ konsantrasyonları ve BOİ ₅ /KOİ oranları	113
Çizelge 6.19	Ön arıtım sonucu genç sızıntı suyu karakterizasyonu	114
Çizelge 6.20	EDBM prosesi çıkışı genç sızıntı suyu özellikleri ve EDBM ile giderim verimi.....	115
Çizelge 6.21	EDBM prosesi çıkışı genç sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH ₃ -N ve renk giderim verimleri.....	117
Çizelge 6.22	EDBM prosesi çıkışı genç sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH ₃ -N ve renk giderim verimleri.....	118
Çizelge 6.23	KOİ giderimi için varyans analizi sonuçları	119
Çizelge 6.24	KOİ giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri	119
Çizelge 6.25	Maksimum KOİ giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 59,8538).....	120
Çizelge 6.26	TOK giderimi için varyans analizi sonuçları	122
Çizelge 6.27	TOK giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri	122
Çizelge 6.28	Maksimum TOK giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 45,5).....	123
Çizelge 6.29	NH ₃ -N giderimi için varyans analizi sonuçları.....	125
Çizelge 6.30	NH ₃ -N giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri.....	125
Çizelge 6.31	Maksimum NH ₃ -N giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 68,3461).....	126
Çizelge 6.32	Renk giderimi için varyans analizi sonuçları.....	128
Çizelge 6.33	Renk giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri.....	128
Çizelge 6.34	Maksimum renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,0).....	128
Çizelge 6.35	EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası genç sızıntı suyu BOİ ₅ konsantrasyonları ve BOİ ₅ /KOİ oranları	130

Çizelge 6.36	Ön arıtım sonucu yaşlı sızıntı suyu karakterizasyonu.....	131
Çizelge 6.37	EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyu özellikleri ve ED ile giderim verimi	132
Çizelge 6.38	EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH ₃ -N ve renk giderim verimleri.....	134
Çizelge 6.39	EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH ₃ -N ve renk giderim verimleri.....	135
Çizelge 6.40	KOİ giderimi için varyans analizi sonuçları	136
Çizelge 6.41	KOİ giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri	137
Çizelge 6.42	Maksimum KOİ giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,0).....	138
Çizelge 6.43	TOK giderimi için varyans analizi sonuçları	139
Çizelge 6.44	TOK giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri	139
Çizelge 6.45	Maksimum TOK giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 93,5096).....	140
Çizelge 6.46	NH ₃ -N giderimi için varyans analizi sonuçları.....	142
Çizelge 6.47	NH ₃ -N giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri.....	142
Çizelge 6.48	Maksimum NH ₃ -N giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,00).....	143
Çizelge 6.49	Renk giderimi için varyans analizi sonuçları.....	145
Çizelge 6.50	Renk giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri.....	145
Çizelge 6.51	Maksimum renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,00).....	145
Çizelge 6.52	EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası yaşlı sızıntı suyu BOİ ₅ konsantrasyonları ve BOİ ₅ /KOİ oranları	147

**ELEKTRODİYALİZ BİPOLAR MEMBRAN PROSESİYLE ARITILMIŞ SIZINTI
SUYUNUN FENTON OKSİDASYONU İLE NİHAİ ARITIMININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Hanife SARI

Çevre Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ömer APAYDIN

Bu çalışmada, katı atık depolama sürelerine bağlı olarak genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı sularının ultrafiltrasyon (UF), beş seri iyon değiştirici ve elektrodializ bipolar membran prosesi (EDBM) ile kombine arıtımı sonrasında kalan sızıntı sularının Fenton oksidasyonu ile nihai arıtımı araştırılmıştır.

Fenton prosesi için önem arz eden işletme parametreleri ($H_2O_2:KOİ$ oranı, $H_2O_2:Fe^{+2}$ oranı, pH ve reaksiyon süresi) belirlenmiş ve bu parametreler için 4 faktör-5 seviyeden oluşan Merkezi Kompozit Dizaynı yapılarak deneysel çalışma setleri oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarla bağımsız değişkenler ($H_2O_2:KOİ$ oranı, $H_2O_2:Fe^{+2}$ oranı, pH ve reaksiyon süresi) ve bağımlı değişkenler ($KOİ$, TOK, renk ve NH_3-N giderimleri) arasındaki ilişkiler ve proses üzerindeki etkileri optimize edilmiştir. Optimizasyon için Cevap-Yüzey Yöntemi kullanılmıştır. En yüksek $KOİ$ giderim verimlerinin elde edildiği çalışma setlerindeki işletme parametreleri orta yaşlı sızıntı suyu ($H_2O_2:KOİ=1$, $H_2O_2:Fe^{+2}=15$, pH=3, süre=90 dk), genç sızıntı suyu ($H_2O_2:KOİ=0,6$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, pH=3, süre=90 dk) ve yaşlı sızıntı suyu için ($H_2O_2:KOİ=0,6$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, pH=3, süre=90 dk) ayrı ayrı belirlenmiştir.

Orta yaşlı sızıntı suyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında $KOİ$, TOK, renk ve NH_3-N giderimleri sırasıyla %59-87, %56-82, %74-97 ve %19-37 aralıklarında bulunmuştur. Genç sızıntı suyu ile yapılan Fenton çalışmalarında $KOİ$, TOK, renk ve NH_3-N giderimleri

sırasıyla %29-54, %8-38, %74-97 ve %40-55 bulunmuştur. Yaşlı sızıntı suyu ile yapılan Fenton çalışmalarında ise KOİ, TOK, renk ve NH₃-N giderim verimleri sırasıyla, %2-79, %1-74, %14-98 ve %35-59 olarak elde edilmiştir. Optimizasyon sonucunda tüm sızıntı suyu türleri için en yüksek giderim verimlerine ulaşılabilecek optimum şartlar model tarafından öngörülmüştür. Fenton oksidasyonu ile nihai arıtım sonucunda orta yaşlı, genç ve yaşlı sızıntı suları için BOİ₅/KOİ oranları sırasıyla 0,275'den 0,554'e, 0,47'den 0,679'a ve 0,066'dan 0,337 değerine kadar artmıştır.

Elde edilen sonuçlar İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği ile kıyaslanmıştır. Orta ve yaşlı sızıntı suları için kanalizasyon sistemi derin deniz deşarjı ile sonlanan kanal sistemlerinde öngörülen limit KOİ değerleri (<600 mg/L) sağlanmıştır. Genç sızıntı suyu için ise kanalizasyon sistemi tam arıtma ile sonlanan sistemlere deşarj için gerekli limit KOİ değeri (<4000 mg/L) sağlanabilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Genç - orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suları, EDBM, Fenton oksidasyonu, Cevap Yüzey Yöntemi, optimizasyon.

EVALUATION OF FINAL TREATMENT WITH FENTON OXIDATION OF TREATED LEACHATE BY ELECTRODIALYSIS BIPOLAR MEMBRANE PROCESS

Hanife SARI

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Ömer APAYDIN

In present study, according as solid waste storage time, young, middle-aged and old leachates were treated with the combination of ultrafiltration (UF), five stage ion exchanger and electrodialysis with bipolar membrane (EDBM) process. The final treatment with fenton oxidation was investigated for EDBM effluents.

Operating parameters (H_2O_2 :COD rate, H_2O_2 : Fe^{+2} rates, pH and reaction time), which are important to Fenton oxidation, were determined and four factor-five level Central Composite Experimental Design was selected for obtaining experimental sets. Experimental studies for determination of the relationship between independent variables (H_2O_2 :KOİ rate, H_2O_2 : Fe^{+2} rate, pH ve reaction time) and dependent variables (response function; COD removal, TOC removal, color removal and NH_3 -N removal) have been optimized using Response Surface Methodology (RSM). Operating parameters of experimental sets, which were obtained from the highest COD removal efficiencies, were determined for middle-aged leachate (H_2O_2 :COD=1, H_2O_2 : Fe^{+2} =15, pH=3, time=90 min), for young leachate (H_2O_2 :COD=0,6, H_2O_2 : Fe^{+2} =5, pH=3, time=90 min), and for old leachate (H_2O_2 :COD=0,6, H_2O_2 : Fe^{+2} =5, pH=3, time=90 min).

In middle-aged leachate treatment by Fenton oxidation, COD, TOC, color and NH_3 -N removal efficiency were achieved between 59-87%, 56-82%, 74-97%, and 19-37%, respectively. In young leachate treatment by Fenton oxidation, COD, TOC, color, and

NH₃-N removal efficiency were found between 29-54%, 8-38%, 74-97% and 40-55% respectively. In old leachate treatment by Fenton oxidation, COD, TOC, color and NH₃-N removal efficiency were obtained between 2-79%, 1-74%, 14-98% and 35-59%, respectively. At the end of the optimization, the maximum removal efficiencies for COD, TOC, color, NH₃-N were estimated by the model for all types of leachate. In consequence of the final treatment with Fenton oxidation, BOD₅/COD rate increased to 0.554 from 0.275 for middle-aged leachate, increased to 0.679 from 0.470 for young leachate, and increased to 0.337 from 0.066 for old leachate.

According to the results obtained from middle-aged and old leachate experiments, discharge limits have achieved the deep sea discharge criteria (COD<600 mg/L) based on İSKİ Sewer Discharge Regulation. On the other hand, for young leachate, the discharge limits (COD<4000 mg/L) have been provided for full-scale wastewater treatment systems from the end of sewer systems based on same regulation.

Key words: Young, middle-aged and old leachates, EDBM, Fenton oxidation, Response Surface Methodology, optimization.

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde hızlı nüfus artışı, düzensiz kentleşme ve toplumların tüketim alışkanlıklarının değişmesi ile birlikte üretilen katı atık miktarı artmakta ve üretilen bu katı atıkların bertarafı hususunda gelişen teknolojiye rağmen problemler yaşanmaktadır. Evsel katı atıkların bertaraf edilmesinde en ekonomik yöntemin düzenli depolama olması ülkemizde ve tüm dünyada tercih edilmesinin en önemli etkenidir. Düzenli depolama sahalarında bertaraf edilen katı atıklar, zamanla biyolojik bozunmaya uğramakta ve stabilize olmaktadır. Aynı zamanda, katı atıkların bünyesinde bulunan nem muhtevası ve yağmur sularının da etkisiyle kirletici özellikleri pek çok atıksudan daha fazla olan sızıntı suları oluşmaktadır.

Sızıntı suları kompleks yapısı ve yoğun kirletici bileşenleri nedeniyle miktarı her ne kadar diğer atıksulara kıyasla az olsa da arıtımı en zor atıksuların başında gelmektedir. Çözünmüş organik maddeler, fulvik ve humik asitler, inorganik makro bileşenler ve bunların yanı sıra pek çok toksik bileşeni bünyesinde barındırması, sızıntı sularının tek bir yöntemle etkin bir şekilde arıtımını önlemekte, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin kombinasyonları kullanılarak belirlenen deşarj limitleri sağlanmaktadır.

Son dönemlerde sızıntı sularının arıtımı konusunda konvansiyonel arıtma yöntemlerine ilave olarak membran prosesler yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Membran prosesler ile sızıntı sularının etkin bir şekilde arıtımı ve yüksek kalitede tekrar kullanılabilir su üretimi yanı sıra sızıntı sularında bulunan değerli bileşenlerin geri

kazanımı da sağlanabilmektedir. Bu kapsamda membran sistemlerden biri olan elektrodializ ile sızıntı sularının arıtımı pek çok açıdan avantaj sağlamaktadır. Elektrodializ, elektriksel alan etkisi altında iyon seçici membranlar arasından geçirilen bir iyonik çözeltinin katyon ve anyonlarına ayrılmasını sağlayan elektrokimyasal bir prosestir. Sızıntı suyunda iyonik kuvvetin yüksek olması, elektrodializ sistemde daha düşük elektriksel gerilim kuvvetleri ile verimli çalışmasını sağlayarak, elde edilecek asidik ve bazik solüsyonların yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına neden olmaktadır. Böylece sızıntı sularında deiyonizasyon sağlanmakta ve yüksek giderim verimleri elde edilmekte, aynı zamanda katyon ve anyon seçici membranlara ilave olarak bipolar membran kullanımı ile birlikte sızıntı sularından asit ve baz geri kazanımını sağlanabilmektedir.

Literatürde ikisi sızıntı suyu ile yapılmış olmak üzere pek çok elektrodializ çalışması bulunmaktadır. Her ne kadar çok sayıda avantajı olsa da, deşarj standartlarına ulaşma açısından elektrodializ prosesi ile yeterli arıtım sağlanamamakta ve ilave bir son arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır. Yapılan çalışmalara bakıldığında, endüstriyel atıklardan kaynaklanan sızıntı suları için yapılan çalışmada kireç ile ön arıtma ardından ED prosesi ve nihai olarak RO sistemi uygulanmış, % 96,3 KOİ giderimi sağlanmıştır [1]. Diğer bir çalışmada RO sistemi ile arıtılan atıksuyun konsantre kısmı kullanılarak, elektrodializ prosesi ile arıtım araştırılmış ve nihai arıtım için ED çıkışında BOİ₅/KOİ oranı düşük olduğundan dolayı ileri oksidasyon proseslerinden biri olan ozonlama kullanılmıştır [2]. Buradan hareketle ED ile arıtılan sızıntı suyunun nihai arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri ile (ozonlama, Fenton prosesi vb.) hem istenen arıtma verimleri elde edilebilir hem de BOİ₅/KOİ oranı arttırılarak gerektiği taktirde biyolojik arıtıma elverişli su sağlanmış olur.

Yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri ile oluşan bu hidroksil radikalleri tarafından sızıntı suyunda bulunan organik bileşikler oksitlenmekte ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluşmaktadır. Özellikle ana arıtma olarak biyolojik arıtım uygulanması düşünülen sızıntı sularında biyolojik arıtılabilirliği arttırmak ve biyolojik arıtmanın yükünü azaltmak amacıyla pek çok çalışmada ön arıtım için ileri oksidasyon prosesleri

uygulanmıştır. Diğer yandan uygulanan deşarj standartlarına ulaşmak için yeterli arıtım verimine ulaşamayan çok sayıda çalışmada son arıtım basamağı olarak ileri oksidasyon prosesleri tercih edilmiştir. Özellikle literatüre bakıldığında, ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton prosesi ile sızıntı suyu arıtımında gerek ön arıtım gerek son arıtım amaçlı yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Proseste kullanılan demir ve hidrojen peroksitin ucuz olması, homojen yapısından dolayı kütle transfer sınırlamasının olmaması ve prosesin teknolojik olarak basit olması Fenton prosesinin başlıca avantajlarındandır. Fenton prosesi kullanılarak yapılmış sızıntı suyu çalışmalarında oldukça yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Pek çok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda % 45 ile % 85 arasında KOİ giderim verimlerine ulaşılırken [3], [4], [5], [6], [7]. $BOİ_5/KOİ$ oranı 0,14 ile 0,60 değerleri arasında arttırılabilmektedir [8], [9]. KOİ giderimine ilave olarak Fenton prosesi ile sızıntı sularından renk ve koku giderimi de yüksek giderim verimleri ile sağlanmıştır [10].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında elektrodializ bipolar membran (EDBM) prosesi ile arıtılmış ve deiyonize olmuş genç, orta yaşlı ve yaşlı depo sahası sızıntı sularının ilgili deşarj standartlarına ulaşılması amacıyla ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton prosesi ile nihai arıtımı araştırılacaktır. Fenton prosesi ile arıtımı gerçekleştirilecek her üç sızıntı suyu tipi için arıtma performansları; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), amonyak azotu (NH_3-N) ve renk giderim parametreleri açısından Cevap-Yüzey Metodu kullanılarak optimize edilecektir. Elde edilecek sonuçlara göre, deşarj standartları açısından Fenton prosesinin uygun olup olmadığı değerlendirilecektir. Ayrıca yüksek giderim verimleri elde edilen çalışma setlerinde $BOİ_5/KOİ$ oranları belirlenerek Fenton prosesinin $BOİ_5/KOİ$ oranını arttırmadaki etkinliği incelenecektir.

1.3 Hipotez

Sızıntı suları içerisinde barındırdığı pek çok kirletici parametre ile tek bir arıtma sistemi ile etkin bir şekilde arıtılamamakta ve ilave arıtma basamaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde belirtildiği gibi ileri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton prosesi ile sızıntı sularının nihai arıtımı sağlanabilmekte ve deşarj kriterlerinin yakalanması açısından diğer arıtma sistemlerine göre avantaj sağlanmaktadır. Bu amaçla ön arıtımı yapılmış ve elektrodializ bipolar membran prosesi ile belirli bir seviyeye kadar arıtılmış ve kısmen deiyonize olmuş sızıntı sularının kanalizasyona deşarj standartlarının sağlanması amacıyla Fenton prosesi ile arıtılıp arıtılamayacağı araştırılacak, Cevap-Yüzey metodu ile optimizasyon çalışmaları yapılarak proses performansları değerlendirilecektir.

SIZINTI SULARI

2.1 Sızıntı Suyunun Oluşumu

Günümüzde katı atıkların uzaklaştırılması ve bertarafında diğer yöntemlere göre çok daha ekonomik olması sebebiyle düzenli depolama yaygın olarak kullanılmaktadır. Düzenli depolama ile katı atıklar kontrollü bir şekilde inert ve stabilize olmuş maddelere dönüşüncüye kadar ayrışmaya devam etmektedir. Depolama alanına yağmur sularının girmesi ve atıkların biyokimyasal olarak ayrışması sonucunda organik ve inorganik açıdan yüksek kirliliğe sahip sızıntı suları oluşmaktadır [11]. Sızıntı suları çok sayıda bileşen içermektedir ve kalitesi sürekli değişmektedir. Sızıntı suyu kalitesindeki değişim izlenerek depo sahasındaki çöpün yaşı ve stabilizasyon durumu hakkında bilgiye sahip olunabilir [12]. Sızıntı suyunun kompozisyonu ve miktarı pek çok faktöre bağlıdır. Bunlardan bazıları,

- Atıkların kalitesi ve dağılımı,
- Atık miktarı,
- Depolama tekniklerine ve atıkların sıkıştırılma derecesi,
- Depo sahası yaşı,
- Atıkların ayrışmasında biyokimyasal ve fiziksel prosesler,
- Atıkların nem içeriği ve absorpsiyon kapasitesi,
- Yağış, rutubet ve evaporasyon oranı,
- Depo sahasının topografyası,
- Hidrojeoloji,
- Bitki örtüsü [13].

2.2 Sızıntı Suyu Kompozisyonu

Sızıntı suyunda 200'den fazla organik bileşen tanımlanmıştır. Bunlar cyclic hidrokarbonlar, bicyclic bileşenler, aromatik hidrokarbonlar, benzenler, alkol ve eterler, ketonlar, fenoller, fitalatlar, furanlar, nitrojen, fosfor, sülfür, silika içeren bileşenler ve diğer tanımlanamayan bileşenlerdir. Yukarıda sayılan bileşenler arasında 35 birincil kirletici bulunmaktadır ki bunlar, kloro ve diklorobenzen, toluen, etilbenzen, ksilenler, styrenler, naphthalene, metil, dimetil, trikloro-, tetrakloro- ve pentakloro fenoller, dibenzofuranlar, fosforik asit tributil'dir. Bu sebepten dolayı, pek çok ülkede sızıntı suları çevre için tehlikeli etkilere sahiptir.

Daha önce bahsedildiği gibi sızıntı suyu üretimi ve kompozisyonunda etkisi olan pek çok faktör, değişik miktar ve kalitede sızıntı suyu oluşmasında da etkilidir. Ayrıca sızıntı suyu kompozisyonu, depolanan atıklarda anaerobik proseslerin meydana gelmesi ve sızıntı suyu yaşına bağlı olarak sürekli değişmektedir.

Depo sahası yaşı 3 ile 5 yıldan az olduğunda, anaerobik atık ayrışmasının ilk basamağı olan asidojenik faz nedeniyle sızıntı suyunda çeşitli organik bileşenler yüksek konsantrasyonda olmaktadır. Bu durumda, hem $KOİ$ hem de $BOİ_5$ oldukça yüksek konsantrasyondadır ve pH bu fazda üretilen uçucu yağ asitlerinden dolayı düşüktür. $BOİ_5/KOİ$ oranı, sızıntı suyu yüksek oranda biyolojik olarak bozunabilen organik bileşenler içerdiğinden dolayı 0,7 değerinden büyüktür. Sızıntı suyu yaşı arttıkça hem kolay bozunabilen bileşenler hem de $BOİ_5/KOİ$ oranı azalmaktadır. Depolanan atıklar tamamen stabilize olduğunda $BOİ_5/KOİ$ oranı 0,1 değerine düşmektedir.

Sızıntı suyundaki humik asit ve fulvik asit miktarı $BOİ_5/KOİ$ oranının azalması ile artış göstermektedir, çünkü bu tür maddelerin yapıları sızıntı suyu yaşı ile değişmektedir ve bunun ardından bakterilerin reaksiyonu çok zorlaşmaktadır. Genç depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda humik asit moleküllerinin aromatik halkaları daha az yoğundur ve moleküller küçük boyuttadır. Depo yaşının artması ile birlikte humik asit molekülleri büyümekte ve daha çok aromatik halkalar yapmaktadır. Bunun anlamı, depo sahası yaşı artması ile birlikte sızıntı suyunun humifikasyon derecesi artmaktadır. Sızıntı suyunda humik asit ve fulvik asit bulunması sadece biyobozunmaya direnç

gösterdiğinden dolayı değil aynı zamanda kirleticiler için birleşme eğilimi olduğundan dolayı önemlidir.

Depo sahası yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun pH'sı değişmektedir. Anaerobik atık ayrışmasının ikinci fazı olan metanojenik fazda pH 8,5-9 değerindedir. Depo sahası yaşına bağlı olarak değişiklik gösteren pH ve BOİ₅/KOİ oranı Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [13].

Çizelge 2.1 Depo sahası yaşının sızıntı suyu pH'sı ve BOİ₅/KOİ oranına etkisi

Depo sahası yaşı	Atık ayrışma derecesi	Sızıntı suyu pH'sı	BOİ ₅ /KOİ oranı
Genç (<5 yıl)	Taze, atık ayrışması olmamış	<6,5	0,7
Orta (5-10 yıl)	Kısmen ayrışmış, kısmen stabilize olmuş	6,5-7,5	0,5-0,3
Yaşlı (>10 yıl)	İyi stabilize olmuş	>7,5	0,1

Sızıntı suyu bileşimi depo sahası yaşına bağlı olarak önemli derecede değiştiğinden dolayı herhangi bir kirletici için sabit bir konsantrasyon değerinden söz etmek mümkün değildir. Ancak genel anlamda bütün kirleticilerin zamana bağlı olarak konsantrasyonları azalma eğilimindedir.

Sızıntı suyundaki kirletici maddeler dört grup altında incelenebilir. Bunlar;

- 1) Çözülmüş organik maddeler; KOİ, TOK, uçucu yağ asitleri (UYA), humik asit ve fulvik asitler.
- 2) İnorganik makro bileşenler; magnezyum (Mg²⁺), kalsiyum (Ca²⁺), amonyum (NH₄⁺), sodyum (Na⁺), potasyum (K⁺), demir (Fe²⁺), mangan (Mn²⁺), klorür (Cl⁻), sülfat (SO₄²⁻), hidrojen karbonat (HCO₃⁻)
- 3) Ağır metaller; kadmiyum (Cd), krom (Cr), kurşun (Pb), bakır (Cu), çinko (Zn) ve nikel (Ni)
- 4) Evsel ve endüstriyel kimyasal maddelerden kaynaklanan ve çoğunlukla 1 mg/L'den daha düşük konsantrasyonlarda bulunan ksenobiyotik organik

bileşikler (XOC). Bu bileşikler fenoller, pestisitler, aromatik hidrokarbonlar ve klorlu alifatikler içerirler [14].

Çizelge 2.2 Eski ve yeni katı atık depo sahalarının sızıntı suyu içerikleri arasındaki farklar [15]

Sızıntı suyu içeriği	Yeni katı atık depo sahası (<2 yıl)	Eski katı atık depo sahası (>10 yıl)
BOİ ₅	2000-30000	100-200
KOİ	3000-60000	80-160
AKM	200-2000	100-400
Organik Azot	10-800	80-120
NH ₃ -N	10-800	20-40
Nitrat	5-40	5-10
TP	5-100	5-10
Ortofosfat	4-80	4-8
Alkalinite	1000-10000	200-1000
pH	4,5-7,5	6,6-7,5
Toplam sertlik	300-10000	200-500
Kalsiyum	200-3000	100-400
Magnezyum	50-1500	50-200
Potasyum	200-1000	50-400
Sodyum	200-2500	100-200
Klorür	200-3000	100-400
Sülfat	50-1000	20-50
Toplam demir	50-1200	20-200

Genç ve yaşlı sızıntı suyuna ait özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir. Sızıntı suyunun karakterizasyonu ve kirlilik potansiyelini ortaya koyabilmek için BOİ₅/KOİ oranından başka KOİ/TOK ve SO₄⁻²/Cl⁻ gibi oranlara da ihtiyaç duyulmaktadır. SO₄⁻²/Cl⁻ oranı ile Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP) ters orantılı olup, depo sahasında anaerobik ayrışmanın gerçekleştiği safhada ORP en düşük seviyededir. Depo yaşı arttıkça sızıntı suyunun KOİ/TOK oranı azalma eğilimindedir. Genç sızıntı suyunda KOİ/TOK oranı 3,3 iken yaşlı depo yaşına sahip olanlarda 1,16’ya düşmektedir [16]. Bu durum sızıntı suyunda zamanla karbonlu maddelerin değiştiğini ve kirlilik türlerinde farklılıklar olduğunu göstermektedir [17].

2.3 Sızıntı Suyu Toksisitesi

Sızıntı suları organik ve inorganik bileşenlerin karışımından oluşur. Bu bileşenlerin pek çoğu ise çevre üzerinde zararlı etkiler oluşturmaktadır. Bunların toksisitelerinin

değerlendirilmesi yetersiz olduğu gibi risk değerlendirmesi de eksik kalmıştır. Bu yüzden sızıntı suyunun toksisite değerlendirmesini tamamen incelemek gerekir ve bu biyolojik tarama metodları (biological screening methods) ile (biotest) yapılmalıdır.

Toksisite testleri genellikle akut ve kronik olarak gruplandırılır. Akut toksisite kısa süreli maruz kalma durumlarında ölçülür ve balıklar için ölüm, kabuklular için immobilité ve algler için fotosentezin azalması olarak ifade edilir. Kronik toksisite değerlendirmesi, akut toksisite testleri ile ölümcül etkisi olmadığı kanıtlanmış konsantrasyonlara uzun süre maruz kalma ile yapılır. Bakteriler, algler ve küçük kabuklular gibi kısa bir yaşam döngüsü olan canlılar için kronik testler birkaç nesil için yapılmalıdır. Balıklar gibi daha uzun yaşam döngüsüne sahip canlılar için kronik testler üreme, embriyo, larval büyüme ve hayatta kalma gibi çeşitli yaşam basamaklarında yapılmalıdır [13]. Çizelge 2.3’de sızıntı suyunun toksisitesinin belirlenmesinde kullanılan yaygın yöntemler verilmiştir.

Çizelge 2.3 Sızıntı suyu toksisitesinin belirlenmesinde uygulanan yaygın biotestler [13].

Tropik seviye	Organizma	Etkili parametre
Balık	Zebra balığı, lepistes, gökkuşağı alabalığı, koca golyan balığı	Larva ve yavru balıkların hayatta kalmasının azalması
Kabuklular	Daphnia magna, ceriodaphnia dubia, mysidopsis	Larvaların hayatta kalmasını azalması
Bitkiler	Lemna minor, turp(radish), süpürge darısı (sorghum)	Büyüme inhibisyonu, çimlenme ya da tohumlamanın azalması
Algler	Selenastrum capricornutum, nitzschia palea, skeletonema costatum	Fotosentezin inhibisyonu, hücre büyümesinin inhibe olması
Bakteriler	Photobacterium phosphoreum(microtox), Salmonella typhimurium(ames test)	Işık yayma inhibisyonu Revertants

2.4 Sızıntı Suyu Arıtım Metotları

Sızıntı suyu arıtımı, istenen arıtma verimini elde etmek için bir dizi arıtma prosesinin kullanımını gerektirmektedir. Sızıntı suyu arıtımı ile ilgili literatüre bakıldığında pek çok

Çalışma bulunmaktadır. Ancak sızıntı suyu karakterizasyonu sürekli değiştiğinden ve her bir depo sahasının sızıntı suları farklı kirletici bileşenler içerebildiğinden dolayı her bir depo sahasında oluşan sızıntı sularının kendilerine has özellikleri dikkate alınarak arıtılabilirlik seçeneklerinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

Sızıntı suyu arıtımında sızıntı suyunun özelliklerine uygun arıtma yöntemini seçmek önem arzeder. Seçilecek olan arıtım metodu, değarj standartları, uygulanabilirlik, maliyet, ihtiyaçlar, kısıtlamalar ve çevresel etki açısından dikkatle incelenmelidir.

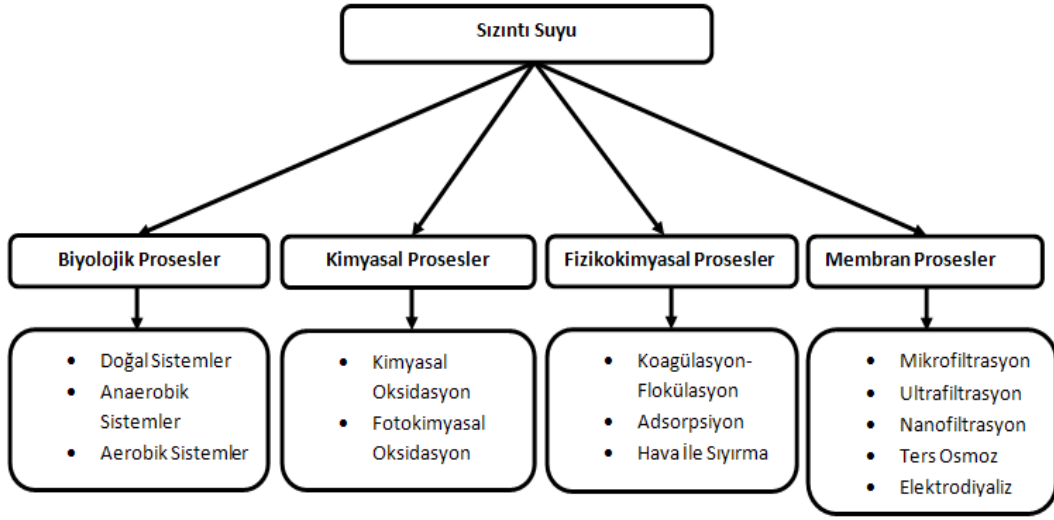
Arıtma yöntemi seçiminde göz önüne alınması gereken kriterler;

- Sızıntı suyu özellikleri; organik ve inorganik madde içeriği, depo sahası yaşına bağlı olarak sızıntı suyu kategorisi,
- Zararlılık potansiyeli; organik ve inorganik zararlı ve toksik maddelerin yüksek konsantrasyonları,
- Değarj alternatifleri; şehir atıksu kanal sistemine değarj, yüzeysel sulara değarj, arazide arıtma, depo sahasına geri devir,
- Arıtma derecesi; sızıntı suyu bileşenleri ve değarj standartları,
- Arıtılabilirlik alışmaları; laboratuvar ölçekli yapılan deneysel çalışmalar, uygulanabilir teknolojiler,
- İşletme; arıtmada kullanılan ekipmanları bakım ve onarım ihtiyacı, personel güvenliği,
- Maliyet; gerekli bütçenin tahsisi

olarak verilebilir [18].

Sızıntı sularının arıtımı için kullanılan metotlar, fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri biyolojik arıtma yöntemlerinin kombinasyonlarıdır. Çünkü bu metotlardan herhangi birini kullanarak istenen arıtma verimini elde etmek sızıntı suyu karakterizasyonu açısından oldukça zordur. Sızıntı suyu arıtımında fiziksel yöntemler; çökeltme, hava ile sıyırma [19], [20], adsorpsiyon [21], [22], [23], membran filtrasyondur [24]. Koagülasyon-flokülasyon [22], kimyasal çöktürme [25], kimyasal-elektrokimyasal oksidasyon olarak sınıflandırılabilir. Biyolojik arıtma metodları ise genel olarak aerobik,

anaerobik ve anoksik prosesler olarak sınıflandırılabilir. Son yıllarda membran teknolojiler, konvansiyonel artıma metodlarına alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Nanofiltrasyon [26], [27], [28], mikrofiltrasyon [28], ultrafiltrasyon [29], ters ozmos [30], [31], ve elektrodializ [1], [32] kullanımı yaygınlaşan membran teknolojilerindedir.



Şekil 2.1 Sızıntı suyu arıtımında kullanılan metotlar

2.4.1 Biyolojik Prosesler

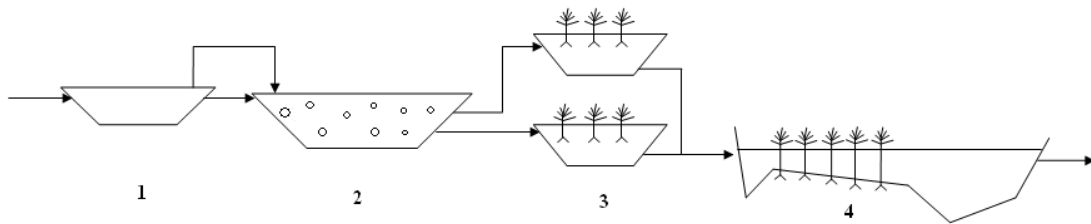
2.4.1.1 Doğal Sistemler

Arazide arıtma; toprakta gerçekleşen doğal arıtma proseslerindendir. Sızıntı suları bitki örtüsü üzerindeki çimenlik alanlara, turba bataklıklarına, ormanlık alanlara ya da yaşlı depo sahalarına püskürtülebilir. Bu teknik az kuvvetli sızıntı suyu için önerilebilir. Tipik hidrolik yükleme oranı pratikte yaklaşık $56 \text{ m}^3/\text{saat.gün}$ 'dür. Daha önceki uygulama sonuçlarına göre çim sulama amacıyla hidrolik yükleme oranı $45 \text{ m}^3/\text{saat.gün}$ için kirlilik giderimi gerçekleşmiştir. Ancak bu metod çeşitli problemleri de beraberinde getirmektedir. Yanlış hidrolik yükleme oranları toprak yapısını ve bitki örtüsünü bozmaktadır. Ayrıca sızıntı suyunda bulunan ağır metaller ve refraktör organik

bileşenler toprakta ve bitkilerde birikmektedir. Problemleri ve kısıtlamalarından başka bu teknik koku problemine neden olmaktadır.

Lagünlerde ve sulak alanlarda arıtma; lagün ve sulak alanlar sızıntı suyu arıtımı için düşük yatırım ve operasyonel maliyetleri ile basit ve sağlıklı bir yöntem olabilir. Bu teknik ayrıca kalifiye personele ihtiyaç duymamaktadır. İngilterede lagün ve sulak alanlar sızıntı suyu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle biyolojik arıtma arkasından cilalama basamağı olarak uygulanmaktadır.

Genelde, sızıntı suyu lagün ve sulak alanlarda aerobik ve anaerobik olmak üzere oldukça esnek bir şekilde arıtılabilir. Sızıntı suyu bekletme süresi 10-20 gün civarında ve hidrolik yükleme oranı değişebilmektedir [13].



Şekil 2.2 Sızıntı suyu arıtma tesisi, anaerobik lagün (1), aerobik lagün (2), paralel iki sulak alan (3), tek bir sulak alan (4) [13]

2.4.1.2 Anaerobik Sistemler

Anaerobik arıtma farklı mikroorganizma gruplarının birlikte rol aldığı çok karmaşık bir biyokimyasal süreçtir. Genellikle iki grup mikroorganizma türü esas görevi üstlenmektedir. Bunlar, asit bakterileri ve metan arkeleridir.

Kompleks organik maddelerin anaerobik ortamda ayrışması genel olarak üç safhalı bir proses halinde ele alınmaktadır. Bunlar;

1. Yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin hidrolizi,
2. Düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin asit bakterileri tarafından uçucu yağ asitlerine dönüştürülmesi,
3. Asetik asit ve H_2 'den CO_2 ve CH_4 üretimi.

Hidroliz safhasında, hücre dışı enzimlerle protein, yağ ve karbonhidratlar yapıtaşlarına ayrıştırılmakta ve aminoasit , yağ asitleri ve şeker elde edilmektedir. Hidroliz safhası bazı durumlarda hız sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir. Özellikle bazı selülozlu maddeler anaerobik arıtmada hidroliz sınırlayıcı rol oynamaktadır.

Asit üretimi safhasında hidroliz ürünleri asetik asit veya işletme şartlarının kararlı olmaması durumunda propiyonik, butirik, izobutirik, valerik ve izo valerik asitlere dönüştürülmektedir.

Metan üretimi safhası çok yavaş işleyen bir süreçtir ve anaerobik arıtmada hız sınırlayıcı safha olarak kabul edilmektedir. Metan, asetik asitin parçalanması ve H_2 ile CO_2 'nin sentezi sonucu oluşur. Anaerobik arıtmada üretilen metan'ın %30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i ise asetik asidin parçalanması sonucu oluşmaktadır. Metan arkeleri pH 6,7-8 aralığında faaliyet gösterdiğinden dolayı pH değişimlerine karşı oldukça hassastırlar [12].

Sızıntı suyunun anaerobik arıtımı evsel atık depo sahasında meydana gelen anaerobik proseslere benzer şekildedir. Organik bileşenler ilk olarak daha basit formlara hidroliz edilmektedir. Proteinler aminoasitlere, lipidler yağ asitlerine, purinler, primidinler nükleik asitlere dönüştürülmektedir. Ardından hidroliz ürünleri fermentasyon prosesine tabi tutulmaktadır. Özellikle genç sızıntı sularının arıtımında literatürde çok sayıda yapılmış çalışma bulunmaktadır [33], [34], [35], [36], [37].

Anaerobik arıtım genellikle BOI_5 değeri oldukça yüksek olan genç depo sahası sızıntı sularına uygulanmaktadır. Genç depo sahası sızıntı suları yüksek oranlarda kolay biyobozunabilir organik kirleticiler (uçucu yağ asitleri, alkoller ve aldehytler gibi) içerdiğinden dolayı anaerobik arıtmaya uygundur.

Sızıntı suyu arıtımında kullanılan anaerobik prosesler,

- UASB (Upflow anaerobic sludge blanket- yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik) reaktör;
- AF (anaerobik filtreler);
- ASBR (anaerobik ardışık kesikli reaktör);

- AHBF (anaerobik hibrit yataklı filtre)

Literatürde son yıllarda anaerobik proseslerin sızıntı suyunda bulunan organik karbonun %70-80 'ini, BOİ₅'in %90'ını tamamen giderdiği belirtilmektedir. Çizelge 2.4'de kullanılan farklı tip reaktörlere karşı sonuçlar detaylı olarak verilmiştir [13].

Çizelge 2.4 Farklı Anaerobik Reaktör Performansları

Reaktör tipi	Reaktör hacmi (L)	HRT (gün)	Sıcaklık (°C)	KOİ giderimi (%)	Biyogaz üretimi (L/kgKOİ)	Biyogazın CH ₄ içeriği(%)
AF	24	5	25-34	70	400-500	80
Paket yataklı reaktör	3	8	21-24	95	580	74
UASB	12,7	1,9	29	83	499	75,5
Tam ölçekli AHBFs(anaerobik filtre/ UASB)	135.000	-	35	95	500	72
AHBFs (anaerobik filtre/UASB)	2,75	2,4	35	37,5-76	-	-
ASBR	2	1,5-10	35	57-74	-	-
UASB	40	0,96	23	57-63	-	-

2.4.1.3 Aerobik Sistemler

Aerobik arıtım çözünmüş oksijen varlığında mikroorganizmaların yaşamlarını sürdürebilmeleri için atıksuda bulunan organik ve inorganik maddeleri oksitleyerek stabil hale getirmeleridir. Mikroorganizmalar oksijen varlığında karbonlu bileşiklerini parçalayarak CO₂ ve H₂O'ya dönüştürürler. Azotlu bileşikler ilk olarak amonyağa daha sonra ise nitrata dönüştürülürler [38].

Sızıntı suyundaki kirleticilerin aerobik arıtımı aktif çamur gibi askıda büyüyen sistemlerle olabileceği gibi farklı tipte sabit film reaktörlerde de yapılabilir. Aktif çamur evsel katı atık depo sahası sızıntı sularının arıtımında uygulanan ana proseslerden biridir. Bu proses biyolojik ayrışabilen organik bileşenlerin biyokimyasal oksidasyonu için kullanılmaktadır.

Organik bileşenlerin aktif çamur vasıtasıyla giderim verimi son derece değişkendir ve sızıntı suyu kompozisyonundaki ana bileşenlere bağlıdır. Klimiuk ve Kulikowska, genç sızıntı suyu ile yapılan aktif çamur AKR (Ardışık Kesikli Reaktör) ile yaptıkları çalışmada hidrolik bekleme süresi 12 ve 2 saat iken ve çamur yaşı 58 ve 19 gün iken sırasıyla %83 ve %71 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Sızıntı sularının aktif çamur sistemiyle arıtılması durumunda oluşan çamur oldukça problemlidir. Sızıntı sularının arıtıldığı aktif çamur tesislerinde çamur kabarma problemlerine sıklıkla rastlanmaktadır. Ayrıca oluşan çamuru şartlandırmak için normal çamura göre çok daha fazla kimyasal madde kullanımı gerekmektedir [11].

Sızıntı suyu arıtımı üzerine nitrifikasyonun etkisi genellikle amonyak azotunun %90'ına yakınının oksitlenmesini ve amonyak azotu konsantrasyonunun çıkış akımında 10 mg N /L'ye düşürülmesini mümkün kılabilir. Ancak bu sonuçlar farklı aktif çamur sistemleri için, tek basamaklı yada çok basamaklı sistemler için, kullanılan farklı hidrolik bekleme süreleri, çamur yaşı, organik yükleme oranı ve azot yükleme oranı için değişiklik gösterecektir.

Sızıntı suyunun farklı kompozisyonundan dolayı, pek çok sistem arıtım için kullanılabilir. Örneğin, farklı depo sahalarından farklı amonyak azotu konsantrasyonları sızıntı suyunda geçebilir. Ayrıca refraktör organik bileşenler ve toksik maddeler sızıntı sularında farklı miktarlarda bulunabilir. Yüksek amonyak ve toksik maddelerin varlığı söz konusu olduğunda aktif çamur sistemi ile yeterli arıtma verimi elde edilemez ve granül aktif karbon ilavesi gibi ekstra çözümlere başvurulur.

Sızıntı suyunda bulunan toksik bileşenler ve bunların yüksek konsantrasyonları aktif çamur sisteminde zayıf çökeltme özellikleri gibi sorunlara neden olur ve mikroorganizmaların sistemden atılmasına yol açar.

Biyofilm sistemler kullanılarak sızıntı suyunun arıtımında, sızıntı suyunun kompozisyonu ve kullanılan taşıyıcı tipi son derece önemlidir. Sızıntı suyunun BOİ₅/KOİ oranı 0,6 için uygulanan biyofiltrede geniş yüzey alanı, porozitesi ve absorpsiyon

kapasitesi ile bilinen spesifik açık-hücre plastik köpük kullanıldığında %96 BOI_5 giderimi, %80 KOI , %90 TKN ve %50 TN giderimi elde edilmiştir.

Biyolojik prosesler vasıtasıyla sızıntı suyunun arıtımında biyofilm uygulamaları ile iyi verimler elde edilebilmektedir. Değişik hareketli ve sabit taşıyıcılar üzerinde bağlı büyüyen biyomass sızıntı suyu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Biyofilm bağlı büyüdüğünde mikroorganizmaların özellikleri değiştiği için biyofilm reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyofilm sistemlerdeki mikroorganizmalar çevresel parametrelerin değişimine ve toksik maddelere karşı aktif çamura göre çok daha dayanıklıdır ve mikroorganizmanın yıkanarak reaktörden atılma problemi olmamaktadır.

Bağlı büyüyen sistemlerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar, taşıyıcı malzemelerin pahalı oluşu ve sistemde daha yüksek konsantrasyonlarda oksijene ihtiyaç duyulması olarak sıralanabilir [13].

Çok yaygın olmamakla birlikte sızıntı suyunun arıtımı için damlatmalı filtreler ve döner biyodiskler de kullanılabilir. Bu tür sistemlerde nitrifikasyonda gerçekleştiğinden dolayı amonyak azotu giderimi söz konusu olmaktadır.

Sonuç olarak sızıntı sularının aerobik arıtımında BOI_5/KOI oranı yani biyolojik olarak arıtılabilirliği oldukça önemlidir. Bu nedenle genellikle aerobik sistemler, genç depo sahalarında oluşan sızıntı sularının arıtımında etkilidir [39], [40], [41].

Sızıntı suyunun aktif çamur prosesi ile arıtımında laboratuvar ölçekli yapılmış pek çok çalışmada %90-99 arasında BOI ve KOI giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda %80-99 oranında metal gideriminin gerçekleştiği vurgulanmıştır. Sızıntı sularının aktif çamur prosesi ile arıtımında operasyonel şartlar oldukça önem kazanmaktadır. MLVSS konsantrasyonu 5000-10000 mg/L arasında, F/M oranı 0,02-0,06 $BOI_5/MLVSS.gün$ arasında olmalıdır. Hidrolik bekleme süresi (HRT) 1-10 gün arasında, çamur yaşı ise 15-65 gün arasında değişebilir. Operasyonel şartlardan da görüldüğü gibi sızıntı suyunun aktif çamur prosesi ile arıtımında yüksek biyokütle konsantrasyonu, düşük F/M oranı, yüksek HRT ve çamur yaşı gerekmektedir [42].

Sızıntı suyunun aktif çamur prosesi ile arıtımında pek çok dezavantaj bulunmaktadır. Bunlardan biri aşırı havalandırma ve yüksek metal konsantrasyonlarına bağlı olarak köpük oluşumudur. Bu nedenle köpük önleyici ajanların kullanım gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Bir diğer problem ise nütrient eksikliğine bağlı olarak biyolojik aktivitenin inhibisyonudur. Özellikle sızıntı suyundaki fosfor eksikliğinden dolayı biyolojik aktivite durmaktadır. Bu nedenle sızıntı suyuna gerekli nütrient ilave edilmelidir. Bunların yanı sıra metal ve diğer bileşenlere bağlı olarak biyolojik aktivite inhibe olabilmektedir [42].

2.4.2 Kimyasal Prosesler

Sızıntı sularının kimyasal arıtımında ileri oksidasyon prosesleri anahtar rol oynamaktadır. Hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\cdot$) oluşumundan dolayı oksidasyon oranı artmakta ve etkili sonuçlar elde edilmektedir (Şekil 2.3). Bu serbest radikaller oksidant ilavesi ile üretilmekte ve yüksek reaktiviteye, organik bileşenlere karşı düşük seçiciliğe ve yüksek oksidasyon potansiyeline ($E^0=2,80 \text{ V}$) sahip olmaktadır. Genellikle ileri oksidasyon prosesleri iki grup altında toplanmaktadır. Bunlar, kimyasal oksidasyon (fotoliz olmaksızın) ve fotokimyasal oksidasyondur.

Kimyasal oksidasyon;

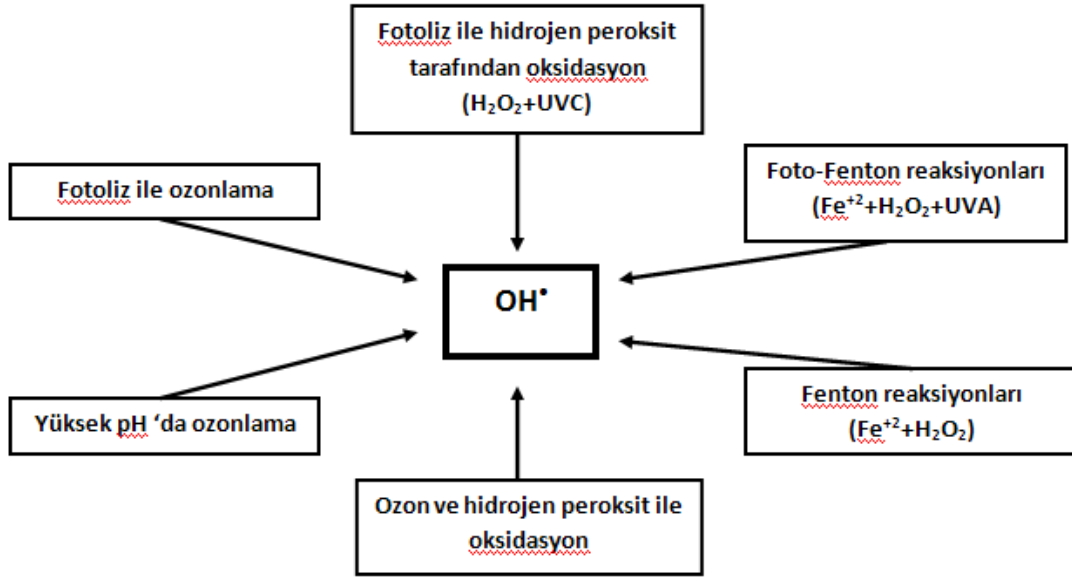
- Yüksek pH da ozon ile oksidasyon,
- Ozon ve H_2O_2
- Fenton ile oksidasyon'dur.

Fotokimyasal oksidasyon ise;

- UV ışınlarıyla kombine ozon oksidasyonu,
- UV ışınlarıyla kombine H_2O_2 oksidasyonu,
- UV ışınlarıyla kombine fenton ajanları ile oksidasyon,
- Fotokataliz 'dir [13].

İleri kimyasal oksidasyon prosesleri ile sızıntı sularının arıtımı, daha çok biyolojik arıtım öncesi biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması amacıyla uygulanmıştır. Sızıntı suyunda

bulunan toksik ve kalıcı organik maddelerden dolayı biyolojik arıtım ile yeterli verim elde edilememektedir. Bu tip atıksulardan toksisite ve organik maddelerin giderilmesi için biyolojik arıtmadan önce ileri oksidasyon prosesleri olan kimyasal prosesler kullanılmaktadır [43].



Şekil 2.3 Sızıntı suyu arıtımında kullanılan kimyasal ve fotokimyasal prosesler [13]

2.4.3 Fizikokimyasal Prosesler

Fizikokimyasal metodlar, biyolojik metodlar ile birlikte kullanılarak arıtma veriminin artırılması sağlanmaktadır. Bu teknik ile sızıntı suyunda bulunan biyolojik olarak parçalanmayan bileşenlerin (humik, fulvik asit gibi) ve toksik bileşenlerin giderimi sağlanmaktadır. Bu metodlar; koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon ve membran prosesler olarak sıralanabilir.

2.4.3.1 Koagülasyon-Flokülasyon

Belirli koagülant maddelerin eklenmesi, hızlı karıştırma ve yavaş karıştırmanın ardından çökeltme ile atıksularda belirli bir düzeyde arıtım söz konusudur. Günümüzde daha çok içme suyu eldesinde kullanılan koagülasyon-flokülasyon prosesi, atıksuların arıtımında da uygulanabilmektedir.

Koagülasyon ve flokülasyon stabilize ve yaşlı depo alanlarının sızıntı sularının arıtımında başarılı bir şekilde uygulanabilir. Yaygın olarak biyolojik arıtma ya da ters osmoz öncesi ön arıtım olarak kullanılabileceği gibi, nihai parlatma basamağı olarak da uygulanabilir. Alüminyum sülfat, demir sülfat, demir III klorür gibi koagülantlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sızıntı suyu arıtımı için yapılan pek çok çalışmada koagülasyon-flokülasyon proses optimizasyonu için koagülant seçimi, optimum deney şartlarının belirlenmesi ve pH etkisi belirlenmiştir [19]. Kolay giderilebilen organik maddelerin atıksulardan arıtılmasında basit ve faydalı bir proses olmasına rağmen, arıtım sonrası oluşan kimyasal çamurun bertarafı bir dezavantajdır [11].

Genç sızıntı suyu ile yapılan bir koagülasyon-flokülasyon çalışmasında %10-25 arası KOİ ve TOK giderimi gerçekleşmiştir. Benzer olarak, stabilize olmuş sızıntı suyu ile yapılan bir çalışmada ise %75 KOİ giderimi gerçekleşmiştir [44].

2.4.3.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi sızıntı sularının arıtımında kimyasal, fiziksel ve biyolojik proseslerle birlikte bir arıtım basamağı olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan adsorban madde granül ya da toz aktif karbondur. Karbon adsorpsiyonu %50-70 arası KOİ ve amonyak azotu giderimine izin vermektedir. Kısaca aktif karbon adsorpsiyonundaki amaç, toksik ağır metallerin ve organiklerin giderimi ile suyun parlatılmasıdır.

Aktif karbonun yanı sıra, başka adsorban maddelerin de adsorpsiyon performansları test edilmiştir. Bu maddeler, zeolit, vermikulit, illit, kaolin, aktiflenmiş alüminyum oksit ve evsel atık yakma külleridir [44].

Son zamanlarda, adsorpsiyon ve biyolojik arıtım simultane olarak kullanılmaktadır. Örneğin, ön arıtımı yapılmış bir sızıntı suyuna (koagülasyon-flokülasyon ve hava ile asıyırma) biyolojik arıtım esnasında havalandırma tankına toz aktif karbon ve zeolit ilavesi ile adsorpsiyon uygulanmıştır. Toz aktif karbon ve zeolit konsantrasyonu 2 g/L iken %77 ile %87 arasında KOİ giderim verimi elde edilmiştir [19].

2.4.3.3 Hava ile Sıyırma

Hava ile sıyırma prosesi ile yüksek konsantrasyonlarda amonyum azotu içeren atıksulardan amonyak giderimi yapılmaktadır. Sızıntı sularında toksisiteye sebep olan yüksek seviyelerde bulunan amonyum azotu hava ile sıyırma ile elimine edilmektedir. Bu proses yüksek pH değerlerinde amonyumun amonyak formuna dönüştürülerek uçurulması esasına dayanmaktadır. Yapılan bir çalışmada, 20 °C sıcaklıkta 24 saat bekleme süresinde pH 11'de iken %89 amonyum giderimi gerçekleşmiştir [19].

Bu proseste atıksu pH'sının öncelikle yüksek pH değerlerine çıkarılması ve sonrasında çıkış suyunun nötralizasyon gereksinimi prosesin en önemli dezavantajlarından. Ancak buna rağmen daha önce de belirtildiği gibi yüksek amonyum içeren sızıntı sularından amonyumun giderilmesi için sıklıkla uygulanan bir yöntemdir.

2.4.4 Membran Prosesler

Sızıntı sularının sürekli değişen kompozisyonları ve depo sahası yaşına göre oluşan sızıntı sularının birbirinden farklı özelliklere sahip olması nedeniyle en uygun arıtma çözümü membran proseslerdir [13]. Konvansiyonel arıtma sistemlerine göre daha az alan ihtiyacının olması, sürekli işletilebilir olması ve bunların yanı sıra yüksek kirlilik yüklerini karşılayabilmesinden dolayı sızıntı suyunun membran sistemlerle arıtılması oldukça avantajlıdır. Ancak bu avantajlarının yanı sıra, membran sistemlerle arıtım sonrası yüksek kirliliğe sahip olan konsantre akımın kontrolü problem teşkil etmektedir [17].

Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) gibi ana membran prosesleri sızıntı sularının arıtımında kullanılmaktadır [19].

2.4.4.1 Mikrofiltrasyon

MF ile her zaman etkili bir şekilde kolloid ve askıda maddelerin giderimi söz konusudur. Bu nedenle MF genellikle bir sonraki membran proses öncesinde (UF, NF ya da RO) ön arıtım amaçlı uygulanmaktadır. Fakat tek başına kullanımı arıtma verimi açısından uygun değildir [19].

2.4.4.2 Ultrafiltrasyon

UF ile etkili bir şekilde makromoleküller ve partiküller giderilmektedir. Ancak tabi ki giderim verimi kullanılan membran modülüne ve malzemesine göre değişmektedir. UF, belirli bir sızıntı suyu için organik kirleticilerin baskın molekül kütlelerini değerlendirmek ve fraksiyonlarını belirlemek için bir araç olabilir. Ayrıca, membran ile yapılan testlerde permeat (süzüntü), süzüntüdeki direnç ve toksisite hakkında bilgi verebilir. Tabet ve diğerlerine göre, UF, köklü mevcut düzenlemeler nedeniyle sızıntı suyunun arıtımında birincil araç olmaktan çıkarılmıştır. UF, ters osmoz membranlarının tıkanma eğiliminden dolayı sızıntı suyundaki daha büyük moleküler ağırlıklı bileşenlerin giderilmesi için kullanılmaktadır.

Son zamanlarda UF prosesi, sızıntı sularının biyolojik arıtımından sonra son arıtım olarak uygulanmaktadır. Pek çok hibrit proses örneğin aktif çamur-UF-RO denenmiştir. Bazı araştırmalarda sadece UF ile %50 oranında organik madde giderildiği belirtilmiştir.

UF membranlar sızıntı suyunun arıtımında tam ölçekli membran biyoreaktör (MBR) tesislerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak sızıntı suyunun MBR ile arıtımı üzerine az sayıda çalışma bulunmaktadır [19]. İstanbul ili katı atık depo sahası sızıntı suları arıtımında da MBR kullanılmaktadır [45], [46].

2.4.4.3 Nanofiltrasyon

NF teknolojisi su kalite standartları açısından çoklu yaklaşımlara izin vermektedir, örneğin, organik, inorganik ve mikrobiyal kirleticilerin giderilmesi için uygulanmaktadır. NF genellikle, moleküler kesme (molecular cut-off) aralığı 200 ve 2000 Da olan polimerik membranlardan oluşmaktadır. Az sayıda çalışmada NF ile sızıntı suyunun arıtımı uygulanmıştır. Membran materyali ve geometrisi (düz, tübüler ya da spiral sargılı) önemli olmaksızın ortalama hız 3m/s iken ve transmembran basıncı 6-30 bar aralığında iken %60-70 arası KOİ giderimi ve 50 amonyak giderimi elde edilmiştir. Fiziksel metotlar NF ile kombine halde kullanıldığında KOİ giderim verimi %70-80 civarında olmaktadır.

Ancak yine de başarılı bir membran uygulaması için membran tıkanmasının kontrol altında tutulması gerekmektedir. Geniş bir spektrumda sızıntı suyu arıtımında NF tıkanıklığı, çözünmüş organik ve inorganik maddelerden, kolloidal veya askıda partiküllerden kaynaklanmaktadır [19].

2.4.4.4 Ters Osmoz

Ters osmoz (RO) sistemi ile sızıntı sularının çok daha etkili bir şekilde arıtımı mümkün olmaktadır. Sızıntı suyunun RO ile arıtımında tübüler ve spiral sargılı membran modülleri 1984'te ilk kez denemiştir [19]. Sızıntı suyunda bulunan yüksek tuzluluk, kalsiyum, sodyum, potasyum ve klor iyonlar ve dioksin ve endokrin gibi dayanıklı organik maddelerin konvansiyonel yöntemlerle giderimi çok zor olduğundan ters osmoz avantaj sağlamaktadır [47]. Yani ters osmoz ile sızıntı suyunda bulunan organik bileşenlerin yanı sıra inorganik bileşenler de giderilebilmektedir. Yapılan araştırmalarda %98 KOİ giderimi ve %99 ağır metallerin giderilebilmesi mümkündür [48].

2.4.4.5 Elektrodializ

Elektrodializ prosesi genel anlamda bir elektrik alanının etkisi altında seçici geçirgenliğe sahip membranlar boyunca iyonların aktarıldığı elektrokimyasal bir ayırma süreci olarak, diyaliz ve elektrolizin birleşiminden oluşmaktadır [49]. Günümüze kadar yapılan pek çok ED çalışmaları ile ED prosesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve iyon değişim membranlarındaki yenilikler sayesinde bugünün en önemli süreçleri arasında yerini almıştır [17].

Bir giderim mekanizması olmasının yanı sıra ED aynı zamanda geri kazanım amaçlı da kullanılabilir [17]. ED prosesi, tuzlu ve acı sulardan içilebilir kalitede su üretilmesi, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi, ağır metallerin geri kazanımı, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, atıksulardan çeşitli iyonların uzaklaştırılması, organik bileşiklerin ayrılması ve saflaştırılması gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Katı atık depo sahasında oluşan sızıntı sularının inorganik ve çözünebilen madde türlerinin fazla oluşu nedeniyle ED prosesi sızıntı suyu arıtımında önem

kazanmaktadır [49]. Ayrıca ED ile bipolar membran kullanımı sayesinde asit ve baz geri kazanımı söz konusu olmaktadır.

ED ile sızıntı suyunun arıtımı konusunda literatüre bakıldığında oldukça az çalışma olduğu görülmektedir. J.J. Schoeman, A. Steyn ve M. Makgae [1], yapmış oldukları çalışmada endüstriyel içerikli katı atık sızıntı suları üzerinde elektrodializ ile arıtma verimini değerlendirmişlerdir. 10-80 g/ L gibi yüksek oranda organik içerik ve fenol, sülfat, krom, kadmiyum gibi kimyasalları içeren sızıntı suyunda öncelikle soda külü ve kostik soda kullanılarak ön arıtma yapılmıştır. Sızıntı suyunda katyon bileşenlerinden baryum, magnezyum ve kalsiyum ön arıtma ile giderilmiştir. Bunun yanında ön arıtma ile iyi bir KOİ giderimi sağlanmamıştır. Elektrodializ sistemi 900 saatin üzerinde çalıştırılmıştır. ED prosesi ile yaklaşık olarak % 49 KOİ giderimi sağlanmıştır. ED prosesin arkasından daha iyi kalitede bir su elde edebilmek için RO sistemi yerleştirilmiştir ve RO çıkışında % 96,3 KOİ giderim verimi ile iyi kalitede su elde edilmiştir. Japie J. Schoeman [32], yapmış olduğu çalışmada sızıntı suyuna kireç ile ön arıtma uygulayarak sertlik, demir, mangan, baryum, stronsiyum ve organik giderimi sağlamıştır. Buna ilaveten düşük bir KOİ giderimi olmuştur. Daha sonra ön arıtma yapılmış sızıntı suyunda kesikli elektrodializ sistemi çalıştırılmıştır. Elektrodializ sonrası elektriksel iletkenlik 5490 mS/ m'den 139 mS/ m'ye, KOİ 1700 mg/ L'den 385 mg/ L'ye indirgenmiştir. Klorür giderim verimi % 98,4, sodyum giderim verimi % 98,2 ve arsenik giderim verimi % 84,4 olarak belirlenmiştir.

2.4.5 Sızıntı Suyu Geri Devri

Genellikle küçük yerleşim bölgelerinde yukarıda bahsedilen depo dışı sızıntı suyu arıtım yöntemlerine göre depo içi arıtım yöntemleri daha yaygın uygulanmaktadır. Depo içi arıtım yönteminde sızıntı suyunun depo sahasına geri devri söz konusudur. Bu yöntemde toplanan sızıntı suyu depo alanı üstünden geri verilmektedir. Geri devir sonucu ortama tekrar giren sızıntı suyu katı atıkların daha kolay ve çabuk parçalanmasını sağlayıp stabil hale gelmelerine yardımcı olur. Yani kısacası depo alanı sızıntı suyunun arıtılması için biyolojik bir reaktör olarak kullanılmaktadır.

Sızıntı suyu geri devir uygulamasının avantajları;

- Sızıntı suyu kirletici konsantrasyonlarının ve sızıntı suyu miktarının azaltılması, sızıntı suyu toplama ve arıtma maliyetinin azaltılması,
- Depo gazı oluşumunun hızlandırılması,
- Daha etkili bir ayrışma ile atıkların daha fazla sıkışmasının sağlanması,
- Depo sahasında meydana gelecek çökmelerin daha hızlı gerçekleşmesi,
- Depolama işleminin tamamlanmasından sonra izleme süresi ve izleme maliyetinin azaltılması, şeklinde özetlenebilir.

Sızıntı suyu geri devrinin avantajları yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan biri ve en önemlisi yine bir sızıntı suyunun oluşumudur. Geri devir sonrasında elde edilen sızıntı suyu deşarj kriterleri açısından doğrudan deşarj edilememektedir [14].

2.5 Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Optimum sızıntı suyu arıtım yöntemi çevre üzerinde negatif etkilerin tamamen indirilmesi üzerine odaklanmıştır. Fakat sızıntı suyunun kompleks kompozisyonu bu hedefi güçleştirmektedir [19]. Bu nedenle tek bir arıtma prosesi yerine pek çok prosesin kombinasyonunun kullanımı söz konusudur.

Sızıntı suyu arıtımında kullanılan arıtma yöntemleri ve etkinlikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir. Görüldüğü gibi sızıntı suyunun yaşına bağlı olarak seçilen prosesin etkinliği değişmektedir.

Çizelge 2.5 Sızıntı suyu arıtımında arıtma yöntemlerinin etkinlikleri [19]

Proses	Sızıntı Suyu Kategorisi			Ortalama Giderim (%)			AKM	Bulanıklık	Artıklar
	Genç	Orta	Yaşlı	BOİ	KOİ	TKN			
Transfer									
Evsel atıksu ile birlikte arıtımı	iyi	orta	kötü	Evsel atıksu arıtma tesisine bağlı					*
Geri dönüşüm	iyi	orta	kötü	>90	60-80	-	-	-	-
Lagünler	iyi	orta	kötü	80	40-95	>80	30-40	30-40	çamur
Fiziko-kimyasal									
Koagülasyon-flokülasyon	kötü	orta	orta	-	40-60	<30	>80	>80	çamur
Kimyasal çöktürme	kötü	orta	kötü	-	<30	<30	30-40	>80	çamur
Adsorpsiyon	kötü	orta	iyi	>80	70-90	-	-	50-70	-
Oksidasyon	kötü	orta	orta	-	30-90	-	-	>80	Artık O ₃
Hava ile sıyırma	kötü	orta	orta	-	<30	>80	-	30-40	HavaNH ₃ karışımı
Biyolojik									
Aerobik prosesler	iyi	orta	kötü	>80	60-90	>80	60-80	-	*
Anaerobik prosesler	iyi	orta	kötü	>80	60-80	>80	60-80	-	*
Membran biyoreaktör	iyi	orta	orta	>80	>85	>80	>99	40-60	*
Membran filtrasyonu									
Ultrafiltrasyon	Kötü-orta	-	-	-	50	60-80	>99	>99	**
Nanofiltrasyon	iyi	iyi	iyi	80	60-80	60-80	>99	>99	**
Ters osmoz	iyi	iyi	iyi	>90	>90	>90	>99	>99	**
*fazla biyomas, **konsantre kısım									

Sızıntı suyu arıtma tesislerinde genellikle çeşitli arıtma kombinasyonları kullanılmaktadır. Uygulanan arıtma kombinasyonlarının farklı kirlilik parametreleri üzerinde farklı ölçüde etkinlikleri bulunur. Bu sebeple kesin bir arıtma kombinasyonu önerilemez. Depo sahası sızıntı suyu özellikleri belirlendikten sonra arıtmada hangi proseslerin kullanılacağına karar verilebilir. Seçilen proses kombinasyonunun giderim verimi kadar maliyeti de önem taşımaktadır [11]. Proses kombinasyonlarının belirli kirlilik parametreleri üzerine etkileri Çizelge 2.5 'de verilmektedir.

Çizelge 2.6 Sızıntı suyu arıtılmasında çeşitli arıtma kombinasyonlarının karşılaştırılması
[50]

KOİ (mg/L)		NH ₄ -N (mg/L)		AOX (mg/L)	
Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
Biyolojik + Aktif karbon + Flokülasyon /Çökeltim + Nötralizasyon					
1571	76	579	0,09	1,45	0,18
686	51	528	0,7	1,65	0,23
Biyolojik + Ultrafiltrasyon + Aktif karbon					
1000-12000	<200	400-800	<10	1-2,5	0,1-0,7
Biyolojik + Kimyasal oksidasyon (Ozon-UV)					
320-5796	30-137	125-1350	0,4-36,2	-	-
Biyolojik + Kimyasal oksidasyon (Ozon+UV) + Biyolojik					
1200-4000	18-150	600-1900	0,1-9	1-3,8	0,04-0,18
Biyolojik + Kimyasal oksidasyon (Ozon+UV) + Biyolojik + Aktif karbon					
7,58-1332	1-85	375-885	0,1-0,6	0,85-2,1	0,17-0,43
Ters osmoz					
4124	20	577	8	-	-
1550	68	750	7	1,4	<0,01
Ters osmoz + Ters osmoz					
1590-2980	4-25	900-1800	4,4-8,8	1,5-1,9	0,002-0,02
Biyolojik + Ters osmoz					
446-872	5,3-27	80-396	0,03-10,1	0,4-1,4	<0,01-0,05
Biyolojik + Ters osmoz + Ters osmoz					
1366-3010	<2	130-854	6,3	1,09-2,24	0,045

2.6 Sızıntı Suyu Deşarj Standartları

Diğer atıksulardan farklı olarak sızıntı suyu için iki farklı deşarj standardı uygulanmaktadır. Bunlar;

- Ön arıtım sonrası kanalizasyona deşarj standardı
- Alıcı ortamlara deşarj standardı

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY) alıcı ortamlara deşarj için gerekli standartlar verilmiştir [51]. Bunun yanı sıra İstanbul ili için İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği'nde kanalizasyona deşarj standartları bulunmaktadır. Deşarj tipine karar verilerek hangi tip bir arıtmanın daha verimli olacağı belirlenebilir.

Çizelge 2.7 Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği standartları ve İSKİ kanalizasyona deşarj standartları

Parametre	SKKY		İSKİ	
	2 saatlik kompozit	24 saatlik kompozit	Tam arıtma ile sonlanan	Derin deniz deşarjı ile sonlanan
pH	6-9	6-9	6,5-10,0	6,0-10,0
KOİ	160	100	4000	600
BOİ ₅	100	50	-	-
AKM	200	100	500	350
TN	-	-	-	40
TP	2	1	-	10
Yağ-Gres	20	10	250	50
Fe	10	-	-	-
Cd	0,1	-	2	2
Cr	0,5	0,5	5	5
Cu	3	-	2	2
Pb	2	1	3	3
Ni	-	-	5	5
Zn	5	-	10	10
Ag	-	-	5	5
Toplam CN ⁻	1	0,5	10	10
Sülfat	-	-	1700	1700

Çizelge 2.7’de İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği deşarj limitleri verilmiştir. Bu deşarj limitleri atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları olup, alıcı ortamlara yapılacak olan deşarjlarda Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği alıcı ortam deşarj standartları uygulanmaktadır [52].

2.7 İstanbul İli Sızıntı Suyu Arıtma Tesisleri

Sızıntı suyu katı atıkların içinden süzülerek bir takım kimyasal, biyolojik ve fiziksel olaylara maruz kalarak oluşur ve sızıntı suyu toplama sistemleri ile alınır. Katı atıkların içinden süzülen sızıntı suyu, katı atıkların muhtevassından kaynaklanan çok sayıdaki element ve bileşiği içerir.

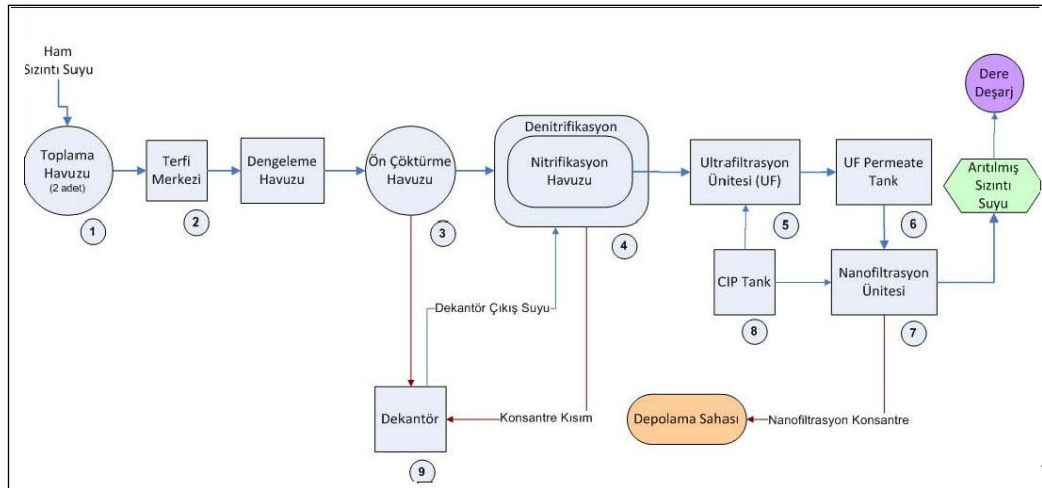
İSTAÇ A.Ş tarafından, İstanbul genelinde günlük 14000 ton evsel atık depolama sahalarında depolanmaktadır. Bu atıklardan meydana gelen sızıntı suyu miktarı ise

toplam 3600 m³/gün dür. Kemberburgaz/Odayeri Depolama Sahasında 2400 m³/gün, Şile/Kömürcüoda Depolama Sahasında 1200 m³/gün sızıntı suyu oluşmaktadır.

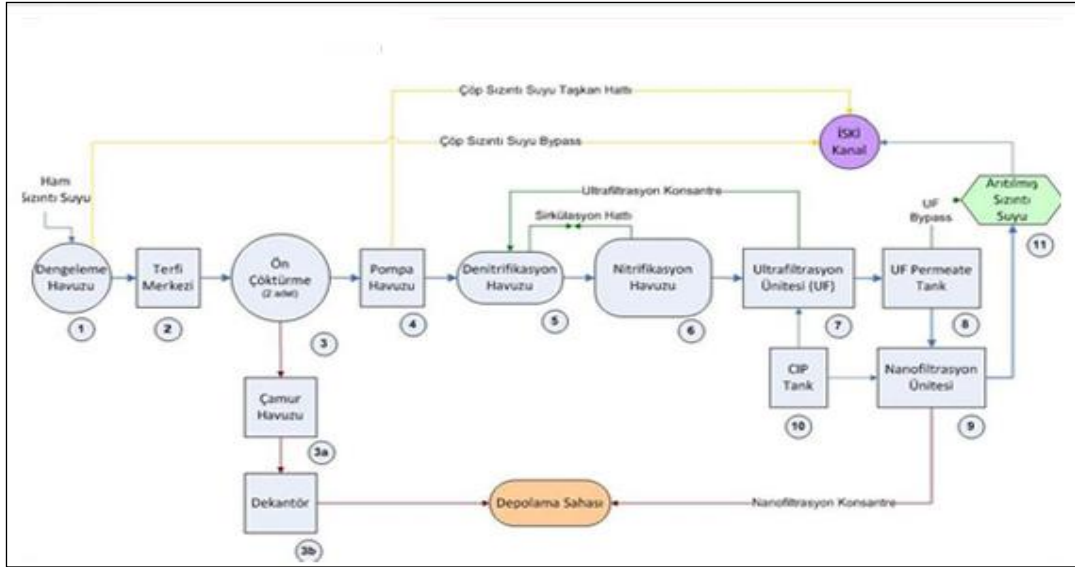
Çöp sızıntı suyu arıtma tesisi ön çöktürme, Membran Biyoreaktör (Nitrifikasyon-Denitrifikasyon-UF Mebranları), Nanofiltrasyon ünitesi ve çamur susuzlaştırma ünitelerinden (dekantör ünitesi) oluşmaktadır. Arıtma tesisi İSKİ kanala deşarj (Odayeri) ve dere deşarj (Kömürcüoda) standartlarına göre tasarlanmıştır.

Sızıntı suları depolama sahasının tabanında yapılan drenaj vasıtası ile (HDPE boru ve çakıl tabakası yardımıyla) toplanmakta ve sızıntı suyu toplama havuzuna (dengeleme havuzu) iletilmektedir. Sızıntı suları dengeleme havuzuna cazibe veya depolama sahasındaki menhollerde bulunan dalgıç pompa yardımıyla iletilmektedir. Dengeleme havuzundan arıtma tesisine pompa yardımı ile terfi edilmektedir.

Depolama sahasından gelen sızıntı suyu, ilk olarak çöktürme işlemine tabi tutularak bir miktar AKM, KOİ ve sertlik giderimi sağlanmaktadır. Çöktürme işlemi sonrasında sızıntı suyu önce biyoreaktör ünitesine iletilmektedir. Biyoreaktör ünitesi, aerobik (havalı) ve anoksik olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Kömürcüoda sızıntı suyu arıtma tesisi proses akım şeması Şekil 2.4'te, Odayeri sızıntı suyu arıtma tesisi akım şeması ise Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Kömürcüoda Sızıntı Suyu Arıtma Tesisi Proses Akım Şeması



Şekil 2.5 Odayeri Sızıntı Suyu Arıtma Tesisi Proses Akım Şeması

Kömürcüoda sızıntı suyu arıtma tesisi ile KOİ'si ortalama 13400 mg/L olan sızıntı suyu deşarj limiti olan 125 mg/L değerine kadar arıtılarak dereye deşarj edilmektedir. Aynı şekilde Odayeri sızıntı suyu arıtma tesisinde KOİ değeri ortalama 20000 mg/L olan sızıntı suyu kanalizasyon deşarj limiti olan 600 mg/L değerine kadar arıtılarak kanal sistemine deşarj edilmektedir [45], [46], [53].

İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Kimyasal oksidasyon prosesleri; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu prosesler indirgenme-yükseltgenme prosesleri olarak da bilinir. Kimyasal oksidasyondaki amaç, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürünlere dönüştürülmesidir. Ayrıca oksitleme proseslerinde, oksitleyici maddeler ile kirleticiler biyolojik olarak oksitlenebilir forma dönüştürülmektedir. Kimyasal oksidasyonlarda genel olarak klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi belirli oksitleyici maddeler oksidant olarak kullanılmaktadır [54]. Çizelge 3.1’de arıtmada kullanılan oksidantların oksidasyon potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Arıtmada kullanılan bazı oksidantların oksidasyon potansiyelleri [54], [55]

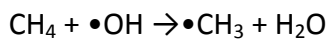
Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Serbest Hidroksil Radikali ($\bullet\text{OH}$)	2,80
O (1D)	2,42
Ozon (O_3)	2,07
Hidrojen Peroksit (H_2O_2)	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,68
ClO_2	1,50
Hipoklorik Asit (HOCl)	1,49
Klor (Cl_2)	1,36
Oksijen (O_2)	1,23

Yaygın olarak kullanılan bu oksidantlardan klor (Cl_2) ucuz olması ve oksidasyon kapasitesi yüksek olmasından dolayı özellikle dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Ancak bulunduğu ortamda klorlu organik maddelerin oluşmasından dolayı günümüzde kullanımı giderek azalmaktadır [56], [54]. Ozon (O_3) ise renk, koku, tat ve organik madde giderimine yönelik kullanılan güçlü bir oksidanttır ve kararlı bir yapısı yoktur. Sudaki çözünürlüğü ozonun sıcaklığına, pH'sına ve kısmi basıncına bağlıdır. Havanın veya saf oksijenin yüksek voltajdan geçirilmesi ile elde edilmektedir ve bu nedenle pahalıdır. Son yıllarda dezenfeksiyonda klor yerine ozon kullanımı yaygın hale gelmiştir [56]. En yaygın kullanılan oksidantlardan biri olan hidrojen peroksit (H_2O_2) ise suda %100 çözünür. Çözeltileri zayıf asidik özellik gösterir. Doğrudan veya geçiş metalleri iyonlarının (en çok Fe^{+2} olmak üzere, Al^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+3} ...) katalizörlüğünde kullanılabilir. Güçlü bir oksidant olması yanı sıra oldukça ucuzdur [56].

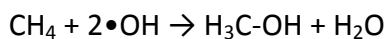
İleri yükseltgenme yöntemleri toksik ve biyo-bozunur olmayan kirleticiler içeren su ve atıksuların arıtılması için son yıllarda öne çıkan en önemli proseslerdendir. İleri oksidasyon prosesleri oda sıcaklığı ve basıncında yüksek reaktiviteye sahip radikallerin oluşturulması temel prensibine dayanan su saflaştırma yöntemleri olarak tanımlanmıştır. Bu sistemlerde başlıca yükseltgenin $\bullet\text{OH}$ (hidroksil radikali) olduğu belirlenmiştir. $\bullet\text{OH}$ çok güçlü bir yükseltgendir [57].

Hidroksil radikallerinin sudaki yarı ömrü çok kısadır (yaklaşık 10^{-9} s). Bu nedenle $\bullet\text{OH}$, tepkime ortamında eş zamanlı olarak oluşturulması gerekmektedir. Çözelti ortamında veya elektrot yüzeyinde oluşturulan $\bullet\text{OH}$, organik moleküllerle seçimsiz olarak reaksiyona girerek bu türlerin karbon dioksit, su ve anorganik iyonlara kadar yükseltgenmesine neden olurlar. $\bullet\text{OH}$, organik moleküllerle üç farklı şekilde etkileşebilir;

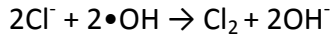
- 1) Dehidrojenasyon veya su oluşturmak üzere hidrojen koparma



- 2) Hidroksilasyon veya doymamış bağlara elektrofilik katılma



3) Elektron transferi veya redoks tepkimeleri



Bu reaksiyonların özelliklerini incelemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar sonucunda ilk tepkime türünün alkanlar ve alkollere özgü ve hız sabitlerinin $10^6 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmalar kapsamında ikinci reaksiyon türünün ise aromatik türlere özgü ve hız sabitlerinin de $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında olduğu belirtilmiştir [57].

İleri oksidasyon prosesleri atıksu arıtımı yanı sıra yer altı sularının, toprak ve nehir sedimentlerinin arıtımı, suların dezenfeksiyonu, ultra saf su üretimi, uçucu organik bileşik ve koku giderimi amacıyla da kullanılmaktadır. Atıksuyun kirlilik derecesi, uygulanacak kimyasal oksidasyon yöntemini belirlemede etkin rol oynamakla birlikte atıksuyun içerdiği bileşenler de oksidasyon verimini etkilemektedir. Çizelge 3.2’de arıtma verimini azaltan organik ve inorganik bileşenler ve konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 3.2 Arıtma verimini azaltan bileşenler ve konsantrasyonları [54]

Arıtmayı etkileyen faktörler	Konsantrasyon (mg/L)
•OH tutucular	
Klorür iyonu	1000
Nitrit (NO ₂)	10
Karbonatlar (HCO ₃ / CO ₃ ⁻²	300
Sülfür (SO ₃)	Hedef kirleticiler
Sülfür (S ⁻²)	Hedef kirleticiler
Çökelekler	
Kalsiyum (Ca ⁺²)	50
Demir (III)	50
Magnezyum (Mg ⁺²)	1000

İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajlarından biri •OH oluşturulmasında farklı yöntemlerinin kullanılabilmesidir. Çizelge 3.3’de •OH oluşturulmasında kullanılan ileri oksidasyon prosesleri verilmiştir [57].

Çizelge 3.3 Hidroksil radikali üretiminde kullanılan ileri oksidasyon prosesleri

Homojen ileri oksidasyon prosesleri	
1	Kimyasal yöntemler
	➤ Fenton tepkimesi: Kimyasal olarak hidrojen peroksit ve demir (II) iyonlarının tepkimesi sonucunda homojen olarak hidroksil radikalleri oluşturulmasına dayanan bir yöntemdir.
2	Sonokimyasal yöntemler
	Ultrasound dalgaları yardımıyla oluşturulan bölgesel yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında suyun parçalanması sonucu hidroksil ve diğer radikalik türlerin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir.
3	Fotokimyasal yöntemler
	➤ Homojen fotokataliz : Hidrojen peroksit ve ozonun UV ışınları yardımıyla parçalanması sonucunda ortamda hidroksi radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir. ➤ Foto-Fenton yöntemi : Fenton tepkimesi koşullarında oluşan demir (III) iyonlarının UV veya görünür bölge ışıması yardımıyla demir (II) iyonlarına indirgenmesi ve böylece fenton tepkimesinin katalizlenmesi temel prensibine dayanan bir yöntemdir.
4	Elektrokimyasal yöntemler
	➤ Elektrokimyasal yükseltgeme : Elektrokimyasal olarak yüksek O_2 aşırı gerilimine sahip bir anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucunda hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanan yöntemdir. ➤ Elektro-Fenton yöntemi : Fenton tepkimesinde kullanılan hidrojen peroksitin elektrokimyasal olarak oksijenin bir katot yüzeyinde indirgenmesiyle oluşturulması, ayrıca Fenton tepkimesi esnasında oluşan demir (III) iyonlarının katot yüzeyinde demir (II) iyonlarına indirgenmesi ve böylece Fenton tepkimesinin elektrokatalitik olarak katalizlenmesi prensibine dayanan bir yöntemdir.
Heterojen ileri oksidasyon prosesleri	
1	Fotokimyasal yöntemler
	➤ Heterojen fotokataliz : TiO_2 gibi bir yarı iletken yüzeyinde UV veya görünür bölge ışıması yardımıyla heterojen olarak hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanan bir yöntemdir.

Çizelge 3.3'den de görüldüğü gibi $\bullet OH$ oluşturulmasında pek çok yöntem olmasına rağmen bunların büyük bir bölümü hidrojen peroksit kullanımına dayanmaktadır. Hidrojen peroksit doğa dostu bir kimyasaldır ve yan ürün olarak zararsız türler olan oksijen ve su oluşturur. Hidrojen peroksit atıksuların arıtımı yanı sıra zirai atıkların

yumuşatılmasında, bazı tekstil ürünlerinin ağartılmasında, kağıt endüstrisinde ve pek çok medikal ve endüstriyel uygulamalarda dezenfektan olarak kullanılmaktadır [57].

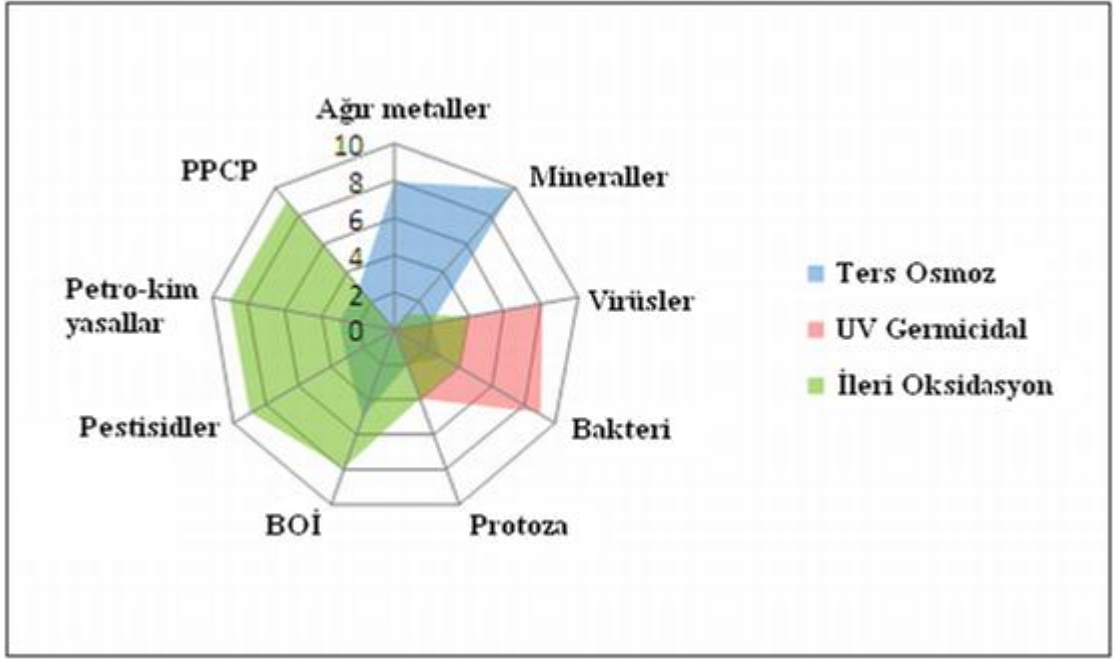
Hidrojen peroksit tek başına zayıf bir yükseltgendir ve sadece sülfür bileşikleri, siyanürler, aldehytler, formik asit ve bazı organik nitro ve sülfü bileşiklerini yükseltgeyebilir. Hidrojen peroksitin yükseltgeme gücü ozon, UV ışınması ve geçiş metal iyonları varlığında önemli derecede artar. Geçiş metali olarak demir iyonları kullanıldığında yöntem Fenton prosesi olarak adlandırılır [57].

Çizelge 3.4’de ileri oksidasyon teknolojilerinden bazılarının birbirleriyle karşılaştırması yapılmış ve her birinin teknik ve ekonomik avantaj ve dezavantajları belirtilmiştir [58].

Çizelge 3.4 Bazı ileri oksidasyon proseslerinin karşılaştırılması [58]

Proses	Avantajları	Dezavantajları
Fenton	•Prosesi ve ekipmanı çok basit •KOİ giderimi •Çok düşük ilk yatırım ve düşük işletme maliyeti •Çok düşük enerji tüketimi	• Çamur oluşumu • Özel atık • Tuz oluşumu • Uzun reaksiyon süreleri • Kimyasal ihtiyacı yüksek
UV/H ₂ O ₂	•Çamur oluşumu yok •Tuz oluşumu yok •Yüksek güvenlik, kolay uygulama •Kısa reaksiyon süreleri •KOİ giderimi •Kimyasal ihtiyacı çok düşük	•Askıda katı maddelerin giderilmesi gerekir. •Yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti •Enerji tüketimi çok yüksek
O ₃ /H ₂ O ₂	•Çamur oluşumu yok •Tuz oluşumu yok •Çok kısa reaksiyon süreleri •Çok düşük kimyasal ihtiyacı •İlk yatırım maliyeti çok yüksek •İşletme maliyeti ve enerji tüketimi yüksek	•Sıyırma etkisi •Kullanılmayan ozonun yok edilmesi •Toksisite, güvenlik ve işletme problemleri •Düşük KOİ giderimi

İleri oksidasyon prosesleri (advanced oxidation processes) (Fenton, elektro-Fenton, foto-Fenton gibi) sızıntı suyunda bulunan refraktör organik maddelerin gideriminde oldukça etkilidir.



Şekil 3.1 İleri oksidasyon prosesleri ve diğer bazı prosesler ile giderilebilen kirletici parametreler ve etkinlikleri [59]

Şekil 3.1’den de görüldüğü üzere pek çok kirletici bileşenin gideriminde (petrokimyasallar, pestisidler, BOİ ve PPCP gibi) ileri oksidasyon prosesleri ile yüksek verimler elde etmek mümkündür. Bunlara ilave olarak virüsler, bakteriler ve protozoaların kısmen gideriminde ileri oksidasyon prosesleri etkin rol oynamaktadır.

FENTON PROSESİ

4.1 Fenton Prosesinin Tanımı ve Genel Esasları

Fenton metodu, 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından keşfedilmiş bir metottur. Bu metotta asidik ortamda H_2O_2 ve Fe^{+2} iyonlarının tepkimesi sonucunda $\bullet OH$ oluşmaktadır [57], [60]. 1934 yılında Haber ve Weis tarafından Fenton tepkimesinde etkin yükseltgenin $\bullet OH$ radikalleri olduğu ortaya çıkarılmıştır [57], [56]. Fenton prosesi, biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır [61].

Fenton reaksiyonu, elektron alışverişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkmaktadır. $\bullet OH$ üretimi demir iyonlarının çözünür yapıda olduğu düşük pH ve indirgen şartlarda mümkün olabilmektedir [56].

Atıksu arıtma tekniği olarak kullanılan Fenton prosesi, atıksu bünyesinde bulunan oksitlenebilir formdaki bileşenlerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır [54]. Bu proseste organik madde, oksidasyon ve koagülasyon prosesi olmak üzere iki aşamada giderilir. Proseste hidroksil radikallerinin yüksek oksidasyon potansiyeli ile kirletici madde tamamıyla giderilebilmektedir [62].

Fenton metoduyla yapılan bir arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir [54], [63], [64].

1. Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için en uygun pH aralığı 2-5 arasındadır.
2. Önce Fe^{+2} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{+2} bu esnada Fe^{+3} 'e yükseltgenir.
3. Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe^{+3} floklarının en uygun çökelebilmeye aralığı olan 7-8 'e getirilir.
4. Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe^{+3} floklarının yeterince çökelebilmemesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır.

Fenton çamuru arıtılan atıksudan kolayca ayrılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler dolayısıyla bertarafı zor olmaktadır [63].

4.2 Fenton Oksidasyonu Reaksiyonları

4.2.1 Redoks Reaksiyonları

Fenton oksidasyonu reaksiyonunun temeli yüksek oksitleme kapasitesine sahip $\bullet OH$ oluşumudur. Fenton reaksiyonunun mekanizması oldukça komplekstir ve kararlı sonuçlar alabilmek için optimum şartlar korunmalıdır. Fe^{+2} ve H_2O_2 'nin reaksiyonları asidik koşullarda daha karardır. Fenton oksidasyonu için en uygun değer olan pH 3-4 değerinin sürekli kontrol edilerek stabil kalması sağlanmalıdır [54], [63].

Organik maddelerin ve Fe^{+2} iyonlarının var olduğu bir su ortamına hidrojen peroksit verildiğinde aşığıda verilen kompleks reaksiyonlar meydana gelir [54], [63]. Verilen reaksiyonlarda yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikalleri oluşmakta ve oksidasyon gerçekleşmektedir.



Fe (II) ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu oluşan Fe(III) de ortamda bulunan hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir. Denklem (4.2) uyarınca gerçekleşen bu reaksiyon "Fenton

benzeri reaksiyon" olarak adlandırılmaktadır ve 2 basamakta gerçekleşmektedir (4.3-4.4) [65], [66].



Oluşan $\bullet OH$ 'nin (Denklem 4.1) bir bölümü $Fe(II)$ iyonları, H_2O_2 ve diğer $\bullet OH$ tarafından tüketilebilmektedir (Denklem 4.5, 4.6, 4.7).



Denklem (4.2) ve (4.5)'deki reaksiyonlarda aynı zamanda peroksi radikalleri de oluşmakta ve ortamdaki demir iyonları ile reaksiyon vermektedir (Denklem 4.8, 4.9).



Fenton reaksiyonları sonucu oluşan $\bullet OH$ radikalleri organik maddelerle (R-H) tepkimeye girerek organik maddelerin daha küçük molekül yapıları bileşiklere dönüşmelerini sağlamaktadır. Hidroksil radikallerinin organik maddeler ile oluşan reaksiyonları genellikle aşağıdaki şekilde gerçekleşir [65], [66].

a) H-H, N-H, C-H bağlarından H çıkarma

Hidroksil radikalleri organik maddeyle tepkimeye girerek organik maddenin protonunu soyutlaması ile Denklem 4.10'daki reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucu organik radikaller oluşmakta ve Denklem 4.11 ve 4.12'deki reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.





b) Doymamış C-C bağlarına veya aromatik halkalara katılma

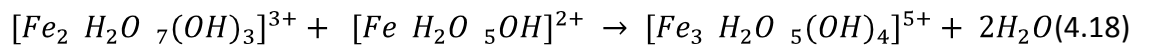
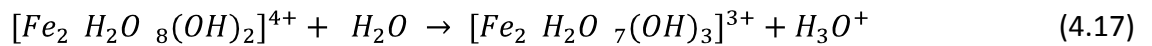
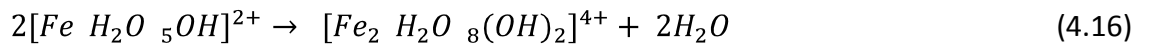
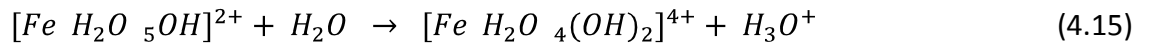
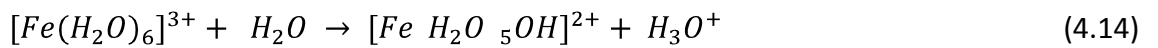
Hidroksil radikalleri, alkanlar, aromatik halkalar gibi organik bileşiklerin doymamış C=C bağlarına saldırarak organik maddenin parçalanmasını sağlayabilmektedir.



Doymamış C-C bağlarına katılma ve Denklem (4.13)'de görüldüğü biçimde H açığa çıkarma reaksiyonları geri dönüşümsüz reaksiyonlar olarak gerçekleşmektedir. Buna karşın aromatik halkalara katılma reaksiyonları çift yönlü olarak yürümektedir [65], [66].

4.2.2 Koagülasyon Reaksiyonları

Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk giderimi açısından da avantaj sağlamaktadır. Demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi kompleksleri oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir [54], [63].



4.3 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Fenton tepkimesinin etkinliği sıcaklık, pH, H_2O_2 ve katalizör derişimi gibi pek çok faktöre bağıdır. Demir türlerinin katalitik aktivitesi başlıca çözeltinin pH'sına bağıdır [57].

4.3.1 Demir İyonlarının Konsantrasyonunun Etkisi

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu, verimi arttırıcı ekide bulunmaz. Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder [56].

Bir atıksuya Fenton prosesinin uygulanabilmesi için;

- Organik madde konsantrasyonuna bakılmaksızın reaksiyonun makul bir zaman diliminde gerçekleşmesi için minimum demir konsantrasyonunun 3-15 mg/L arasında olması,
- $Fe/$ Organik Kirlilik Yüğü = 1/10 ile 1/50 (Ağırlık/Ağırlık) mertebesinde bulunması,
- Atıksu karakteristiğinin, demiri bağlayarak etkinliğini giderecek fosfat, EDTA, formaldehit, sitrik ve okzalik asit gibi maddeleri belirgin ölçüde içermemesi gerekmektedir.

Reaksiyonun gerçekleşmesi için, uygulamada gerekli demir konsantrasyonu aynı zamanda Fe/H_2O_2 oranı şeklinde de ifade edilmektedir. Bu amaçla kullanılan genel aralık değerleri : 1/5-1/25 (Ağırlık/Ağırlık) şeklindedir [56], [63].

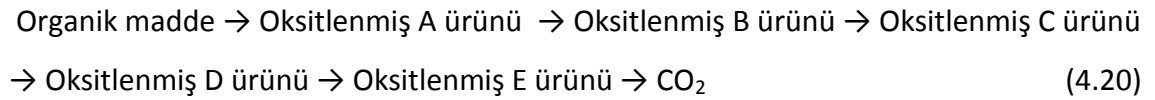
4.3.2 Demir İyonu Türünün Etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H₂O₂ bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe⁺² veya Fe⁺³ tuzlarının olması bu durumda önem arz etmez. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında (örneğin <10-25 mg/L H₂O₂) Fe⁺²'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Denklem (4.19)'dan görüldüğü gibi; demir iyonunun anyonları olarak ortamda klorür veya sülfat tuzlarının bulunması, yüksek hızlı uygulamalarda Cl₂ oluşumu dışında başka bir olumsuzluğa yol açmaz [56], [60].



4.3.3 H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Organik bileşikler okside edecek olan •OH radikalleri doğal olarak kendiliğinden oluşmaktadır. Bu tür arıtma prosesi için laboratuardaki uygulamalarda zincirleme oluşan reaksiyonların profili açıklayıcı olabilmektedir. Buna göre tipik bir uygulamada; denklem (4.20)'de verilen reaksiyon profiline göre reaksiyonlar gerçekleşecektir.



Bilindiği gibi, her reaksiyon basamağının kendine özgü bir reaksiyon hızı vardır. Eğer ortamda yeterince H₂O₂ mevcut değilse proses esnasında istenmeyen ara ürünler oluşabilir. Fazladan H₂O₂ ilavesiyle reaksiyonlar seri olarak devam ettirilebilir. Bu uygulama toksisite giderme amaçlı atıksu ön arıtımında sıklıkla gözlemlenebilir. H₂O₂ optimum dozuna ulaşıldığında KOİ giderimi ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimler gözlemlenir. Optimum dozun üzerindeki H₂O₂ ilavesi ise verimi arttırmadığı gibi verimlilik kontrolü için yapılacak olan KOİ ve BOİ gibi deneysel çalışmalarda pozitif girişime neden olur [56], [63].

Yüksek kirlilik yüküne sahip atıksularda başlangıçtaki demir ve H₂O₂ konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Ancak artan oksidant madde konsantrasyonu arıtımı belli bir değere kadar olumlu etkilerken, belli

bir konsantrasyondan sonra aşırı H_2O_2 'nin $\bullet OH$ radikalleri ile reaksiyona girerek (Denklem 4.5) oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir [54].

Denklem (4.5)'de verilen reaksiyona göre oluşan $HO_2\bullet$ serbest radikali de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak $\bullet OH$ radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir. Bu nedenle KOİ giderim verimini arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun uygun bir değere ayarlanması oldukça önemlidir [54].

4.3.4 pH'nın Etkisi

Fenton prosesi için sulu çözelti içerisinde pH önemli bir parametredir. Fenton uygulamalarında optimum pH değeri 2-4 aralığındadır. Bazı bölgede verimin düşmesinin nedeni sulu Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesidir.

pH değeri 3,5'ten düşük olduğu zaman H_2O_2 ve Fe^{+2} daha karardır. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 ve Fe^{+2} kararsızlığı redoks sistemini ve renk giderme verimini etkiler [60].

$FeSO_4$ ilavesi ile pH değerinde düşme meydana gelir. Bunun sebebi, $FeSO_4$ içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulunmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar. Bu nedenle pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürütmesi sağlanmalıdır. pH 'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2 'nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere yöneldiği ifade edilebilir [56], [63]. En uygun pH değeri 3 olarak değerlendirilmekte ve uygulamada kabul görmektedir [60].

Yüksek kirliliğe sahip atıksulara (>10000 mg/L KOİ) kademeli olarak oksidasyon uygulamak verim açısından kaçınılmazdır. Her işlem basamağından sonra pH, belirlenen optimum pH değerine ayarlanmalıdır. Aksi takdirde reaksiyonun durması engellenemeyecektir.

4.3.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık artışı Fenton reaksiyonunun hızını arttırır. Bu hız artışı 20 °C'nin altında daha yüksektir. Sıcaklığın 40-50 °C'nin üzerine çıkması H₂O₂'yi H₂O ve O₂'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir.

Sıcaklık H₂O₂ dönüşüm sürecinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Yüksek kirlilikteki atıksuların ön arıtımında Fenton uygulamalarında sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H₂O₂ ilavesi tedrici olarak ard arda yapılmalıdır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu durum H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir [56].

4.3.6 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Reaksiyon süresi atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Yüksek kirlilik yüküne sahip atıksularda başlangıçtaki demir ve H₂O₂ konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zordur. Genellikle reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken çok yüksek organik kirliliğe sahip atıksularda 10-24 saat gibi yüksek sürelerde ancak istenen oksidasyon verimlerine ulaşılabilir [54], [56], [63].

4.4 Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Fenton tepkimesinin atıksu arıtımı için başlıca avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [57], [63].

- Var olan atıksu arıtma sistemlerine kolayca adapte edilmesini sağlayan basit ve esnek uygulamaya sahip olması,
- Kullanılan kimyasalların kolayca elde edilebilmesi,
- Enerji girişi gerektirmemesi,
- İlk yatırım ihtiyacının az olması,

- Biyolojik arıtma için zehirliliğin indirgenmesi,
- KOİ azaltılması,
- Kısmi oksitlenme, toksik ve giderilemeyen bileşiklerin tamamıyla etkisizleşmesi,
- Hidrolik bekleme süresinin az olmasıdır.

Fenton prosesinin yukarıda bahsedilen avantajlarının yanında bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar [57];

- H_2O_2 'nin taşıma ve depolama maliyetinin yüksek olması ve derişik çözeltilerin tehlikeli olması,
- Çözelti pH'sının 2-4 aralığına düşürülmesi ve işlem sonunda nötralleştirilmesi için çok fazla miktarda kimyasal gerektirmesi,
- İşlem bittiğinde uzaklaştırılması gereken demir çökeleklerinin oluşması, çamur uzaklaştırma masrafları,
- Oluşan alifatik ve karboksilik asitlerle demir türleri arasında oluşan komplekslerin çözelti ortamında üretilen hidroksil radikalleri ile parçalanmasının zor olması nedeniyle tam mineralizasyona ulaşılmasının mümkün olmaması
- Uygun kimyasal reaksiyon ortamının sürdürülmesinin güçlüğü,
- Köpüklenme,
- Demir katalizörlerin hidroksil lekeleri meydana getirmeleridir.

4.5 Fenton Prosesi Türleri

4.5.1 Foto-Fenton Prosesi

Fe^{+2} , H_2O_2 ve UV ışınının kombinasyonu Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Foto-Fenton prosesi, Fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticinin bozunma hızını ve mineralizasyonunu önemli ölçüde artırır. Fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'e yükseltgenen demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.

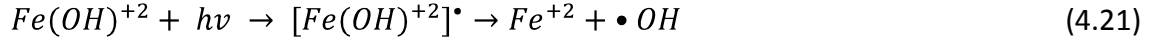


Foto-Fenton reaksiyonları 400 nm dalga boyuna yakın fotonları kullanabilirler [43].

4.5.2 Elektro-Fenton Prosesi

Son yıllarda, elektrokimyasal teknolojilerin su ve atıksu arıtımı uygulamalarında önemli ölçüde artış vardır. Elektrokimyasal proses, direkt ve indirekt oksidasyon olmak üzere iki oksidasyon faaliyetine sahiptir. Direkt oksidasyon anodik yüzeylerde meydana gelirken, indirekt oksidasyon elektrokimyasal proseslerde oluşan güçlü oksidantlarla gerçekleşmektedir.

Elektro-Fenton yönteminde, katodik oksijenin indirgenmesi ile elektrokimyasal hidrojen peroksit oluşturulur ve Fe^{+2} iyonunun ilave edilmesi ile oksidasyon gerçekleştirilir.



Bu reaksiyon, süperoksit anyonik radikal ($O_2^{\bullet-}$) ve hidroperoksit radikal ($HOO^{\bullet}$) oluşumunu içeren kompleks bir reaksiyondur.

Elektro-Fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir.

Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2} iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar [43].

4.6 Fenton Prosesinin Kullanım Alanları

Fenton prosesi alifatik ve aromatik bileşiklerin oksidasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Endüstriyel atıksularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biri olan fenol ve türevlerinin oksidasyonunda Fenton prosesi ile birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan araştırma sonuçlarına göre Fenton prosesinin fenol

içeren atıksuların arıtımında oldukça etkili olduğu ve kısa reaksiyon sürelerinde fenol parçalanmasının tamamen gerçekleştiği saptanmıştır [43].

Fenton prosesi patlayıcılar, anilin ve türevleri gibi aromatik aminler, karbon tetraklorid gibi pek çok toksik maddelerin oksidasyonunda kullanılabilmektedir.

Özellikle tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan en yaygın proseslerden biri Fenton prosesidir. Fenton prosesi, reaktif, direkt, bazik, asit ve dispers boya gibi farklı tipte boya çeşitleri içeren tekstil atıksularından renk ve KOİ gideriminde etkili bir yöntemdir. Bunun yanı sıra kağıt endüstrisi atıksularından renk ve KOİ gideriminde, zeytinyağı endüstrisi atıksularından KOİ gideriminde, dezenfeksiyonda, pestisit oksidasyonunda kullanılmaktadır [43], [62].

İlaç endüstrisi atıksularının arıtımında [54], [67], sintine sularının arıtımında [65], metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtımında [63], evsel atıksuların arıtımında [56], [61], sızıntı suyu arıtımında [68], [69], organik kirletici içeren atıksuların arıtımında [57], kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında [70], yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtımında [71], arıtma çamurlarının minimizasyonunda [72], Fenton oksidasyonu ve varyasyonları ile yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır.

Fenton prosesi, dezenfeksiyona dayanıklı mikroorganizmaların gideriminde, yeraltı ve yüzeysuların arıtımında, atıksuların yeniden kullanımında, pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar, farmasötikler ve biyotoksinler gibi mikrokirleticilerin, biyolojik olarak zor ayrışan/ayrışmayan bileşiklerin oksidasyonunda veya mineralizasyonunda, ultra saflıkta su üretiminde, evsel ve endüstriyel çamurların minimizasyonunda, sızıntı sularının arıtımında uygulanabilmektedir [73], [74].

4.7 Sızıntı Sularının Fenton Prosesiyle Arıtım Uygulamaları

Literatürde sızıntı sularının arıtımı üzerine Fenton prosesi ve modifikasyonları kullanılarak yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Katı atık sızıntı suyunda bulunan kalıcı organiklerin biyolojik yöntemlerle giderimi mümkün olmadığından ön veya son arıtım kademesi olarak ileri oksidasyon yöntemleri uygulanmaktadır. 1990'lı yıllardan sonra katı atık sızıntı sularının arıtımında Fenton prosesi konusuna yoğunlaşılmıştır.

Fenton prosesi kullanılarak sızıntı sularından organik maddelerin giderilmesi sızıntı suyu karakteristiklerine bağlıdır.

Gotvajn ve ark. [75], sızıntı suyundan organik maddelerin ve azotun giderimi için varolan biyolojik arıtıma alternatif olarak Fenton oksidasyonunu araştırmışlar. Fenton deneyleri seyreltilmemiş sızıntı suyuna uygulanmış. Sızıntı suyu pH'sı 2,5'a 5 M HCl kullanılarak ayarlanmış, 500 ml numune hacminde çalışılmış. 30 dakika reaksiyon süresi sonrası pH 12'ye yükseltilmiş. Fazla H_2O_2 'nin giderimi için 10 dakika kaynatılmış ve ardından soğutulmuştur. En iyi KOİ giderim verimi Fe^{+2}/H_2O_2 oranı 0,3 M : 1,0 M da iken elde edilmiş. Sonuç olarak Fenton prosesi biyolojik arıtım yerine kullanılabilir sonucuna varılmıştır. Ancak Fenton prosesi ile yeterli amonyum giderimi sağlanamamış.

Zhang ve ark. [7], sızıntı suyuna Fenton prosesi uygulayarak reaksiyon süresi, pH , H_2O_2/Fe^{+2} oranı, Fenton reagent dozajı, besleme tipi, polimer tipi ve sıcaklık gibi parametrelerin optimizasyonunu yapmışlardır. Optimum reaksiyon süresinin tespiti için 0, 15, 20, 30, 40, 60 ve 100 dakika süreler başlangıç KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L, H_2O_2 konsantrasyonu 0,075 M, Fe^{+2} konsantrasyonu 0,05 M, pH 2,5 ve sıcaklık 25 °C iken denenmiş ve KOİ giderim verimi 30 dakikadan sonra etkili biçimde artmadığından dolayı optimum reaksiyon süresi 30 dakika seçilmiştir. Aynı şekilde pH optimizasyonu için farklı pH değerleri denenmiş ve optimum pH 2,5 olarak belirlenmiştir. H_2O_2/Fe^{+2} oranı için yapılan optimizasyon sonucunda başlangıç KOİ değeri 1000 mg/L iken H_2O_2/Fe^{+2} oranı 1,5 bulunmuştur. En yüksek KOİ giderim verimi Fe^{+2} konsantrasyonu 0,1 mol/L iken yaklaşık %70 olarak bulunmuştur. H_2O_2 ve Fe^{+2} kademeli olarak beslendiğinde KOİ giderim veriminin arttığı gözlenmiş ve en iyi giderim verimi 5 kademeli sistemde elde edilmiştir.

Kurt [68], katı atık sızıntı suyunda anaerobik+aerobik arıtıma sonrası kalan KOİ'nin giderilebilmesi için Fenton prosesini uygulamış. Biyolojik arıtma sonucu sızıntı suları seyreltiğinde Fenton ile arıtma veriminin yükseldiği, muhtelif kuvvetteki sızıntı sularının Fenton ile arıtımında elde edilebilecek en yüksek KOİ giderim veriminin %75 olduğu sonucuna ulaşmıştır. Çok kuvvetli sızıntı suları hariç tüm çalışmalarda Fenton reaksiyonu için katalitik etkiyi gerçekleştiren Fe^{+2} dozunun 100 mg/L civarında

olmasının optimum olduğu saptanmıştır. Tüm sızıntı suyu örneklerinde yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH'nın 3 civarında olması gerektiği belirlenmiştir. Bulanıklık renk giderim verimleri yapılan tüm çalışmalarda %98-100 arasında gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin sızıntı suyunun kuvvetinin artması ile uzadığı ve saat boyutundan gün boyutuna kadar vardığı belirtilmiştir. Fenton reaksiyonu sonrasında suya verilen KMnO_4 ve toz aktif-C ile toplam KOİ giderme veriminin %85'e yükseldiği, bu suretle bu ilave işlemlerle suda kalan %10 oranındaki ilave organiklerin de giderildiği belirlenmiştir.

Sun ve ark. [76], KOİ konsantrasyonu 1116 mg/L olan sızıntı suyuna Fenton prosesi uygulamışlardır. Reaksiyon süresi 60 dk., sıcaklık 20 °C, H_2O_2 konsantrasyonu 50 mmol/L, Fe^{+2} konsantrasyonu 25 mmol/L ve pH 2,5 civarında iken 100 ml numuneye uyguladıkları Fenton prosesi ile maksimum %38 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Sıcaklık değeri 37,5 °C civarındayken %50'den fazla giderim verimine ulaşılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda (sıcaklık 37,5 °C, pH 2,5, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ molar oranı 2) %50'den fazla KOİ giderim verimine ulaşılmış. Reaksiyon süresi 160 dk'ya çıkarıldığında verim %58'e ulaşmıştır.

Zhang ve ark. [77], KOİ değeri 8500 mg/L olan sızıntı suyuna Fenton oksidasyonu uygulamışlardır. İlk olarak başlangıç KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L olan sızıntı suyunda 100 dk reaksiyon süresinde %80 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 2000 mg/L ve 3000 mg/L iken 100 dakikalık reaksiyon süresinde sırasıyla %70 ve %60 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. pH değeri 2 'deyken başlangıç KOİ konsantrasyonu 1037 mg/L olan sızıntı suyuna Fenton uygulandığında %80 verime ulaşılmıştır. Buradan başlangıç KOİ konsantrasyonu ne kadar düşük olursa giderim veriminin o derece arttığı sonucuna varılmıştır. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ 'nin molar oranının etkisine bakıldığında bu oran 3 iken KOİ değeri 1000mg/L olan sızıntı suyunda %80 giderim verimi, oran 4,5 iken KOİ değeri 2000 mg/L olan sızıntı suyunda %80 ve oran yine 3 iken KOİ değeri 4000 mg/L olan sızıntı suyunda %70 civarında giderim verimleri yakalanmıştır.

Lopez ve ark. [9], yapmış oldukları çalışmada sızıntı suyunun ön arıtımı amaçlı Fenton oksidasyonu uygulamışlardır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 10540 mg/L olan sızıntı

suyuna uygulanan klasik Fenton prosesinde H_2O_2 dozajı 10000 mg/L, Fe^{+2} dozajı ise 830 mg/L iken yaklaşık %60 KOİ giderim verimine ulaşılarak etkili bir ön arıtım yapılmıştır. Ham sızıntı suyu $BOİ_5/KOİ$ oranı 0,2 iken Fenton sonrasında bu oran 0,5'e kadar yükselmiştir (pH=3 mg/L, $Fe^{+2}= 275$ mg/L, $H_2O_2= 3300$ mg/L ve reaksiyon süresi 2 saat iken).

Zhang ve ark. [78] tarafından sızıntı suyunun arıtımı için elektro-Fenton prosesi uygulanmıştır. Çalışmalarda KOİ'si 5000 mg/L olan sızıntı suyu kullanılmıştır. Reaksiyon süresi, elektrotlar arası uzaklık, elektiksel akım, H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı ve H_2O_2 besleme modu gibi pek çok parametrenin optimizasyonun yapılmıştır. $H_2O_2=0,34$ mol/L, $Fe^{+2}= 0,11$ mol/L, pH= 3, akım=2 A ve elektrotlar arası uzaklık 2,1 cm iken 80 dk reaksiyon süresinde %70 civarında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Elektrotlar arası uzaklık 1,3 ile 2,1 arasında iken sabit %80 civarında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Bu nedenle çalışmalarda elektrotlar arası uzaklık 2,1 cm olarak alınmıştır. Akım değerlerine bakıldığında en yüksek KOİ giderim verimi 2,5 A'lık akımda elde edilmiştir. Son olarak klasik Fenton ve elektro-Fenton prosesleri uygulanarak KOİ giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Fenton prosesinde $H_2O_2=0,34$ mol/L, $Fe^{+2}= 0,028$ mol/L, pH= 3 'de %34 verim elde edilirken elektro-fenton prosesinde $H_2O_2=0,34$ mol/L, $Fe^{+2}= 0,028$ mol/L, pH=3 akım 2A ve elektrotlar arası uzaklık 2,1 cm olduğunda %81 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Kochany ve Lipcznska-Kochany [6], sızıntı suyunun ön arıtımı için struvit çöktürmesi ve Fenton oksidasyonunu karşılaştırmışlar. Çalışmada kullanılan sızıntı suyunun çözünmüş KOİ'si 5700 mg/L olarak belirlenmiştir. Struvit çöktürmesinde H_3PO_4 konsantrasyonu 700 mg/L iken 60 dakika da havalandırma sonucu çöktürme ile yaklaşık % 25 çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir. Fenton oksidasyonunda ise H_2O_2 dozu 650 mg/L , pH 3,5 iken %65'den fazla çözünmüş KOİ giderimi elde edilmiştir. Sonuç olarak sızıntı suyunun biyolojik arıtılması, struvit+biyolojik arıtım ve Fenton+biyolojik arıtımının 15 yıllık işletme maliyetleri göz önüne alındığında Fenton prosesinin, struvit çöktürmesine göre çok daha maliyetli bir arıtım olduğu ortaya konulmuştur. Yapılan maliyet analizleri sonucunda biyolojik arıtma öncesinde struvit çöktürmesi ön arıtım basamağı olarak seçilmiştir.

Deng [5], sızıntı suyundan organik maddelerin fiziksel ve oksidatif giderimi için Fenton prosesi uygulamıştır. Çalışmada KOİ'si 1100-1300 mg/L olan ve BOİ₅/KOİ oranı 0,05'den küçük olan sızıntı suyu kullanılmıştır. pH 2,5-3,5 arasında, Fe⁺²=14 mM, H₂O₂=23,5 mM yaklaşık %50 KOİ giderimi elde edilmiştir. Başlangıç pH'sı 3, [H₂O₂]/ [Fe₊₂] = 3 , [H₂O₂]=240 mM ve altı basamaklı dozlama yapıldığında %61 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

Hermosilla ve ark. [79] tarafından yapılan çalışmada konvensiyonel Fenton ve foto-Fenton prosesleri kullanılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan sızıntı suyu genç, orta ve yaşlı kategorisinde olup her birinin başlangıç KOİ konsantrasyonu sırasıyla, 6118,836 ve 1320 mg/L'dir. Konvensiyonel Fenton prosesinde H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 1,5 olarak seçilmiştir. pH 2,5 ve H₂O₂ konsantrasyonu 0,15 M iken genç sızıntı suyunda KOİ giderim verimi %80 civarında bulunmuştur. Orta ve yaşlı sızıntı suyu için KOİ giderim verimi ise %70'den daha az bulunmuştur.

Lin ve Chang [80], yaptıkları çalışmada elektro-Fenton ve Ardışık Kesikli Reaktör (AKR) sistemini kullanarak sızıntı suyunun arıtımını araştırmışlardır. Elektro-Fenton prosesi ön arıtım basamağı olarak uygulanmıştır. Elektro-Fenton prosesinde H₂O₂ konsantrasyonu 750 mg/L 'de, pH 4,45 iken yaklaşık %68 KOİ giderim verimine ulaşılmış ve bu şartlar optimum şartlar olarak kabul edilmiştir. Böylece 950 mg/L olan sızıntı suyunun KOİ'si elektro-Fenton prosesinden sonra 295 mg/L 'ye düşürülmüştür. Elektro-Fenton prosesinden sonra uygulanan AKR ile sızıntı suyunun karakterizasyonu direkt deşarj kriterlerini sağlamıştır.

Kang ve Hwang [64], Fenton prosesi ile sızıntı suyunun arıtımında oksidasyon üzerine reaksiyon şartlarının etkisini araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan sızıntı suyu anaerobik ve aerobik olarak arıtılmış ve KOİ konsantrasyonu 1200-1500 mg/L arasında, BOİ₅ konsantrasyonu 30 mg/L olarak bulunmuştur. Reaksiyon pH'sı 4 iken tüm reaksiyonda (oksidasyon+koagülasyon) %70'in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Demir sülfat dozu 500 mg/L iken en yüksek giderim verimine ulaşılmıştır. Hidrojen peroksit dozu 1600 mg/L konsantrasyonunda iken farklı demir dozlarında sadece oksidasyon ile %45 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Xie ve ark. [81], yaşlı sızıntı suyunun arıtımında biofiltre ve ardından Fenton prosesi ile arıtımı araştırmışlar. Fenton ardından tekrar biofiltre ile arıtım uygulamışlardır. Fenton prosesi ile yaşlı sızıntı suyunda %58 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Optimum pH değeri 5, demir sülfat ve hidrojen peroksit dozları sırasıyla 0,01 mol/L ve 0,02 mol/L olarak bulunurken reaksiyon süresi 3 saat olarak alınmıştır. Böylece biofiltre ile arıtılmış yaşlı sızıntı suyu KOİ'si 546 mg/L'den 230 mg/L'ye kadar indirilebilmiştir. BOİ₅/KOİ oranı ise 0,044'den 0,2 değerine artmıştır.

Guo ve ark. [20], Çin'deki katı atık depolama alanından gelen sızıntı sularına hava ile sıyırma, Fenton, AKR ve koagülasyon proseslerinden oluşan kombine bir arıtma uygulamışlardır. İlk olarak hava ile sıyırma ile sızıntı suyunda bulunan amonyak konsantrasyonu düşürülmüş ve ardından Fenton prosesi ile KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi pH 3, H₂O₂ konsantrasyonu 20 ml/L ve demir sülfat dozu 20 g/L'de elde edilmiştir. Böylece %60,8 KOİ giderimi, %15,3 BOİ₅ giderimi ve %97,9 amonyak azotu giderimi elde edilmiştir. Ayrıca BOİ₅/KOİ oranı 0,21'den 0,38'e yükselmiştir. Sonuç olarak ise tüm arıtma prosesleri ardından (hava ile sıyırma-Fenton-AKR-koagülasyon) %93,3 KOİ giderimi ve %98,3 NH₃-N giderimi elde edilmiştir.

Mahmud ve ark. [82] tarafından yapılan çalışmada farklı arıtma yöntemleri kullanılarak sızıntı suyunun arıtımı araştırılmıştır. İlk olarak aerobik biyolojik arıtım uygulanmış ve ardından Fenton, koagülasyon gibi yöntemler araştırılmıştır. Yapılan Fenton oksidasyonunda pH 5 'de H₂O₂ konsantrasyonu 1000 mg/L iken ve demir dozu 1250 mg/L iken %67,97 KOİ giderimi, %87,33 renk giderimi elde edilmiştir. Ayrıca havalandırma ardından uygulanan Fenton oksidasyonunda aynı kimyasal dozlarında %89,37 KOİ ve % 96,85 renk giderimi elde edilmiştir.

Wu ve ark. [83] katı atık depo sahası sızıntı sularının arıtımı için ardışık kesikli reaktör, koagülasyon, Fenton oksidasyonu ve biyolojik havalandırma filtre serisini araştırmışlardır. Sızıntı suyunda 70 farklı organik mikro kirletici tespit edilmiş ve AKR ile bu kirleticilerden 25'i tamamen giderilebilmiştir. Ardından uygulanan koagülasyon prosesi ile az miktarda organik kirletici yanı sıra yüksek oranda bulanıklık giderilmiştir. Daha sonra uygulanan Fenton prosesi ile 37 adet organik mikrokirletici giderilebilmiştir.

Son olarak uygulanan biyolojik havalandırmalı filtre ile toplamda %98,4 KOİ, %99,1 BOİ₅, %99,3 amonyum azotu giderilebilmiştir. Araştırmada kimyasal dozlamaları ile ilgili herhangi bir ayrıntı verilmemiştir.

Pala ve Erden [84], Harmandalı katı atık depo sahası sızıntı suyunun arıtımı için koagülasyon , toz aktif karbon ile adsorpsiyon ve Fenton prosesi uygulamışlardır. Fenton prosesi ile 2500 mg/L hidrojen peroksit dozu ve 2500 mg/L demir sülfat dozunda en yüksek %79 KOİ giderimi ve %98 renk giderimi elde etmişlerdir.

Gülşen ve Turan [85] tarafından yapılan çalışmada anaerobik akışkan yataklı reaktör ve Fenton prosesi kombinasyonu ile sızıntı suyunun arıtımı araştırılmıştır. Anaerobik arıtım ile %80-90 arasında KOİ giderimi elde edilmiştir. Ardından uygulanan Fenton prosesi ile optimum pH 2,5 ve 1200 mg/L hidrojen peroksit dozunda %85 KOİ giderimine ulaşılmıştır.

Di Laconi ve ark. [86] tarafından yapılan çalışmada sızıntı suyunun arıtımı için granül biyokütleli periyodik biyofiltre ile biyolojik arıtım ardından ilave KOİ giderimi için kimyasal oksidasyon basamaklarından ozon ya da Fenton araştırılmıştır. Biyolojik arıtım ile %80 KOİ giderimine ulaşılırken, biyolojik arıtım ardından ozon ile %33 kalıntı KOİ giderimi, Fenton prosesi ile %85 KOİ giderimi elde edilmiştir. Biyolojik arıtım çıkışında KOİ konsantrasyonu 4500 mg/L iken uygulanan Fenton ile 1500 mg/L demir sülfat ve 5000 mg/L hidrojen peroksit dozunda oksidasyon çıkışı KOİ konsantrasyonu 700 mg/L değerine kadar indirilmiştir.

Cortez ve ark. [87] yaptıkları çalışmada yaşlı sızıntı suyunun (BOİ₅/KOİ oranı 0,01) arıtımı için kalıcı organik maddelerin tamamen giderilmesi amacıyla son arıtım basamağı olarak Fenton prosesini araştırmışlardır. H₂O₂:Fe⁺² oranı, Fe⁺² dozu, başlangıç pH değeri, reaksiyon süresi ve başlangıç KOİ konsantrasyonu gibi çeşitli değişkenlerin Fenton prosesi üzerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. H₂O₂:Fe⁺² oranı 3, Fe⁺² dozu 4 mmol/L, pH 3 ve reaksiyon süresi 40 dakika iken seyreltilmiş sızıntı suyunda (KOİ=93 mg/L) %61 KOİ giderimi elde edilirken, seyreltilmemiş sızıntı suyunda (KOİ=743 mg/L) %31 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fenton prosesi ile aynı zamanda yaşlı sızıntı suyundan etkili bir şekilde renk giderimi gerçekleştirilmiştir.

Yoo ve ark. [88]sızıntı suyunun arıtımı için koagülasyon prosesi ile kombine Fenton prosesi uygulamışlardır. Sızıntı suyu KOİ konsantrasyonu 1200-1500 mg/L arasında iken BOİ₅/KOİ oranı 0,05 olarak bulunmuştur. Koagülasyon prosesinde FeCl₃ koagülant olarak kullanılmıştır. pH 5,5'e ayarlanmış, koagülasyon sonrası çamur geri kazanılarak Fenton oksidasyonunda gerekli olan demir iyonları çamurdan temin edilmiştir. Fenton prosesinde pH 2,5-3 arasına indirilmiştir. Tek dozlamalı Fenton ile (H₂O₂/Fe⁺² = 1000/1250 mg/L) 60 dakikalık reaksiyon sonunda %30 KOİ giderimi elde edilirken iki kademeli dozlama da (1.kademe H₂O₂/Fe⁺²=500/625 mg/L, 2.kademe H₂O₂/Fe⁺² = 500/625 mg/L) %35'in üzerinde KOİ giderimi elde edilmiştir.

Li ve ark. [89] biyolojik arıtım ile stabil hale gelmiş sızıntı suyunun arıtımı için Fenton prosesini araştırmışlardır. Çalışmada merkezi kompozit dizayn ve cevap-yüzey yöntemi kullanılarak 4 faktör için (pH, Fe⁺², H₂O₂/Fe⁺² molar oranı ve reaksiyon süresi) KOİ ve renk bağımlı değişkenler seçilmiştir. Design Expert Software (versiyon 7.1.3) programı kullanılmıştır. 4 faktör-5 seviye uygulanmıştır. pH değeri 2-6 arasında, Fe⁺² dozu 3,15 mmol/L arasında, H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 0,5-3,3 arasında ve reaksiyon süresi 2-6 saat arasında seçilmiştir. Fenton oksidasyonunda demir sülfat yerine demir II klorür kullanılmıştır. Optimizasyon sonrası pH ve H₂O₂/Fe⁺² molar oranı arasındaki ilişkinin KOİ giderimi üzerinde etkisi olurken H₂O₂/Fe⁺² molar oranı ve reaksiyon süresinin renk giderimi üzerinde büyük oranda etkisi olduğu tespit edilmiştir. Optimizasyon sonucu KOİ'si 570-585 mg/L arasında olan ardışık kesikli reaktör ile arıtılmış sızıntı suyunun Fenton ile en yüksek verimle arıtılabilmesi için model tarafından bulunan optimum şartlar; pH 5,9, Fe⁺² 9,60 mmol/L, H₂O₂/Fe⁺² oranı 2,38 ve reaksiyon süresi 5,52 olarak belirlenmiştir.

Wu ve ark. [90], yaptıkları çalışmada cevap-yüzey metodunu kullanarak sızıntı suyunun Fenton ile arıtımını araştırmışlardır. Sızıntı suyu ters osmoz prosesi konsantre kısmından alınmış ve KOİ konsantrasyonu 4284 mg/L ve BOİ₅/KOİ oranı 0,01 olarak tespit edilmiştir. Konsantre sızıntı suyu ilk olarak filtrelenmiş ve kaba malzemelerin giderimi sağlanmıştır. Deneyler 1 L konsantre sızıntı suyu ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değerleri; 2, 4 ve 6, H₂O₂ dozları; 40, 180 ve 320 mM, Fe⁺² dozları; 20, 100 ve 180 mM olarak belirlenmiştir (3 faktör-3 seviye). Reaksiyon süresi tüm deney

setlerinde 120 dk olarak belirlenmiştir. Oksidasyon sonrası iki numune alınmıştır. Birinde kalıntı H_2O_2 giderildikten sonra 100 ml aliquat çözeltisi eklenmiş ve 50 °C'de 30 dk boyunca su banyosunda bekletilmiştir. Diğerinde ise 30 dk çökeltme uygulandıktan sonra KOİ, TOK, minerilizasyon, humik madde giderimi ve çamur hacim oranı analizleri yapılmıştır. 17 deney seti ile yapılan optimizasyon sonrası pH; 3,05, H_2O_2 dozu; 152,7 mM ve Fe^{+2} dozu; 137,2 mM olarak Fenton uygulandığında en yüksek KOİ giderimine (%70,73) ulaşılabilecek model tarafından öngörülmüştür.

Wu ve ark [91], tarafından yapılan başka bir çalışmada sızıntı suyunun Fenton ile oksidasyonunun matematiksel model analizi yapılmıştır. Diğer çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da ters osmozdan alınan konsantre sızıntı suyu ile çalışılmıştır. Konsantre sızıntı suyu KOİ'si 5780 mg/L, TOK konsantrasyonu 3885 mg/L ve $BOI_5/KOİ$ oranı 0,01'dir. Fenton oksidasyonu sonrası numunelerde KOİ ve TOK analizleri yapılmıştır. Fenton prosesinin reaksiyon kinetiklerini belirlemek için ikinci dereceden matematiksel model kullanılmıştır. 16 adet deney setinde en düşük KOİ ve TOK giderimleri (sırasıyla %23 ve %20) pH 7, Fe^{+2} 40 mM, H_2O_2 240 mM işletme şartlarında elde edilirken, en yüksek KOİ ve TOK giderimleri (sırasıyla %79 ve %53) pH 4, Fe^{+2} 80 mM, H_2O_2 240 mM şartlarında elde edilmiştir.

Zhang ve ark. [92], sızıntı suyunun Fenton prosesi ile arıtımında "design of experiment" metodolojisini kullanmışlardır. Dört faktör 5 seviye belirlenmiştir. Faktörler sırasıyla; reaksiyon pH'sı, H_2O_2/Fe^{+2} mol oranı, Fe^{+2} dozu (mol/L) ve KOİ (mg/L). Buna göre pH 2,3,4,5,6, H_2O_2/Fe^{+2} oranı 0,625-1,750-2,875-4,000 ve 5,125 ve Fe^{+2} dozajları 0,0125-0,0250-0,0375-0,0500-0,0625 mol/L ve KOİ 500-2450-4400-6350-8300 mg/L değerleri belirlenmiştir. Deneysel setlerden dört tanesi tüm faktörler için merkez noktaları olmak üzere toplam 28 adet deney seti belirlenmiştir. Reaksiyon süreleri tüm setlerde 180 dk alınmıştır. KOİ giderimi bağımsız (cevap) değişkeni alınarak KOİ giderim verimi için 6 adet cevap-yüzey grafikleri çizilmiş ve KOİ giderimi üzerine etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri incelenmiştir. Bu altı grafik sonucunda tüm faktörlerin oldukça etkili olduğu görülmüştür. KOİ ve pH faktörleri negatif etki gösterirken Fe^{+2} ve H_2O_2/Fe^{+2} mol oranı pozitif etki göstermiştir. Deneysel analizler sonucunda %17,7 ile % 81,4 arasında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de incelenen makalelerden, arıtılan sızıntı suları ile ilgili bilgiler, kimyasal dozları, çalışılan pH değerleri bilgileri ve KOİ giderim verimleri derlenerek gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Fenton prosesi ile sızıntı suyunun arıtımında uygulamalar ve optimum şartlar

Sızıntı suyu tipi ve referans	KOİ (mg/L)	H ₂ O ₂ dozu	Fe ⁺² dozu	H ₂ O ₂ /KOİ *	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² (M/M)	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² (Kütlesel)*	Rxn. süresi (dk)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ Giderimi, %
Ham [7]	1000	0,15 M	0,05 M	5,1	3	1,82	180	2,5	25	89,2
	2000	0,15 M	0,05 M	2,55	3	1,82	180	2,5	25	83,8
	3000	0,15 M	0,05 M	1,7	3	1,82	180	2,5	25	71,2
	4000	0,15 M	0,05 M	1,275	3	1,82				68,2
Ham [9]	10540	10 g/L	830 mg/L	1	-	12	120	3	-	60
Ham [79]	837,1321,6119	0,075 M	0,05 M	3,04-1,93-0,42	1,5	0,91	60	2,5	25	60-80
Ham [77]	1000,200,0,3000	0,075 M	0,05 M	2,55-1,275-0,85	1,5	0,91	30	2,5	-	37,5-61,3
[75]	2455	4 M	0,3 M	55	-	13,3	30	2,5	-	80
	1396	0,3 M	1 M	7,3	3,3	0,18	30	2,5	-	>90
Ham [76]	1116	80 mmol/l	40 mmol/l	2,44	2	1,21	160	2,5	37,5	56,9
Filtrelenmiş [5]	1100-1300	240 mM	60 mM	7,42-6,28	3	2,43	9 saat**	3	-	61
Struvit çöktürmesi [6]	5700	650 mg/l	56 mg/l	0,114	-	12	60	3,5	-	66
Ham [87]	743	240 mM	4 mmol/L	11	3	36,4	-	3	-	60,9
Ham [20]	3000-4500	20 ml/l	20 g/l	2,26-1,51	-	0,339	-	-	-	60,8
Biyolojik ön arıtılmış [93]	220	5,4 mmol/l	4,5 mmol/l	0,834	1,2	0,73	-	5	-	56

*Hesaplanmıştır, ** 6 kademeli dozlama

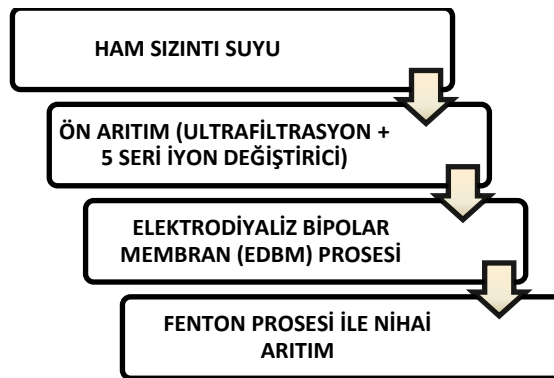
Çizelge 4.2 Fenton prosesi ile sızıntı suyunun arıtımında uygulamalar ve optimum şartlar

Sızıntı suyu tipi ve referans	KOİ (mg/L)	H ₂ O ₂ dozu	Fe ⁺² dozu	H ₂ O ₂ /KOİ *	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² (M/M)	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² (Kütleli)*	Rxn. süresi (dk)	pH	Sıcaklık (°C)	KOİ Giderimi, %
Biyolojik ön arıtılmış [94]	3300-4400	5000 mg/l	2000 mg/l	1,51-1,14	-	2,5	-	-	-	57
Biyolojik arıtılmış [86]	-	5000 mg/l	1500 mg/l	-	-	1,5	-	-	-	85
Koagülasyon uygulanmış [84]	22400	2500 mg/l	2500 mg/l	0,112	1,6	1	-	-	-	79
Anaerobik arıtılmış [85]	-	1200 mg/l	1800 mg/l	-	1,1	0,67	-	2,5	-	85
Koagülasyon uygulanmış [88]	1200-1500	1250 mg/l	1000 mg/l	1,04-0,830	1,25	1,25	-	2,5-3	-	67,3
Anaerobik arıtılmış [95]	1500	200 mg/l	300 mg/l	0,133	1,1	0,67	-	6	-	70
Yaşlı [3]	1800	1500 mg/l	2000 mg/l	0,833	-	0,75	-	3-4,5	-	52
[96]	1500	200 mg/l	300 mg/l	0,133	-	0,67	-	6	-	70
Biyolojik ön arıtılmış [64]	1500	1650 mg/l	500 mg/l	1,1	-	3,3	-	3,5	-	70
Biyolojik ön arıtılmış [97]	338	10 mg/l	20 mg/l	0,03	0,8	0,5	-	-	-	72
[10]	2000	1500 mg/l	120 mg/l	0,75	-	12,5	-	3,5	-	69
Biyolojik ön arıtılmış [98]	1100	900 mg/l	900 mg/l	0,82	1,6	1	-	-	-	63
Biyolojik ön arıtılmış [99]	2130	200 mg/l	294 mg/l	0,094	1,1	0,68	-	-	-	70
*Hesaplanmıştır, ** 6 kademeli dozlama										

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, elektrodializ bipolar membran prosesiyle (EDBM) hem arıtımı hem de geri kazanımı sağlanmış üç farklı tipteki sızıntı sularının (genç, orta, yaşlı) kanalizasyona deşarj için gereken limit değerlere ulaşılması amacıyla Fenton Prosesi ile nihai arıtımı araştırılmıştır.

Bu amaçla üç farklı tipteki sızıntı suları ilk olarak EDBM prosesi membranlarında meydana gelebilecek olası tıkanma problemlerinin elimine edilebilmesi amacıyla ultrafiltrasyon ve beş seri iyon değiştirici ile ön arıtım prosesine tabi tutulmuştur. Ardından ön arıtılmış sızıntı suları her biri ayrı periyotlarda olmak üzere EDBM prosesi ile arıtılmış ve aynı zamanda asit ve baz elde edilmiştir. EDBM prosesi çıkışı arıtılmış sızıntı suyu ise ileri kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesi ile arıtılarak deşarj kriterleri açısından ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu çalışma, “Sızıntı sularının geri kazanım amaçlı elektrodializ prosesiyle arıtılması” başlığı ile 109Y285 numaralı TÜBİTAK araştırma projesinin son basamağını oluşturmaktadır. 109Y285 nolu projenin tüm ayaklarını kapsayan genel akış Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Çalışmanın genel akış diyagramı

5.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan sızıntı suyu her ay düzenli olarak İSTAÇ A.Ş.'ye bağlı Odayeri Düzenli Depolama Sahasından temin edilmiştir. Depo sahasından genç, orta ve yaşlı kategoride sızıntı suları belirlenen hücrelerden alınmıştır. Sonrasında her üç tip sızıntı suyu için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan sızıntı sularına ait karakterizasyon Çizelge 5.1'deki gibidir. Farklı zaman dilimlerinde yapılan karakterizasyon çalışmaları her üç tip sızıntı suyu için benzerlik göstermektedir.

Çizelge 5.1 Deneysel çalışmada kullanılan sızıntı sularına ait karakterizasyon

Parametre	Birim	Genç Sızıntı Suyu	Orta Yaşlı Sızıntı Suyu	Yaşlı Sızıntı Suyu
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	17,760 ± 200	14,400 ± 55	3550 ± 25
Toplam Organik Karbon (TOK)	mg/L	5895 ± 50	3530 ± 15	2880 ± 20
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L	12,000 ± 500	7350 ± 750	440 ± 40
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	mg/L	2580 ± 10	3110 ± 15	3980 ± 20
Amonyak Azotu (NH ₃ -N)	mg/L	2295 ± 15	2910 ± 15	3865 ± 15
Toplam Fosfor (TP)	mg/L	20 ± 2	24 ± 5	23 ± 3
Ortofosfat	mg/L	9.80 ± 1.5	4.10 ± 2.5	4.90 ± 1.5
Askıda Katı Madde (AKM)	mg/L	1580 ± 55	1240 ± 25	2040 ± 30
pH (20 °C)	-	8.07 ± 0.05	8.05 ± 0.03	8.44 ± 0.09
İletkenlik (20 °C)	mS/cm	31.10 ± 0.7	39.80 ± 0.5	38.70 ± 0.2

Her üç tipteki sızıntı suyu karakterizasyonlarına bakıldığında, BOİ₅/KOİ oranları genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu için sırasıyla, 0.68, 0.51 ve 0.124 olarak bulunmuştur. Genç sızıntı suyu için literatürde belirtilen BOİ₅/KOİ oranlarına bakıldığında bu çalışmadaki ile benzerlik göstermektedir. Genelde genç sızıntı suyu BOİ₅/KOİ oranı 0,7 değerine yakın ya da büyük olmaktadır. Depo sahası yaşı on yıldan fazla olan depolarda oluşan yaşlı sızıntı suyu için BOİ₅/KOİ oranı ise genelde 0,1 değeri civarında olmaktadır. Son olarak orta yaşlı sızıntı suyu için bu değer 0,3 ile 0,5 aralığında değişmektedir ve genellikle depo sahası yaşı 5-10 yıl arasında orta yaşlı karakterizasyonda sızıntı suyu oluşmaktadır. KOİ/TOK oranları, genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu için sırasıyla 3, 4 ve 1,23 olarak bulunmuştur. Genç depo sahalarında bu oran 3,3 civarında iken yaşlı depo sahalarında 1,16 civarına düşmektedir. Bu durum sızıntı

suyunda zamanla karbonlu maddelerin değiştiği ve kirlilik türlerinde farklılıklar olduğunu göstermektedir [14], [16]. Bu açıdan bakıldığında her üç tipteki sızıntı suyu genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu karakterizasyonlarına uygunluk göstermektedir. Aynı şekilde NH₃-N parametresi açısından da sızıntı suları literatürde belirlenen özelliklere sahiptir [13] .

5.2 Çalışmada Kullanılan Sızıntı Sularının  n Arıtımı

EDBM prosesi öncesinde uygulanan ön arıtım, hem prosesin daha verimli işlemesi açısından hem de sistemde meydana gelecek zararların giderimi açısından büyük önem taşımaktadır. EDBM prosesi öncesi ön arıtım için çeşitli alternatifler değerlendirilmiş ve EDBM prosesinde kullanılan membranlarda partiküler ve iyonik kirleticilerin sebep olduğu sertlik tıkanmaya sebep olmuştur. Bu nedenle alınan sızıntı sularına ön arıtım olarak ultrafiltrasyon ve ardından 5 seri iyon değerirme işlemi uygulanmıştır.

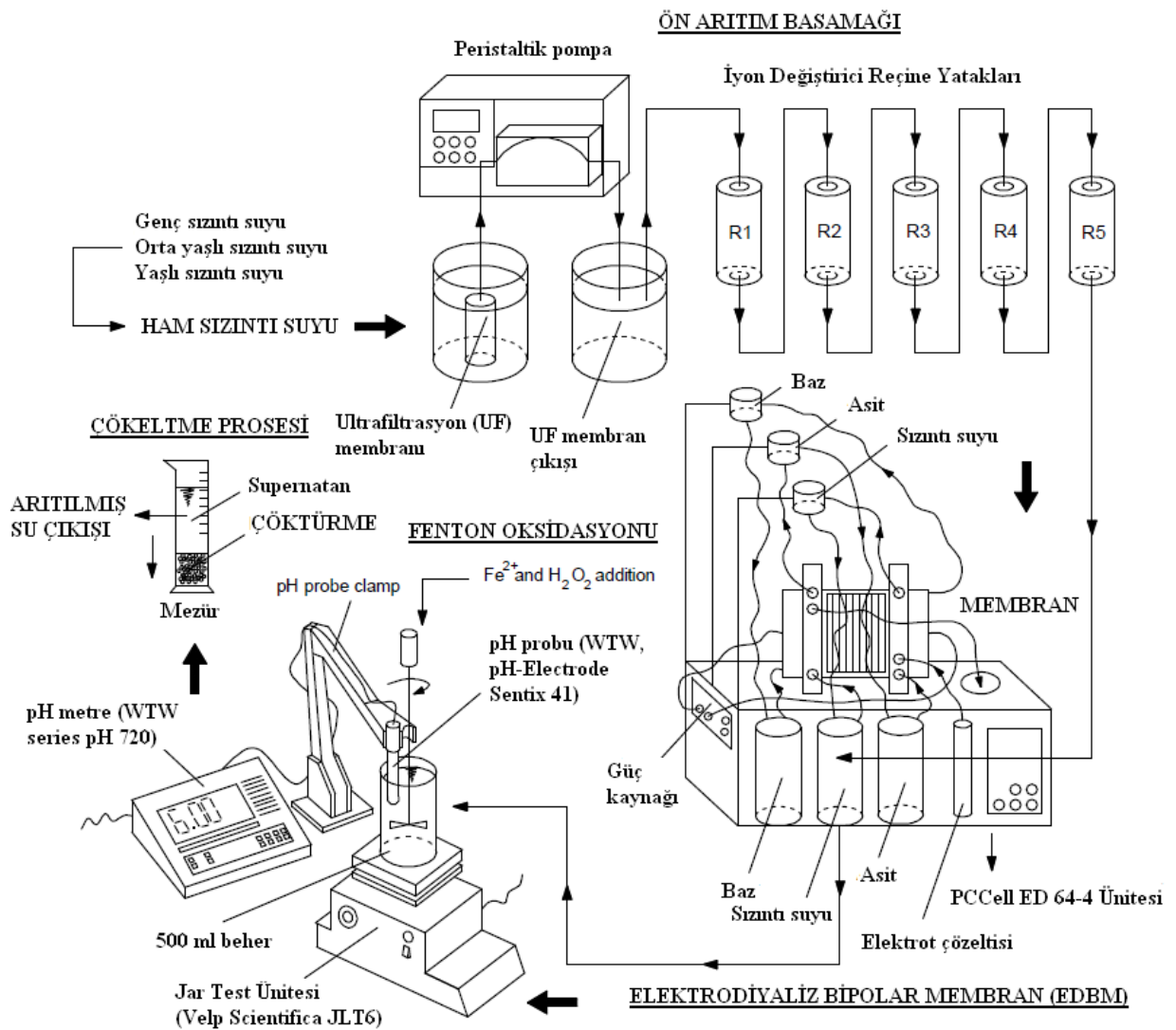
Ultrafiltrasyon prosesinde seramik yapıda bir membran kullanılmıştır. UF prosesi ardından sertlik giderimi için sodyum yüklü zeolitlerden meydana gelen katyon değeririci reçineler uygulanmıştır. İyon değeririci reçinelerin her birinin çalışma hacmi 535 ml olup, yoğunluğu 0,7 kg/L'dir.  n arıtımda kullanılan ultrafiltrasyon ve 5 seri iyon değeririci şekil 5.2'de ayrıntılı olarak görülmektedir.

 n arıtım olarak ultrafiltrasyon ve iyon değeririci kullanılmasının sebebi, sızıntı suyunda bulunan pek çok anyon ve katyon bileşenlerinden dolayı EDBM prosesi membranlarında tıkanma söz konusu olmasıdır. Bu nedenle EDBM prosesinde tıkanmayı önleyebilmek maksadıyla ön arıtım ile sızıntı suyunda bulunan klorür, sülfat, fosfat, florür gibi anyonların ve sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum gibi katyonların giderimi hedef alınmıştır.

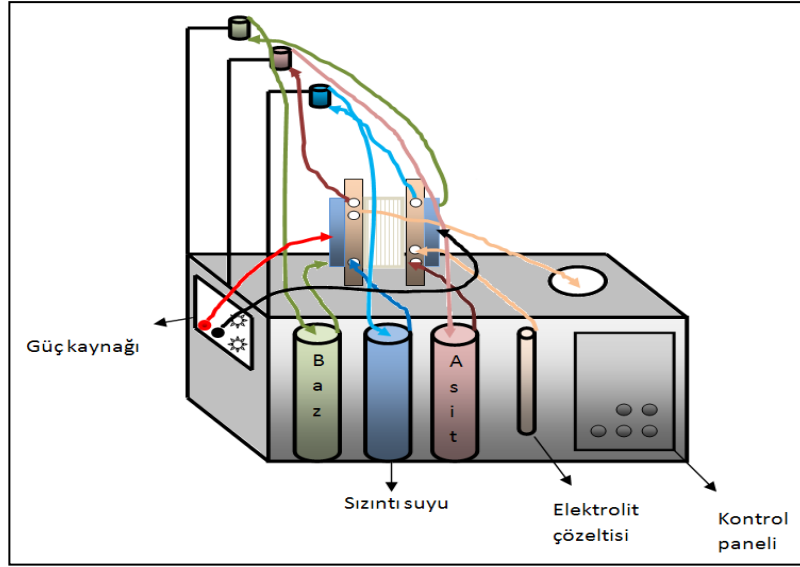
5.3 Elektrodializ Bipolar Membran (EDBM)  alışmaları

 n arıtma işlemi uygulanmış suya bir elektrodializ r vasıtasıyla Elektrodializ Bipolar Membran (EDBM) Prosesi uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda 165 mm genişliğinde, 190 mm y kseklığında ve 3 kg ağırlığında PCCell GmbH ED 64-4 kodlu Alman firması tarafından yapılmış bir Elektrodializ reaktörü kullanılmıştır. Elektrodializ r kesikli olarak işletilmiştir.

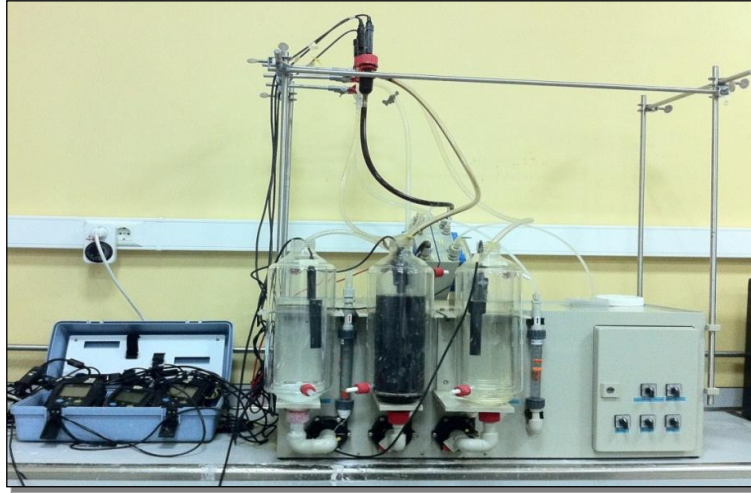
Elektrodiyalizör hücresinde 3 çeşit iyon seçici membran ve 4 çeşit spacer kullanılmıştır. Bunlar anyon seçici, katyon seçici ve bipolar membran ile asit, baz, tuz ve end spacer olarak isimlendirilen yapılardır. Kullanılan membranların boyutları 110x110 mm'dir. Asit, baz ve diluat tanklarından EDBM hücresine sıvı basan pompalar 0,5 bar basınçla çalışmaktadır. Hücre içerisinde katot elektrotu olarak titanyum metali, anot elektrotu olarak platin/ iridyum ile kaplanmış titanyum metalleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrodiyaliz reaktörüne ait şematik şekil, Şekil 5.3'de görülmektedir. Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'da ise reaktöre ait fotoğraf ve fonksiyonel parçalar görülmektedir.



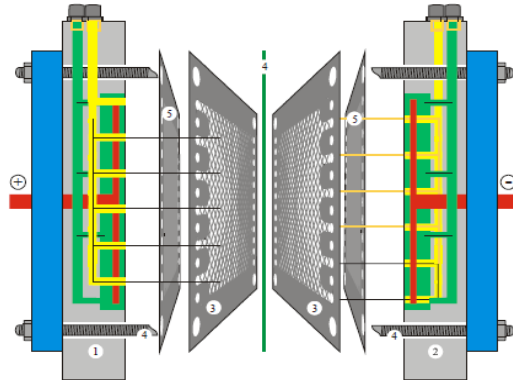
Şekil 5.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan arıtma basamakları ve ayrıntılı şematik gösterimi



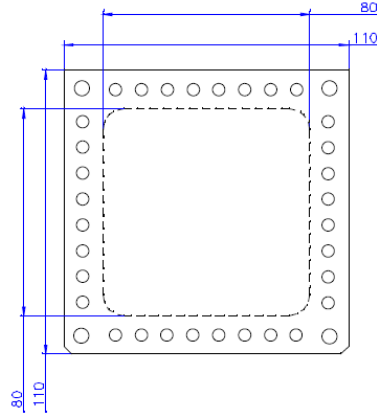
Şekil 5.3 EDBM reaktörün şematik gösterimi



Şekil 5.4 Elektrodializ Bipolar Membran reaktörü



Şekil 5.5 EDBM sistem fonksiyonel parçaları 1, 2: elektrotlar, 3, 5: spacer ve membran yapıları, 4: ayar vidası



Şekil 5.6 EDBM hücresinde kullanılan membranların büyüklükleri (mm)

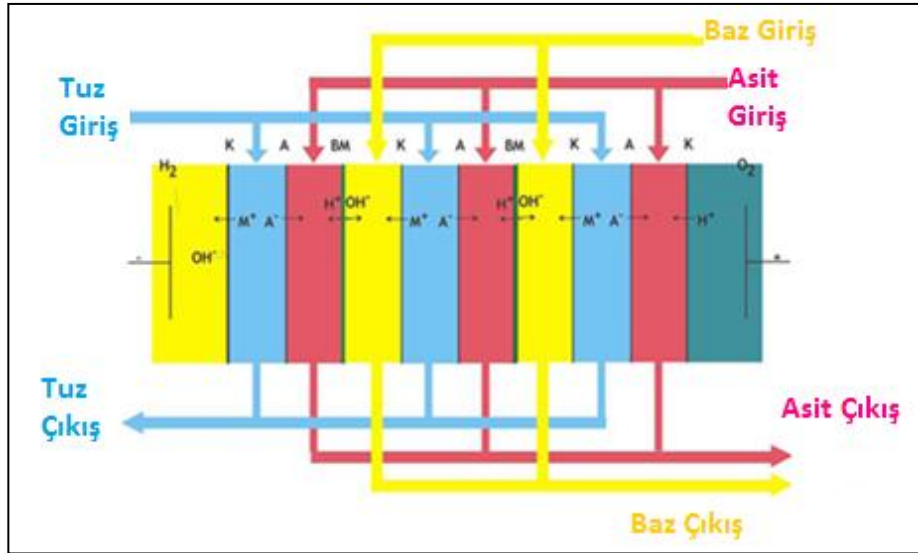
Proseste iyon transferlerini sağlamak ve başlangıç iletkenliğini yükseltmek üzere kullanılan çözeltiler Çizelge 5.2 'de listelenmiştir. Proses süresince kullanılan iyon seçici membran yapılarına ait özellikler de Çizelge 5.3 'de sıralanmıştır. Kullanılan 3 farklı membran yapısı elektrodializ hücresi içine belirli bir sıra ile yerleştirilmiştir. Bu sıralamaya bağlı olarak asit, baz ve tuz giriş ve çıkış akımları Şekil 5.7'de belirtildiği gibidir. Asit, baz ve tuz giriş bölümlerinde membranlar arasına akımların farklı noktalardan giriş ve çıkışlarını sağlayan sırasıyla asit, baz ve tuz spacerlar yerleştirilmektedir. Spacerlar sayesinde tuz olarak adlandırılan ön arıtılmış sızıntı suyu; anyon ve katyon seçici membranlar arasından geçerken, asit solüsyonu; anyon seçici membran ile bipolar membran ve baz solüsyonu; katyon seçici membran ile bipolar membran arasından geçmektedir. Bu geçişler sırasında bipolar membran sudaki hidrojen ve hidroksil iyonlarının ayrılmasını sağlarken, anyon ve katyon seçici membranlar da sızıntı suyunda bulunan anyonik ve katyonik türlerin birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Böylece hidrojen iyonları anyonik türler ile, hidroksil iyonları katyonik türler ile birleşerek sırasıyla asit ve baz üretimi elde edilmektedir.

Çizelge 5.2 EDBM prosesinde kullanılan çözeltiler

Çözelti	İçerik
Anolit	0,01 M HCl
Katolit	0,01 M NaOH
Elektrolit	0,01 M HCl

Çizelge 5.3 EDBM prosesinde kullanılan iyon seçici membranların özellikleri

Özellikler	Anyon seçici membran	Kasyon seçici membran
Transfer Numarası	>0,95	>0,95
Direnç (Ωcm^2)	~1,8	~2,5
Su içeriği (wt%)	~14	~9
İyon seçicilik kapasitesi	n/a	n/a
Maksimum işletme sıcaklığı °C	60	50
Kalınlık (μm)	180-220	160-200
Yüklenmiş iyonik form	Cl^-	Na^+



Şekil 5.7 EDBM proses asit, baz, tuz giriş ve çıkış akımları ile membran ve spacer dizilişleri

5.3.1 EDBM Reaktörü İşletme Şartları

EDBM sistemi için belirlenen işletme parametreleri ve optimum şartlar 109Y285 nolu TÜBİTAK Projesi 2. Ara Raporu'nda belirtilmiştir [100]. Bu kapsamda akım, debi, membran sayısı ve süre değerleri ön çalışmalarla belirlenmiştir. Parametrelerin ve değerlerin belirlenmesinin ardından genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suları için, belirlenen işletme şartlarında çalışmalar yapılmış ve her üç türdeki sızıntı suyu için ayrı ayrı optimum şartlar belirlenmiştir.

Süre ihtiyaç duyulan verime ulaşıldığı anda reaksiyon sonlandırılarak belirlenmiştir. 6 saat, işletme süresi olarak alınmıştır. Sızıntı suyu iletkenlik değeri 2 mS/cm' nin altında düştüğünde 6 saat olarak belirlenen reaksiyon süresinin tamamlanması beklenmeden istenilen performansa ulaşıldığından dolayı reaksiyon sonlandırılmıştır. Bunun temel nedeni 2 mS/cm seviyesinden sonra elektriksel iletkenlik çok düştüğü için sabit tutulan elektriksel gerilim değerine ilişkin akım değeri düşmekte ve verim artıyor gibi görünse de verim artış hızı büyük oranda düşmektedir. Debi ile ilgili herhangi bir optimizasyon yapılmamış olup, tüm çalışmalarda debi 1 L 'de sabit tutulmuştur. Sıcaklık, çalışmalarda bir işletme şartı olarak kabul edilmemiştir. Akım değeri EDBM prosesinde temel olan ve verimi birinci dereceden etkileyen parametre olduğundan farklı elektriksel gerilimlerde (10,15,20,25 V) çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda dört farklı takım sayısına sahip membranlar kullanılmıştır (Çizelge 5.5). Böylece genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu için en iyi verimi sağlayan akım ve membran takım sayısı belirlenerek EDBM prosesinde nihai arıtım için su üretilmiştir.

Genç sızıntı suyu için farklı elektriksel gerilim (10,15,20,25 V) değerlerinde ve farklı membran takım sayılarında yapılan 16 optimizasyon çalışması sonucunda (Çizelge 5.4), elektiksel gerilim 25 V iken ve membran takım sayısı 4 iken 190 dakikalık proses süresinde iletkenlik 2 mS/cm değerine düşmüştür. Bu çalışma, genç sızıntı suyu ile yapılan 16. çalışmadır. Bu nedenle EDBM ile genç sızıntı suyu üretimi bu işletme şartlarında yapılmıştır. Şekil 5.8'de genç sızıntı suyuna ait optimizasyon çalışması sonuçları görülmektedir.

Orta yaşlı sızıntı suyu ile EDBM prosesinde yapılan 16 optimizasyon çalışması sonucu optimum çalışma 4. çalışma olarak seçilmiştir. Çünkü bu çalışmada elektriksel gerilim 25 V ve mebran takım sayısı 1 iken 95 dakikada iletkenlik 2 mS /cm'ye inmiştir (Şekil 5.9).

Yaşlı sızıntı suyu için ise yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında 16. çalışmada hedeflenen 2 mS/cm değerine 300 dakikada ulaşılmıştır. Elektriksel gerilim 25 V ve membran takım sayısı 4 'dür. Yaşlı sızıntı suyu için optimum çalışma 16. çalışma seçilmiştir (Şekil 5.10).

EDBM sistemi genç, orta yaşlı, yaşlı sızıntı suları için yapılan optimizasyon çalışmaları hakkında daha ayrıntılı bilgi 109Y285 nolu TÜBİTAK Projesi 3. Ara Raporu'nda bulunmaktadır [101].

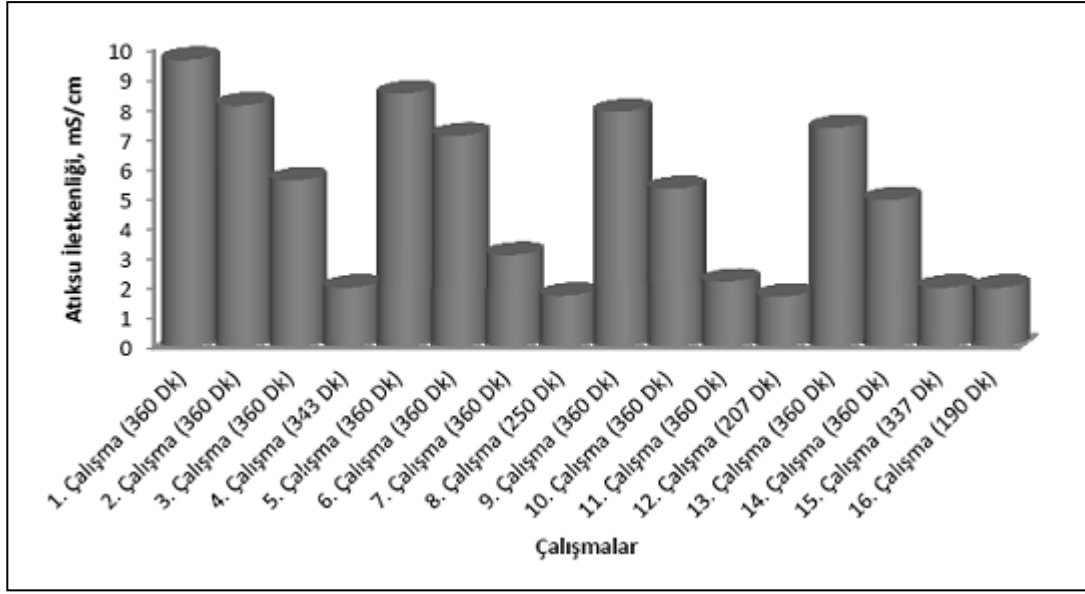
Çizelge 5.4 Genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları

Çalışma No	Atıksu Türü			Elektriksel Gerilim (V)	Bipolar Membran Sayısı
1	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	10	1
2	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	15	1
3	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	20	1
4	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	25	1
5	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	10	2
6	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	15	2
7	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	20	2
8	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	25	2
9	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	10	3
10	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	15	3
11	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	20	3
12	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	25	3
13	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	10	4
14	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	15	4
15	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	20	4
16	Genç	Orta Yaşlı	Yaşlı	25	4

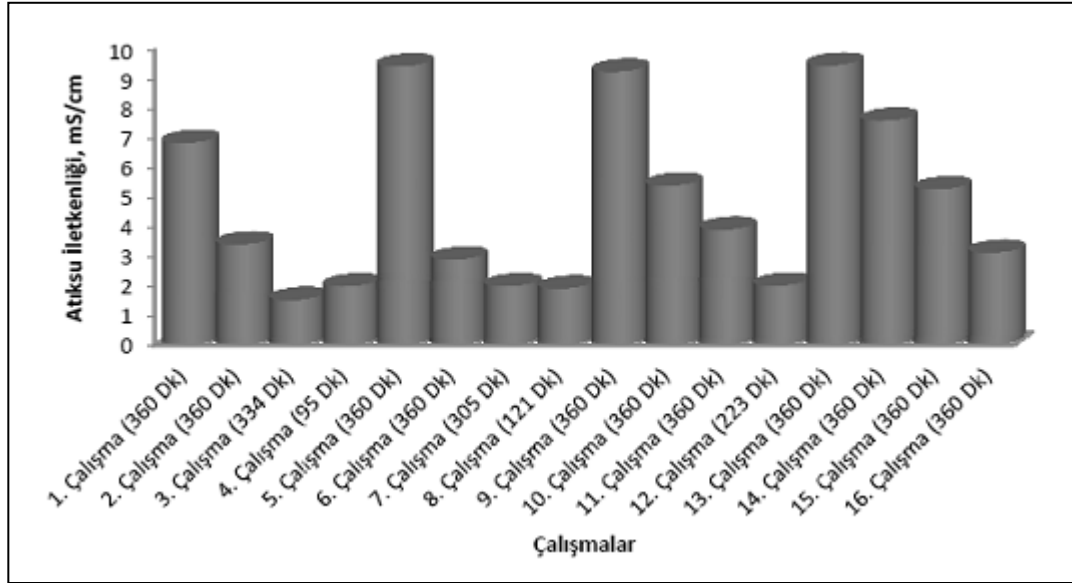
Çizelge 5.5 Çalışmalarda kullanılan membran dizilimleri

Membran Sayısı	Membran Dizilimi
1	Katot + KSM + ASM + BM + KSM + Anot
2	Katot + KSM + ASM + BM + KSM + ASM + BM + KSM + Anot
3	Katot + KSM + ASM + BM + KSM + ASM + BM + KSM + ASM + BM + KSM + Anot
4	Katot + KSM + ASM + BM + KSM + ASM + BM + KSM + ASM + BM + KSM + ASM + BM + KSM + Anot

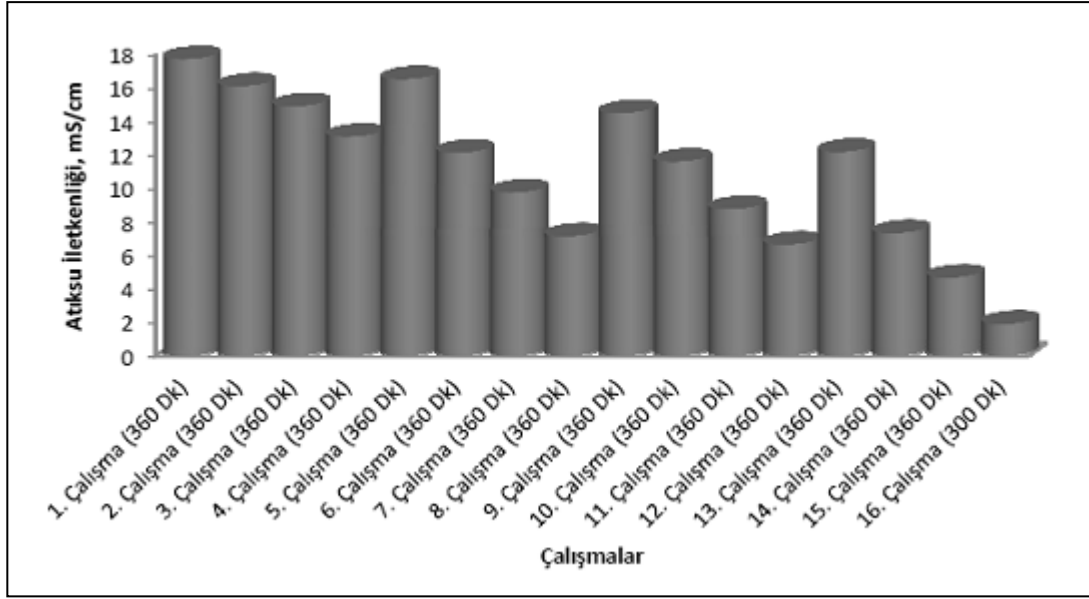
Çizelge 5.5 'de EDBM çalışmalarında kullanılan membran dizilimleri verilmiştir. Burada; KSM: Katyon Seçici Membran, ASM: Anyon Seçici Membran, BM: Bipolar Membran'ın kısaltmalarıdır.



Şekil 5.8 Genç sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları iletkenlik değişimleri



Şekil 5.9 Orta yaşlı sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları iletkenlik değişimleri



Şekil 5.10 Yaşlı sızıntı suyu için EDBM ile yapılan optimizasyon çalışmaları iletkenlik değişimleri

5.4 Fenton Oksidasyonu ile Genç, Orta Yaşlı ve Yaşlı Depo Sahası Sızıntı Sularının Nihai Arıtımı

EDBM prosesi çıkış sularının kanalizasyona deşarj kriterlerini sağlaması için son olarak nihai bir arıtım uygulanmalıdır. Nihai arıtım için hangi yöntemin kullanılacağına karar verilebilmesi için EDBM prosesi çıkış sularında karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. EDBM çıkışında organik kirletici olarak daha çok inert maddelerin kaldığı kanaatine varılarak kimyasal bir arıtım uygulanması ile daha iyi verimler elde edilebileceği düşüncesiyle ileri kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biri olan Fenton prosesi ile nihai arıtıma karar verilmiştir.

Fenton oksidasyon prosesinde $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 10 g/L konsantrasyonunda Fe^{+2} çözeltisi hazırlanmış ve Fe^{+2} dozlaması bu çözeltiden yapılmıştır. Çalışmalarda yoğunluğu 1,11 kg/L olan %30'luk H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Her bir deney seti 200 ml numune ile gerçekleştirilmiştir. Proseste gerekli pH ayarlanmalarında 6N H_2SO_4 ve 6N NaOH kullanılmıştır. Ayrıca oksidasyon tamamlanıncaya kadar pH değeri izlenerek belirlenen değerde tutulmuştur. Demir sülfat ilavesi ve ardından hidrojen peroksit ilavesi yapıldıktan sonra numuneler 200 rpm'de 5 dakika karıştırılmış ardından 20 rpm'de her bir deney setinde belirlenen süreler boyunca karıştırılmıştır (30-150 dk arasında). Deneyler Velp Scientifica JLT 6 marka ve modelinde jar test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Oksidasyon tamamlandıktan

sonra numunelerin çökeltme için pH değeri ayarlanarak mezüre aktarılmış ve flokların yeterli süre beklenerek çökelmeleri sağlanmıştır. Daha sonra mezürlerden 100'er ml supernatant kısımları alınarak KOİ, TOK, NH₃-N ve renk analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.11 Fenton oksidasyonlarının yapıldığı jar test düzeneği

5.4.1 Fenton Prosesi ile Nihai Arıtımının Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyon Çalışmaları

Konvansiyonel optimizasyon çalışmalarının bir çoğunda, prosese etki eden bir faktörün değişimi diğer faktörlerin sabit tutularak belirlenmesiyle yapılmıştır. Ancak bu durumda proses parametrelerinin birbirleriyle olan etkileşimleri tam olarak belirlenememekte ve dolayısıyla hassas ve kesin proses optimizasyonuna izin vermemektedir. Bu şekilde parametreler birbirleriyle etkileşim halinde olmadıklarından cevap değişkeni tek değişkenli bir parametrenin fonksiyonu olmaktadır. Aynı zamanda optimizasyon için çok daha uzun çalışma süreleri gerekmekte ve ekonomik olmamaktadır. Bütün bu dezavantajları elimine edebilmek için Cevap-Yüzey yöntemi tasarlanmış ve gerek çalışma süreleri açısından gerekse ekonomik açıdan daha karlı bir yöntem ortaya çıkmıştır. Cevap-Yüzey yöntemiyle bir takım dizayn parametrelerinin kullanımıyla optimum şartların belirlenmesine çalışılmakta ve proses değişkenlerinin giderim verimi üzerine etkisi ve aynı zamanda değişkenlerin birbirleriyle etkileşimleri belirlenebilmektedir. Yöntem, kontrol edilebilir deneysel faktörler ile elde edilen sonuçlar arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi için bir ampirik modelin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Yöntemde, proses performansı bağımlı çıktılar (cevap), prosese etki

eden faktörler ise bağımsız değişkenler olarak tanımlanır. Deneyisel çalışmalarda elde edilen çıktılarla, merkezi kompozit dizayn adı verilen daha karmaşık bir dizayna ikinci dereceden polinomal modelin hesabına geçilebilmekte ve merkezi kompozit dizaynı ile model, gerçek yüzey cevabına yaklaşmaktadır. Önerilen modelin yeterliliği daha sonra varyans analiziyle (ANOVA) sağlanan teşhis kontrolü testleriyle belirlenmektedir [73], [102].

Bu çalışmada proses optimizasyonunun daha etkili bir şekilde tespiti için Cevap-Yüzey yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak Fenton prosesine etki eden faktörler (H_2O_2 / KOİ oranı, H_2O_2 / Fe^{+2} oranı, pH ve reaksiyon süresi) belirlenmiş ve bu bağımsız dört değişken için beş seviye seçilmiştir (4 faktör-5 seviye). Çizelge 5.6'da seçilen bağımsız değişkenler ve bu değişkenler için literatür bilgileri ışığında belirlenen seviyeler görülmektedir. Seviyelerin tespitinden sonra merkezi kompozit dizaynı yapılarak 6'sı merkez noktalarında (0 seviyelerinde) yineleme deneyi içeren 30 adet deney seti belirlenmiştir (Çizelge 5.7). Fenton prosesine etki eden bir diğer parametre olan sıcaklık bağımsız değişkenlere dahil edilmeyip tüm deneysel setlerde sıcaklık 20 °C'de sabit tutulmuştur. Bu 30 adet çalışma setine ilave olarak her üç tipteki sızıntı sularının EDBM çıkışı pH değerlerinde diğer değişkenler (H_2O_2 / KOİ oranı, H_2O_2 / Fe^{+2} oranı ve reaksiyon süresi) merkez noktaları alınarak 31.deney setleri oluşturulmuştur. Dizayn sonrasında belirlenen çalışma setleri laboratuvar ortamında uygulanarak dört bağımsız değişkene (H_2O_2 / KOİ oranı, H_2O_2 / Fe^{+2} oranı, pH ve reaksiyon süresi) karşılık dört bağımlı değişken yani cevaplar (KOİ giderim verimi, TOK giderim verimi, NH_3 -N giderim verimi ve renk giderim verimi) tespit edilmiştir. Bağımsız ve bağımlı değişkenlerin birbiriyle olan ilişki ve etkileşimlerinin tespiti için "Statgraphic Centurion 16" istatistik programı kullanılmıştır. Programda her bir bağımlı değişken için (KOİ, TOK, NH_3 -N ve renk) varyans analizi sonuçları (ANOVA testi), modele ilişkin performans parametreleri, model tarafından tahmin edilen sonuçlar, modele ilişkin denklem ve optimum şartlar belirlenmiştir. Bunlara ilave olarak her bir bağımlı değişkene ait cevap-yüzey grafikleri çizilmiş ve böylece bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve giderim verimi üzerine etkileri ayrıntılı şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 5.6 Fenton Prosesi ile sızıntı sularının nihai arıtım için 4 faktör 5 seviye için seçilen işletme şartları

Faktör	Seviye				
	-2	-1	0	+1	+2
pH	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Reaksiyon süresi	30	60	90	120	150
H ₂ O ₂ /KOİ	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
H ₂ O ₂ / Fe ⁺²	5	10	15	20	25

Çizelge 5.7 Optimizasyon çalışmaları için 4 faktör 5 seviye için belirlenen çalışma setleri

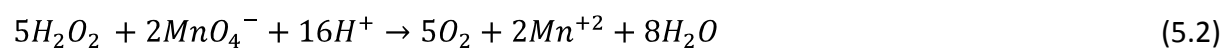
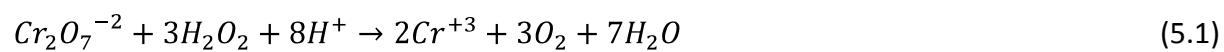
Runs	pH	Time	H ₂ O ₂ /KOİ	H ₂ O ₂ / Fe ⁺²
1	+1	+1	+1	+1
2	+1	+1	+1	-1
3	+1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1
5	+1	-1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1
7	+1	-1	-1	+1
8	+1	-1	-1	-1
9	-1	+1	+1	+1
10	-1	+1	+1	-1
11	-1	+1	-1	+1
12	-1	+1	-1	-1
13	-1	-1	+1	+1
14	-1	-1	+1	-1
15	-1	-1	-1	+1
16	-1	-1	-1	-1
17	+2	0	0	0
18	-2	0	0	0
19	0	+2	0	0
20	0	-2	0	0
21	0	0	+2	0
22	0	0	-2	0
23	0	0	0	+2
24	0	0	0	-2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0
31	orjinal	0	0	0

Çizelge 5.7’de belirlenen çalışma setleri genç, orta yaşlı ve yaşlı sızıntı sularının her birine uygulanmıştır. KOİ, TOK, NH₃-N ve renk parametrelerindeki giderim verimleri grafikleri çizilerek optimizasyon sonuçları değerlendirilmiştir. Bunun yanı sıra belirlenen bazı deney setlerinde bu dört parametreye ilave olarak en iyi KOİ giderim verimlerinin elde edildiği çalışma setlerinde BOİ₅ analizleri yapılmış ve Fenton Prosesi uygulamasının BOİ₅/KOİ üzerine etkisi incelenmiştir.

5.5 Analiz Yöntemleri

Sızıntı suyu pH ölçümleri pH probu (WTW, pH-Electrode Sentix 41) kullanılarak pH metre (WTW series pH 720) ile ölçülmüştür. Renk analizleri Hach Lange marka DR 5000 modeli spektrofotometre kullanılarak metod 120’ye göre Platin-Cobalt (Pt-Co) biriminde ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik multiparametre cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Hach Lange HQ 40D). TOC analizleri Hach Lange IL 550 TOC/TN analiz cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Diğer bütün parametreler Standard Method (2005)’da tanımlanan analiz yöntemleri kullanılarak yapılmıştır [103]. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri 5220 C (kapalı reflux-titrimetrik metod), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) analizleri 5210 B (5 günlük BOİ testi), amonyak azotu (NH₃-N) analizleri 4500-NH₃ C (titrimetrik metod), toplam Kjeldahl azotu (TKN) analizleri 4500-Norg B (makro-Kjeldahl metodu), ortofosfat analizleri 4500-P D (kalay klorür metodu), toplam fosfor (TP) analizleri 4500-P (sülfürik asit-nitrik asit parçalama metodu) ve askıda katı madde (AKM) analizleri 2540 D kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TP ve ortofosfat analizleri 690 nm dalga boyunda spektrofotometre (photoLab 6600 UV-VIS series) kullanılarak yapılmıştır. TKN analizleri Velp marka parçalayıcı kullanılarak ön parçalama işleminin ardından Velp marka yarı otomatik distilasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır. KOİ analizlerinde WTW marka CR 3200 modelinde termoreaktör kullanılmıştır.

Fenton prosesinde kullanılan hidrojen peroksit, KOİ tayininde pozitif girişime neden olduğundan dolayı (Denklem 5.1) KOİ analizleri yapılmadan numunelerin pH’ları 10’un üzerinde olacak şekilde NaOH eklenerek 150 rpm’de çalkalama işlemine tabi tutulmuş, böylece hidrojen peroksit bozundurulmuştur. Numunelerde Hidrojen peroksit tayini, sülfürik asit içeren numune potasyum permanganat ile titre edilerek ve sarfedilen permanganat hacmine göre Denklem (5.2) ile hidrojen peroksit konsantrasyonu belirlenerek yapılmıştır.



DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR**6.1 Orta Yaşlı Sızıntı Suyu ile İlgili Arıtım Sonuçları****6.1.1 Orta Yaşlı Sızıntı Suyunun Ultrafiltrasyon ve 5 İyon Değiştirici ile Ön Arıtımı**

Orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan UF ve ardından 5 iyon değiştirici (İD) sonucunda çıkış karakterizasyonu Çizelge 6.1’de verilmiştir. Ön arıtma prosesi 6 kirletici parametre incelenerek değerlendirilmiştir. Bunlar, KOİ, TKN, NH₃-N, TP, ortofosfat ve AKM’dır. Aynı zamanda pH ve iletkenlik değişimlerine de bakılmıştır.

Çizelge 6.1 Ön arıtım sonucu orta yaşlı sızıntı suyu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Orta Yaşlı		%Verim
		UF Çıkışı	UF+5 İD Çıkışı	
KOİ	mg /L	10655	7200	50
TKN	mg /L	2205	2185	29,8
NH ₃ -N	mg /L	1815	1792	38,4
TP	mg /L	12,9	11,1	52,4
Ortofosfat	mg /L	4,0	1,29	68,3
AKM	mg /L	1165	1140	8,1
pH (20 °C)	-	8,51	8,50	-
İletkenlik (20 °C)	mS/cm	21,73	16,16	59,4

Orta yaşlı sızıntı suyunun UF+5 İD ile ön arıtımı sonucu Çizelge 6.1’den de görüldüğü gibi, % 50 KOİ giderimi, %30’a yakın TKN giderimi, %38,4 amonyak azotu giderimi ve %52,2 toplam fosfor giderimi elde edilmiştir. Bunlara ilave olarak EDBM prosesi için önemli bir parametre olan iletkenlik değeri de ön arıtım sonucunda yaklaşık %60 azaltılmıştır.

6.1.2 Orta Yaşlı Sızıntı Suyunun EDBM Prosesi ile Arıtımı

Ön arıtımı yapılmış orta yaşlı sızıntı suyunun EDBM ile arıtımında 1 membran takımı ve 25 V elektriksel gerilim uygulanmıştır. EDBM ile üretilen ve birleştirilen diluatların karakterizasyonu Çizelge 6.2’de verilmiştir.

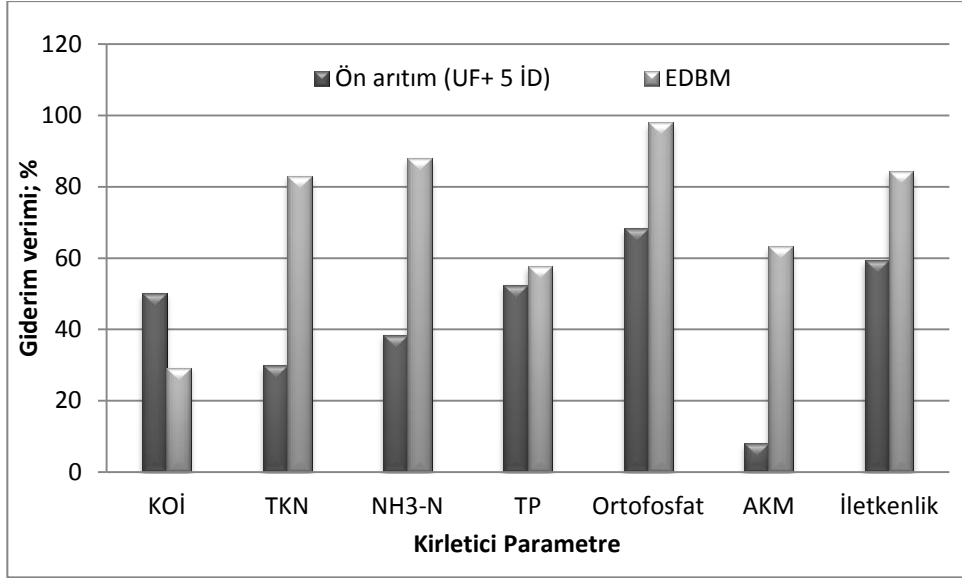
Çizelge 6.2 EDBM prosesi çıkışı orta yaşlı sızıntı suyu özellikleri ve ED ile giderim verimleri

Parametre	Birim	Orta Yaşlı SS	EDBM ile Giderim Verimleri
KOİ	mg /L	5100 ± 20	29,2
TOK	mg /L	1660 ± 10	*
BOİ	mg /L	1600 ± 400	*
BOİ ₅ /KOİ	-	0.314	*
TKN	mg /L	370 ± 5	83,1
NH ₃ -N	mg /L	215 ± 5	88,0
TP	mg /L	4.7 ± 1.5	57,7
Ortofosfat	mg /L	1.3 ± 1	-
AKM	mg /L	420 ± 15	63,2
pH (20 °C)	-	7.12 ± 0.05	-
İletkenlik (20 °C)	µS/cm	2550 ± 15	84,2

*ölçülmedi

EDBM ile arıtım sonucu diluatın KOİ konsantrasyonu 5100 mg/L’ye kadar düşürülmüştür. KOİ giderim verimi %29,2’dir. Diğer yandan EDBM prosesi ile etkili bir şekilde TKN ve NH₃-N giderildiği Çizelge 6.2’den görülmektedir. Bunlara ilave olarak % 57,7 TP ve % 63,2 AKM giderimi EDBM prosesi ile elde edilmiştir. EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyu BOİ₅/KOİ oranının 0,51’den (ham orta yaşlı sızıntı suyu BOİ₅/KOİ oranı) 0,31 değerine düşmüştür. Buradan anlaşılaacağı üzere EDBM prosesi sonucunda orta yaşlı sızıntı suyunda KOİ’nin inert kısmı kalmıştır. KOİ/TOK oranı ise orta yaşlı ham sızıntı suyunda 4 iken EDBM çıkışında 3,1 değerine düşmüştür.

Orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan ön arıtım (ultrafiltrasyon + 5 seri iyon değıştirici) ve EDBM sonucu arıtım verimleri Şekil 6.1’de görülmektedir. Ön arıtım ve EDBM ile özellikle TKN, NH₃-N, ortofosfat ve iletkenlik parametrelerinin etkili bir şekilde giderildiği söylenebilir. Buna ilave olarak ön arıtım ve EDBM prosesi ile belli bir seviyeye kadar KOİ giderimi de gerçekleşmiştir.



Şekil 6.1 Orta yaşlı sızıntı suyunda UF+5 İD ve EDBM ile arıtma sonuçları

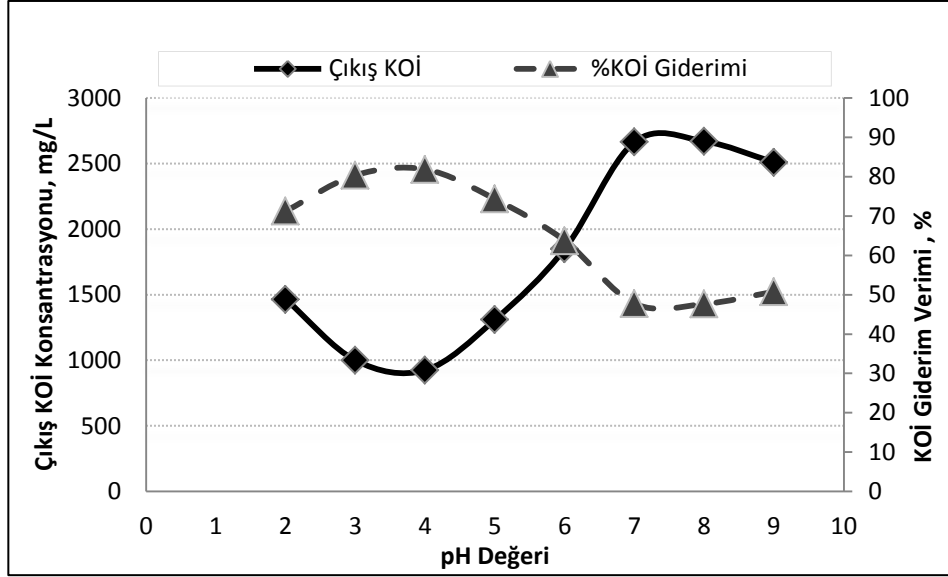
6.1.3 EDBM ile Arıtılmış Orta Yaşlı Sızıntı Suyunun Fenton Prosesi ile Arıtımı

Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyunun nihai arıtımı amaçlı yapılan ön çalışmalarda Fenton oksidasyonu ve Fenton ile beraber gerçekleşen koagülasyon sonrasında çöktürmeye bırakılan çamur ve sıvı faz için pH değerinin etkili olduğu gözlenmiştir. Literatürde belirtildiği üzere Fenton prosesi sonrasında Fe(III) floklarının en iyi şekilde çökmesi için pH değerinin 7-8 'e yükseltilmesi gerekmektedir. Ancak EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyu ile yapılan ön çalışmalarda çöktürme aşaması için pH değeri 7'ye yükseltildiğinde Fenton Prosesi esnasında oluşan tüm flokların tekrar çözündüğü ve çöktürme olmadığı gözlemlenmiştir. Bu amaçla optimum çökeltme pH 'ını bulmak amaçlı 26 ve 27 numaralı setlerde Fenton sonrası pH değeri 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 'a yükseltilerek çökelen flok hacimleri ve KOİ giderim verimlerine bakılarak Fenton sonrası çökeltme için optimum pH değeri belirlenmiştir.



Şekil 6.2 Çöktürme için farklı pH değerlerinin etkisi (soldan sağa pH 3,5,7 ve 9)

Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi literatürde belirtildiğinin aksine en iyi çökelme pH 4'de gerçekleşmekle beraber en yüksek KOİ giderim verimine pH 4'de yapılan çökelme ile ulaşılmıştır. Orta yaşlı, genç ve yaşlı depo sahası sızıntı suları için EDBM çıkışı uygulanan Fenton prosesi sonrası çökelme işlemi pH 4'de gerçekleştirilmiştir.

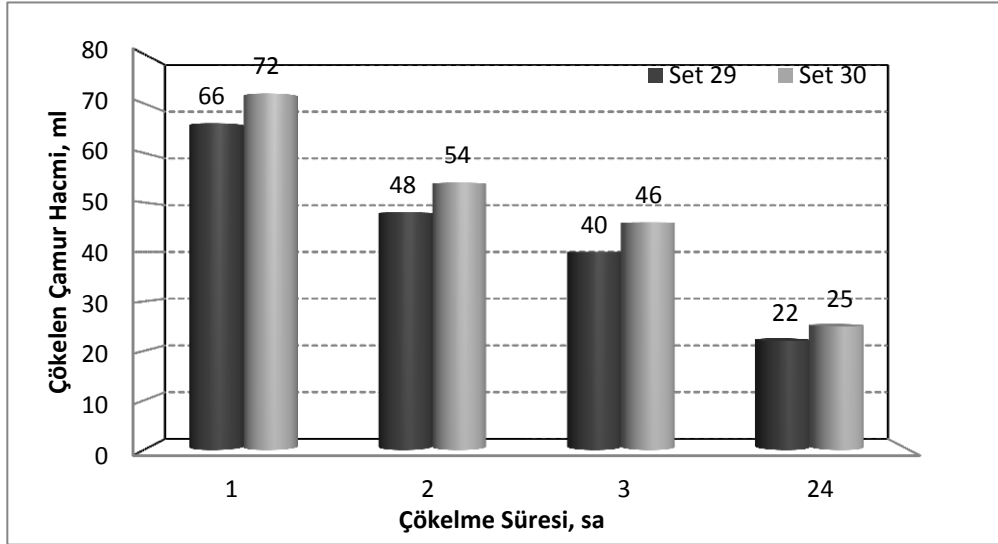


Şekil 6.3 Çökelme için uygun pH değerinin tespiti için yapılan çalışma sonuçları

Oluşan çamurun çökmesi aşamasında pH belirlenmesine ilave olarak çökelme süresinin etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda orta yaşlı sızıntı suyuna 29. ve 30. setlerde (pH=3; süre= 90 dk; $H_2O_2/KOİ=0,60$; $H_2O_2/Fe^{+2}= 15$) uygulanan Fenton prosesi sonrası oluşan çamur 1, 2, 3 ve 24 saat bekletilerek çökelme süresinin çamur hacmine etkisi ve KOİ giderim verimine olası etkisi araştırılmıştır. Çökelme süresinin KOİ giderim verimi üzerine herhangi bir etkisi olmamasına rağmen çökelme süresi arttırıldıkça çökelen çamur hacmi azalmıştır (Çizelge 6.7). Gerek kimyasal arıtım gerek biyolojik arıtım sonrası oluşan çamurun bertarafı gerçek ölçekli atıksu arıtma tesisleri için problem teşkil ettiğinden dolayı çamur hacminin azaltılması önem arz etmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda 1, 2, 3 ve 24 saat çökelme süresi etkisine bakıldığında ilk saatteki çökelme süresine kıyasla diğer çökelme sürelerinde sırasıyla %26, %38 ve %66 oranında çökelen çamur hacimlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 6.4). Fenton ile yapılan diğer çalışmalarda çökelme süresinin KOİ giderim verimi üzerinde etkisi olmadığından dolayı çökelme süresi 1 saat olarak uygulanmıştır.

Çizelge 6.3 Fenton prosesinde çökeltme süresinin çökelen çamur hacmi ve KOİ üzerine etkisi

Çökeltme süresi, sa	Çökelen çamur hacmi, ml			KOİ, mg/L
	Set 29	Set 30	Ortalama	
1	66	72	69	1000
2	48	54	51	1000
3	40	46	43	1000
24	22	25	23,5	1000



Şekil 6.4 Çökeltme süresinin çökelen çamur hacmi üzerindeki etkisi

Orta yaşlı sızıntı suları, sızıntı suları arasında en fazla karşılaşılan atıksu tipidir. Özellikle sürekli depolama yapılan tesislerde ilk birkaç yıldan sonra orta yaşlı sızıntı suları oluşmaya başlarken depolama sonlandıktan sonra bile son depolanan atıklardan kaynaklanan sızıntı sularının genç olması ve diğer sızıntı suları ile karışarak orta yaşlı sızıntı suyuna benzer karakterde sızıntı suyu oluşması nedeniyle en önemli sızıntı suyu tipi olduğu kolaylıkla söylenebilir.

Orta yaşlı sızıntı suyu için belirlenen 31 adet deney setine uygulanan Fenton oksidasyonu sonuçları Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5’de verilmiştir. 31. Çalışma seti hariç diğer tüm setlerde %59,11 ile % 87,16 arasında KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Orta yaşlı sızıntı suyunun kendi pH değerinde (pH=7,12) yapılan 31.sette, %30, 59 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. 31.sette giderilen KOİ’nin sadece koagülasyonla giderildiği söylenebilir. En yüksek KOİ giderim verimlerine 2. ve 21. sette ulaşılmıştır. Diğer yandan pek çok çalışma setinde de %80’in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir. TOK giderim verimleri ilk 30 sette %56,15

ile %82,30 arasında değişmiştir. 31.sette %34,48 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Çalışma setlerinin genelinde KOİ/TOK oranı 1,75 ile 2,85 arasında değişmiştir. 31.sette KOİ/TOK oranı 3,25'dir. EDBM ıkışı KOİ/TOK oranı ile kıyaslandığında bir azalma söz konusu olmuştur. KOİ ve TOK konsantrasyonlar Fenton prosesi ile sırasıyla 595 ve 295 mg/L değerlerine kadar dūřürölmüřtür. İSKİ atıksuların kanalizasyona deşarj yönetmeliğinde, kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde 600 mg/L KOİ konsantrasyonuna müsaade edilmektedir. Bu açıdan bakıldığında kanalizasyona deşarj için gereken standart sağlanmıştır.

Renk parametresi açısından bakıldığında ilk 30 sette %74,35 ile %96,91 değerleri arasında renk giderim verimleri elde edilmiştir. 31. Çalışma setinde renk giderim verimi %46,86 değerinde kalmıştır. Böylece Fenton prosesi ile EDBM ıkışı orta yaşlı sızıntı suyunda yüksek renk giderim verimleri elde edildiği söylenebilir. Renk değeri 3950 Pt-Co değerinden 122 Pt-Co seviyelerine kadar indirilmiştir.

Fenton prosesinde amonyak giderimi amaçlanmamış olsa bile amonyak giderim verimlerine bakıldığında % 19,23 ile %37,53 değerleri arasında amonyak giderim verimlerine ulaşılmıştır. Böylece ıkış amonyak konsantrasyonu 130 mg/L değerlerine kadar indirilebilmiştir.

6.1.4 Orta Yaşlı Sızıntı Suyu için Fenton Prosesinin Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

EDBM prosesinde, belirlenen optimum işletme şartlarında arıtılan EDBM ıkış orta yaşlı sızıntı suyuna (orta yaşlı diluat) uygulanan Fenton Prosesi ile yapılan optimizasyon çalışmaları sonucu KOİ, TOK, NH₃-N ve renk parametreleri analiz edilmiş ve "Statgraphics" istatistik programında giderim verimleri incelenmiştir. Her bir parametre için cevap-yüzey metodu (Response Surface Method) kullanılarak cevap-yüzey grafikleri çizilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Çizelge 6.4 EDBM prosesi çıkışı orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, NH₃-N ve renk giderim verimleri

Set	Giriş KOİ (mg/l)	H ₂ O ₂ /KOİ oranı	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² oranı	pH	Süre (dk)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	NH ₃ -N Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
1	5100	0,80	20	3,50	120	925	81,9	77,2	31,6	96,9
2	5100	0,80	10	3,50	120	695	86,4	81,4	31,2	95,7
3	5100	0,40	20	3,50	120	1850	63,7	60,4	31,2	82,8
4	5100	0,40	10	3,50	120	1310	74,3	71,2	34,1	88,5
5	5100	0,80	20	3,50	60	925	81,9	75,6	30,2	96,7
6	5100	0,80	10	3,50	60	748	85,3	82,3	27,4	92,9
7	5100	0,40	20	3,50	60	1925	62,2	57,8	30,7	74,3
8	5100	0,40	10	3,50	60	1230	75,9	72,2	33,9	91,9
9	5100	0,80	20	2,50	120	845	83,4	73,9	28,6	96,6
10	5100	0,80	10	2,50	120	1000	80,4	69,7	19,2	85,1
11	5100	0,40	20	2,50	120	1540	69,8	62,1	27,9	92,5
12	5100	0,40	10	2,50	120	1385	72,8	64,5	29,8	88,8
13	5100	0,80	20	2,50	60	845	83,4	73,2	29,8	96,4
14	5100	0,80	10	2,50	60	1000	80,4	71,3	27,0	90,3
15	5100	0,40	20	2,50	60	1385	72,8	62,4	35,0	94,9
16	5100	0,40	10	2,50	60	1155	77,4	69,4	37,2	91,4
17	5100	0,60	15	4,00	90	1888	63,0	72,1	37,5	91,8
18	5100	0,60	15	2,00	90	1510	70,4	69,8	34,9	92,5
19	5100	0,60	15	3,00	150	925	81,9	74,5	28,9	96,1
20	5100	0,60	15	3,00	30	850	83,3	75,5	30,2	95,1
21	5100	1,00	15	3,00	90	655	87,2	77,6	27,2	94,2

Çizelge 6.5 EDBM prosesi çıkışı orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, NH₃-N ve renk giderim verimleri

Set	Giriş KOİ (mg/l)	H ₂ O ₂ /KOİ oranı	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² oranı	pH	Süre (dk)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	NH ₃ -N Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
22	5100	0,20	15	3,00	90	2080	59,2	56,2	34,9	77,3
23	5100	0,60	25	3,00	90	1265	75,2	68,5	30,7	93,9
24	5100	0,60	5	3,00	90	770	84,9	77,2	27,8	88,6
25	5100	0,60	15	3,00	90	1014	80,1	76,3	29,8	96,3
26	5100	0,60	15	3,00	90	965	81,1	71,6	30,7	93,3
27	5100	0,60	15	3,00	90	1000	80,4	71,8	30,7	93,3
28	5100	0,60	15	3,00	90	1005	80,3	71,6	31,2	93,3
29	5100	0,60	15	3,00	90	1029	79,8	69,4	30,2	91,4
30	5100	0,60	15	3,00	90	1040	79,6	71,9	30,2	92,7
31	5100	0,60	15	Orijinal	90	3540	30,6	34,5	27,0	46,9

6.1.4.1 Fenton Prosesi ile KOİ Gideriminin Optimizasyonu

Yapılan optmizasyon çalışması sonrası $H_2O_2/KOİ$ ' ye karşılık H_2O_2/Fe^{+2} , $H_2O_2/KOİ$ 'ye karşılık pH , H_2O_2/Fe^{+2} 'ye karşılık pH ve $H_2O_2/KOİ$ karşılık süre grafikleri çizilerek her bir faktörün KOİ giderimi üzerine etkileri ve birbirleriyle etkileşimleri belirlenmiştir.

EDBM ile arıtılmış orta yaşlı sızıntı suyunun Fenton prosesi ile nihai arıtımı için gerçekleştirilen 30 adet deney seti sonucu bulunan KOİ giderim verimleri için deneysel dizaynın varyans analizleri (Çizelge 6.6) ve cevap-yüzey grafikleri (Şekil 6.6) verilmiştir. Regresyonun kapsamlı olarak anlamlılığı varyans analizi kullanılarak F-testiyle gerçekleştirilmektedir. Varyans analizinde, bir yada daha fazla bağımsız değişkene ait grupların, bir veya daha fazla bağımlı değişkene ilişkin ortalamaları karşılaştırılır ve ortalamalar arasındaki farkın belirli bir güven düzeyinde (%95, %99 gibi) anlamlı (önemli) olup olmadığı test edilir. Varyans analizi için, kareler toplamlarına ek olarak, serbestlik derecesine ihtiyaç vardır. F (Fisher) değeri ise, istatistiksel olarak, faktörlerin (değişkenlerin) değişimleri ne kadar iyi tanımladığını göstermektedir. F değeri ne kadar büyükse, değişkenler (faktörler) değişimleri o kadar iyi açıklayabiliyorlar demektir [73] . P-değerlerinin 0,05'den küçük olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. 0,1'den büyük ise modelin anlamsız olduğunu gösterir. İkinci dereceden eşitliğe uygunluk ise, R^2 ile ifade edilmektedir. R^2 değerleri, bağımlı (cevap) değişkenlerin değerlerinin değişimlerinin, deneysel faktörlerle ve etkileşimleriyle ne derecede açıklanabileceğini gösteren bir ölçümdür. R^2 değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır ve ne kadar 1'e yaklaşırsa, modelin kestirimi o kadar iyidir. $R^2 = 1$ ise bağımlı değişkende meydana gelen değişmelerinin %100 ünün bağımsız değişken tarafından açıklandığını göstermektedir [73]. Deneysel dizayn sonucu belirlenen modelin performans indikatörlerine bakıldığında determinasyon katsayısı, R^2 0,98, ayarlanmış R^2 ise 0,96 olarak bulunmuştur ve modelin kestiriminin oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.6 KOİ giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOİ	36,8797	1	36,8797	16,85	0,0009
B:H ₂ O ₂ : Fe	13,895	1	13,895	6,35	0,0236
C:pH	11,1454	1	11,1454	5,09	0,0394
D:Süre	21,0591	1	21,0591	9,62	0,0073
AA	64,0503	1	64,0503	29,27	0,0001
AB	55,7262	1	55,7262	25,47	0,0001
AC	37,3321	1	37,3321	17,06	0,0009
AD	4,7089	1	4,7089	2,15	0,1631
BB	0,957868	1	0,957868	0,44	0,5183
BC	58,9824	1	58,9824	26,95	0,0001
BD	0,7569	1	0,7569	0,35	0,5652
CC	272,917	1	272,917	124,71	0,0000
CD	4,51562	1	4,51562	2,06	0,1714
DD	18,5838	1	18,5838	8,49	0,0107
Toplam hata	32,8251	15	2,18834		
Toplam (corr.)	1648,87	29			

Çizelge 6.7 KOİ giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

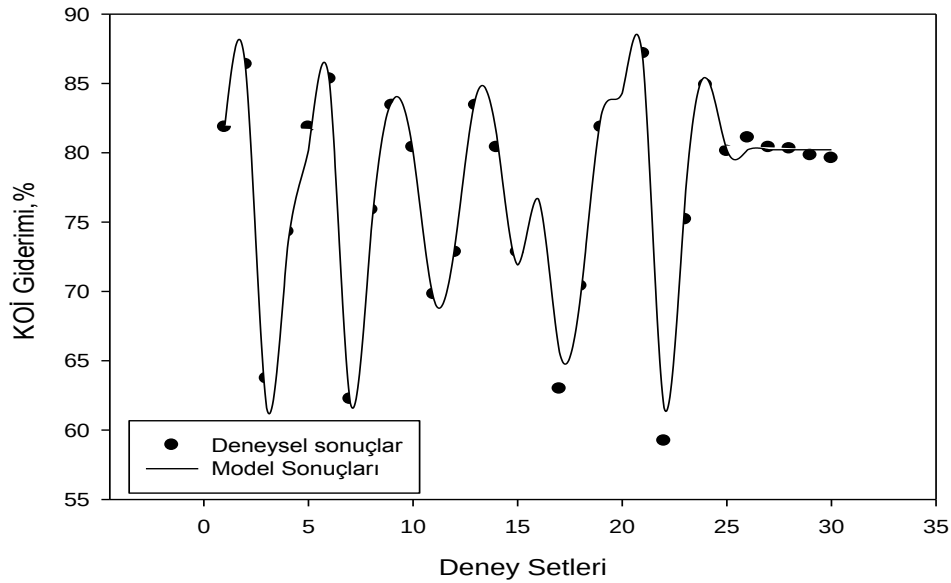
İndikatör	Değer
R ²	%98,0092
R ² (d.f. için ayarlanmış)	%96,1512
Tahmini standart hata	1,47931
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,802556
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,71937 (P=0,0946)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,134517

KOİ gideriminin model tarafından bulunan denklemi aşağıda verilmiştir (Denklem 6.1). Çizelge 6.8’de model tarafından verilen denkleme göre optimum şartlar olan H₂O₂:KOİ oranı 1,0; H₂O₂:Fe oranı 25 ve pH 2,85 alınarak yapılan oksidasyon ile 97 dakikalık reaksiyon süresinde %91’e yakın verim elde edilebileceği model tarafından öngörülmüştür.

$$\begin{aligned}
\text{KOİ Giderimi, \%} = & -16,861 - [4,875*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})] + [0,387333*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + [72,8975*\text{pH}] - \\
& [0,360125*\text{Süre}] - [38,2031*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})^2] + [1,86625*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
& [15,275*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*\text{pH}] + [0,0904167*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*\text{Süre}] + [0,007475*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - \\
& [0,768*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] + [0,00145*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] - [12,6175*\text{pH}^2] + [0,0354167*\text{pH}*\text{Süre}] \\
& + [0,000914583*\text{Süre}^2]
\end{aligned}
\tag{6.1}$$

Çizelge 6.8 Maksimum KOİ giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar
(optimum değer= 90,9389)

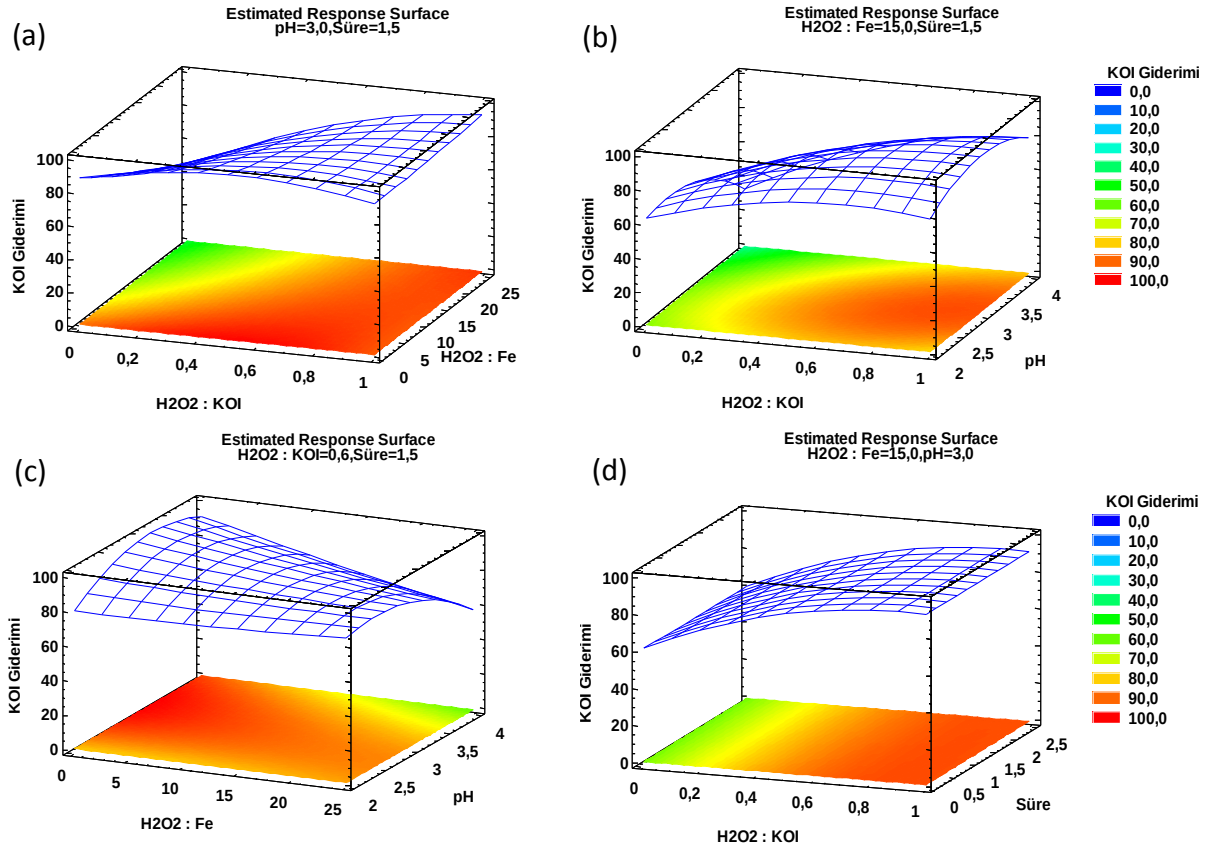
Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOİ	0,2	1,0	1,0
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	25,0
pH	2,0	4,0	2,85211
Süre	30,0	150,0	97,6324



Şekil 6.5 Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu KOİ giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları

Şekil 6.5'de verilen grafiğe bakıldığında deneysel sonuçlar ve model tarafından tahmin edilen sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Şekil 6.6 (a)'da pH ve süre sabitken KOİ gideriminin H₂O₂/KOİ ve H₂O₂/ Fe⁺² dozajı ile değişimi verilmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere peroksit dozunun artması ile beklenildiği gibi KOİ gideriminin arttığı ancak demir dozajının çok fazla etkili olmadığı görülmektedir. Demir dozu için en düşük demir dozlamasının kullanılabileceği açıkça görülmektedir. Şekil 6.6 (b)'de ise peroksit dozuna karşılık pH değişiminin verimi çok fazla etkilemediği ve pH 4'de bile çalışılabileceği görülmektedir. Nitekim pH 4'de yapılacak olan çalışmaların maliyet açısından önemli bir avantaj sağlayacağı söylenebilir. Şekil 6.6 (d)'de verilen peroksit dozu ve reaksiyon süresi cevap-yüzey grafiğine bakıldığında peroksit dozu arttıkça giderim veriminin arttığı ancak reaksiyon süresinin etkili olmadığı görülmektedir. Buradan hareketle en düşük reaksiyon sürelerinde bile çalışılabileceği söylenebilir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda EDBM ile arıtılmış sızıntı suyunun Fenton

prosesi ile nihai arıtımında % 87 'lik bir giderim verimi ile arıtılabileceği ve çıkış KOİ konsantrasyonunun 600 mg/L'nin altına indirilerek kanalizasyona deşarj kriterinin sağlanacağı görülmüştür.



Şekil 6.6 Orta yaşlı sızıntı suyu için KOİ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

6.1.4.2 Fenton Prosesi ile TOK Gideriminin Optimizasyonu

EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyunun Fenton prosesi ile arıtımında TOK giderim verimleri her bir deney seti için analiz edilmiştir. Çizelge 6.9'da TOK giderimi için varyans analizi sonuçları görülmektedir. Modelin performans indikatörlerine bakıldığında (Çizelge 6.10), determinasyon katsayısı (R^2) 0,96 ve ayarlanmış R^2 0,92 bulunmuş ve modelin uygulanabilir olduğu kanaatine varılmıştır.

Çizelge 6.9 TOK giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	36,828	1	36,828	12,08	0,0034
B:H ₂ O ₂ : Fe	38,8125	1	38,8125	12,73	0,0028
C:pH	0,000640376	1	0,000640376	0,00	0,9886
D:Süre	9,33662	1	9,33662	3,06	0,1006
AA	61,2267	1	61,2267	20,08	0,0004
AB	54,9452	1	54,9452	18,02	0,0007
AC	39,5327	1	39,5327	12,96	0,0026
AD	0,796556	1	0,796556	0,26	0,6167
BB	0,00225268	1	0,00225268	0,00	0,9787
BC	68,1038	1	68,1038	22,33	0,0003
BD	10,6439	1	10,6439	3,49	0,0814
CC	6,06703	1	6,06703	1,99	0,1788
CD	4,27456	1	4,27456	1,40	0,2549
DD	8,36327	1	8,36327	2,74	0,1185
Toplam hata	45,7426	15	3,04951		
Toplam (corr.)	1170,12	29			

Çizelge 6.10 TOK giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R ²	%96,0908
R ² (d.f. için ayarlanmış)	%92,4422
Tahmini standart hata	1,74628
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,877583
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,54493 (P=0,0388)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,223025

Model tarafından bulunan ampirik denklem Denklem 6.2’de verilmiştir. Bu denkleme göre en yüksek TOK giderim verimine ulaşılabilmesi için Çizelge 6.11’de verilen optimum şartlar uygulanmalıdır. Böylece en yüksek TOK giderim verimi %92,5 civarında olabilecektir.

$$\begin{aligned}
\text{TOK Giderimi, \%} = & 55,943 - [6,96771 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] + [0,413125 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + [14,1446 \cdot \text{pH}] - \\
& [0,325701 \cdot \text{Süre}] - [37,3516 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] + [1,85313 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
& [15,7187 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{pH}] + [0,0371875 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{Süre}] - [0,0003625 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - \\
& [0,82525 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{pH}] + [0,0054375 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{Süre}] - [1,88125 \cdot \text{pH}^2] + \\
& [0,0344583 \cdot \text{pH} \cdot \text{Süre}] + [0,000613542 \cdot \text{Süre}^2]
\end{aligned} \quad (6.2)$$

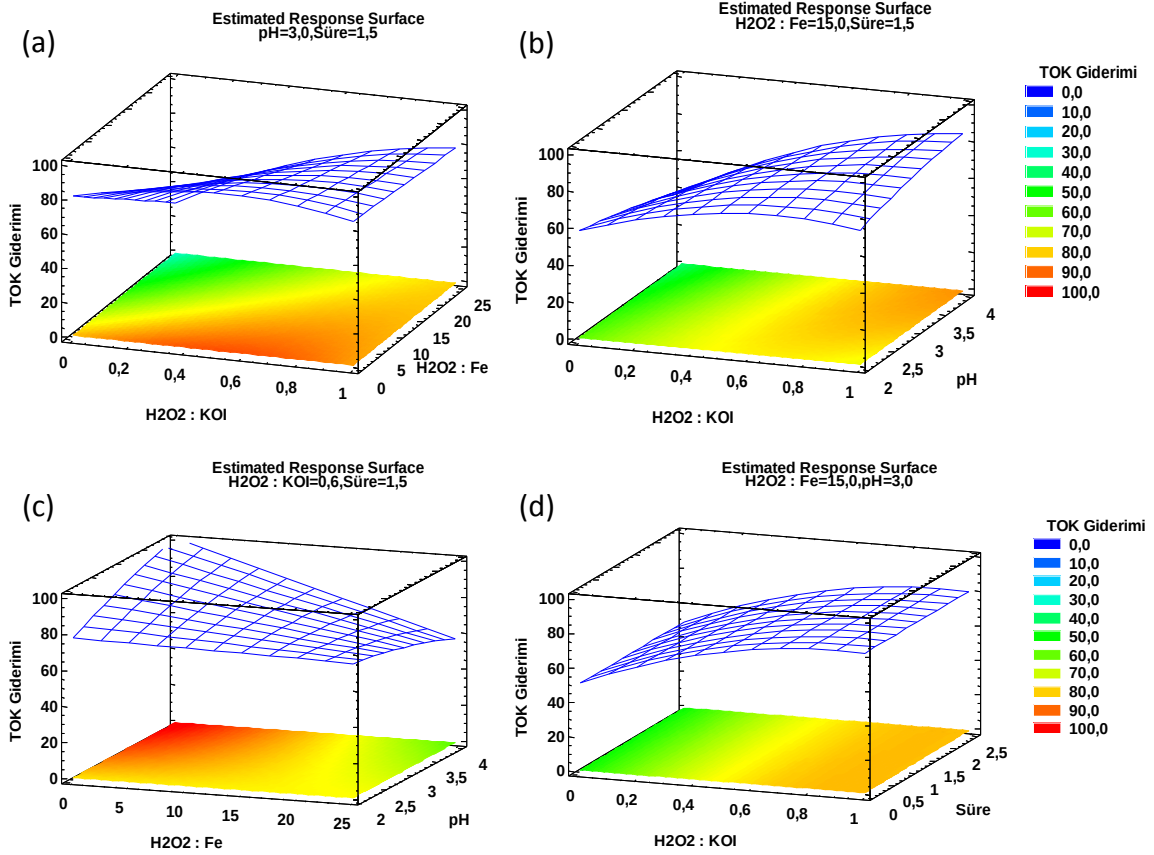
Çizelge 6.11 Maksimum TOK giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 92,4317)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOİ	0,2	1,0	0,753587
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,00122
pH	2,0	4,0	3,99823
Süre	30,0	150,0	30,0



Şekil 6.7 Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu TOK giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları

Şekil 6.8 (a),(b), (c) ve (d) incelendiğinde, KOİ giderimine benzer şekilde demir dozu ve pH değişiminin TOK giderim verimi üzerinde çok etkin olmadığı, ancak peroksit dozunun daha etkin değişimlere sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Demir dozu için düşük demir dozlarının da rahatlıkla uygulanabileceği ve yüksek verimler elde edileceği görülmektedir. pH 4 civarlarında yüksek peroksit dozlarında yüksek giderim verimleri elde edileceği görülmektedir. KOİ giderimi ile benzer şekilde, reaksiyon süresinin TOK giderim verimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı söylenebilir. Sonuç olarak Fenton prosesi ile %82, 30 seviyelerine kadar TOK giderimi sağlandığı görülmektedir. bir başka deyişle bu yöntemle organik kirliliği çok yüksek olan orta yaşlı sızıntı suyunun TOK konsantrasyonu 300 mg/L değerine kadar indirgenebilmiştir.



Şekil 6.8 Orta yaşlı sızıntı suyu için TOK giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişimin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

6.1.4.3 Fenton Prosesi ile NH₃-N Gideriminin Optimizasyonu

Orta yaşlı sızıntı uygulanan Fenton prosesi sonrası NH₃-N giderimleri de analiz edilmiş ve cevap-yüzey grafikleri çizilmiştir. Deneysel sonuçlara bakıldığında NH₃-N giderim verimleri % 19 ile 37,5 arasında değişmiştir. Buradan hareketle Fenton prosesi ile düşük verimlerde bile olsa bir miktar NH₃-N giderimi söz konusu olmuştur.

NH₃-N giderimi için varyans analizi sonuçları Çizelge 6.12'de verilmiştir. NH₃-N giderimi için performans indikatörleri incelendiğinde R² %92 bulunmuştur. D-W istatistiği ise 2 ile 4 arasında olduğunda anlamlı olmasına rağmen NH₃ giderimi 1,75 olarak bulunmuştur. Model tarafından belirlenen optimum işletme şartları uygulandığında en yüksek %40,96 giderim verimine ulaşılabileceği söylenebilir (Çizelge 6.14).

Çizelge 6.12 NH₃-N giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	26,3239	1	26,3239	14,19	0,0019
B:H ₂ O ₂ : Fe	0,355926	1	0,355926	0,19	0,6676
C:pH	34,1813	1	34,1813	18,42	0,0006
D:Süre	2,2183	1	2,2183	1,20	0,2915
AA	0,123817	1	0,123817	0,07	0,7997
AB	41,4414	1	41,4414	22,33	0,0003
AC	15,386	1	15,386	8,29	0,0115
AD	6,21256	1	6,21256	3,35	0,0872
BB	7,23067	1	7,23067	3,90	0,0671
BC	7,35766	1	7,35766	3,97	0,0650
BD	1,50676	1	1,50676	0,81	0,3818
CC	41,4335	1	41,4335	22,33	0,0003
CD	52,8893	1	52,8893	28,50	0,0001
DD	5,15295	1	5,15295	2,78	0,1164
Toplam hata	27,8319	15	1,85546		
Toplam (corr.)	361,285	29			

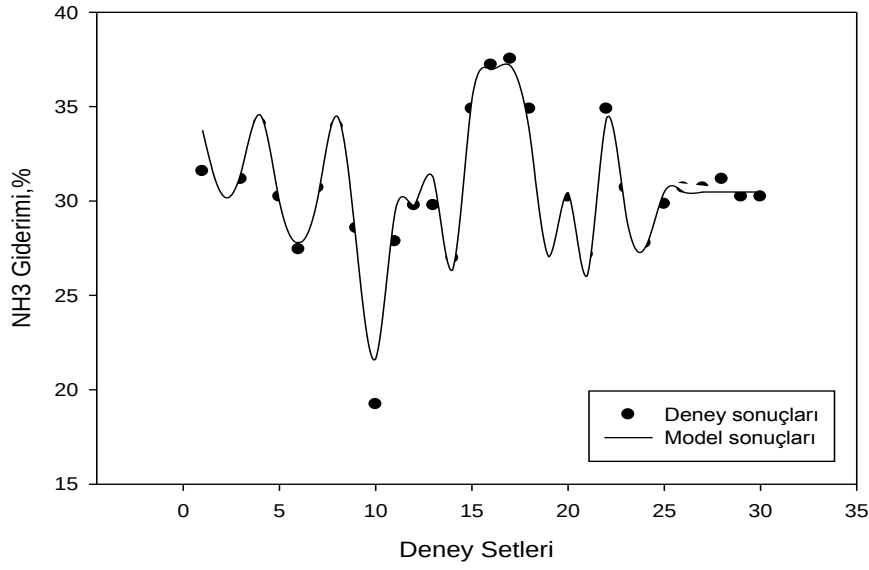
Çizelge 6.13 NH₃-N giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R ²	%92,2964
R ² (d.f. için ayarlanmış)	%85,1064
Tahmini standart hata	1,36215
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,742167
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,75742 (P=0,1121)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,0356029

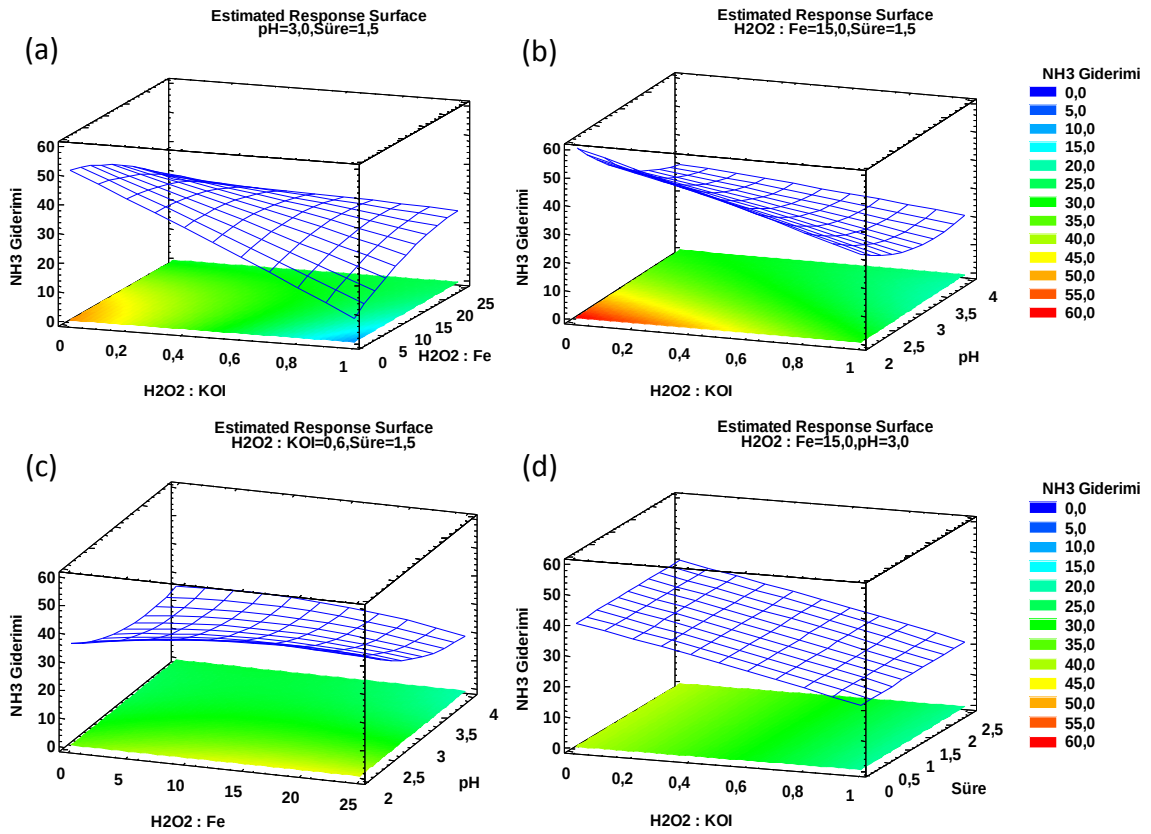
$$\begin{aligned}
 \text{NH}_3\text{-N Giderimi, \%} = & 128,758 - [71,3302 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] + [0,369875 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - [40,4421 \cdot \text{pH}] - \\
 & [0,39834 \cdot \text{Süre}] - [1,67969 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] + [1,60938 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
 & [9,80625 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{pH}] + [0,103854 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{Süre}] - [0,0205375 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - \\
 & [0,27125 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{pH}] + [0,00204583 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{Süre}] + [4,91625 \cdot \text{pH}^2] + \\
 & [0,121208 \cdot \text{pH} \cdot \text{Süre}] - [0,000481597 \cdot \text{Süre}^2]
 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Çizelge 6.14 Maksimum NH₃-N giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 40,9631)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	0,526104
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	11,1696
pH	2,0	4,0	4,0
Süre	30,0	150,0	150,0



Şekil 6.9 Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu $\text{NH}_3\text{-N}$ giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları



Şekil 6.10 Orta yaşlı sızıntı suyu için $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

Sızıntı suyunda her ne kadar çok önemli bir parametre olsa da fenton prosesinin giderim mekanizması incelendiğinde yüksek amonyak verimine ulaşmak mümkün değildir. Bu çalışmada yine de amonyak giderimi incelenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında (Şekil 6.10) demir dozu ve peroksit dozlarının oldukça önemli olduğu görülmektedir. Buna rağmen pH değişiminin çok önemli olmadığı da görülmüştür. Diğer yandan reaksiyon süresinin önemli bir parametre olmadığı da Şekil 6.10 (d)'den açıkça görülmektedir.

6.1.4.4 Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin Optimizasyonu

Renk parametresi henüz limit değer olarak algılanmasa da yinede temsil edici bir kirletici parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışma da orta yaşlı sızıntı sularından renk giderimi oldukça yüksek verimlerde gerçekleşmiştir. Optimizasyon sonucuna ilişkin performans indikatörlerine bakıldığında (Çizelge 6.16) modelin çalışmaya uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.15 Renk giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	22,8708	1	22,8708	4,16	0,0594
B:H ₂ O ₂ : Fe	7,07658	1	7,07658	1,29	0,2744
C:pH	28,3304	1	28,3304	5,15	0,0384
D:Süre	7,14255	1	7,14255	1,30	0,2722
AA	103,23	1	103,23	18,78	0,0006
AB	93,1225	1	93,1225	16,94	0,0009
AC	120,341	1	120,341	21,89	0,0003
AD	0,25	1	0,25	0,05	0,8340
BB	8,71719	1	8,71719	1,59	0,2272
BC	115,455	1	115,455	21,00	0,0004
BD	13,8012	1	13,8012	2,51	0,1340
CC	3,33604	1	3,33604	0,61	0,4481
CD	20,4756	1	20,4756	3,72	0,0728
DD	7,38107	1	7,38107	1,34	0,2647
Toplam hata	82,4656	15	5,49771		
Toplam(corr.)	856,396	29			

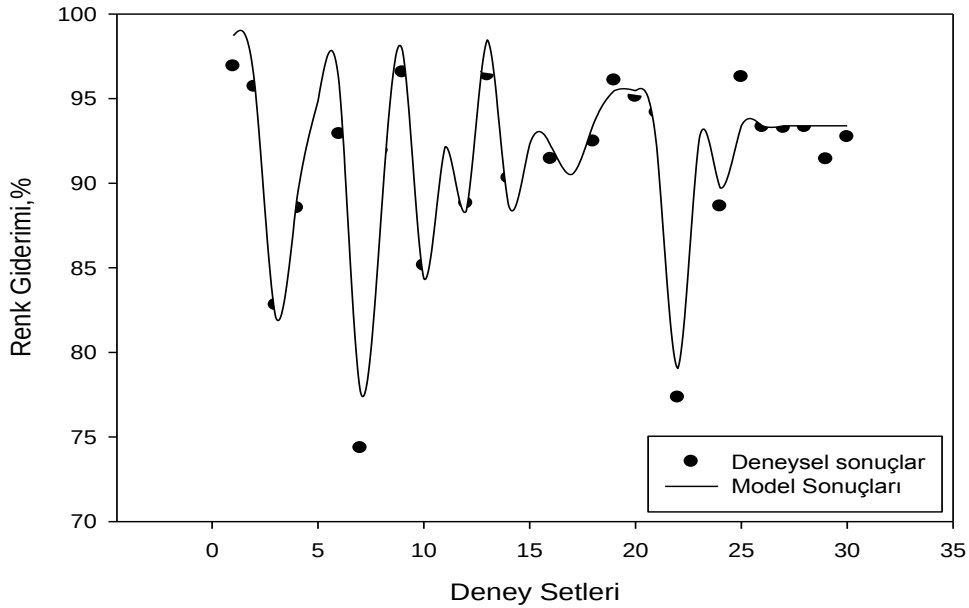
Çizelge 6.16 Renk giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R^2	%90,3706
R^2 (d.f. için ayarlanmış)	%81,3832
Tahmini standart hata	2,34472
Ortalama mutlak hata (MAE)	1,335
Durbin-Watson istatistiği (DW)	2,64258 (P=0,8532)
Lag 1 residual otokorelasyon	-0,343794

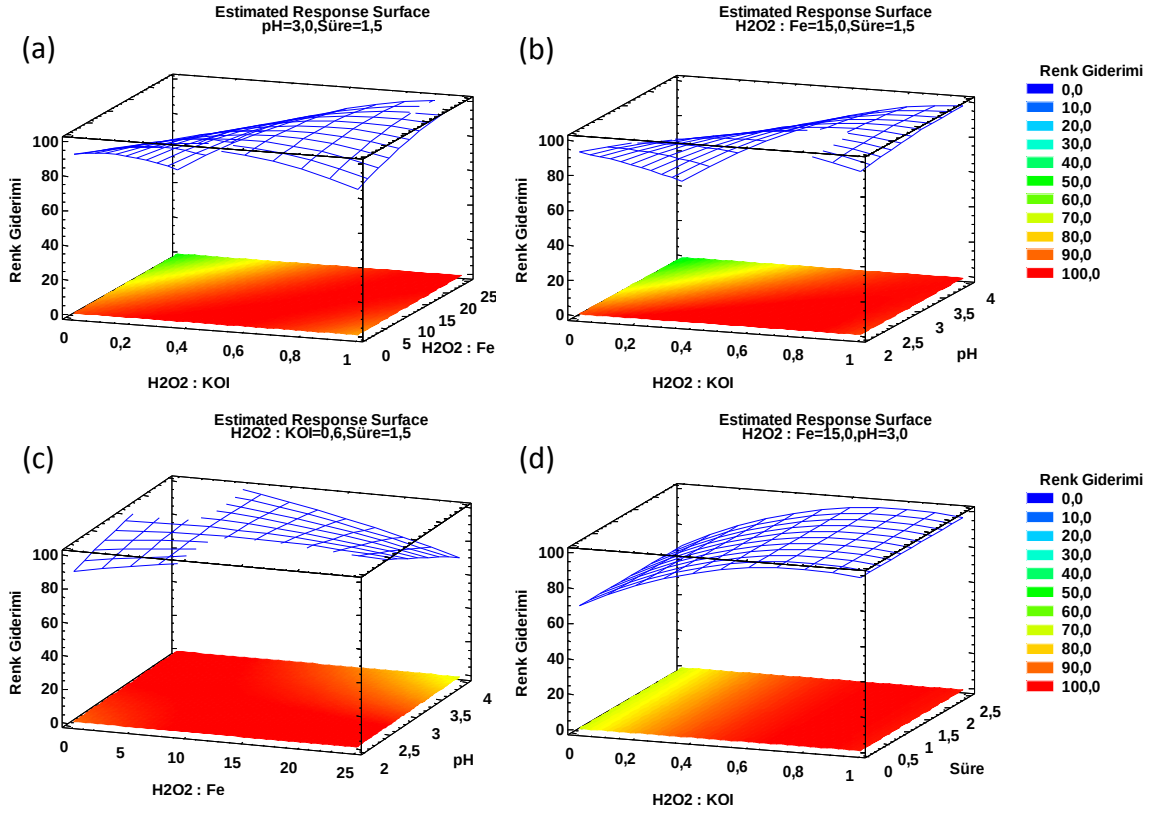
$$\begin{aligned}
 \text{Renk Giderimi, \%} = & 105,719 - [41,9333*(H_2O_2:KOl)] + [2,03608*(H_2O_2:Fe)] - [0,226667*pH] - \\
 & [0,410347*Süre] - [48,5*(H_2O_2:KOl)^2] + [2,4125*(H_2O_2:KOl)*(H_2O_2:Fe)] + \\
 & [27,425*(H_2O_2:KOl)*pH] - [0,0208333*(H_2O_2:KOl)*Süre] - [0,02255*(H_2O_2:Fe)^2] - \\
 & [1,0745*(H_2O_2:Fe)*pH] + [0,00619167*(H_2O_2:Fe)*Süre] - [1,395*pH^2] + \\
 & [0,0754167*pH*Süre] + [0,000576389*Süre^2] \quad (6.4)
 \end{aligned}$$

Çizelge 6.17 Maksimum renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,0)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
$H_2O_2 : KOI$	0,2	1,0	0,998986
$H_2O_2 : Fe$	5,0	25,0	22,6749
pH	2,0	4,0	3,93488
Süre	30,0	150,0	147,688



Şekil 6.11 Fenton Prosesi ile orta yaşlı sızıntı suyu renk giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları



Şekil 6.12 Orta yaşlı sızıntı suyu için Renk giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH’da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

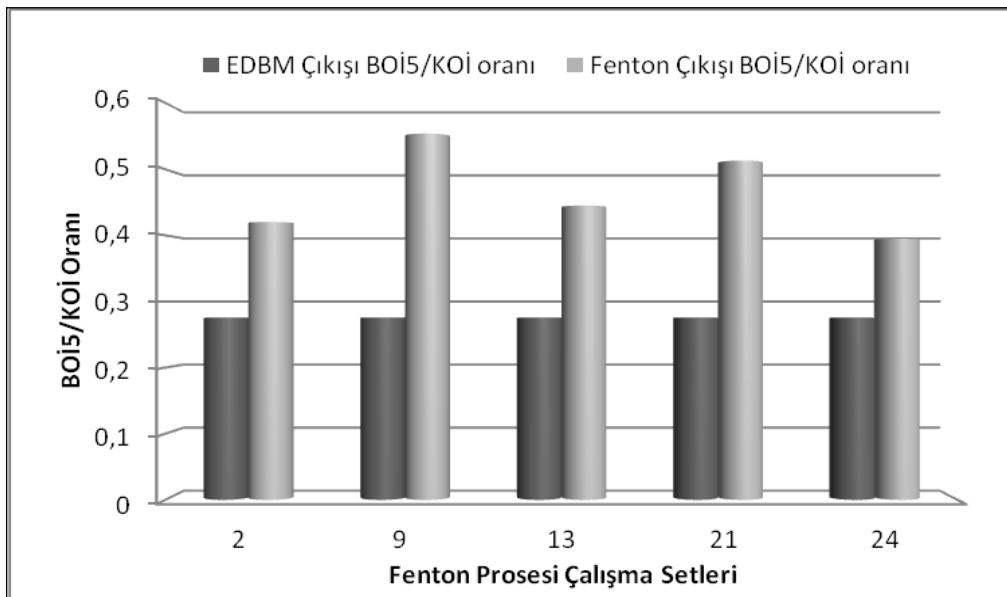
Şekil 6.12’den de görüldüğü gibi pH, peroksit dozu ve demir dozunun her üçü de giderim verimi üzerinde oldukça etkilidir. Sonuç olarak yapılan çalışmalarda %97 düzeyinde bir verim elde edilmiş, çıkış renk düzeyi 122 Pt-Co seviyesine kadar indirgenmiştir.

6.1.4.5 Fenton Prosesinin Orta Yaşlı Sızıntı Suyu BOİ_5 Giderimine ve $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ Oranına Etkisi

EDBM prosesi çıkışında uygulanan Fenton prosesinde en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılan çalışma setlerinde (set 2, 9, 13, 21 ve 24) BOİ_5 analizleri yapılmış ve Fenton prosesinin BOİ_5 giderimine ve $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ oranına etkisi belirlenmiştir.

Çizelge 6.18 EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası orta yaşlı sızıntı suyu BOI_5 konsantrasyonları ve $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranları

Set	EDBM BOI_5 (mg/L)	Fenton BOI_5 (mg/L)	EDBM $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı	Fenton $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı	Fenton ile BOI_5 Giderim Verimi (%)
2	1400	292	0,275	0,420	79,14
9	1400	468	0,275	0,554	66,57
13	1400	376	0,275	0,445	73,14
21	1400	336	0,275	0,513	76,00
24	1400	304	0,275	0,395	78,29



Şekil 6.13 EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası orta yaşlı sızıntı suyu $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranları değişimi

Çizelge 6.18’den görüldüğü gibi Fenton prosesi sonrası seçilen çalışma setlerinde %66 ile %79 arasında BOI_5 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Fenton prosesi sonrası BOI_5 konsantrasyonu ise 290 mg/L seviyelerine kadar inmiştir. Fenton prosesi ile KOİ giderimine ilave olarak yüksek konsantrasyonlarda BOI_5 giderildiği görülmektedir. Diğer yandan EDBM prosesi çıkışı $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranları 0,275 iken, Fenton prosesi sonrası bu oran 0,554 değerine kadar artmıştır. Buradan anlaşıldığı üzere biyolojik arıtıma elverişli olmayan atıksulara biyolojik arıtım öncesi Fenton prosesi uygulandığında $\text{BOI}_5/\text{KOİ}$ oranı artmakta ve dolayısıyla Fenton prosesi sonrası biyolojik arıtım uygulanabilirliği artmaktadır.

6.2 Genç Sızıntı Suyu ile ilgili Arıtım Sonuçları

6.2.1 Genç Sızıntı Suyunun Ultrafiltrasyon ve 5 İyon Değiştirici ile Ön Arıtımı

Genç sızıntı suyuna uygulanan UF ve ardından 5 iyon değiştirici sonucunda ön arıtım çıkış karakterizasyonu Çizelge 6.19’de verilmiştir. Ön arıtma prosesi 6 kirletici parametre incelenerek değerlendirilmiştir. Bunlar, KOİ, TKN, NH₃-N, TP, ortofosfat ve AKM’dir. Aynı zamanda pH ve iletkenlik değişimlerine de bakılmıştır.

Çizelge 6.19 Ön arıtım sonucu genç sızıntı suyu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Genç		%Verim
		UF Çıkışı	UF+5 İD Çıkışı	
KOİ	mg /L	16870	15985	10,0
TKN	mg /L	2520	615	76,2
NH ₃ -N	mg /L	2065	505	78,0
TP	mg /L	16,5	14,3	28,5
Ortofosfat	mg /L	7,50	7,10	27,5
AKM	mg /L	1360	1320	16,5
pH (20 °C)	-	8,08	8,81	-
İletkenlik (20 °C)	mS/cm	31,3	27,82	10,5

Genç sızıntı suyuna uygulanan ultrafiltrasyon ve ardı ardına beş iyon değiştirme sonucunda Çizelge 6.19’den da görüldüğü gibi sırasıyla, %10 KOİ giderimi, %76,2 TKN giderimi, %78 amonyak azotu giderimi ve %28,5 toplam fosfor giderimi elde edilmiştir.

6.2.2 Genç Sızıntı Suyunun EDBM Prosesi ile Arıtımı

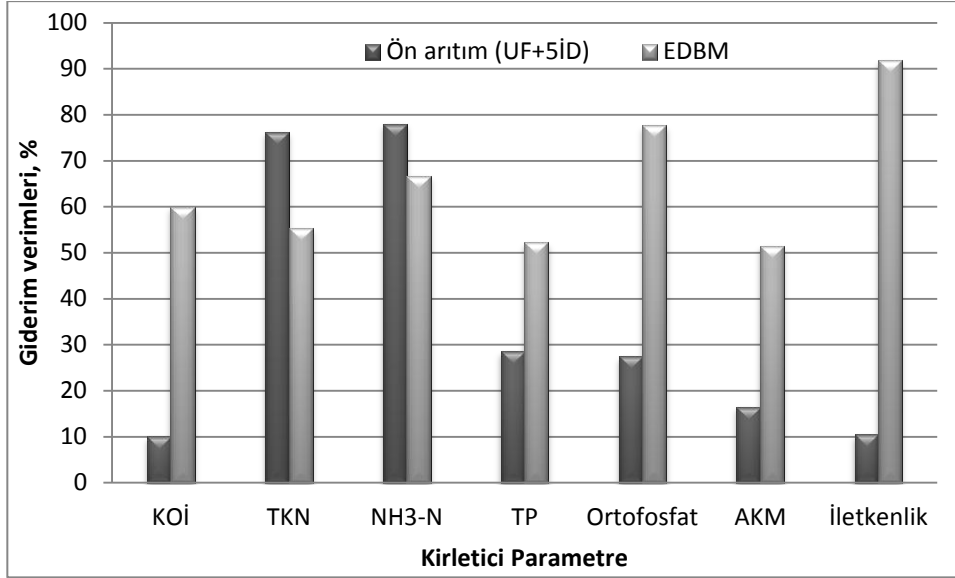
Ön arıtımı yapılmış genç sızıntı suyunun EDBM prosesi ile arıtım sonuçları Çizelge 6.20’de verilmiştir. Uf+ 5 İD ile ön arıtılmış genç sızıntı suyunun EDBM ile arıtımında membran takım sayısı 4 ve elektriksel gerilim 25 V işletme şartları uygulanmıştır. Genç sızıntı suyunun EDBM prosesi ile arıtımının sonuçları Çizelge 6.20’de verilmiştir.

Çizelge 6.20 EDBM prosesi çıkışı genç sızıntı suyu özellikleri ve EDBM ile giderim verimi

Parametre	Birim	Genç SS	EDBM ile Giderim Verimleri
KOİ	mg /L	6400 ± 5	60
TOK	mg /L	1815 ± 5	*
BOİ ₅	mg /L	3000 ± 200	*
BOİ ₅ /KOİ	-	0.469	*
TKN	mg /L	275 ± 15	55,3
NH ₃ -N	mg /L	170 ± 2	66,7
TP	mg /L	6.9 ± 1	52,3
Ortofosfat	mg /L	1.6 ± 1	77,7
AKM	mg /L	640 ± 20	51,5
pH (20 °C)	-	5.73 ± 0.07	-
İletkenlik (20 °C)	µS/cm	2295 ± 55	91,8

*Ölçülmedi

EDBM prosesi ile üretilen diluatın (EDBM prosesinde ön arıtımı yapılmış sızıntı suyu arıtılması sonucu elde edilen sızıntı suyu diluat olarak isimlendirilmiştir) karakterizasyonuna bakıldığında KOİ konsantrasyonu 6400 mg/L'dir. TKN ve amonyak azotu konsantrasyonları sırasıyla 275 ve 168 mg/L olarak belirlenmiştir. Toplam fosfor ve ortofosfat konsantrasyonlarına bakıldığında sırasıyla 6,83 ve 1,58 mg/L 'ye indirilmiştir. Yani ön arıtımı yapılmış genç sızıntı suyunun EDBM prosesi ile arıtımında %60 KOİ, %55,3 TKN, %66,7 NH₃-N, %52,3 TP ve % 77,7 ortofosfat giderimi elde edilmiştir. Buna ilave olarak % 51,5 AKM giderim verimine ulaşılmıştır. Orta yaşlı sızıntı suyu karşılaştırıldığında, genç sızıntı suyu diluatının EDBM ile arıtımında daha yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir. KOİ/TOK oranına bakıldığında bu değer genç ham sızıntı suyunda 3 iken EDBM çıkışında 3,25 değerine yükselmiştir. BOİ₅/KOİ oranı ise 0,68 değerinden EDBM ile arıtım sonucu 0,47 değerine düşmüştür. Diğer yandan TKN ve NH₃-N giderim verimleri orta yaşlı sızıntı suyu diluatından daha düşük bulunmuştur. Her ne kadar sonuçta her iki tür atıksu da sızıntı suyu olsa da ön arıtım ve EDBM prosesi ile farklı kirletici parametrelerin daha etkin bir şekilde giderildiği görülmektedir. Depo sahası yaşının etkisi sızıntı suyu karakterizasyonuna etkisi açık bir şekilde görülmekle birlikte, üretilen sızıntı suyu bileşenlerinin birbirinden farklı olduğu ve farklı giderim mekanizmaları bulunduğu açıkça ortadadır. Şekil 6.14'de ön arıtım ve EDBM ile arıtım sonuçları grafik üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 6.14 Genç sızıntı suyunda UF+5 İD ve EDBM ile arıtma sonuçları

6.2.3 EDBM ile Arıtılmış Genç Sızıntı Suyunun Fenton Prosesi ile Arıtımı

Genç sızıntı suları yapı olarak orta yaşlı sızıntı sularından çok farklı olabilmekte ve dolayısıyla kompozisyonunda farklı kirletici özellikler barındırabilmektedirler. Bu nedenle orta yaşlı sızıntı suyunda etkin bir proses olan ve yüksek KOİ giderim verimleri elde edilen Fenton prosesi ile genç sızıntı suyunda aynı performansa ulaşamamıştır. Fenton prosesi uygulanan deney setlerinde %29,3 ile %54 arasında KOİ giderim verimleri elde edilirken 31.çalışma setinde %20,8 KOİ giderimi gerçekleşmiştir. En yüksek KOİ giderim verimlerine 10, 14 ve 24.setlerde ulaşılmıştır ve çıkış KOİ konsantrasyonu 2990 mg/L değerine kadar düşürülmüştür. Çizelge 6.21 ve Çizelge 6.22’de verilen Fenton prosesi ile TOK giderim verimlerine bakıldığında %8 ile %37,9 aralığında değişmiştir. Aynı şekilde 10,14 ve 24.çalışma setlerinde en yüksek TOK giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ/TOK oranları ise 2,44 ile 2,75 değerleri arasında değişmiştir. Orta yaşlı sızıntı suyundakine benzer şekilde % 73,77 ile %97,08 değerleri arasında renk giderim verimleri yakalanmış ve çıkış renk değeri 121 Pt-Co değerine kadar indirilebilmiştir. Bunlara ilave olarak %40,36 ile %55,36 değerleri arasında amonyak azotu giderim verimleri elde edilmiştir ve amonyak azotu konsantrasyonu 70 mg/L ‘ye kadar indirgenmiştir.

Çizelge 6.21 EDBM prosesi çıkışı genç sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH₃-N ve renk giderim verimleri

Set	Giriş KOİ (mg/l)	H ₂ O ₂ /COD oranı	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² oranı	pH	Süre (dk)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	NH ₃ -N Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
1	6400	0,80	20	3,50	120	3975,	38,9	17,9	40,4	90,1
2	6400	0,80	10	3,50	120	3120	52,0	34,8	45,0	96,8
3	6400	0,40	20	3,50	120	4210	35,3	12,0	52,4	80,3
4	6400	0,40	10	3,50	120	3425	47,3	28,4	52,0	91,8
5	6400	0,80	20	3,50	60	3590	44,8	29,1	50,4	95,2
6	6400	0,80	10	3,50	60	3170	51,2	33,7	49,1	95,4
7	6400	0,40	20	3,50	60	4190	35,6	15,0	53,0	83,3
8	6400	0,40	10	3,50	60	3440	47,1	31,6	55,4	90,2
9	6400	0,80	20	2,50	120	3485	46,4	27,2	44,0	87,3
10	6400	0,80	10	2,50	120	2990	54,0	36,8	47,0	93,9
11	6400	0,40	20	2,50	120	4185	35,6	11,2	45,1	83,8
12	6400	0,40	10	2,50	120	3590	44,8	25,6	50,4	87,9
13	6400	0,80	20	2,50	60	3440	47,1	27,8	53,0	92,2
14	6400	0,80	10	2,50	60	2990	53,9	37,5	55,4	94,0
15	6400	0,40	20	2,50	60	4080	37,2	13,8	51,4	83,5
16	6400	0,40	10	2,50	60	3590	44,8	27,8	52,4	88,5
17	6400	0,60	15	4,00	90	3440	47,1	28,2	52,3	93,7
18	6400	0,60	15	2,00	90	3625	44,2	22,1	51,0	90,1
19	6400	0,60	15	3,00	150	3740	42,5	22,9	42,1	94,5
20	6400	0,60	15	3,00	30	3590	44,8	27,7	53,4	94,7
21	6400	1,00	15	3,00	90	3440	47,1	32,2	49,4	90,5

Çizelge 6.22 EDBM prosesi çıkışı genç sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH₃-N ve renk giderim verimleri

Set	Giriş KOİ (mg/l)	H ₂ O ₂ /KOİ oranı	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² oranı	pH	Süre (dk)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	NH ₃ -N Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
22	6400	0,20	15	3,00	90	4595	29,3	8,0	55,4	73,8
23	6400	0,60	25	3,00	90	4185	35,6	14,0	48,0	86,3
24	6400	0,60	5	3,00	90	2990	54,0	37,9	53,4	97,1
25	6400	0,60	15	3,00	90	3590	44,8	24,9	49,4	94,2
26	6400	0,60	15	3,00	90	3672	43,5	24,0	50,0	94,7
27	6400	0,60	15	3,00	90	3590	44,8	25,8	49,1	94,3
28	6400	0,60	15	3,00	90	3590	44,8	24,9	49,7	94,5
29	6400	0,60	15	3,00	90	3590	44,8	25,7	49,7	94,3
30	6400	0,60	15	3,00	90	3590	44,8	24,6	50,4	94,7
31	6400	0,60	15	Orijinal	90	5150	20,8	7,6	55,4	40,3

6.2.4 Genç Sızıntı Suyu için Fenton Prosesinin Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

6.2.4.1 Fenton Prosesi ile KOİ Gideriminin Optimizasyonu

Genç sızıntı suyu için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda %20,80 ile %54 arasında KOİ giderim verimleri elde edilmiş ve çıkış KOİ konsantrasyonu 2945 mg/L 'ye kadar indirilebilmiştir (Çizelge 6.22). Çizelge 6.23'de modele ilişkin varyans analizi sonuçları görülmektedir. F-değerlerinden en yüksek H₂O₂:KOİ oranına ait olandır. Yani genç sızıntı suyunda KOİ gideriminde en etkili parametrenin peroksit dozu olduğu söylenebilir. R² değeri %96,33 olarak bulunmuştur ve modelin oldukça anlamlı olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 6.23 KOİ giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOİ	38,8768	1	38,8768	15,12	0,0015
B:H ₂ O ₂ : Fe	13,9836	1	13,9836	5,44	0,0340
C:pH	0,134844	1	0,134844	0,05	0,8219
D:Süre	0,461106	1	0,461106	0,18	0,6779
AA	46,8757	1	46,8757	18,23	0,0007
AB	2,48063	1	2,48063	0,96	0,3415
AC	18,879	1	18,879	7,34	0,0161
AD	1,0609	1	1,0609	0,41	0,5303
BB	3,15134	1	3,15134	1,23	0,2857
BC	8,97002	1	8,97002	3,49	0,0814
BD	5,7121	1	5,7121	2,22	0,1568
CC	8,45503	1	8,45503	3,29	0,0898
CD	0,5184	1	0,5184	0,20	0,6598
DD	0,0592012	1	0,0592012	0,02	0,8814
Toplam hata	38,5619	15	2,5708		
Toplam (corr.)	1051,06	29			

Çizelge 6.24 KOİ giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

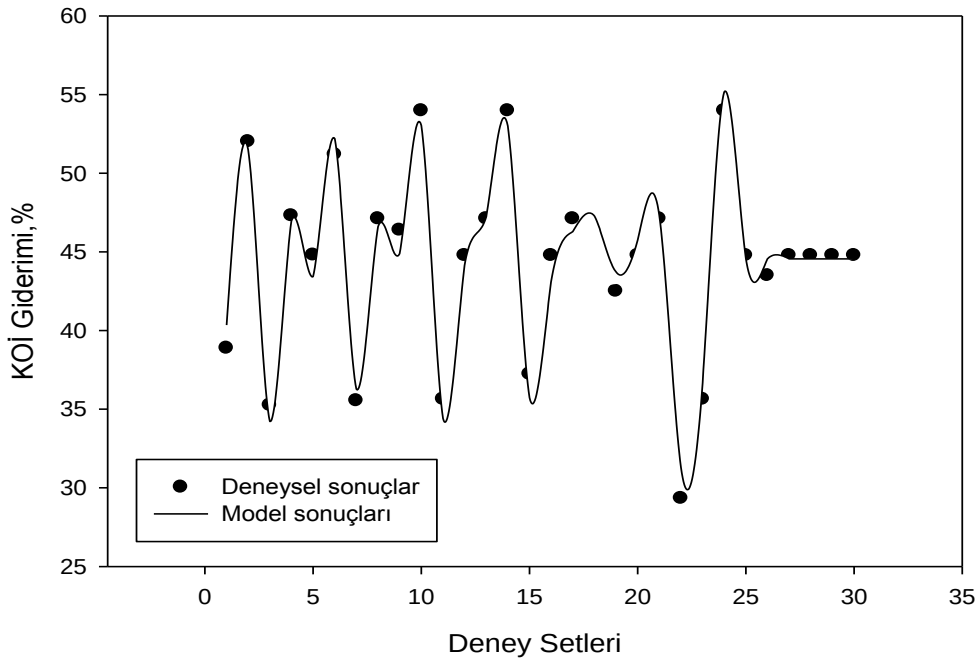
İndikatör	Değer
R ²	0,963312
R ² (d.f. için ayarlanmış)	0,929069
Tahmini standart hata	1,60337
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,938722
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,17951 (P=0,0028)

Cevap-yüzey yöntemi ile belirlenen, en yüksek KOİ giderim verimine ulaşılabilmesi için gerekli optimum şartlar Çizelge 6.25’de verilmiştir. Dolayısıyla belirtilen optimum şartlar uygulandığında en yüksek KOİ giderim verimi %59,85 değerine ulaşılabilir.

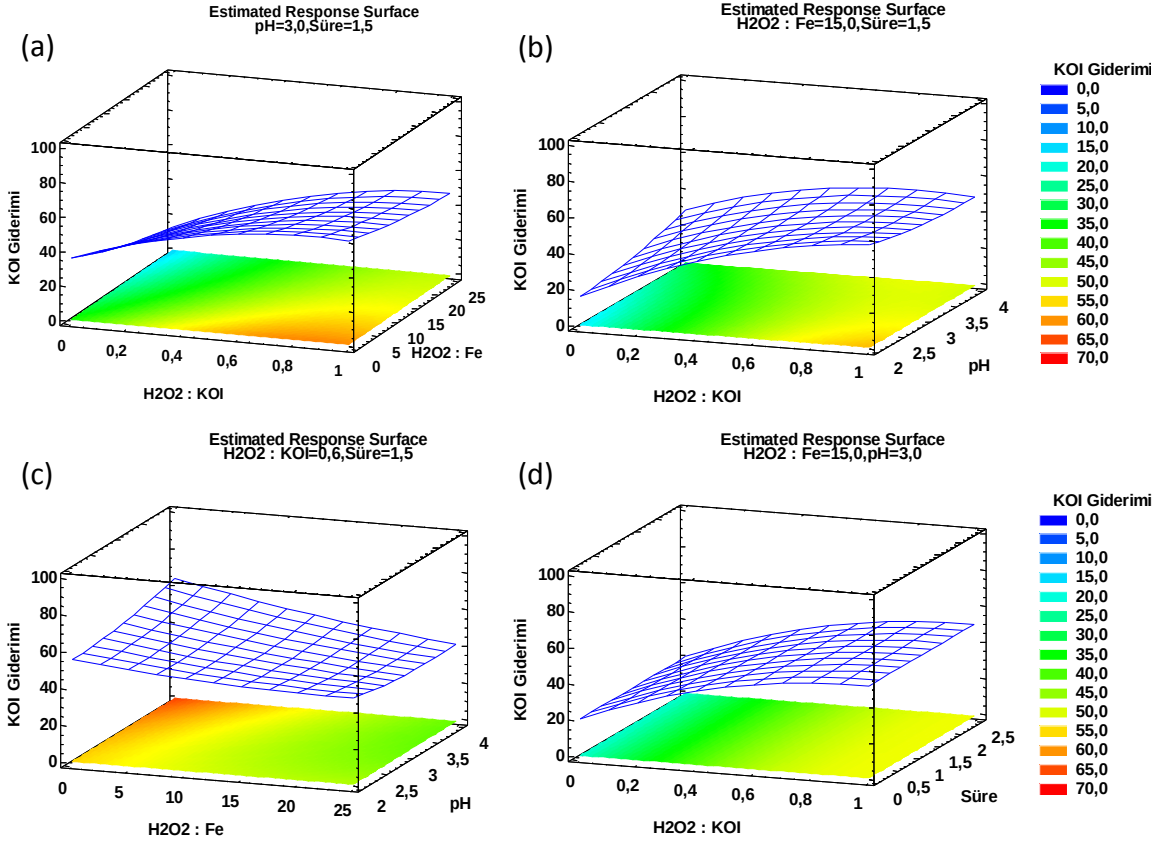
$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderimi, \%} = & 20,6752 + [89,8208*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})] - [0,310833*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - [1,735*\text{pH}] \\ & + [0,0954306*\text{Süre}] - [32,6823*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})^2] + [0,39375*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - \\ & [10,8625*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*\text{pH}] - [0,0429167*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*\text{Süre}] + [0,0135583*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - \\ & [0,2995*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] - [0,00398333*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] + [2,22083*\text{pH}^2] - \\ & [0,012*\text{pH}*\text{Süre}] + [0,0000516204*\text{Süre}^2] \end{aligned} \quad (6.5)$$

Çizelge 6.25 Maksimum KOİ giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 59,8538)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOİ	0,2	1,0	0,71079
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,0
pH	2,0	4,0	3,99687
Süre	30,0	150,0	39,8189



Şekil 6.15 Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu KOİ giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları



Şekil 6.16 Genç sızıntı suyu için KOİ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

Şekil 6.16'de verilen KOİ giderimi için cevap-yüzey grafikleri incelendiğinde, peroksit dozu ve demir dozunun KOİ giderimi üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Peroksit ve pH değişimi grafiğine bakıldığında (b) pH değişiminin çok önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. Şekil 6.16 (d) grafiğine bakıldığında reaksiyon süresinin giderim verimi üzerinde çok fazla etkili olmadığı ve dolayısıyla 30 dk gibi kısa reaksiyon süresinin yeterli olduğu sonucuna varılabilir.

6.2.4.2 Fenton Prosesi ile TOK Gideriminin Optimizasyonu

Genç sızıntı suyunda yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda % 7,5 ile % 37,9 arasında TOK giderim verimi elde edilmiştir. Optimizasyon çalışmasına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 6.26'dan görülmektedir. Orta yaşlı sızıntı suyu ile

karşılaştırıldığında genç sızıntı suyunda Fenton oksidasyonu ile etkin bir şekilde TOK giderilemediği görülmektedir.

Çizelge 6.26 TOK giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	49,5836	1	49,5836	10,29	0,0059
B:H ₂ O ₂ : Fe	26,8259	1	26,8259	5,57	0,0323
C:pH	8,06563	1	8,06563	1,67	0,2154
D:Süre	8,48625	1	8,48625	1,76	0,2044
AA	25,6305	1	25,6305	5,32	0,0358
AB	26,1121	1	26,1121	5,42	0,0343
AC	31,416	1	31,416	6,52	0,0221
AD	0,009025	1	0,009025	0,00	0,9661
BB	7,1575	1	7,1575	1,49	0,2418
BC	2,83923	1	2,83923	0,59	0,4547
BD	9,64102	1	9,64102	2,00	0,1777
CC	2,46172	1	2,46172	0,51	0,4858
CD	6,4516	1	6,4516	1,34	0,2654
DD	3,16298	1	3,16298	0,66	0,4306
Toplam hata	72,2966	15	4,81977		
Toplam(corr.)	1855,53	29			

Çizelge 6.27 TOK giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

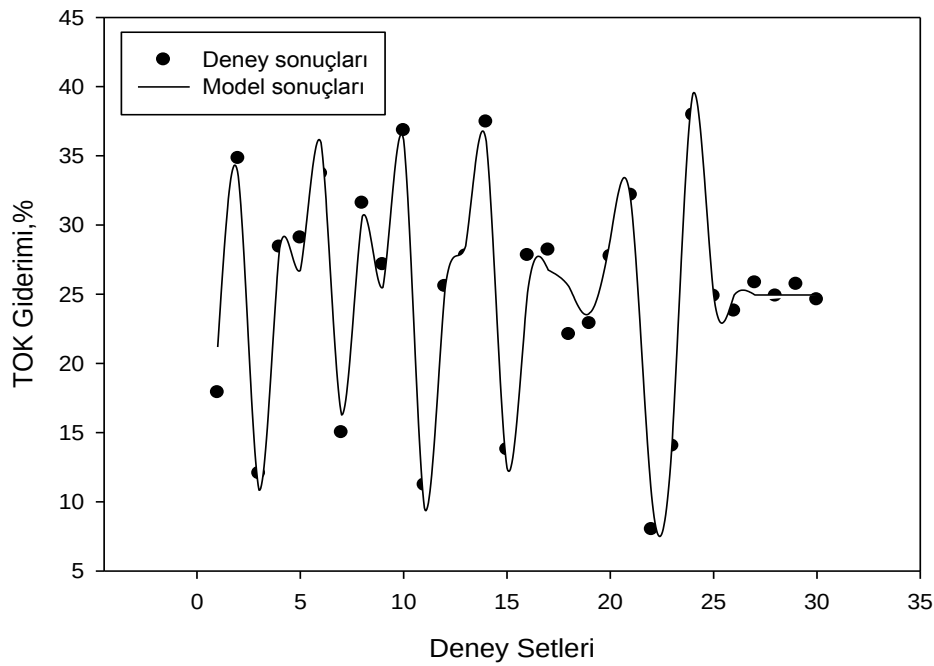
İndikatör	Değer
R ²	0,961037
R ² (d.f. için ayarlanmış)	0,924672
Tahmini standart hata	2,1954
Ortalama mutlak hata (MAE)	1,27233
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,74021 (P=0,1039)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,0541361

Optimizasyon sonuçlarına ait model tarafından belirlenen denklem aşağıda verilmiştir. Çizelge 6.28 incelendiğinde en yüksek TOK giderim verimi olan %45,46 değerine ulaşılabilmesi için H₂O₂:KOI oranı 0,61; H₂O₂: Fe oranı 5,65; pH değeri ve reaksiyon süresi 30 dk ayarlanarak çalışılması gerektiği sonucuna varılabilir.

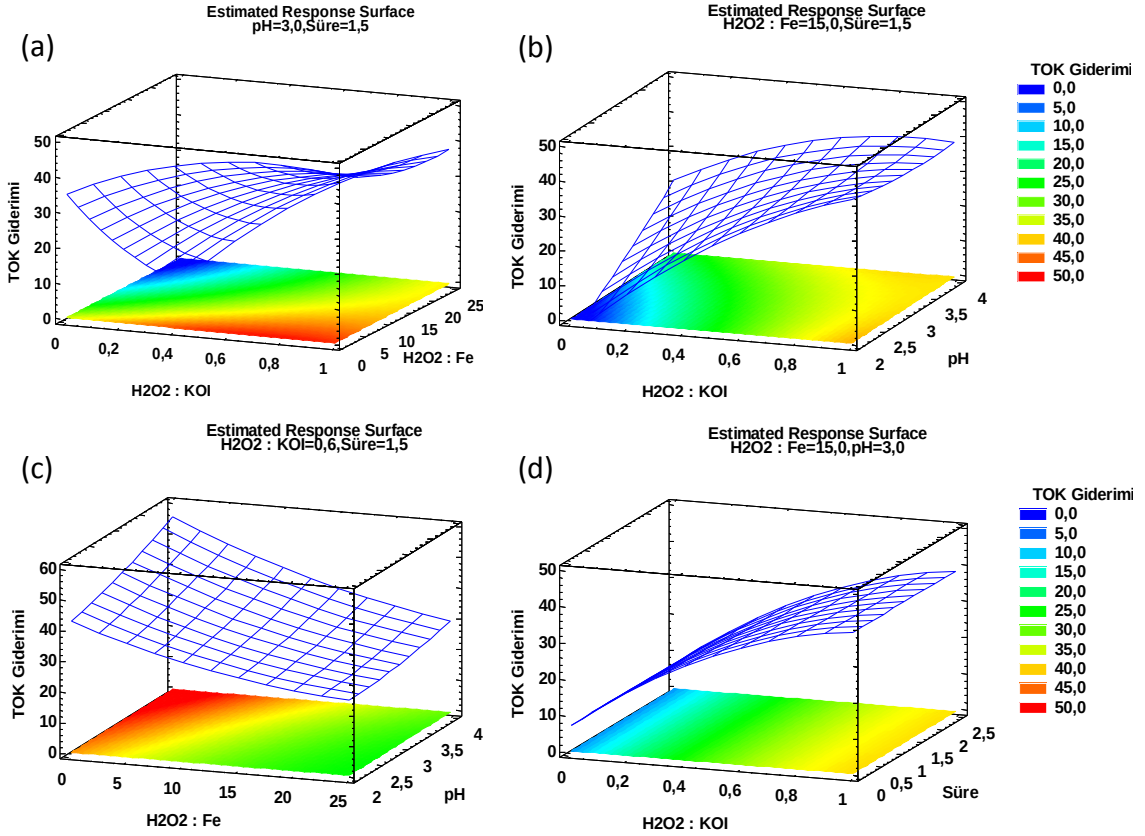
$$\begin{aligned}
\text{TOK Giderimi, \%} = & -0,25375 + [78,8229*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] - [1,65892*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + [8,155*\text{pH}] \\
& + [0,0946944*\text{Süre}] - [24,1667*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] + [1,2775*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - \\
& [14,0125*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{pH}] - [0,00395833*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{Süre}] + [0,0204333*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - \\
& [0,1685*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] - [0,005175*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] + [1,19833*\text{pH}^2] - \\
& [0,0423333*\text{pH}*\text{Süre}] + [0,000377315*\text{Süre}^2]
\end{aligned} \quad (6.6)$$

Çizelge 6.28 Maksimum TOK giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 45,5)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	0,616028
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,6516
pH	2,0	4,0	4,0
Süre	30,0	150,0	30,0



Şekil 6.17 Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu TOK giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları



Şekil 6.18 Genç sızıntı suyu için TOK giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH’da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

Şekil 6.18 (a)’da verilen TOK giderimi için cevap-yüzey grafiğine bakıldığında H₂O₂:KOI oranı arttıkça TOK giderim verimi önemli derecede artarken, H₂O₂:Fe oranı açısından bakıldığında düşük demir dozlarında daha yüksek verimlere ulaşıldığı görülmektedir. pH değerinin ise nisbeten etkili olduğu grafiklerden görülmektedir (Şekil 6.18 b-c). Reaksiyon süresinin ise yine çok fazla etkili olmadığı Şekil 6.18 d’den görülmektedir.

6.2.4.3 Fenton Prosesi ile NH₃-N Gideriminin Optimizasyonu

Yapılan optimizasyon çalışması ile amaç amonyak giderimi olmasa da prosese paralel olarak bir amonyak giderimi elde edilmiştir. Amonyak giderim verimlerine bakıldığında %40 ile %55 arasında giderim verimleri elde edilmiştir (Çizelge 6.22). çalışmaya ait varyans analizi sonuçları ve performans indikatörleri Çizelge 6.29 ve 6.30’da verilmiştir. R² değeri %95,55 ve D-W istatistiği 2,13 olarak bulunmuştur ve performans indikatörleri açısından optimizasyon sonuçları oldukça anlamlıdır.

Çizelge 6.29 NH₃-N giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	5,88479	1	5,88479	4,87	0,0434
B:H ₂ O ₂ : Fe	0,23479	1	0,23479	0,19	0,6658
C:pH	3,03407	1	3,03407	2,51	0,1341
D:Süre	0,74483	1	0,74483	0,62	0,4448
AA	7,7168	1	7,7168	6,38	0,0233
AB	0,0081	1	0,0081	0,01	0,9359
AC	49,5616	1	49,5616	40,98	0,0000
AD	22,6576	1	22,6576	18,73	0,0006
BB	0,319433	1	0,319433	0,26	0,6148
BC	2,5281	1	2,5281	2,09	0,1688
BD	4,2849	1	4,2849	3,54	0,0793
CC	3,44048	1	3,44048	2,84	0,1124
CD	3,61	1	3,61	2,98	0,1046
DD	11,0889	1	11,0889	9,17	0,0085
Toplam hata	18,1413	15	1,20942		
Toplam(corr.)	407,821	29			

Çizelge 6.30 NH₃-N giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

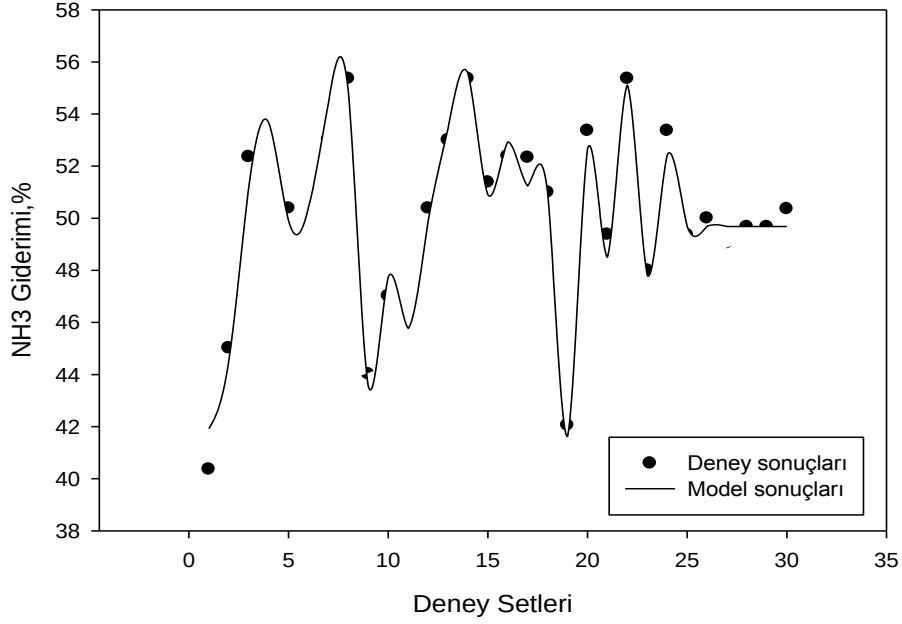
İndikatör	Değer
R ²	0,955516
R ² (d.f. için ayarlanmış)	0,913998
Tahmini standart hata	1,09974
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,641944
Durbin-Watson istatistiği (DW)	2,12985 (P=0,3910)
Lag 1 residual otokorelasyon	-0,144482

Optimizasyon çalışmaları sonucu program tarafından belirlenen denklem aşağıda verilmiştir. En yüksek amonyak giderimi için Çizelge 6.31’de verilen optimum şartlar proseste uygulandığında %68,34 gibi yüksek bir amonyak giderim verimine ulaşılacağı söylenebilir.

$$\begin{aligned}
 \text{NH}_3\text{-N Giderimi, \%} = & 47,2225 + [46,8042*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] - [0,513667*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - \\
 & [3,03833*\text{pH}] + [0,110806*\text{Süre}] + [13,2604*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] - \\
 & [0,0225*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - [17,6*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{pH}] - [0,198333*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{Süre}] + \\
 & [0,00431667*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] + [0,159*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] - [0,00345*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] + \\
 & [1,41667*\text{pH}^2] + [0,0316667*\text{pH}*\text{Süre}] - [0,000706481*\text{Süre}^2]
 \end{aligned} \quad (6.7)$$

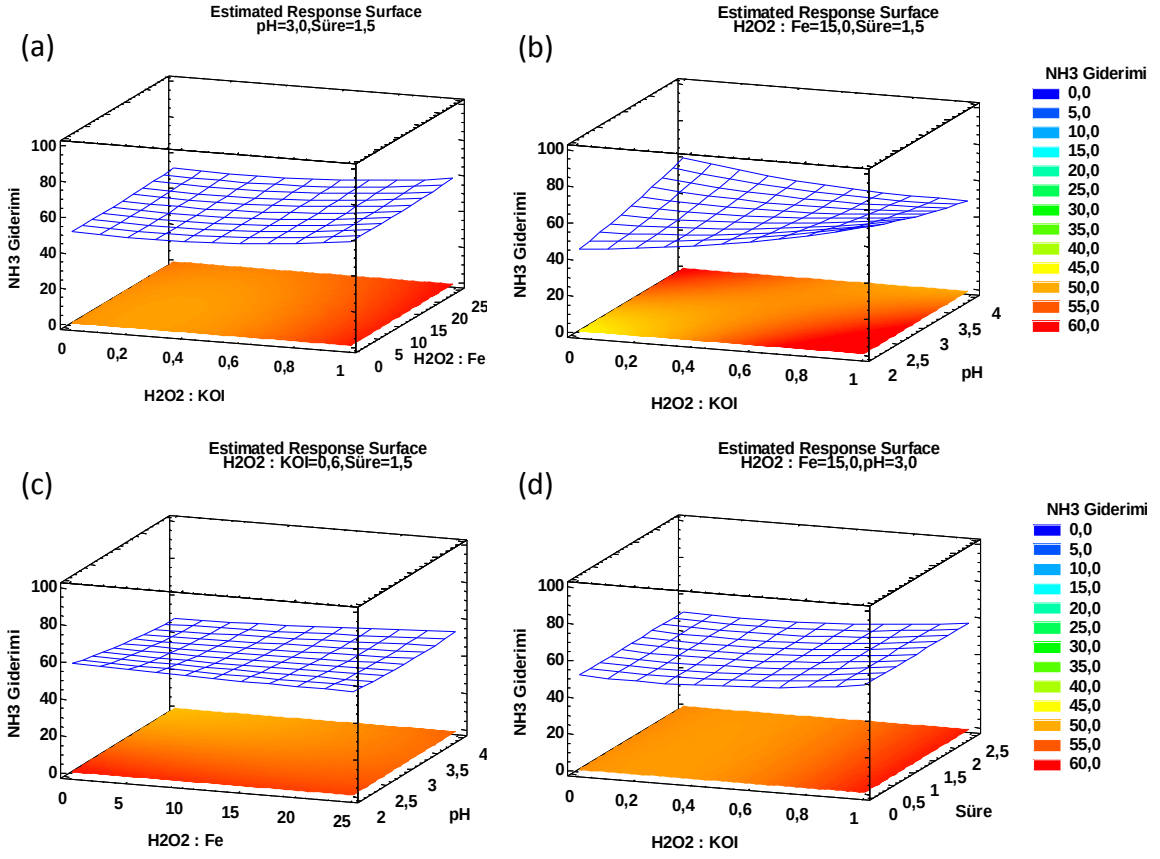
Çizelge 6.31 Maksimum NH₃-N giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 68,3461)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	0,989173
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,44612
pH	2,0	4,0	2,0
Süre	30,0	150,0	30,0



Şekil 6.19 Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu NH₃-N giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları

Şekil 6.19’da optimizasyon sonucunda program tarafından tahmin edilen sonuçlar ve deneysel sonuçlar verilmiştir. Görüldüğü gibi deney sonuçları, program tarafından tahmin edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Amonyak giderimi için Şekil 6.20’de verilen cevap-yüzey grafiklerine bakıldığında işletme şartlarının önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. buna rağmen çıkış amonyak konsantrasyonu 70 mg/L seviyelerine kadar indirgenebilmiştir.



Şekil 6.20 Genç sızıntı suyu için $\text{NH}_3\text{-N}$ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH’da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

6.2.4.4 Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin Optimizasyonu

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda genç sızıntı suyu renk giderim verimleri, orta yaşlı sızıntı suyunda elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Fenton prosesi ile genç sızıntı suyunda da % 97’nin üzerinde giderim verimi elde edilmiş ve çıkış suyu renk değerleri 120 seviyesine kadar düşmüştür. Bu açıdan bakıldığında renk bakımından verimli bir arıtma yöntemi olduğu söylenebilir. Çizelge 6.32’de optimizasyona ait varyans analizi sonuçları ve Çizelge 6.33’de ise performans indikatörleri görülmektedir. R^2 değeri %97,60 olarak bulunurken D-W istatistiği 2 ve 4 aralığında bulunmuştur. Optimizasyon sonuçlarının oldukça iyi olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.32 Renk giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	42,0582	1	42,0582	30,57	0,0001
B:H ₂ O ₂ : Fe	0,0168822	1	0,0168822	0,01	0,9133
C:pH	1,04062	1	1,04062	0,76	0,3982
D:Süre	0,0334142	1	0,0334142	0,02	0,8782
AA	273,584	1	273,584	198,83	0,0000
AB	9,22641	1	9,22641	6,71	0,0205
AC	4,05016	1	4,05016	2,94	0,1068
AD	2,89851	1	2,89851	2,11	0,1673
BB	15,821	1	15,821	11,50	0,0040
BC	3,95016	1	3,95016	2,87	0,1109
BD	14,1564	1	14,1564	10,29	0,0059
CC	13,7579	1	13,7579	10,00	0,0064
CD	0,00105625	1	0,00105625	0,00	0,9783
DD	0,0455003	1	0,0455003	0,03	0,8581
Toplam hata	20,6399	15	1,37599		
Toplam (corr.)	860,972	29			

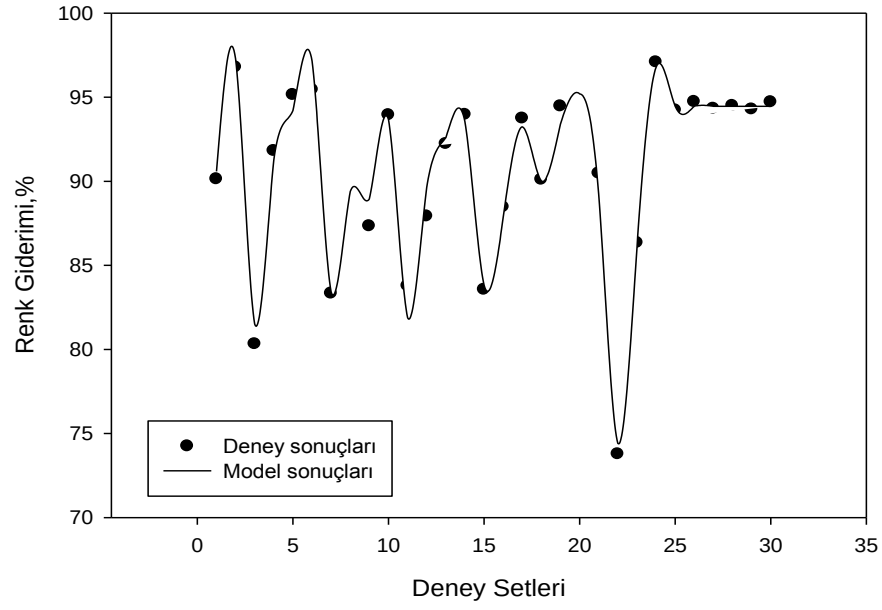
Çizelge 6.33 Renk giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R ²	0,976027
R ² (d.f. için ayarlanmış)	0,953653
Tahmini standart hata	1,17303
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,638583
Durbin-Watson istatistiği (DW)	2,66679 (P=0,8619)
Lag 1 residual otokorelasyon	-0,33498

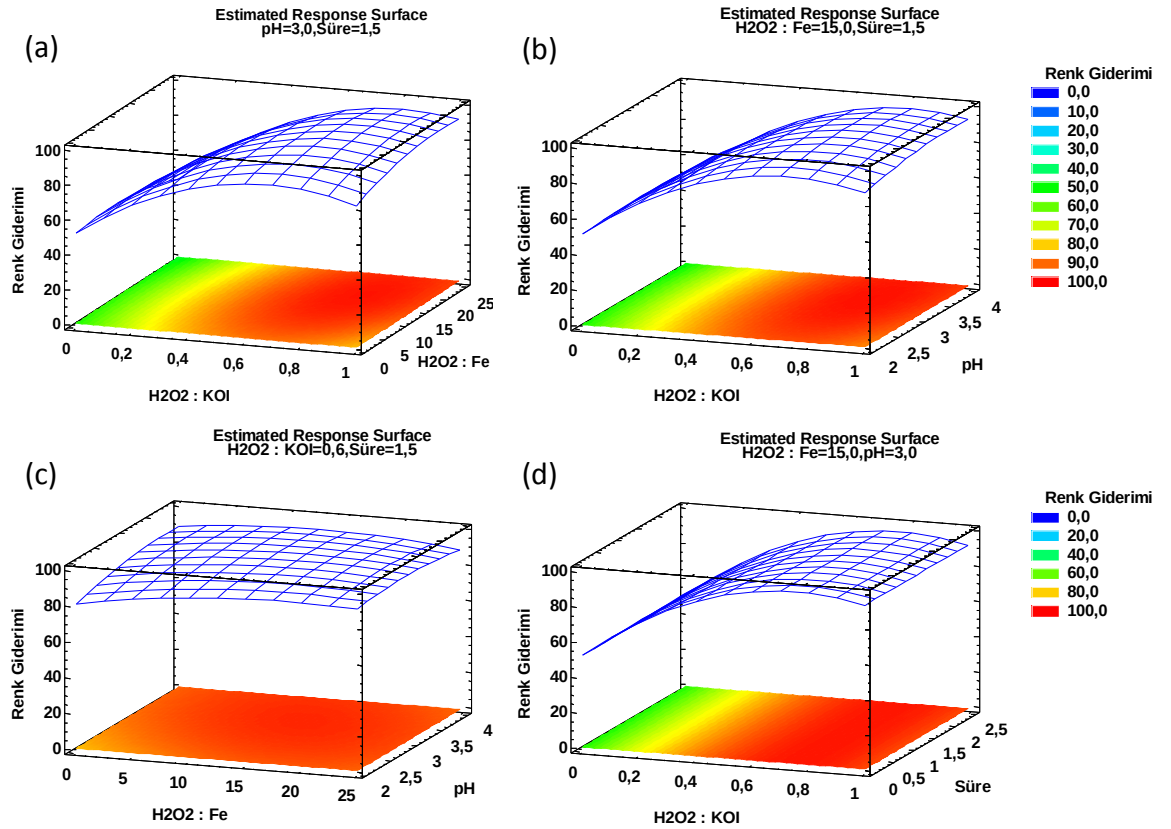
$$\begin{aligned}
\text{Renk Giderimi, \%} = & 21,5609 + [93,1823*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] + [1,08129*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
& [18,5204*\text{pH}] + [0,12816*\text{Süre}] - [78,9557*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] + [0,759375*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*(\text{H}_2\text{O}_2: \\
& \text{Fe})] + [5,03125*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{pH}] - [0,0709375*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{Süre}] - \\
& [0,0303792*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - [0,19875*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] - [0,00627083*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] - \\
& [2,83292*\text{pH}^2] + [0,000541667*\text{pH}*\text{Süre}] - [0,0000452546*\text{Süre}^2] \quad (6.8)
\end{aligned}$$

Çizelge 6.34 Maksimum renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,0)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	0,683108
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,0
pH	2,0	4,0	3,71967
Süre	30,0	150,0	149,484



Şekil 6.21 Fenton Prosesi ile genç sızıntı suyu renk giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları



Şekil 6.22 Genç sızıntı suyu için Renk giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

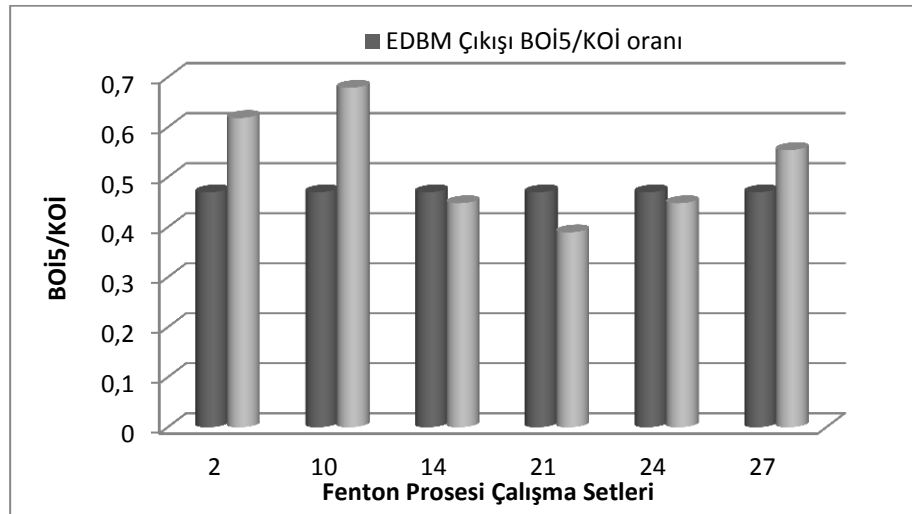
Şekil 6.22’de verilen cevap-yüzey grafiklerine bakıldığında genç sızıntı suyu için renk gideriminde en etkin parametrenin peroksit dozu olduğu görülmektedir. demir dozu da renk gideriminde nisbeten etkili iken pH ve reaksiyon süresinin çok fazla etkili olmadığı görülmektedir.

6.2.4.5 Fenton Prosesinin Genç Sızıntı Suyu BOI_5 Giderimine ve BOI_5/KOI Oranına Etkisi

EDBM prosesi sonrası genç sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi çalışma setlerinde en yüksek KOI giderim verimlerine set 2, 10, 14, 21, 24 ve 27 ‘de ulaşılmıştır. Bu setlerde BOI_5 konsantrasyonlarına bakılarak Fenton prosesinin EDMB çıkışı genç sızıntı suyu BOI_5/KOI oranına etkisi incelenmiştir.

Çizelge 6.35 EDMB prosesi ve Fenton prosesi sonrası genç sızıntı suyu BOI_5 konsantrasyonları ve BOI_5/KOI oranları

Set	EDBM BOI_5 (mg/L)	Fenton BOI_5 (mg/L)	EDBM BOI_5/KOI oranı	Fenton BOI_5/KOI oranı	Fenton ile BOI_5 Giderim Verimi (%)
2	3000	1900	0,47	0,619	36,67
10	3000	2000	0,47	0,679	33,33
14	3000	1320	0,47	0,448	56,00
21	3000	1320	0,47	0,390	56,00
24	3000	1320	0,47	0,448	56,00
27	3000	1960	0,47	0,554	34,67



Şekil 6.23 EDMB ve Fenton prosesi sonrası genç sızıntı suyu BOI_5/KOI oranları değişimi

Belirlenen bu setlerde BOI_5 konsantrasyonlarına bakıldığında en düşük 1320 mg/L değerine ulaşılmıştır. Fenton prosesi ile BOI_5 giderim verimleri ise orta yaşlı sızıntı suyunun aksine belirlenen çalışma setlerinde %36 ile % 56 arasında değişmiştir (Çizelge 6.35). BOI_5/KOI oranları ise set 2, 10 ve 27 'de artarken diğer setlerde azalmıştır (Şekil 6.23).

6.3 Yaşlı Sızıntı Suyu ile ilgili Arıtım Sonuçları

6.3.1 Yaşlı Sızıntı Suyunun Ultrafiltrasyon ve 5 İyon Değiştirici ile Ön Arıtımı

Yaşlı sızıntı suyuna uygulanan UF ve ardından 5 iyon değiştirici sonucunda ön arıtım çıkış karakterizasyonu Çizelge 6.36'da verilmiştir. Ön arıtma prosesi 8 kirletici parametre incelenerek değerlendirilmiştir. Bunlar, KOI , TKN, NH_3-N , TP, ortofosfat ve AKM'dir. Aynı zamanda pH ve iletkenlik değişimlerine de bakılmıştır.

Çizelge 6.36 Ön arıtım sonucu yaşlı sızıntı suyu karakterizasyonu

Parametre	Birim	Yaşlı SS		%Verim
		UF Çıkışı	UF+5 İD Çıkışı	
KOI	mg /L	3480	3375	5,0
TKN	mg /L	3920	1300	67,4
NH_3-N	mg /L	3810	1010	73,9
TP	mg /L	13,7	9,9	56,0
Ortofosfat	mg /L	4,88	1,70	65,2
AKM	mg /L	1410	1360	33,4
pH (20 °C)	-	8,43	8,60	-
İletkenlik (20 °C)	mS/cm	38,50	33,50	13,5

Yaşlı sızıntı suyu ön arıtım ile düşük KOI giderimi elde edilirken, %67,4 TKN ve %73,9 amonyak azotu giderim verimleri elde edilmiştir. Ön arıtım ile yaşlı sızıntı suyunun iletkenlik değeri 13,5 mS/cm'ye inmiştir.

6.3.2 Yaşlı Sızıntı Suyunun EDBM Prosesi ile Arıtımı

Ön arıtımı yapılmış yaşlı sızıntı suyuna 4 membran takım sayısı ve 25 V elektriksel gerilim işletme şartlarında EDBM prosesi uygulanmış ve EDBM çıkışı yaşlı sızıntı suyu diluatının karakterizasyonu belirlenmiştir. Çizelge 6.37'den de görüldüğü gibi ön

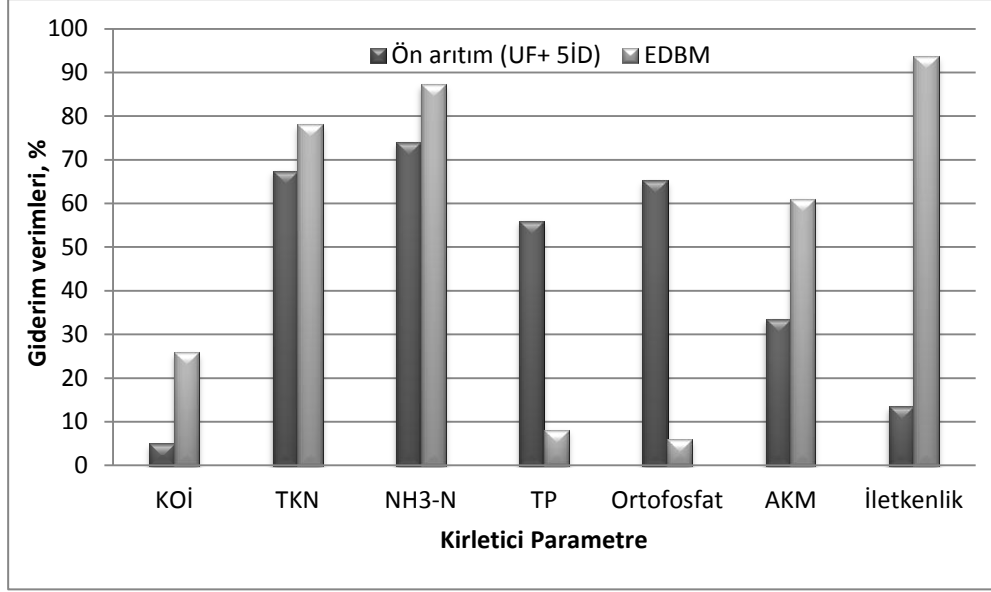
arıtılmış yaşlı sızıntı suyunda EDBM ile %25,9 KOİ giderimi elde edilirken, % 78,1 TKN ve %87,3 NH₃-N giderimi elde edilmiştir. KOİ, TKN ve NH₃-N parametreleri açısından yaşlı sızıntı suyunun EDBM ile arıtımında orta yaşlı sızıntı suyundakine benzer giderim verimlerine ulaşılmıştır. TP ve ortofosfat giderimleri ise %8,1 ve %5,9 civarında kalmıştır. Ön arıtım ile yeterli oranda fosfor giderimi elde edildiğinden fosfor konsantrasyonu nihai arıtılacak diluatlarda problem oluşturmayacaktır.

Çizelge 6.37 EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyu özellikleri ve ED ile giderim verimi

Parametre	Birim	Yaşlı SS	EDBM ile Giderim Verimleri
KOİ	mg /L	2500 ± 60	25,9
TOK	mg /L	920 ± 5	*
BOİ	mg /L	165 ± 35	*
BOİ ₅ /KOİ	-	0.066	*
TKN	mg /L	285 ± 30	78,1
NH ₃	mg /L	130 ± 15	87,3
TP	mg /L	9.1 ± 1	8,1
Ortofosfat	mg /L	1.6 ± 1	5,9
AKM	mg /L	525 ± 10	61
Ph (20 °C)	-	7.52 ± 0.08	-
İletkenlik (20 °C)	µS/cm	2150 ± 5	93,6

*ölçülmedi

EDBM çıkışı yaşlı sızıntı suyu BOİ₅/KOİ oranı 0,066 olarak bulunmuştur. Ham orta yaşlı sızıntı suyunda ise bu oran 0,124 olarak hesaplanmıştı. Genç ve orta yaşlı sızıntı suyundakine benzer şekilde EDBM prosesi ile arıtım sonrasında BOİ₅/KOİ oranı azalmıştır. KOİ/TOK oranı ise ham sızıntı suyunda 1,2 iken EDBM çıkışında 2,72 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak EDBM prosesi sonrası yaşlı sızıntı suyunda inert KOİ kısmının kaldığı söylenebilir. Şekil 6.24’de ön arıtım ve EDBM ile arıtım sonucunda yaşlı sızıntı suyundaki giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 6.24 Yaşlı sızıntı suyunda UF+5 İD ve EDBM ile arıtma sonuçları

6.3.3 EDBM ile Arıtılmış Yaşlı Sızıntı Suyunun Fenton Prosesi ile Arıtımı

Yaşlı sızıntı suyu EDBM çıkışı Kİİ konsantrasyonuna bakıldığında 2500 mg/L bulunmuştur. BOİ₅/Kİİ oranı 0,066 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak yaşlı sızıntı suyunda biyolojik olarak giderilemeyen inert maddeler kalmıştır. EDBM çıkışı Fenton prosesi ile nihai arıtım uygulandığında iyi sonuçlar elde edildiği söylenebilir. 30 setlik deneysel çalışmada Kİİ giderim verimleri %2,5 ile %78,9 gibi çok geniş bir aralıkta değişirken, TOK giderim verimleri %1 ile %74,6 aralığında değişmiştir. Renk giderim verimlerine bakıldığında %13,7 ile %97,6 aralığında değiştiği görülmektedir. Amonyak giderim verimleri ise %35,2 ile 59,1 aralığında değişmiştir (Çizelge 6.38 ve Çizelge 6.39).

Çizelge 6.38 EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH₃-N ve renk giderim verimleri

Set	Giriş KOİ (mg/l)	H ₂ O ₂ /COD oranı	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² oranı	pH	Süre (dk)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	NH ₃ -N Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
1	2500	0,80	20	3,50	120	1585	36,6	38,0	78,9	54,2
2	2500	0,80	10	3,50	120	660	73,5	70,2	97,6	56,9
3	2500	0,40	20	3,50	120	2320	7,2	5,6	20,6	59,1
4	2500	0,40	10	3,50	120	1585	36,6	38,0	73,5	58,5
5	2500	0,80	20	3,50	60	1660	33,6	40,9	81,6	50,2
6	2500	0,80	10	3,50	60	680	72,8	68,8	97,6	56,9
7	2500	0,40	20	3,50	60	2315	7,4	5,8	21,1	56,9
8	2500	0,40	10	3,50	60	1545	38,2	39,4	73,7	59,1
9	2500	0,80	20	2,50	120	1435	42,7	43,3	83,1	51,9
10	2500	0,80	10	2,50	120	660	73,5	66,3	95,5	48,3
11	2500	0,40	20	2,50	120	2110	15,5	20,0	43,1	59,1
12	2500	0,40	10	2,50	120	1510	39,7	42,4	75,3	48,3
13	2500	0,80	20	2,50	60	1585	36,6	43,9	82,8	44,0
14	2500	0,80	10	2,50	60	660	73,5	67,3	96,8	44,0
15	2500	0,40	20	2,50	60	2115	15,5	23,5	45,6	52,6
16	2500	0,40	10	2,50	60	1585	36,6	41,9	77,4	50,5
17	2500	0,60	15	4,00	90	1990	20,5	12,0	36,7	56,8
18	2500	0,60	15	2,00	90	1435	42,7	43,1	84,6	44,0
19	2500	0,60	15	3,00	150	1510	39,7	41,2	85,1	51,8
20	2500	0,60	15	3,00	30	1585	36,6	39,4	81,7	44,0
21	2500	1,00	15	3,00	90	905	63,8	60,6	97,1	47,5

Çizelge 6.39 EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi ile KOİ, TOK, TN, NH₃-N ve renk giderim verimleri

Set	Giriş KOİ (mg/l)	H ₂ O ₂ /KOİ oranı	H ₂ O ₂ / Fe ⁺² oranı	pH	Süre (dk)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	NH ₃ -N Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
22	2500	0,20	15	3,00	90	2440	2,5	0,8	13,7	54,8
23	2500	0,60	25	3,00	90	2110	15,5	16,3	47,3	56,8
24	2500	0,60	5	3,00	90	530	78,9	74,6	94,7	56,9
25	2500	0,60	15	3,00	90	1360	45,7	46,9	88,1	35,7
26	2500	0,60	15	3,00	90	1360	45,7	44,8	86,4	35,4
27	2500	0,60	15	3,00	90	1280	48,7	45,0	86,0	35,2
28	2500	0,60	15	3,00	90	1360	45,7	43,8	86,2	35,4
29	2500	0,60	15	3,00	90	1360	45,7	44,5	86,9	35,9
30	2500	0,60	15	3,00	90	1360	45,7	44,8	86,2	35,3
31	2500	0,60	15	Orijinal	90	2345	6,2	4,5	56,9	27,5

6.3.4 Yaşlı Sızıntı Suyu için Fenton Prosesinin Cevap-Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

6.3.4.1 Fenton Prosesi ile KOİ Gideriminin Optimizasyonu

Yaşlı sızıntı suyuna uygulanan Fenton prosesi sonucunda 31 adet deney setinde %2,53 ile %78,88 gibi geniş bir aralıkta KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. En yüksek verim olan %78,88 değerine H_2O_2 :KOİ oranı 0,6; H_2O_2 :Fe oranı 5; pH değeri 3 'de 90 dk reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. Buradan hareketle yüksek demir konsantrasyonunda en iyi giderim verimine ulaşılmıştır. Çizelge 6.40'da optimizasyon çalışmasına ait varyans analizi sonuçları verilmiştir. P-değerleri incelendiğinde 0,05'den küçük olan değer sayısı 7'dir. Çizelge 6.41'de ise performans indikatörleri görülmektedir. R_2 değeri %98,95 olarak bulunmuştur ve optimizasyon sonucunun R^2 açısından oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.40 KOİ giderimi için varyans analizi sonuçları

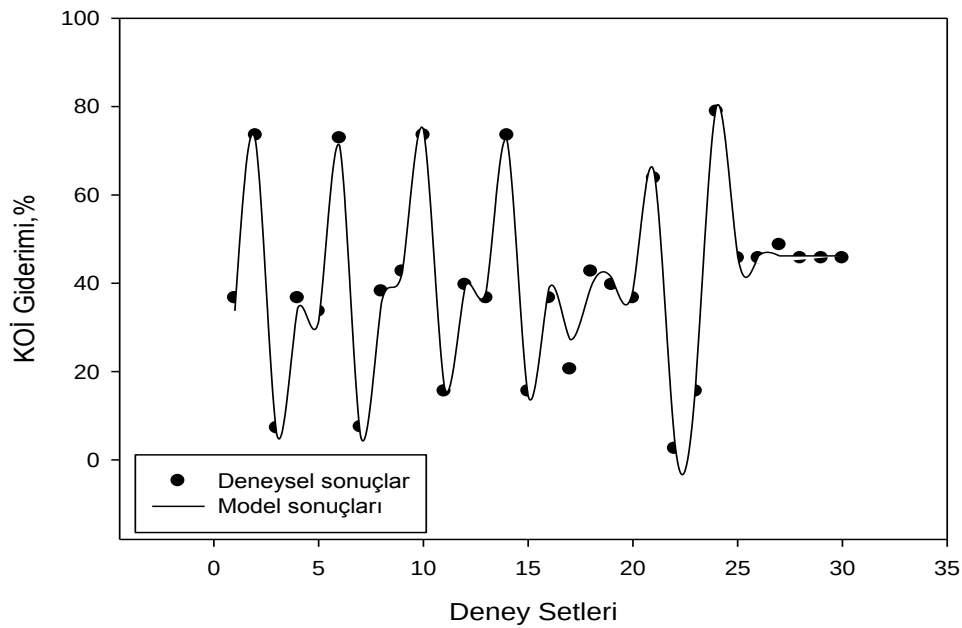
Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A: H_2O_2 : KOİ	325,296	1	325,296	37,14	0,0000
B: H_2O_2 : Fe	488,058	1	488,058	55,72	0,0000
C:pH	4,81984	1	4,81984	0,55	0,4697
D:Süre	78,7136	1	78,7136	8,99	0,0090
AA	222,219	1	222,219	25,37	0,0001
AB	92,112	1	92,112	10,52	0,0055
AC	4,11076	1	4,11076	0,47	0,5038
AD	4,46266	1	4,46266	0,51	0,4863
BB	12,0348	1	12,0348	1,37	0,2594
BC	33,9015	1	33,9015	3,87	0,0679
BD	2,83081	1	2,83081	0,32	0,5781
CC	287,731	1	287,731	32,85	0,0000
CD	3,17731	1	3,17731	0,36	0,5560
DD	70,3361	1	70,3361	8,03	0,0126
Toplam hata	131,385	15	8,759		
Toplam (corr.)	12583,5	29			

Çizelge 6.41 KOİ giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R^2	0,989559
R^2 (d.f. için ayarlanmış)	0,979814
Tahmini standart hata	2,95956
Ortalama mutlak hata (MAE)	1,69453
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,55309 (0,0407)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,190356

Optimizasyon çalışmasına ait program tarafından verilen denklem aşağıda görülmektedir. En yüksek verime ulaşabilmek için uygulanması gereken optimum şartlar Çizelge 6.42’de verilmiştir. %100 KOİ giderim verimine ulaşılabilmesi için yüksek peroksit ve demir konsantrasyonları gerektiği söylenebilir.

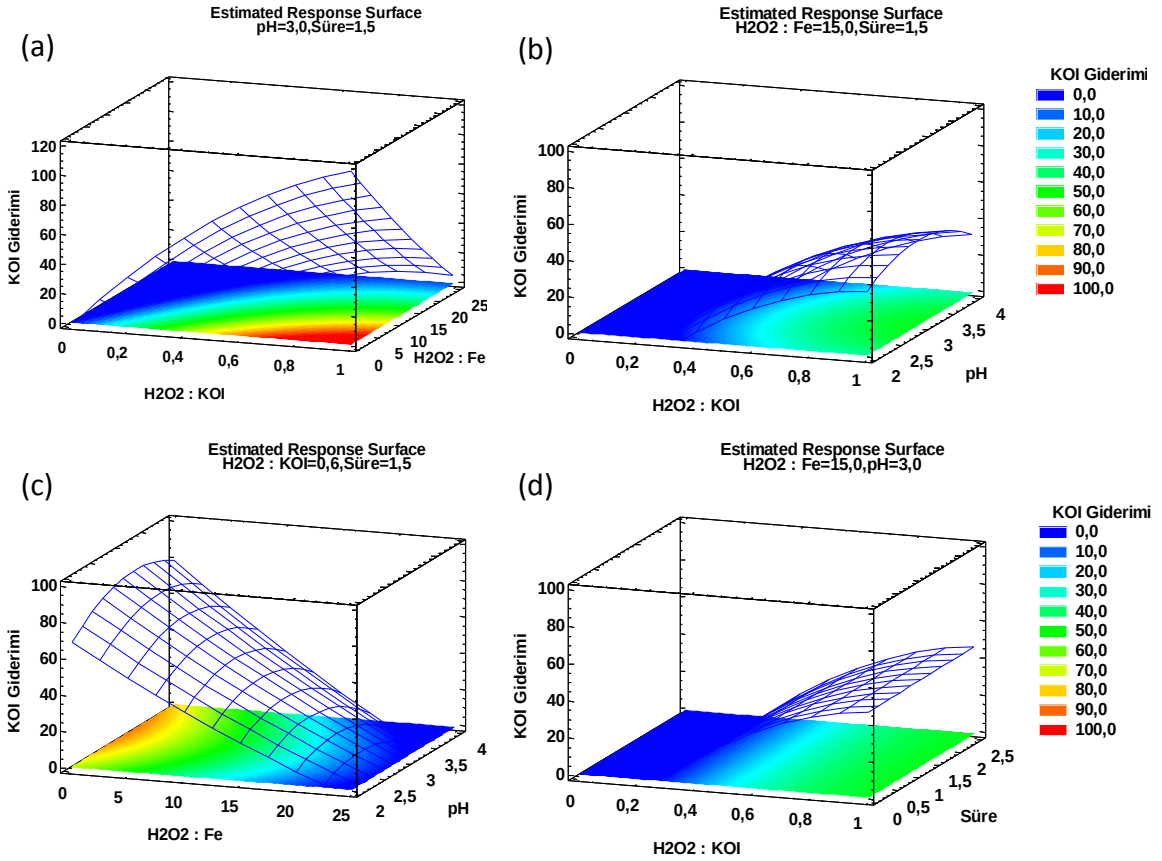
$$\begin{aligned}
 \text{KOİ Giderimi, \%} = & -125,884 + [175,051*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})] - [0,993792*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
 & [80,1096*\text{pH}] + [0,338174*\text{Süre}] - [71,1589*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})^2] - \\
 & [2,39937*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + [5,06875*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*\text{pH}] + \\
 & [0,0880208*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOİ})*\text{Süre}] + [0,0264958*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - [0,58225*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] + \\
 & [0,00280417*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] - [12,9554*\text{pH}^2] - [0,0297083*\text{pH}*\text{Süre}] - \\
 & [0,00177928*\text{Süre}^2]
 \end{aligned} \quad (6.9)$$



Şekil 6.25 Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu KOİ giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları

Çizelge 6.42 Maksimum KOİ giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,0)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOİ	0,2	1,0	0,989276
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,01155
pH	2,0	4,0	3,0211
Süre	30,0	150,0	94,0561



Şekil 6.26 Yaşlı sızıntı suyu için KOİ giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH’da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

Şekil 6.25’den de görüldüğü gibi program tarafından tahmin edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla örtüşmektedir. Şekil 6.26’da verilen cevap-yüzey grafikleri incelendiğinde peroksit ve demir dozunun verimi birinci dereceden etkilediği görülmektedir. Peroksit konsantrasyonu ve demir konsantrasyonunun artması ile KOİ giderim veriminin artacağı, pH’nın ise orta aralık olan 3 değerinde tutulması gerektiği sonucu çıkarılabilir. Reaksiyon süresi açısından bakıldığında ise, sürenin herhangi bir etkisi olmadığı

sonucuna varılabilir. Sonuç olarak Fenton prosesinin üç farklı tipteki sızıntı sularının her birindeki giderim mekanizması farklıdır ve KOİ giderimi açısından birbirinden bağımsız sonuçlar elde edilmiştir.

6.3.4.2 Fenton Prosesi ile TOK Gideriminin Optimizasyonu

Yaşlı sızıntı suyuna Fenton prosesi uygulandığında %0,8 ile %74,6 gibi geniş bir aralıkta TOK giderim verimleri elde edilmiştir. En yüksek giderim verimi olan %74,6'ya 24. çalışma setinde ulaşılmıştır. Optimizasyon çalışmalarına ait varyans analizi sonuçları Çizelge 6.43'de verilmiştir. Optimizasyon çalışmaları performans indikatörleri açısından incelendiğinde, R^2 % 97,16 bulunmuştur.

Çizelge 6.43 TOK giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOİ	332,56	1	332,56	16,09	0,0011
B:H ₂ O ₂ : Fe	266,784	1	266,784	12,91	0,0027
C:pH	36,7233	1	36,7233	1,78	0,2024
D:Süre	2,51061	1	2,51061	0,12	0,7323
AA	205,751	1	205,751	9,96	0,0065
AB	0,0138063	1	0,0138063	0,00	0,9797
AC	81,045	1	81,045	3,92	0,0663
AD	0,138756	1	0,138756	0,01	0,9358
BB	24,6188	1	24,6188	1,19	0,2923
BC	93,7508	1	93,7508	4,54	0,0501
BD	2,86456	1	2,86456	0,14	0,7149
CC	341,563	1	341,563	16,53	0,0010
CD	0,162006	1	0,162006	0,01	0,9306
DD	3,10311	1	3,10311	0,15	0,7038
Toplam hata	309,957	15	20,6638		
Toplam (corr.)	10904,4	29			

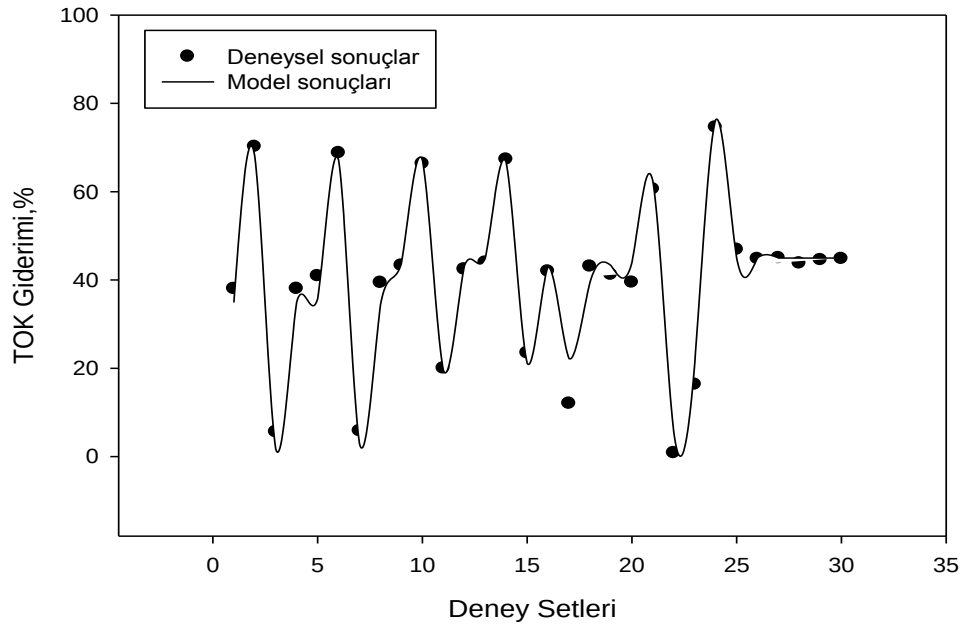
Çizelge 6.44 TOK giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R^2	0,971575
R^2 (d.f. için ayarlanmış)	0,945045
Tahmini standart hata	4,54574
Ortalama mutlak hata (MAE)	2,39169
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,38793 (P=0,0145)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,290559

$$\begin{aligned}
\text{TOK Giderimi, \%} = & -80,0655 + [83,9573*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] - [0,745292*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
& [76,4279*\text{pH}] + [0,0744653*\text{Süre}] - [68,4714*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] + \\
& [0,029375*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + [22,5063*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{pH}] + \\
& [0,0155208*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})*\text{Süre}] + [0,0378958*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - [0,96825*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{pH}] - \\
& [0,00282083*(\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})*\text{Süre}] - [14,1154*\text{pH}^2] + [0,00670833*\text{pH}*\text{Süre}] - \\
& [0,000373727*\text{Süre}^2]
\end{aligned}
\quad (6.10)$$

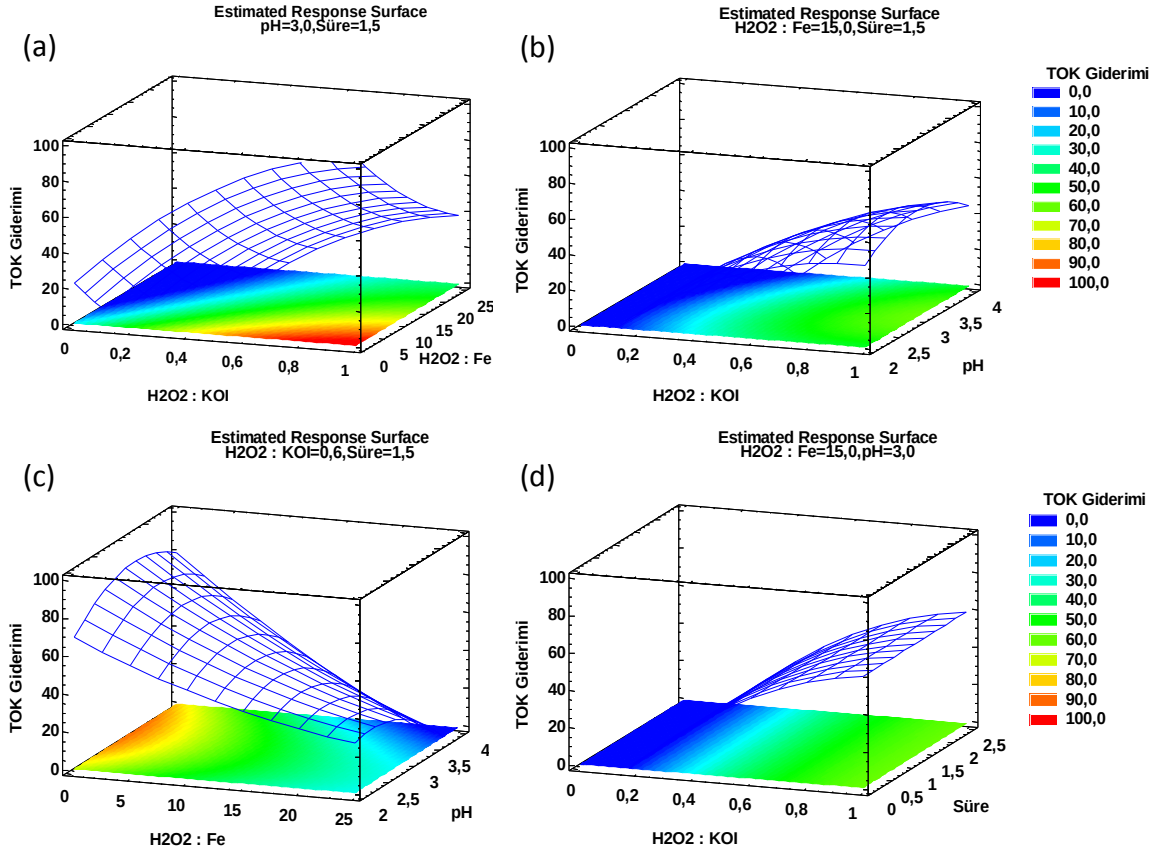
Çizelge 6.45 Maksimum TOK giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 93,5096)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	1,0
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	5,0
pH	2,0	4,0	3,26033
Süre	30,0	150,0	50,6227



Şekil 6.27 Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu TOK giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları

Çizelge 6.45’de model tarafından öngörülen maksimum TOK giderimi için gerekli optimum şartlar verilmiştir. En yüksek TOK giderim verimine ulaşabilmek için peroksit ve demir dozunun yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 6.27’de optimizasyon sonucu program tarafından tahmin edilen sonuçlar ve deneysel sonuçlar verilmiştir. Deneysel sonuçlar, tahmin edilen sonuçları büyük oranda temsil etmektedir.



Şekil 6.28 Yaşlı sızıntı suyu için TOK giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH’da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

Yaşlı sızıntı suyuna ait TOK giderimi için cevap-yüzey grafikleri Şekil 6.28’de verilmiştir. Fenton prosesi ile TOK gideriminde peroksit ve demir dozunun oldukça etkili olduğu görülmektedir. proses için en etkili pH’nın 3 olduğu ve reaksiyon süresinin çok etkili olmadığı sonucu çıkarılabilir. 30 dk gibi kısa reaksiyon sürelerinde bile peroksit ve demir dozu yüksek olduğu taktirde yüksek TOK giderim verimlerine ulaşılacağı sonucuna varılabilir.

6.3.4.3 Fenton Prosesi İle NH₃-N Gideriminin Optimizasyonu

Fenton prosesi ile yaşlı sızıntı suyunda amonyak giderimi amaç olmamasına rağmen % 35,23 ile % 59,08 arasında amonyak giderimi gerçekleşmiştir. En yüksek amonyak giderimi 11.deney setinde elde edilmiştir. Çizelge 6.46’de verilen varyans analizi

sonuçlarına bakıldığında P-değerlerinin çoğunun 0,05'den düşük olduğu görülmektedir. R² ise % 98,79 bulunmuştur.

Çizelge 6.46 NH₃-N giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	28,2406	1	28,2406	17,05	0,0009
B:H ₂ O ₂ : Fe	18,1867	1	18,1867	10,98	0,0047
C:pH	48,001	1	48,001	28,97	0,0001
D:Süre	255,814	1	255,814	154,40	0,0000
AA	478,909	1	478,909	289,06	0,0000
AB	18,2329	1	18,2329	11,00	0,0047
AC	2,9929	1	2,9929	1,81	0,1989
AD	6,63062	1	6,63062	4,00	0,0639
BB	863,555	1	863,555	521,22	0,0000
BC	47,4032	1	47,4032	28,61	0,0001
BD	22,3729	1	22,3729	13,50	0,0023
CC	437,989	1	437,989	264,36	0,0000
CD	7,4529	1	7,4529	4,50	0,0510
DD	311,696	1	311,696	188,13	0,0000
Toplam hata	24,8519	15	1,65679		
Toplam (corr.)	2062,06	29			

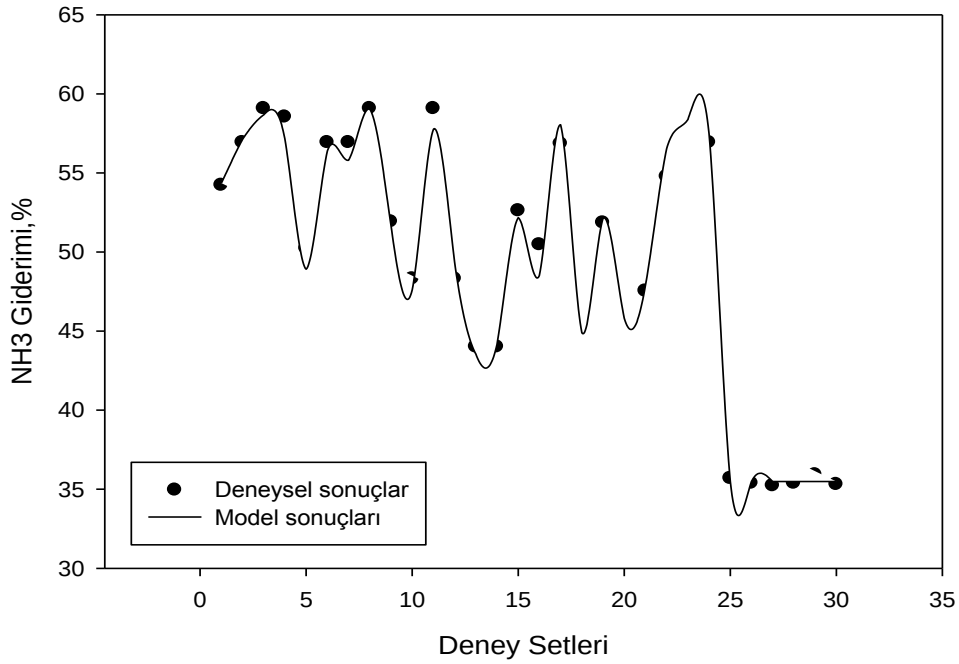
Çizelge 6.47 NH₃-N giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R ²	0,987948
R ² (d.f. için ayarlanmış)	0,9767
Tahmini standart hata	1,28717
Ortalama mutlak hata (MAE)	0,701833
Durbin-Watson istatistiği (DW)	1,38752 (P=0,0144)
Lag 1 residual otokorelasyon	0,30532

$$\begin{aligned}
 \text{NH}_3\text{-N Giderimi} = & 250,499 - [142,812 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] - [4,69175 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] - [77,5008 \cdot \text{pH}] \\
 & - [0,66775 \cdot \text{Süre}] + [104,464 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] - [1,0675 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
 & [4,325 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{pH}] + [0,107292 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{Süre}] + [0,224442 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - \\
 & [0,6885 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{pH}] + [0,00788333 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{Süre}] + [15,9842 \cdot \text{pH}^2] - \\
 & [0,0455 \cdot \text{pH} \cdot \text{Süre}] + [0,0037456 \cdot \text{Süre}^2]
 \end{aligned} \quad (6.11)$$

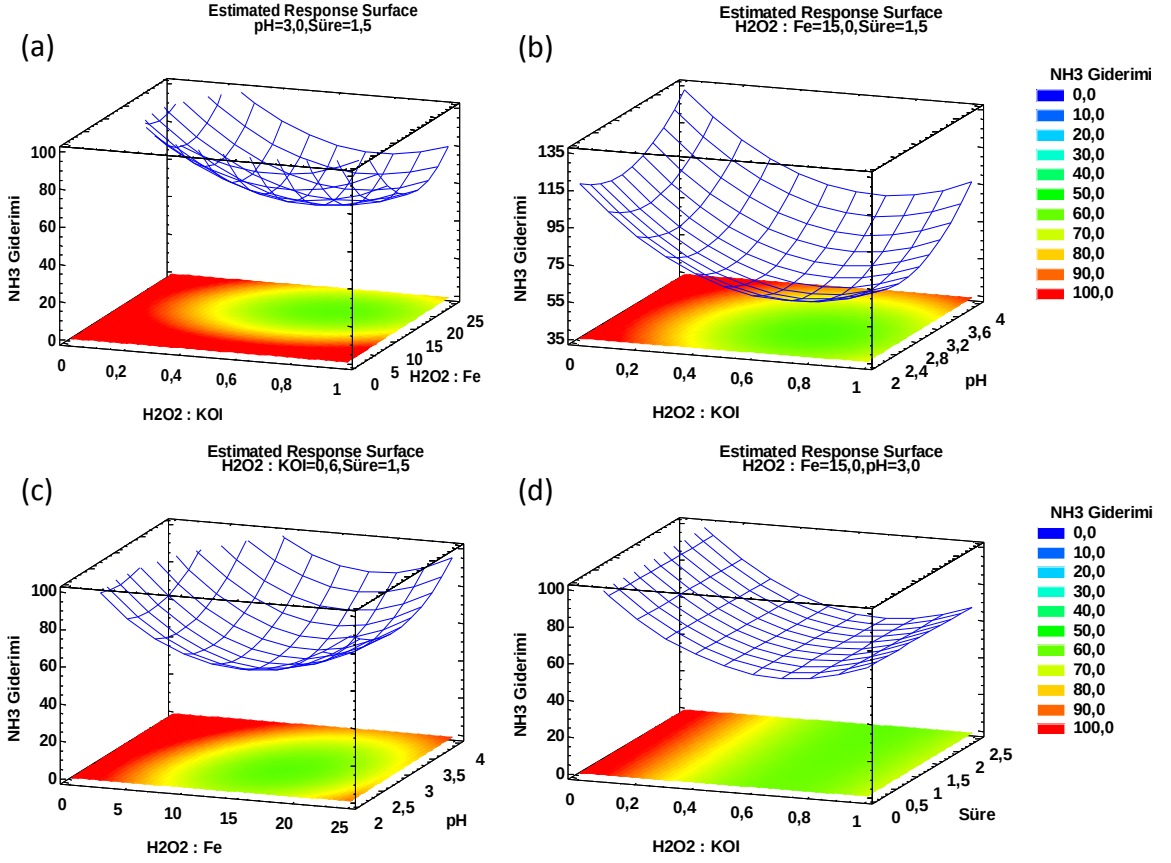
Çizelge 6.48 Maksimum NH₃-N giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,00)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	0,212499
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	6,62229
pH	2,0	4,0	4,0
Süre	30,0	150,0	30,0



Şekil 6.29 Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu NH₃-N giderim verimi deneyisel sonuçlar ve model sonuçları

Şekil 6.29'dan görüldüğü gibi deneyisel sonuçlar ile model sonuçları birbiri ile örtüşmektedir. Optimizasyon sonuçları maksimize edildiğinde en yüksek amonyak giderim verimine ulaşabilmek için gerekli optimum şartlar Çizelge 6.48'de verilmiştir. Şekil 6.30'da verilen amonyak giderimi için cevap-yüzey grafikleri incelendiğinde peroksit dozu, demir dozu ve pH'nın oldukça etkili parametreler olduğu görülmektedir. Düşük peroksit dozlarında ve yüksek demir dozlarında amonyak giderim veriminin daha yüksek olduğu gözlenirken pH arttıkça amonyak giderim veriminin kısmen arttığı görülmektedir. bir çok parametrede olduğu gibi reaksiyon süresi amonyak giderimi üzerinde de çok fazla etkili değildir.



Şekil 6.30 Yaşlı sızıntı suyu için NH_3 giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH’da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

6.3.4.4 Fenton Prosesi ile Renk Gideriminin Optimizasyonu

Orta yaşlı ve genç sızıntı suyundaki sonuçlara benzer olarak EDBM çıkışı yaşlı sızıntı suyunda da Fenton ile oldukça yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Pek çok atıksuda olduğu gibi Fenton prosesi sızıntı suyu renk parametresinin gideriminde de oldukça etkilidir. Renk giderimi için varyans analizi sonuçları Çizelge 6.49’da verilmiştir. Modele ilişkin R^2 değeri %96 bulunmuştur (Çizelge 6.50).

Çizelge 6.49 Renk giderimi için varyans analizi sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Df	Karelerin ortalaması	F-Oranı	P-Değeri
A:H ₂ O ₂ : KOI	583,853	1	583,853	13,60	0,0022
B:H ₂ O ₂ : Fe	297,992	1	297,992	6,94	0,0187
C:pH	75,9328	1	75,9328	1,77	0,2033
D:Süre	0,584432	1	0,584432	0,01	0,9087
AA	1410,73	1	1410,73	32,87	0,0000
AB	733,868	1	733,868	17,10	0,0009
AC	158,256	1	158,256	3,69	0,0740
AD	0,148225	1	0,148225	0,00	0,9539
BB	291,574	1	291,574	6,79	0,0198
BC	155,002	1	155,002	3,61	0,0768
BD	0,225625	1	0,225625	0,01	0,9432
CC	938,006	1	938,006	21,86	0,0003
CD	0,265225	1	0,265225	0,01	0,9384
DD	0,739219	1	0,739219	0,02	0,8973
Toplam hata	643,771	15	42,9181		
Toplam (corr.)	17728,9	29			

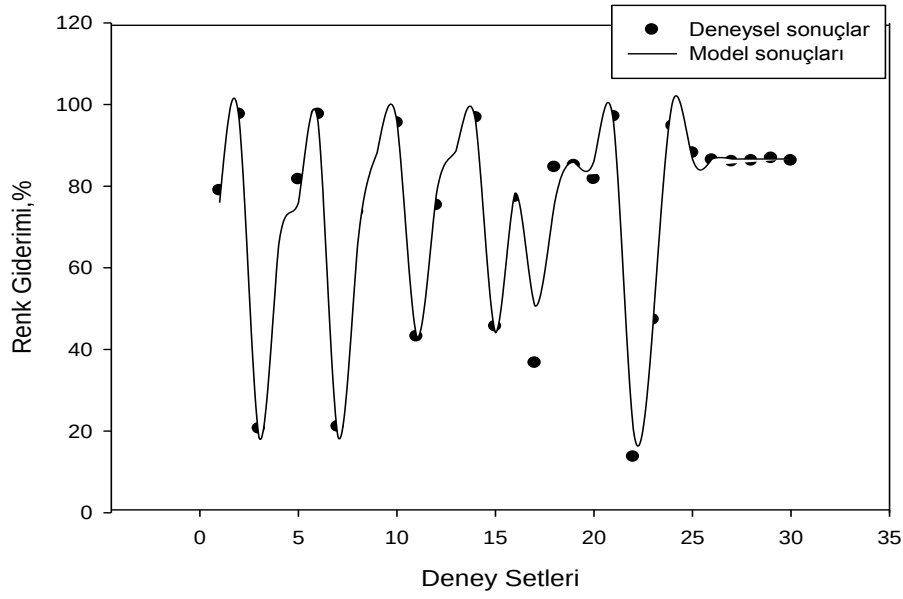
Çizelge 6.50 Renk giderimi için belirlenen modelin performans indikatörleri

İndikatör	Değer
R ²	0,963688
R ² (d.f. için ayarlanmış)	0,929797
Tahmini standart hata	6,55119
Ortalama mutlak hata (MAE)	3,2335
Durbin-Watson istatistiği (DW)	2,21389 (P=0,4742)
Lag 1 residual otokorelasyon	-0,114029

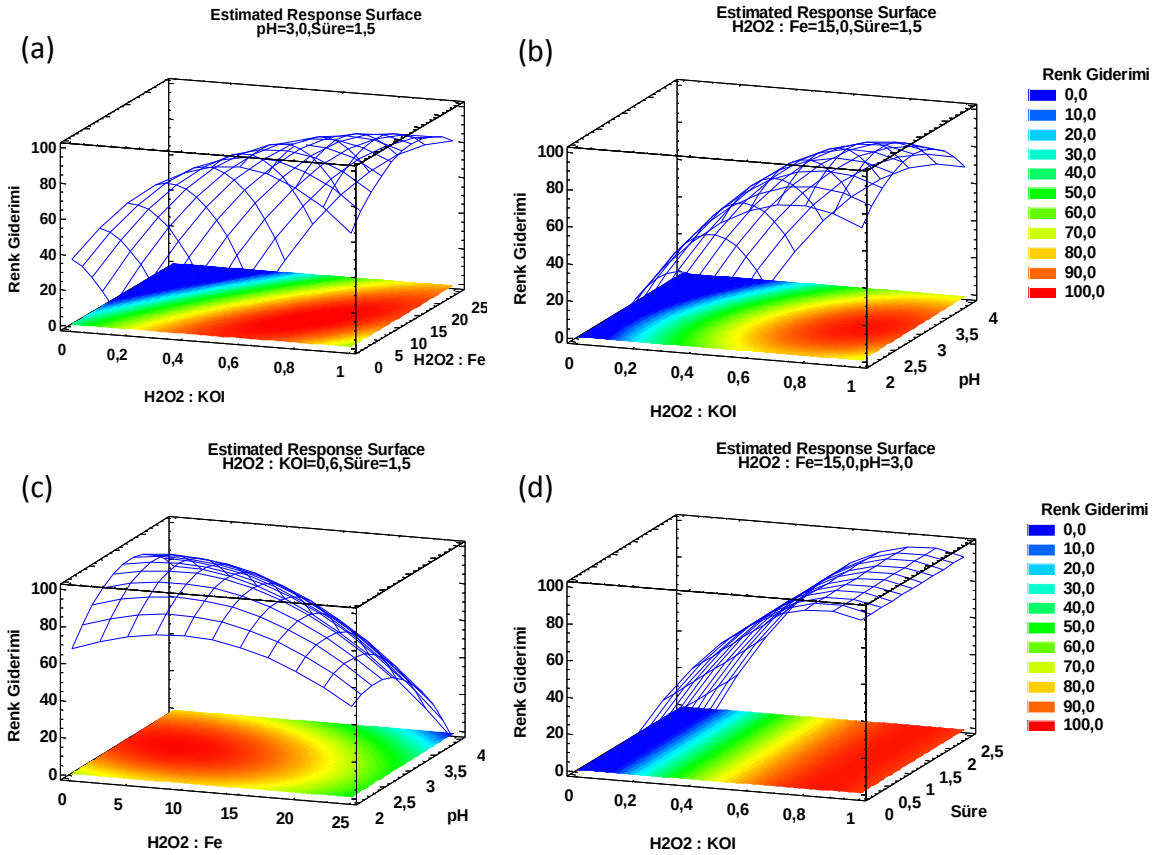
Çizelge 6.51 Maksimum renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum şartlar (optimum değer= 100,00)

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum
H ₂ O ₂ : KOI	0,2	1,0	0,727992
H ₂ O ₂ : Fe	5,0	25,0	7,84025
pH	2,0	4,0	3,01013
Süre	30,0	150,0	102,882

$$\begin{aligned}
 \text{Renk Giderimi, \%} = & -133,213 + [111,64 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})] + [0,94325 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + \\
 & [126,806 \cdot \text{pH}] + [0,00622222 \cdot \text{Süre}] - [179,292 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI})^2] + \\
 & [6,7725 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})] + [31,45 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{pH}] + \\
 & [0,0160417 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{KOI}) \cdot \text{Süre}] - [0,130417 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe})^2] - [1,245 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{pH}] - \\
 & [0,000791667 \cdot (\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}) \cdot \text{Süre}] - [23,3917 \cdot \text{pH}^2] + [0,00858333 \cdot \text{pH} \cdot \text{Süre}] - \\
 & [0,000182407 \cdot \text{Süre}^2]
 \end{aligned} \quad (6.12)$$



Şekil 6.31 Fenton Prosesi ile yaşlı sızıntı suyu renk giderim verimi deneysel sonuçlar ve model sonuçları



Şekil 6.32 Yaşlı sızıntı suyu için Renk giderimi cevap-yüzey grafikleri; (a) Sabit pH ve sürede, peroksit ve demir değişiminin etkisi; (b) Sabit demir dozu ve sürede, peroksit ve pH değişiminin etkisi; (c) Sabit peroksit dozu ve sürede, demir dozu ve pH değişiminin etkisi; (d) Sabit peroksit dozu ve pH'da, peroksit dozu ve reaksiyon süresi değişiminin etkisi

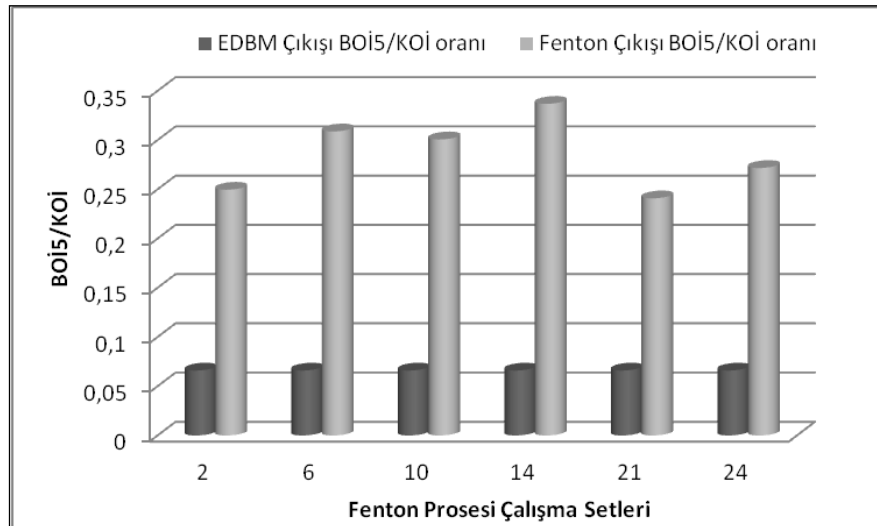
Şekil 6.32’de yaşlı sızıntı suyunda renk giderimi için cevap-yüzey grafikleri verilmiştir. Renk gideriminde peroksit dozu, demir dozu ve pH oldukça etkili olmuştur. Reaksiyon süresinin ise renk gideriminde etkisinin olmadığı Şekil 6.32 (d)’den görülmektedir.

6.3.4.5 Fenton Prosesinin BOI_5 Giderimine ve BOI_5/KOI Oranına Etkisi

EDBM prosesi sonrası yaşlı sızıntı suyuna ait BOI_5/KOI oranı 0,066 bulunmuştu. Çalışmanın bu aşamasında EDBM çıkışı Fenton prosesi uygulanan yaşlı sızıntı suyunda en yüksek KOI giderimine ulaşılan çalışma setlerinde BOI_5 analizleri yapılarak Fenton prosesinin BOI_5/KOI oranı üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 6.52 EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası yaşlı sızıntı suyu BOI_5 konsantrasyonları ve BOI_5/KOI oranları

Set	EDBM BOI_5 (mg/L)	Fenton BOI_5 (mg/L)	EDBM BOI_5/KOI oranı	Fenton BOI_5/KOI oranı	Fenton ile BOI_5 Giderim Verimi (%)
2	165	166	0,066	0,250	-
6	165	210	0,066	0,309	-
10	165	200	0,066	0,301	-
14	165	224	0,066	0,337	-
21	165	218	0,066	0,241	-
24	165	144	0,066	0,272	12,73



Şekil 6.33 EDBM prosesi ve Fenton prosesi sonrası yaşlı sızıntı suyu BOI_5/KOI oranları değişimi

BOİ₅ analizleri yapılan çalışma setleri ve bulunan sonuçlar Çizelge 6.52’de verilmiştir. Şekil 6.33’den de görüleceği üzere seçilen çalışma setlerinde BOİ₅/KOİ oranları 0,337’ye kadar artmıştır. Sonuç olarak Fenton prosesi ile yaşlı sızıntı suyunun BOİ₅/KOİ oranı kaydadeğer bir şekilde artmıştır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Sızıntı sularının geri kazanım amaçlı elektrodializ bipolar membran prosesi ile arıtımı sonrasında arta kalan ve karakterizasyonları itibarı ile deşarj edilemeyen diluat kısımlarının arıtılarak kirletici parametrelerinin öngörülen limit değerlere indirilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu amaçla ön arıtımı yapılmış ve EDBM prosesi ile asit ve baz geri kazanımı yapılmış orta yaşlı, genç ve yaşlı sızıntı sularının her birine etkili ve ekonomik bir ileri oksidasyon türü olan Fenton prosesi uygulanarak nihai arıtım çalışmaları yapılmıştır.

EDBM prosesinde gerek tıkanma problemlerinin önüne geçebilmek, gerekse proses verimliliği açısından her üç tip ham sızıntı suyu, ultrafiltrasyon ve beş seri iyon değiştirici ile arıtılarak EDBM prosesine gelecek kirlilik yükleri azaltılmış ve olası zararlar önlenebilmiştir. İyon değiştirici reçine olarak sodyum zeoliti yüklü katyon değiştiriciler kullanılmıştır. Böylece EDBM sistemde tıkanmaya sebep olabilecek Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi bileşenler giderilmiş ve potasyum gibi diğer az konsantrasyonda bulunan türler de sodyuma dönüştürülerek tek tip bir katyonik kirlentinin sızıntı suyunda mevcudiyeti sağlanmıştır. EDBM sistem çıkışında ise elde edilen katolit yüksek oranda saf NaOH olabilmektedir. Orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan bu arıtım neticesinde % 50 KOİ, % 30 TKN, % 38,4 NH_3-N , % 52 TP, % 68,3 PO_4-P giderimi sağlanmıştır. Bunlara ilave olarak EDBM prosesi arıtma verimini birinci dereceden etkileyen iletkenlik değeri orta yaşlı sızıntı suyuna uygulanan ön arıtım sonucunda % 59,4 azaltılmıştır. Genç sızıntı suyuna uygulanan ön arıtım ile % 10 KOİ, % 76 TKN, % 78 NH_3-N , % 28,5 TP ve % 27,5 PO_4-P giderilmiştir. Genç sızıntı suyu iletkenlik değeri ise 31,3 mS/cm'den 27,82 mS/cm

değerine indirilerek % 10,5'lik iletkenlik giderimi sağlanmıştır. Yaşlı sızıntı suyuna uygulanan ön arıtım sonucunda ise % 5 KOİ, % 67,4 TKN, % 73,9 NH₃-N, %56 TP ve %65,2 PO₄-P giderimi elde edilmiştir. Yaşlı sızıntı suyunun ön arıtımı sonunda ise % 13,5'lik bir iletkenlik azaltımı sağlanabilmiştir. Sonuç olarak ön arıtım ile üç tipteki sızıntı sularında etkili bir şekilde giderilen parametreler farklılık göstermiştir. Bunun nedeni olarak ise katı atık depo sahasında oluşan sızıntı sularının depo yaşına bağlı olarak farklı bileşenlere sahip olmaları ve uygulanan arıtım yöntemlerinde ise giderim mekanizmalarının birbirlerinden farklılık göstermeleri söylenebilir.

Ön arıtım uygulanmış orta, genç ve yaşlı sızıntı sularına geri kazanım amaçlı EDBM prosesi uygulanmıştır. EDBM ile arıtımda membran takım sayıları ve elektriksel gerilim baz alınarak her üç tip sızıntı suyu için EDBM ile arıtımda optimum işletme şartları belirlenmiştir. Ön arıtımı yapılmış orta yaşlı sızıntı suyunun EDBM ile arıtımında 1 membran takımı ve 25 V elektriksel gerilim uygulanmış ve proses sonunda % 29,2 KOİ, %83,2 TKN, %88 NH₃-N, %57,7 TP, % 63,2 AKM ve % 84,2 iletkenlik giderimlerine ulaşılmıştır. EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyu KOİ konsantrasyonu 5100 ± 20 mg/L bulunurken BOİ₅ değeri ise 1600 ± 400 mg/L olarak bulunmuştur. İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği açısından bakıldığında, tam arıtma ile sonlanan kanalizasyon sistemleri için verilen limit KOİ konsantrasyonu 4000 mg/L olduğundan dolayı EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyunun deşarj edilebilmesi için nihai bir arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır. EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyunun BOİ₅/KOİ oranı 0,314 olarak bulunduğu için nihai arıtım olarak biyolojik sistemlerin kullanılamayacağı aşikardır.

Ön arıtımı yapılmış genç sızıntı sularının EDBM prosesi ile arıtımında optimum şartlar olan membran takım sayısı 4 ve elektriksel gerilim 25 V işletme şartları uygulanmıştır. Böylece EDBM prosesi ile ön arıtılmış genç sızıntı sularında % 60 KOİ, % 55,3 TKN, % 66,7 NH₃-N, % 52,3 TP, % 77, 7 PO₄-P, % 51,5 AKM ve % 91,8 iletkenlik giderimlerine ulaşılmıştır. EDBM prosesi çıkışı KOİ değeri 6400 ± 5 mg/L ve BOİ₅ değeri 3000 ± 200 mg/L bulunmuştur. EDBM çıkışı genç sızıntı suyuna ait BOİ₅/KOİ oranı ise 0,469 olarak hesaplanmıştır. Orta yaşlı sızıntı suyuna benzer şekilde nihai arıtım olarak biyolojik yöntemlerin kullanılmasının çok fazla uygun olmayacağı sonucuna ulaşılabilir.

Yaşlı sızıntı suyunun EDBM prosesi ile arıtımında ise optimum işletme şartları olan 4 membran takım sayısı ve 25 V elektriksel gerilim uygulanarak proses işletilmiştir. Bu işletme şartlarında yaşlı sızıntı suyunda % 25,9 KOİ, % 78,1 TKN, % 87,3 NH₃-N, % 8,1 TP, % 5,9 PO₄-P, % 61 AKM ve % 93,6 iletkenlik giderim verimlerine ulaşılmıştır. EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyunun KOİ konsantrasyonu 2500 ± 60 mg/L değerine indirilirken BOİ₅ konsantrasyonu 165 ± 35 mg/L bulunmuştur. BOİ₅/KOİ oranı ise 0,066'dır ve EDBM prosesi çıkışı yaşlı sızıntı suyunda genellikle inert KOİ bileşenlerinin kaldığı sonucuna varılabilir. KOİ konsantrasyonu İSKİ yönetmeliğinde verilen deşarj kriterinin altında olduğundan dolayı ilave bir arıtıma gerek olmaksızın tam arıtma ile sonuçlanan kanalizasyon sistemlerine deşarjı mümkün olabilir. Ancak alıcı ortama deşarj düşünüldüğünde nihai arıtım bir zorunluluk olarak karşımıza çıkmıştır.

EDBM prosesi çıkışı her üç tip sızıntı suyu için yukarda özetlenen sonuçlar doğrultusunda nihai bir arıtım uygulanması gerekmektedir. Bu kapsamda biyolojik arıtıma elverişli olmayan EDBM çıkış suları için ileri oksidasyon yöntemlerinden birinin seçilerek uygulanması kaçınılmazdır. Bu amaç doğrultusunda diğer oksidasyon yöntemlerine göre uygulaması daha kolay ve pratik olan ayrıca pek çok konuda avantaj sağlayan Fenton prosesi nihai arıtım basamağı olarak seçilmiştir. Proseste etkin olan H₂O₂:KOİ oranı, H₂O₂: Fe⁺² oranı, reaksiyon başlangıç pH'sı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Merkezi kompozit dizaynı ve Cevap-Yüzey Yöntemi kullanılarak EDBM çıkışı orta, genç ve yaşlı sızıntı suları için deneysel dizayn doğrultusunda proses optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için her üç tip sızıntı suyu için 30'ar adet çalışma setleri oluşturulmuştur. Ayrıca sızıntı sularının EDBM çıkışı orjinal pH değerlerinde diğer bağımsız değişkenler merkez noktaları olmak üzere 31. setler belirlenmiş ve orjinal pH'daki giderim verimleri incelenmiştir. KOİ, TOK, NH₃-N ve renk analizleri yapılarak bağımlı değişkenler (cevap fonksiyonları) belirlenmiştir.

Fenton prosesi ile yapılmış pek çok uygulamada literatüre bakıldığında oksidasyon sonrası çökeltme için pH'nın 6,5-8 veya daha yüksek pH değerlerine çıkarılarak çöketmenin sağlandığı belirtilmiştir. Ancak EDBM çıkış sızıntı sularına uygulanan Fenton prosesi sonrası pH yükseltildiğinde oksidasyon ve koagülasyonda oluşan tüm flokların kaybolduğu ve çökeltmenin sağlanamadığı fark edilmiştir. Bunun üzerine

EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyunun Fenton prosesi ile arıtımında, oksidasyon sonrası optimum çökelme pH'sını belirlemek için ilave çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda oksidasyon sonrası pH 2,3,4,5,6,7,8 ve 9 değerlerinde çökeltme işlemi uygulanmış ve ardından her bir pH değeri için alınan supernatantlarda KOİ analizleri yapılmıştır. pH 2'de % 71, pH 3'de % 80, pH 4'de % 81, pH 5'de % 74, pH 6'da % 63, pH 7'de % 47,7, pH 8'de % 47,6 ve pH 9'da % 50,7 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçların ışığında oksidasyon sonrası çökeltme için en uygun pH'nın 4 olduğu kanaatine varılmış ve sonraki tüm çalışmalarda pH 4'de çökeltme uygulanmıştır.

EDBM çıkışı orta yaşlı sızıntı suyunun Fenton ile arıtımı için yapılan 30 setlik çalışmada % 59,11 ile % 87,16 arasında KOİ, %56,15 ile %82,30 arasında TOK, %74,35 ile %96,91 arasında renk ve % 19,23 ile % 37,53 arasında NH₃-N giderim verimleri elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderimi elde edilen 21.sette (H₂O₂:KOİ=1, H₂O₂:Fe⁺²=15, pH=3, süre=90dk) KOİ, TOK, renk ve NH₃-N çıkış konsantrasyonları sırasıyla 595 mg/L, 372 mg/L, 230 Pt-Co ve 148 mg/L değerlerine kadar indirilmiştir. Böylece orta yaşlı sızıntı suyunun ön arıtım (UF+5İD), EDBM ve Fenton ile kombine arıtımında İSKİ'nin atıksuların kanalizasyona deşarj yönetmeliğinde kanalizasyon sistemi derin deniz deşarjı ile sonlanan sistemlere deşarj için gerekli olan KOİ konsantrasyonunun sağlandığı saptanmıştır. Ancak NH₃-N için yönetmelikte herhangi bir limit değer olmamasına rağmen TN konsantrasyonu 40 mg/L verilmiştir ve bu açıdan azot için standart değer sağlanamadığı söylenebilir. TOK ve renk parametreleri ise yönetmelikte yer almayan parametrelerdir. Cevap-Yüzey yöntemi kullanılarak yapılan optimizasyon sonucunda model tarafından ön görülen sonuçlarla deneysel sonuçlar birbiriyle oldukça uyumlu olmuştur. KOİ, TOK, renk ve NH₃-N giderimi için model tarafından hesaplanan determinasyon katsayıları (R²) sırasıyla, %98, %96, %90 ve %92 bulunmuştur. Model tarafından her bir cevap değişkeni için ayrı ayrı belirlenen optimum şartlar uygulandığında sırasıyla %90,9 KOİ (H₂O₂:KOİ=1, H₂O₂:Fe⁺²=25, pH=2,85, süre=97dk), %92,2 TOK (H₂O₂:KOİ=0,75, H₂O₂:Fe⁺²=5, pH=3,99, süre=30dk), %100 renk (H₂O₂:KOİ=1, H₂O₂:Fe⁺²=23, pH=3,93, süre=148 dk) ve %41 NH₃-N (H₂O₂:KOİ=0,52, H₂O₂:Fe⁺²=11, pH=4, süre=150 dk) giderimi elde edileceği öngörülmüştür.

Orta yaşlı sızıntı suyu için orijinal pH değerinde yapılan 31. set ($H_2O_2:KOİ=0,6$, $H_2O_2:Fe^{+2}=15$, süre=90 dk) sonucunda ise %30,6 KOİ, %34,5 TOK, %46,9 renk ve %27 NH_3-N giderilmiştir. 31.set için Fenton oksidasyonu söz konusu olmadığı düşünülürse bu giderim verimleri koagülasyon ile sağlanmış olabilir.

En yüksek KOİ giderim verimlerine ulaşılan orta yaşlı sızıntı suyu deney setlerinde yapılan $BOİ_5$ analizleri sonucunda EDBM çıkışı 0,275 olan $BOİ_5/KOİ$ oranının Fenton oksidasyonu sonucunda 0,554 değerine kadar arttığı saptanmıştır.

EDBM çıkışı genç sızıntı suyunun Fenton oksidasyonu ile arıtımında ise yapılan 30 setlik deneysel çalışmalar sonucunda %29,33 ile %53,98 arasında KOİ, %8 ile %37,95 aralığında TOK, %73,8 ile %97,1 değerleri arasında renk ve %40,4 ile %55,4 değerleri arasında NH_3-N giderimleri elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimine ulaşılan 24.çalışma setinde ($H_2O_2:KOİ=0,6$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, pH=3, süre=90dk) KOİ, TOK, renk ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla, 2990 mg/L, 1225 mg/L, 121 Pt-Co ve 75 mg/L değerlerine kadar indirilebilmiştir. Deşarj standartları sağlanmamış olmasına rağmen $BOİ_5/KOİ$ oranları 0,47'den 0,679 değerine kadar arttırılabilmektedir.

Genç sızıntı suyu için EDBM çıkışı orijinal pH değerinde uygulanan 31.sette %20,8 KOİ, %7,6 TOK, %55,4 NH_3-N ve %30,3 renk giderim verimleri elde edilmiştir.

Genç sızıntı suyu için 30 adet çalışma setiyle yapılan optimizasyon sonucunda, model sonuçları ve deneysel sonuçlar birbirine oldukça yakın bulunmuştur ve R^2 değerleri tüm cevap değişkenleri için %95'in üzerinde bulunmuştur. Her bir parametre için model tarafından ayrı ayrı belirlenen optimum şartlar uygulandığında %59,85 KOİ ($H_2O_2:KOİ=0,71$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, pH=3,99, süre=40dk), %45,46 TOK ($H_2O_2:KOİ=0,62$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5,65$, pH=4, süre=30dk), %100 renk ($H_2O_2:KOİ=0,68$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, pH=3,72, süre=150dk) ve %68,3 NH_3-N ($H_2O_2:KOİ=1$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5,45$, pH=2, süre=30dk) giderimleri elde edilebileceği ön görülmüştür.

Yaşlı sızıntı suyunun EDBM sonrası Fenton prosesi ile arıtımında ise 30 setlik deneysel çalışmalar sonucunda %2,5 ile %78,9 arası KOİ, %1 ile %74,6 arası TOK, %13,7 ile %97,6 arasında renk ve %35,2 ile 59,1 arasında NH_3-N giderimi gerçekleşmiştir. En yüksek KOİ

giderim verimine ulaşılan 24.sette ($H_2O_2:KOİ=0,6$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, $pH=3$, süre=90 dk) KOİ, TOK, renk ve NH_3-N konsantrasyonları sırasıyla, 530 mg/L, 276 mg/L, 54 Pt-Co ve 45 mg/L değerlerine kadar düşürölmüştür. Böylece orta yaşlı sızıntı suyundakine benzer şekilde KOİ parametresi için İSKİ yönetmeliğinde belirtilen derin deniz deşarjı ile sonlanan kanal sistemlerine deşarj hususunda gerekli limit değer sağlanabilmiştir. EDBM çıkışı 0,066 olan $BOİ_5/KOİ$ oranı Fenton oksidasyonu ile 0,337 değerine kadar arttırıldı.

Yaşlı sızıntı suyu için EDBM çıkışı orijinal pH değerlerinde Fenton uygulanan 31.çalışma setinde %6 KOİ, %4,5 TOK, %27,5 renk ve %56,9 NH_3-N giderim verimlerine ulaşılabilmiiştir. Genç ve orta yaşlı sızıntı sularından çok daha düşük giderim verimleri elde edildiği söylenebilir.

Cevap-Yüzey yöntemi ile yapılan optimizasyon sonucunda tüm parametreler için R^2 değerleri %96'nın üzerinde bulunmuştur ve model tahmin sonuçları ve deneysel sonuçlar birbiriyle çok yakındır. En yüksek verimlere ulaşılabilmesi için model tarafından verilen optimum şartlar uygulandığında %100 KOİ ($H_2O_2:KOİ=0,99$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, $pH=3$, süre=94 dk), %93,5 TOK ($H_2O_2:KOİ=1$, $H_2O_2:Fe^{+2}=5$, $pH=3,26$, süre=50,6 dk), %100 renk ($H_2O_2:KOİ=0,73$, $H_2O_2:Fe^{+2}=7,84$, $pH=3$, süre=103 dk) ve %100 NH_3-N ($H_2O_2:KOİ=0,21$, $H_2O_2:Fe^{+2}=6,6$, $pH=4$, süre=30 dk) giderilebileceği ön görölmüştür.

Sonuç olarak orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suyunun ön arıtım (UF+ 5 İD), EDBM ve Fenton oksidasyonu ile kombine arıtımında İSKİ atıksuların kanalizasyona deşarj yönetmeliğinde KOİ için verilen limit değerler sağlanırken genç sızıntı suyu için belirtilen arıtma kombinasyonu ile deşarj kriteri sağlanamamıştır. Ancak genç sızıntı suyu için kanalizasyon sistemi tam arıtma ile sonlanan kanal sistemlerine deşarj için limit KOİ değeri sağlanmıştır. Genç sızıntı sularının nihai arıtımı için Fenton prosesi sonrası biyolojik arıtım uygulanması ile derin deniz deşarjı gerektiren kanal sistemi kriterlerinin sağlanması mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Schoeman, J. J., Steyn, A. ve Makgae, M., (2005). "Evaluation of electrodialysis for the treatment of an industrial solid waste leachate", *Desalination*, 186: 273-289.
 - [2] Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B. ve Pinoy, L., (2011). "Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation", *Journal of Membrane Science*, 378: 101-110.
 - [3] Kim, J.S., Kim, H.Y. ve Kim, J.G., (2001). "Treatment of leachate produced in stabilized landfills by cogulation and Fenton oxidation process", *J.Chin. Inst. Chem. Eng.*, 32 (5), 425-429.
 - [4] Roddy, R.M. ve Choi, H.J., (1999). "Research project using the Fenton process to treat landfill leachate: problems encountered during scale up from laboratory to pilot plant", *Proceedings of the International Conference on Solid Waste Technology and Management*, Philadelphia, PA, USA, 654-657.
 - [5] Deng, Y., (2007) "Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 334-340,
 - [6] Kochany, J. ve Lipczynska-Kochany, F., (2009). "Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation- A comparative study", *Journal of Hazardous Materials*, 166: 248-254.
 - [7] Zhang, H., Choi, H.J. ve Huang, C.P., (2005). "Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 125: 166-174.
 - [8] Lau, I.W.C., Wang, P., Chiu, S.S.T. ve Fang, H.H.P., (2002). "Photoassisted oxidation of refractory organics in UASB-pretreated leachate", *Journal of Environmental Sciences.*, 14 (3): 388-392.
 - [9] Lopez, A., Pegano, M., Volpe, A. ve Di Pinto, A.C., (2004). "Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate", *Chemosphere*, 54: 1005-1010.
 - [10] Kim, Y.K. ve Huh, I.R., (1997). "Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation", *Environmental Engineering Science*, 14: 73-79,
 - [11] İlhan, F., (2006). Sızıntı Sularının Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [12] Öztürk, İ., (2007). Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları, İkinci Baskı, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.

- [13] Bodzek, M., Surmacz-Gorska, J. ve Hung, Y.T., (2007). Hazardous Industrial Waste Treatment, CRC Press: Chapter 12, pages 441-494, "Treatment of Landfill Leachate".
- [14] Bilgili, M. S., (2006). Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Tchobanoglus, G., Theisen, H. ve Vigil, S.A., (1993). Integrated Solid Waste Management, McGraw Hill Inc.
- [16] Lisk, D.J., (1991), "Environmental Effects of Landfills", The Science of the Total Environment, 100: 415-468.
- [17] Yazıcı, S., (2012). Elektrodializ Bipolar Membran Proseslerinin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Kesen, S., (2008). Katı Atık Düzenli Depolama Sahalarında Oluşan Çöp Sızıntı Suları ve Arıtılması Üzerine İncelemeler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [19] Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F. ve Moulin, P., (2008). "Landfill leachate treatment: Review and opportunity", Journal of Hazardous Materials, 150 (3): 468-493.
- [20] Guo, J.S., Abbas, A.A., Chen, Y.P., Liu, Z.P., Fang, F. ve Chen, P., (2010). "Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process", Journal of Hazardous Materials, 178 (1-3): 699-705.
- [21] Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., (2009). "An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process", Journal of Hazardous Materials, 171 (1-3): 54-60.
- [22] Li, W., Hua, T., Zhou, Q., Zhang, S. ve Li, F., (2010). "Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption", Desalination, 264 (1-2): 56-62.
- [23] Kargi, F. ve Pamukoglu, M.Y., (2003). "Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation", Process Biochemistry, 38 (10): 1413-1420.
- [24] Pirbazari, M., Ravindran, V., Badriyha, B.N. ve Kim, S.H., (1996). "Hybrid membrane filtration process for leachate treatment", Water Research, 30 (11): 2691-2706.
- [25] Neczaj, E., Okoniewska, E. ve Kacprzak, M., (2005). "Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor", Desalination, 185: 357-362.
- [26] Mariam, T. ve Nghiem, L.D., (2010). "Landfill leachate treatment using hybrid coagulation nanofiltration processes", Desalination, 250: 677-681.
- [27] Top, S., Sekman, E., Hoşver, S. ve Bilgili, M.S., (2011). "Characterization and electrocaogulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant", Desalination, 268: 158-162.
- [28] Ince, M., Senturk, E., Onkal Engin, G. ve Keskinler, B., (2010). "Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration-PAC hybrid

- process", *Desalination*, 255: 52–60.
- [29] Xu, Y.D., Yue, D.B., Zhu, Y. ve Nie, Y.F., (2006). "Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes", *Chemosphere*, 64: 903–911.
- [30] Linde, K., Jönsson, A. ve Wimmerstedt, R., (1995). "Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis", *Desalination*, 101: 21–30.
- [31] Ahn, W.Y., Kang, M.S., Yim, S.K. ve Choi, K.H., (2002). "Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process", *Desalination*, 149: 109–114.
- [32] Schoeman, J.J., (2008). "Evaluation of electrodialysis for the treatment of a hazardous leachate", *Desalination*, 224: 178-182.
- [33] Sun, H., Yang, Q., Peng, Y., Shi, X., Wang, S. ve Zhang, S., (2010). "Advanced landfill leachate treatment using a two-stage UASB-SBR system at low temperature", *Journal of Environmental Sciences*, 22 (4): 481–485.
- [34] Timur, H. ve Ozturk, I., (1999). "Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treatment Of Landfill Leachate", *Water Research*, 33 (15): 3225-3230.
- [35] Gulsen, H. ve Turan, M., (2004). "Anaerobic Treatability of Sanitary Landfill Leachate in a Fluidized Bed Reactor", *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 28: 297-305.
- [36] Imen, S., Ismail, T., Samib, S., Fathib, A., Khaled, M., Ahmed, G. ve Latifa, B., (2009). "Characterization and anaerobic batch reactor treatment of Jebel Chakir Landfill leachate", *Desalination*, 246: 417–424.
- [37] Bohdziewicz, J. ve Kwarciak, A., (2008). "The application of hybrid system UASB reactor-RO in landfill leachate treatment", *Desalination*, 222: 128–134.
- [38] Kestioğlu, K., (2001). *Atıksu Arıtımında Biyokimyasal Prosesler*, Vipaş Yayınevi, Bursa.
- [39] Kargi, F. ve Pamukoglu, M.Y., (2003). "Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation", *Enzyme and Microbial Technology*, 33: 588–595.
- [40] Neczaj, E., Kacprzak, M., Kamizela, T., Lach, J. ve Okoniewska, E., (2008). "Sequencing batch reactor system for the co-treatment of landfill leachate and dairy wastewater", *Desalination*, 222: 404–409.
- [41] Kargi, F. ve Pamukoglu, M.Y., (2004). "Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition", *Enzyme and Microbial Technology*, 34: 422–428.
- [42] Aktaş, Ö., (1997). *Powdered Activated Carbon Addition To Activated Sludge in The Treatmnet of Landfill Leachate*, Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstistüsü, İstanbul.
- [43] Gürtekin, E. ve Sekerdag, N., (2008). "Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Proses", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14 (3): 229-236.
- [44] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. ve Weber, J.V., (2006). "Landfill leachate treatment methods: A review", *Environ Chem Lett*, 4: 51-61.

- [45] Yildiz, Ş., Balahorli, V., Schonewille, H. ve Van Es, M.B., (2010). "Leachate treatment by MBR and nano-filtration in Turkey", IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse, 18-22 October 2010, İstanbul.
- [46] Dereli, R.K., Ersahin, M.E., Ozgun, H., Koyuncu, I., Ozturk, I. ve Yildiz, S., (2010). "Performance evaluation of a full scale membrane bioreactor and nanofiltration system treating landfill leachate", IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse, 18-22 October 2010, İstanbul.
- [47] Ushikoshi, K., Kobayashi, T., Uematsu, K., Toji, A., Kojima, D. ve Matsumoto, K., (2002). "Leachate treatment by the reverse osmosis system", Desalination, 150: 121-129.
- [48] Chianese, A., Ranauro, R. ve Vedone, N., (1998). "Treatment Of Landfill Leachate By Reverse Osmosis", Water Resources, 33(3): 647-652.
- [49] 109 Y 285 numaralı TÜBİTAK Araştırma Projesi 1. Ara Raporu (01/04/2010 - 30/09/2010).
- [50] Heyer K.U., Erdin E. ve Tokgöz S., (1999), "Deponi Sızıntı Sularının Arıtma Teknikleri ve Örnek Tesisler", III. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi.
- [51] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004.
- [52] İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği. 05.12.2010. <http://www.iski.gov.tr/Web/UserFiles/File/mevzuat/pdf/ISKI%20Atıksularin%20Kanalizasyona%20Desarj%20Yonetmeliği.pdf>, 13 Mart 2012.
- [53] İSTAÇ İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi ve Ticaret A.Ş. (İSTAÇ A.Ş.), Çöp Sızıntı Suyu Arıtma Tesisleri, [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), 22 Şubat 2012.
- [54] Duman, E., (2006). İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Endüstrisi, Ankara.
- [55] Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A. ve Kavanaugh, M., Advanced Oxidation Processes, <http://www.nwri-usa.org/pdfs/TTChapter3AOPs.pdf>, 15 Nisan 2012.
- [56] Kurt, U., (2007). Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [57] Özcan, A., (2010). Organik Kirlenici İçeren Atıksuların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [58] Sevimli, M.F., (2000). Tekstil Endüstrisi Atıksularında Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [59] Puralytics, Contaminant Coverage of Existing Technologies,

<http://www.puralytics.com/html/contaminantCoverage.php>, 15 Nisan 2012.

- [60] Öden, M.K., (2010). Sentetik Tekstil Atıksularında Boyar Maddelerin Fenton Prosesi İle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [61] Şen, N., (2010). Evsel Nitelikli Atıksuların Foto-Fenton Prosesi Kullanılarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [62] Yılmaz, Y.A., (2009). Baskı Boyama Atıksularında İnert KOİ Bileşenlerine Fenton Prosesinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [63] Yılmaz, S., (2008). Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [64] Kang, Y.W. ve Hwang, K.Y., (2000). "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", Water Resources, 34: 2786-2790.
- [65] Ulucan, K., (2011). Sintine Sularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [66] Umar, M., Aziz, H.A. ve Yusoff, M.S., (2010). "Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton fot the treatment of landfill leachate", Waste Management, 30: 2113-2121.
- [67] Sert, N.D., (2006). İlaç Endüstrisi Atıksularından Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [68] Kurt, U. (2000). Sızıntı Sularının Demir Katalizli Hidrojen Proksit Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [69] Orkun, M.O., (2007). Katı Atık Sızıntı Sularının Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [70] Yıldırım, Ö., (2007). Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [71] Yüksel, E., (2009). Elektro-Fenton Yöntemiyle Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [72] Kalkan, E., (2010). The Effect of Disingration by Classical and Advanced Fenton Processes on Minimization and Characteristics of the Wastewater Sludges, Master of Science, Boğaziçi University, Institute of Environmental Sciences, İstanbul.
- [73] Akin, A., (2009). Bir Tekstil Yüzey Aktif Maddesinin H₂O₂/UV-C Prosesiyle Arıtılabilirliğinin Yanıt Yüzey Yöntemiyle Modellenmesi ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [74] Göktürk, F.A., (2007). Pestisit Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi İle

Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- [75] Gotvajn, A.J., Zagorc-Končan, J. ve Cotman, M., (2011). "Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process", *Desalination*, 275: 269–275.
- [76] Sun, J., Li, X., Feng, J. ve Tian, X., (2009). "Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate", *Water Research*, 43: 4363-4369.
- [77] Zhang, H., Choi, H.J. ve Huang, C.P., (2006). "Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor", *Journal of Hazardous Materials*, 136: 618–623.
- [78] Zhang, H., Zhang, D. ve Zhou, J., (2006). "Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method", *Journal of Hazardous Materials*, 135:106–111.
- [79] Hermosilla, D., Cortijo, M. ve Huang, C.P., (2009). "Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes", *Science of the Total Environment*, 407: 3473–3481.
- [80] Lin, S.H. ve Chang, C.C., (2000). "Treatment Of Landfill Leachate By Combined Electro-Fenton Oxidation And Sequencing Batch Reactor Method", *Water Resources*, 34 (17): 4243-4249.
- [81] Xie, B., Lv, Z., Lv, B.Y. ve Gu,Y.X., (2010). "Treatment of mature landfill leachate by biofilters and Fenton oxidation", *Waste Management*, 30: 2108–2112.
- [82] Mahmud, K., Hossain, M.D. ve Shams, S., (2011). "Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries", *Waste Management (baskıda)*.
- [83] Wu, Y., Zhou, S., Ye, X., Chen, D., Zheng, K. ve Qin, F., (2011). "Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology", *Process Safety and Environmental Protection*, 89: 112-120.
- [84] Pala, A. ve Erden, G., (2004). "Chemical Pretreatment of Landfill Leachate Discharged into Municipal Biological Treatment Systems", *Environmental Engineering Science*, 21 (5): 549-557.
- [85] Gulsen, H. ve Turan, M., (2004). "Treatment of Sanitary Landfill Leachate Using a Combined Anaerobic Fluidized Bed Reactor and Fenton's Oxidation", *Environmental Engineering Science*, 21 (5): 627-636.
- [86] Di Laconi, C., Ramadori, R. ve Lopez, A., (2006). "Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate", *Biochemical Engineering Journal* 31: 118–124.
- [87] Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R. ve Mota, M., (2010). "Fenton's oxidation as post-treatment of a mature municipal landfill leachate", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 57.
- [88] Yoo, H.C., Cho, S.H. ve Ko, S.O., (2001). "Modification Of Coagulation And Fenton Oxidation Processes For Cost-Effective Leachate Treatment", *J.*

- Environ. Sci. Health, A36 (1): 39–48.
- [89] Li, H., Zhou, S., Sun, Y. ve Lv, J., (2010). “Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton’s reagent”, Waste Management, 30: 2122–2129.
- [90] Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Ye, X. ve Zheng, K., (2010). “Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM”, Journal of Hazardous Materials, 180: 456–465.
- [91] Wu, Y., Zhou, S., Zheng, K., Ye, X. ve Qin, F., (2011). “Mathematical model analysis of Fenton oxidation of landfill leachate”, Waste Management, 31: 468–474.
- [92] Zhang, H., Choi, H.J., Canazo, P. ve Huang, C.P., (2009). “Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate”, Journal of Hazardous Materials, 161: 1306–1312.
- [93] Wang, X., Chen, S., Gu, X. ve Wang, K., (2009). “Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process”, Waste Management, 29: 1354–1358.
- [94] Primo, O., Rivero, M.J. ve Ortiz, I., (2008). “Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates”, Journal of Hazardous Materials, 153: 834–842.
- [95] Lau, I.W.C., Wang, P. ve Fang, H.H.P., (2001). “Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation”, Journal of Environmental Engineering, 127 (7): 666-670.
- [96] Wang, P., Lau, I.W.C., Fang, H.H.P. ve Zhou, D., (2000). “Landfill Leachate Treatment With Combined UASB And Fenton Coagulation”, Journal of Environmental Science and Health, A35 (10): 1981-1988.
- [97] Welander, U. ve Henrysson, T., (1998). “Physical and Chemical Treatment of a Nitrified Leachate from a Municipal Landfill”, Environmental Technology, 19 (6): 591-599.
- [98] Bae, J.-H., Kim, S. ve Chang, H., (1997). “Treatment of landfill leachates: ammonia removal via nitrification and denitrification and further COD reduction via Fenton’s treatment followed by activated sludge”. Water Science Technology, 36: 341–348.
- [99] Gau, S.H. ve Chang, F.S., (1996). “Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate”, Water Science and Technology, 34 (7-8): 455-462.
- [100] 109 Y 285 numaralı TÜBİTAK Araştırma Projesi 2. Ara Raporu (01/10/2010 - 31/03/2011).
- [101] 109 Y 285 numaralı TÜBİTAK Araştırma Projesi 3. Ara Raporu (01/04/2011 - 30/09/2011).
- [102] Türkyılmaz, H., (2011). Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- [103] APHA, AWWA, WCPF (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hanife SARI
Doğum Tarihi ve Yeri : 14 / 12 / 1984, Konya
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : hsari@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Selçuk Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Atatürk Kız Lisesi (Konya)	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 –	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2009 – 2010	Albayrak Atık Yönetimi Genel Müdürlüğü	Mühendis

YAYINLARI

Bildiri

1. **Sari, H.**, İlhan, F., Yazici, S., Ulucan, K., Apaydin, Ö., (2012). “Treatability of DiluateSolution from Electrodialysis Process by Aerobic Sequencing Batch Reactor”, International Conference on Recycling and Reuse, Haziran 2012, İstanbul.

2. Yazıcı, S., İlhan, F., **Sarı, H.**, Aydın, Y., Ulucan, K. ve Kurt U., (2011). “ Fouling of Ion Exchange Membranes in Electrodialysis Process for Recovery of Leachate Compounds”, Euraisa Waste Management Symposium, Kasım 2011, İstanbul.
3. Ulucan, K., İlhan, F., Çıkaranoğlu, S., Yazıcı, S., **Sarı, H.** ve Kurt U., (2011). “Treatment of Bilge Water By Electrocoagulation/Electroflotation Process: Optimization With Response Surface Method”, Euraisa Waste Management Symposium, Kasım 2011, İstanbul.