

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

93777

**SIZINTI SULARININ DEMİR KATALİZLİ
HİDROJENPEROKSİT OKSİDASYONU İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kimya Müh. Uğur KURT

**F.B.E Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ


M. Talha Gönüllü


Prof. Dr. Feriha ERTÜRK


Doç. Dr. Bülent İNANÇ

İSTANBUL, 2000

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	ii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. SIZINTI SULARI.....	4
2.1 Sızıntı Sularının Oluşumu.....	4
2.2 Sızıntı Suyu Oluşum Miktarı.....	6
2.3 Sızıntı Sularının Başlıca Kirletici Parametreleri.....	7
2.4 Sızıntı Sularının Kontrolü.....	9
2.5 Sızıntı Sularının Arıtılması.....	9
2.5.1 Sızıntı Suyu Arıtma Yöntemleri.....	11
2.5.1.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	11
2.5.1.2 Biyolojik Arıtma Prosesleri.....	12
2.5.1.3 Kimyasal Arıtma Prosesleri.....	14
3. DEMİR(Fe^{+2}) KATALİZLİ H_2O_2 OKSİDASYONU (FENTON PROSESİ).....	17
3.1 •OH radikalının oluşması.....	17
3.2 Demir İyonları Konsantrasyonunun Fenton Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi.....	19
3.3 Demir İyonu Türünün Etkisi.....	19
3.4 H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi.....	20
3.5 Sıcaklığın Etkisi.....	20
3.6 pH'nın Etkisi.....	20
3.7 Reaksiyon Zamanının Etkisi.....	21
3.8 UV Işınlmasının Etkisi.....	21
3.9 Havalandırmanın Etkisi.....	22
3.10 İleri Arıtmanın Etkisi.....	22
3.11 Literatürde Sızıntı Suyu ve Atıksulara Uygulanmış Fenton Çalışmaları.....	22
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	24
4.1 Materyaller ve Yöntemler.....	24
4.2 DeneySEL Bulgular ve Değerlendirilmesi.....	27
4.2.1 SANÇ Çalışmaları.....	27

4.2.1.1	SAnÇ 'da optimum pH'nın belirlenmesi	27
4.2.1.2	SAnÇ 'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi	29
4.2.1.3	SAnÇ 'da optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi.....	30
4.2.1.4	SAnÇ deneylerinin değerlendirmesi	31
4.2.2	Anaerobik çıkış suyu(AnÇ) çalışması	31
4.2.2.1	AnÇ'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi.....	31
4.2.2.2	AnÇ'da optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi	33
4.2.2.3	AnÇ deneylerinin değerlendirmesi	34
4.2.3	Anaerobik + Aerobik Arıtma Çıkışı(AnAeÇ)Çalışması.....	34
4.2.3.1	AnAeÇ'da optimum pH belirlenmesi.....	35
4.2.3.2	AnAeÇ'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi	35
4.2.3.3	AnAeÇ'da optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi	37
4.2.3.4	AnAeÇ deneylerinin değerlendirmesi.....	40
4.2.4	Ham sızıntı suyu(HSS) çalışması	40
4.2.4.1	HSS çalışmalarının değerlendirilmesi.....	42
4.2.5	KMnO ₄ ile yapılan oksidasyon çalışması	42
4.2.5.1	KMnO ₄ ile yapılan oksidasyon çalışması değerlendirmesi.....	42
5.	SONUÇ	44
KAYNAKLAR.....		46
ÖZGEÇMİŞ.....		48

KISALTMA LİSTESİ

DDSSS	Düzenli Depo Sahası Sızıntı Suları
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
UV	Ultra Viole
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetikasit
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Reaktör
AnAeÇ	Anaerobik + Aerobik Arıtma Çıkışı
AnÇ	Anaerobik Arıtma Çıkışı
HSS	Ham Sızıntı Suyu
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometre
%KOİG	Yüzde Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi
%RG	Yüzde Renk Giderimi
SAnÇ	Seyreltilmiş Anaerobik Arıtma Çıkışı
%BG	Yüzde Bulanıklık Giderimi
ACSG	Aktif Karbon Sonrası Giderim
PSG	Potasyumpermanganat Sonrası Giderim
G	Giderim Verimi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	SAnÇ'da Optimum pH'nın belirlenmesi.....	27
Şekil 4.2	SAnÇ'da Fenton + Kimyasal Çöktürme sonrası kalan organik maddelerde BOİ/KOİ oranının pH ile değişimi.....	28
Şekil 4.3	SAnÇ 'da Farklı pH'larda %Renk giderimi.....	29
Şekil 4.4	SAnÇ'da Optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi.....	30
Şekil 4.5	SAnÇ'da optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi	31
Şekil 4.6	AnÇ'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi	32
Şekil 4.7	AnÇ'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesinde giderim verimliliği.....	33
Şekil 4.8	AnÇ'da optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesinde giderim verimliliği	34
Şekil 4.9	AnAeÇ'da optimum pH'nın belirlenmesi	35
Şekil 4.10	AnAeÇ'da KOİ'nin Fe^{2+} dozuna göre değişimi.....	36
Şekil 4.11	AnAeÇ'da optimum Fe^{2+} dozu çalışmasında giderim verimliliği	37
Şekil 4.12	AnAeÇ'da optimum H_2O_2 dozu çalışmasında KOİ.....	38
Şekil 4.13	AnAeÇ'da optimum H_2O_2 dozu çalışmasında giderim verimliliği	39
Şekil 4.14	HSS'da H_2O_2 -KOİ diyagramı.....	41

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Sızıntı suyu kirletici özellikleri	5
Çizelge 2.2	Bazı Avrupa ülkelerinde kaydedilmiş sızıntı suyu miktarı.....	7
Çizelge 2.3	Depo sahasının yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun genel özellikleri.....	8
Çizelge 2.4	Sızıntı sularındaki kirletici parametrelere göre uygun arıtma metotları	10
Çizelge 2.5	Bazı Avrupa ülkelerindeki sızıntı sularının yüzeysel sulara deşarj standartları	11
Çizelge 3.1	Bazı oksidant maddelerin oksidasyon gücü	18
Çizelge 3.2	Literatürde atıksular için uygulanmış Fenton dozları ve KOİ giderimleri	23
Çizelge 4.1	Deneylerde kullanılan numune karakteristikleri	24
Çizelge 4.2	Fenton + kimyasal çöktürme prosesleri sonrası ölçülen toplam Fe konsantrasyonları	26
Çizelge 4.3	SAnÇ 'da optimum pH çalışması sonuçları.....	27
Çizelge 4.4	SAnÇ 'da optimum Fe^{2+} çalışması sonuçları.....	29
Çizelge 4.5	SAnÇ'da Optimum H_2O_2 çalışması Sonuçları	30
Çizelge 4.6	AnÇ 'da optimum Fe^{2+} çalışması sonuçları.....	32
Çizelge 4.7	AnÇ 'da optimum H_2O_2 çalışması sonuçları	33
Çizelge 4.8	AnAeÇ'da optimum pH çalışması verileri	35
Çizelge 4.9	AnAeÇ'da optimum Fe^{2+} dozu belirlenmesi	36
Çizelge 4.10	AnAeÇ'da optimum H_2O_2 çalışması verileri.....	37
Çizelge 4.11	AnAeÇ'da Fenton + kimyasal çöktürme sonrası Aktif-C ve $KMnO_4$ çalışması	38
Çizelge 4.12	HSS çalışması sonuçları	41
Çizelge 4.13	$KMnO_4$ ile yapılan oksidasyon çalışması sonuçları:.....	42

ÖNSÖZ

Sanayi devrimi ile başlayıp günümüze uzanan hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişme süreci , doğal kaynaklarımızın giderek kirlenmesine neden olarak, dünyamızdaki tüm canlı yaşamını tehdit eder boyutlara ulaşmıştır.İnsanoğlu içinden çıkılamayacak boyutlara erişmeye az kalan bu kirlenmenin önüne geçmek için çeşitli araştırmalara yönelmiştir.

Bu tez çalışmasında önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkan katı atık düzenli depo sahası sızıntı sularının, Fenton Reaksiyonu olarak bilinen Fe^{2+} katalizli H_2O_2 oksidasyonu ile arıtılması araştırılmış ve arıtma verimini maksimum düzeye çıkaracak olan optimum reaktif dozajları ve reaksiyon şartları belirlenmiştir.

Bu tezin deneysel çalışmaları Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmamın, teorik ve pratik bütün aşamalarında, gösterdiği destek ve sağladığı imkanlar, çalışmalarımı yürütmesi ve yönlendirmesi noktasındaki katkılarından dolayı tez danışmanım ve değerli Hocam Sayın Doç.Dr.M.Talha GÖNÜLLÜ'ye şükranlarımı sunarım.

Fikirlerinden yararlandığım Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.Ferruh ERTÜRK ve diğer bölüm Öğr. Üyeleri ile Arş.Gör.arkadaşlarıma ve katkıda bulunan herkese teşekkür ederim.

Diğer taraftan gerek numunelerin temininde, gerekse çalışmalarındaki yardımlarından dolayı M.Ü. Çevre Mühendisliği Öğr.Üyesi Sayın Doç.Dr.Bülent İNANÇ ile Arş. Gör.arkadaşlarıma minnetlerimi sunarım.

10 Ekim 2000

Kimya Müh.Uğur KURT

ÖZET

Fenton Reaksiyonları olarak bilinen Fe^{2+} iyonlarının katalizlediği H_2O_2 oksidasyonu reaksiyonları, ilk olarak adını aldığı H.J.H. Fenton tarafından 1894 yılında fark edilmiştir. Bu reaksiyonlara ait mekanizmaların aydınlatılabilmesi ise ancak 1930 yılında mümkün olabilmektedir. Reaksiyonların, günümüzde birçok kompleks yapıli evsel ve endüstriyel kaynaklı atıksuda KOİ, renk, koku, toksisite gidermek ve biyolojik parçalanabilirliği artırmak amaçlarıyla kullanıldığı görülmektedir. Sızıntı sularında biyolojik olarak ayrışmadan kalan organiklerin giderimi için bu reaksiyonlar üzerine yapılan çalışma sayısı ancak bir elin parmakları kadardır.

Bu tez çalışmasında, İstanbul-Kömürcüoda düzenli depo sahası sızıntı sularının, ham sızıntı suyu(HSS), anaerobik(AnÇ), anaerobik + aerobik arıtma çıkışı suyu(AnAeÇ) ve seyreltilmiş anaerobik çıkış suyu(SanÇ) örnekleri üzerinde Fenton Reaksiyonları ile arıtma verimliliği ve optimum reaksiyon koşulları araştırılmıştır.

Fenton Reaksiyonları, tüm örnekler için saptanan optimum pH:3.0'de 2 saat süresince 30 d/d hızda karıştırma ile gerçekleştirilmiş ve bunu takiben pH:8.5-9.0 yapılarak 20 dakika süreli yumaklaştırma aşaması ve sonrasında 1 saat dinlendirme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Arıtma verimliliği üst fazda yapılan KOİ, BOİ₅, Renk, Bulanıklık ölçümleri ile tespit edilmiş olup, pozitif girişim oluşturabilecek bakiye H_2O_2 kontrolleri permanganometrik yöntemle yapılmıştır. KOİ ölçümleri öncesinde deney süreci içersinde bozunmadan kalan H_2O_2 , pH:10-11'de ve 40-50 °C 'da 30 dakika tutularak bozunması sağlanmıştır.

Yapılan deneyler neticesinde KOİ konsantrasyonları 580 mg/L olan SAnÇ ile 1750 mg/L olan AnAeÇ örneklerinde optimum 100 mg/L'lik Fe^{2+} dozuna karşılık teorik H_2O_2 konsantrasyonunun %40'ı ile SanÇ, %50'si ile AnAeÇ'da %75 mertebesinde KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Fenton uygulaması sonucunda aynı örneklerde kalan organik kısmın da 1/3 oranında biyolojik olarak parçalanabilir bir yapıya dönüştürüldüğü belirlenmiştir. KOİ konsantrasyonu 6700 mg/L olan AnÇ örneğinde optimum 100 mg/L'lik Fe^{2+} dozunda teorik ihtiyacın %35'i kadar H_2O_2 kullanımıyla %65'ler mertebesinde bir arıtma verimliliğine ulaşılmıştır. HSS örneğinde ise 16800 mg/L gibi yüksek bir KOİ konsantrasyonunda $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{w/w})=30000/4500$ gibi yüksek reaktif konsantrasyonları ile çalışılmasına karşın KOİ giderme verimi %59 seviyesinde kalmıştır. Fenton uygulaması sonrası oluşan üst fazda yapılan KMnO_4 oksidasyonu ve Aktif-C çalışmalarından toplam arıtma veriminin yaklaşık %10 kadar daha artarak %85'lere çıktığı tespit edilmiştir. Fenton + kimyasal çöktürme deneyleri sonucunda oluşan toplam çamur hacminin kullanılan Fe^{2+} dozunun ve KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak toplam örnek hacminin 1/5 ila 1/15'i oranında olduğu belirlenmiştir. Renk ve bulanıklık gideriminde, elde edilen %99-100 rakamları ile bu parametrelerin Fenton uygulamasında en yüksek giderme verimliliğine ulaşılan alanlar olduğu gözlenmiştir.

ABSTRACT

In this study, the oxidation of organics resisting to biological decomposition process in leachates by means of hydrogen peroxide in the existence of ferrous ions in the medium (Fenton's Reactions) was investigated experimentally. It is illustrated that some amount of non-biodegradable organic substances in leachate can be treated by Fenton reactions. In the experiments, raw leachate from İstanbul-Şile-Kömürcüoda solid waste sanitary landfill and its anaerobic and anaerobic + aerobic treated effluents were used.

Optimum experimental conditions for parameters such as pH, Fe^{2+} and H_2O_2 doses in order to understand the process performance were determined by realisation of COD, BOD, colour and turbidity analysis in the supernatants of all of the samples.

Fenton's processes can occur at lower pH values like 3. After termination of the reactions, in order to precipitate ferrous and ferric ions in the liquid medium, pH value was brought in about 8.5-9.0.

At the end of all experimental runs, COD removals from diluted effluent of anaerobic treatment and anaerobic + aerobic treatment effluent were almost 75%. Those from anaerobic treatment effluent and raw leachate sample were obtained as 65% and 59% respectively. As an interesting result, it is observed that about 30 % of COD remaining after Fenton's Reactions was biodegradable. During all the runs, removal of colour and turbidity were at the levels of 99-100%. Measured sludge volumes (as sludge volume /total volume) were 1/5-1/15 that are changing depending on sample's initial COD concentration and applied Fe^{2+} dose.

1. GİRİŞ

Üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ve çevrenin korunması bakımından düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddelere ve arıtma çamurlarına katı atıklar denir (Çevre Bakanlığı, Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği,1994).

Yaşamın doğal bir sonucu olarak üretilen katı atıkların günlük hayata olumsuz etkisini en aza indirmek için, ülkemiz genelinde, özellikle nüfusu az yörelerde halen kabul gören genel yöntem, vahşi depolama yöntemidir. Sadece büyük kentlerde düzenli depolama çalışmaları mevcuttur. Vahşi depolama şeklinde, depo yeri olarak kentten uzakta boş bir alan seçilerek katı atıklar bu alanlara gelişigüzel serilirler. Vahşi depolamada depo yerinin çevreden herhangi bir şekilde izolasyonu söz konusu değildir. Çoğunlukla göç kaynaklı hızlı kentleşmenin zamanla katı atık depo yerlerinin yerleşim birimleri sınırlarına dayanması hatta içinde kalması ile çeşitli çevre ve halk sağlığı problemleri doğabilmektedir. Düzenli depolama uygulamalarının ülkemizdeki geçmişi henüz on yıl dahi olmamıştır. Dolayısıyla, henüz kapatılmış, yaşlı düzenli depo örneği de bulunmamaktadır. İlk kurulan düzenli depo örneklerinde yer altı suyunu korumak için alınmış tedbirlerde farklı uygulamalar da olmuş, 1994’de yürürlüğe giren mevzuatla benzeşmemiştir. Yukarda belirtilen tüm bu olumsuzlukların giderilmesi için tecrübelerin gelişeceği aşıkardır.

Düzenli depolamanın uygulanması ile katı atık depo yerlerinin problemleri tümüyle çözüm bulmuş olmaz. Depo tabanındaki drenlerle toplanan önemli hacimlerdeki sızıntı sularının bertaraf edilmesi başlı başına bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır.

Depolanmış çöplerdeki organiklerin baskın olması nedeniyle, çöpler sıkıştırılarak depoya yerleştirildikten sonra, depo, anaerobik bir reaktör davranışı göstermektedir. Ortamdaki atıkların kompozisyonu, depolanmadan itibaren geçen süre, depoya giren su içeriği vb. oluşan sızıntı suyu bileşimi ve miktarı üzerinde etkili olmaktadır.

Anaerobik depo ortamında sonuçta; organikler (karbon) nihai ürün olarak metana(CH_4) dönüşmekte ve depodan çıkan gazlarda yerini almaktadır. Depoda çöpler yerleştirilirken bulunan oksijen ve bozunma esnasında madde bileşimleri içinde bulunan oksijen, az da olsa karbondioksit şeklinde bu gazlar içinde yer almaktadır. Gazlar ile ortamdan uzaklaşma fırsatı bulamayan geriye kalan organiklerin önemli bir kısmı ortamda mevcut su içeriği ile depodan “sızıntı suyu” biçiminde ayrılmaktadır. Çöplerin içinde bulunan ve depo gazları ile uzaklaşma imkanı olmayan özellikle inorganik bileşenler sızıntı suları içinde yoğun biçimde yer almaktadırlar. Oluşan sızıntı sularında bu nedenle organik ve inorganikler çok zengin

miktarlarda bulunmakta ve bu durum arıtılması güç bir atıksuyun oluşmasına neden olmaktadır.

Sızıntı sularının kompozisyonunda depo yerini terketmeden önce geçirdiği anaerobik evrelerin önemi bulunmaktadır. Depo yerinde yaşanan anaerobik evreler 4 adımdan ibarettir:

- Hidroliz adımı
- Asitojen adımı
- Asetojen adımı
- Metanojen adımı

Depo yerini terkeden sızıntı suları içinde tüm organiklerin bu evrelerden geçtiğini bildirmek doğru olmaz. Örneğin, bir kısım organikler daha kısa zamanda sızıntı sularına karışacaktır. Bu tür durumlar sızıntı sularında bulunan organiklerin de çeşitli yapılara sahip olmasına neden olabilmektedir.

Anaerobik faaliyet mutlaka çözünmüş haldeki organiklerin bulunduğu ortamda gerçekleşir. Büyük moleküllere sahip karbonhidratlar, proteinler ve lipitler hidroliz safhasında oldukça hassas bir yapıya sahip olan anaerobik mikroorganizmalar tarafından uniform bir ortamda salgılanan enzimlerle aminoasitlere parçalanırlar. Asitojenik bakteriler ise meydana gelen aminoasitleri daha küçük moleküllü Uçucu Yağ Asitlerine(UYA) dönüştürürler. Asetojenik bakterilerin görevi, meydana gelen UYA'ndan asetat oluşturmaktır. Bunun yanında karbondioksit ve hidrojen gazı gibi yan ürünler de oluşur. Son aşamada metan bakterileri asetat ile hidrojen ve karbondioksit substratlarını nihai ürün metana dönüştürürler.

Bu aşamalar gerçekleşirken meydana gelebilecek ani sıcaklık değişimi, UYA miktarındaki artma ve pH'nın düşmesi, ağır metal konsantrasyonlarının inhibisyon sınırına ulaşması gibi faktörler, anaerobik faaliyetin durmasına ve depo yerinde oluşan sızıntı suyu organik kirlilik yükünün artmasına yol açacaktır.

Düzenli Depo Sahası Sızıntı Sularının(DDSSS) içermiş olduğu yüksek kirlilikten dolayı, yalnızca biyolojik veya kimyasal arıtma yöntemleri ile arıtılması yeterli gelmemektedir. Oldukça kompleks bir kompozisyona sahip DDSSS'nı deşarj edilebilir limitlere çekmek için birçok arıtma tekniklerini ardışık olarak uygulama zorunluluğu vardır. Günümüzde çoğunlukla endüstriyel atıksuları ön arıtma maksatlı olarak kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri, biyolojik arıtma öncesi ve/veya sonrasında kullanılarak biyolojik arıtma ile giderilemeyen kirleticilerin giderilmesi başarılmakta veya belirli ölçülerde başarı elde edilmeye çalışılmaktadır.

Kompleks bir yapıya sahip sızıntı sularını arıtmak için biyolojik ve kimyasal metotlarla arıtma çalışmalarında önemli ölçüde tecrübeler elde edilmiştir. Ancak arıtılmış suların deşarj edileceği alıcı ortamlar için söz konusu deşarj limitleri elde edilen arıtma verimleri ile karşılanamayabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, biyolojik olarak arıtma sonrasında kirlilik durumunu düzeltmek amacıyla bir kimyasal oksidasyon yöntemi olan, Fe^{2+} katalizli H_2O_2 oksidasyonu (Fenton reaksiyonu) için uygun şartlar deneysel olarak araştırılmıştır. Literatürde yer aldığı şekilde, Fenton reaksiyonu ile oksidasyon, hem kirlilik yükünün azaltılmasında ve hemde biyolojik olarak parçalanamayan dirençli moleküllerin parçalanarak mikroorganizmalar tarafından sindirelebilecek bir yapıya dönüştürülmesinde etkili olmaktadır. Çalışma için, İstanbul Şile-Körmürcüoda Düzenli Depo Sahası sızıntı sularının anaerobik ve, anaerobik+aerobik olarak arıtılmış şekilleri ile ham sızıntı suyu kullanılmıştır.



2. SIZINTI SULARI

2.1 Sızıntı Sularının Oluşumu

Düzensiz olarak katı atıkların depolandığı sahanın yağmur, yüzey suları ve yeraltı suları ile temas etmesi neticesinde katı atık bünyesinde bulunan maddeler, depo koşullarındaki çözünürlüklerine bağlı olarak az veya çok miktarlarda su fazına geçip sızıntı suyunu oluştururlar. Sızıntı sularını katı atıkların bünyesinde bulunan sular da oluşturmaktadır. Düzenli depolarda, kapatılmış depo yerine su girişi engellenmiş olduğundan, katı atığın su içeriği kütlenin sıkışması ile sızıntı suyuna dönüşmektedir.

Sızıntı suları organik ve inorganik her türlü kirleticileri gayet konsantre olarak içerdikleri için, çevrede doğurabilecekleri zararlar bakımından çok büyük öneme sahiptirler. Sızıntı sularında bulunan fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik parametre değerlerinin genel değişim aralığı ve tipik değerler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ancak, literatürde bu tabloda verilen değerlerden daha yüksek ve daha düşük rakamlarla da karşılaşılabilir. Örneğin, literatürde KOİ için 750,000 mg/L ve BOİ₅ için 720,000 mg/L gibi çok yüksek konsantrasyonlara rastlanabilmektedir. Çizelgedeki değerlerin evsel atıksu değerleriyle mukayesesi, sızıntı sularının evsel atıksulara oranla yaklaşık olarak 100 misli daha konsantre kirletici özellik gösterdiği gerçeğini ortaya koyar.

Katı atık depolama tesislerinde oluşan ve sızıntı suyu olarak adlandırılan sıvı atıkların karakteristiği ve miktarı çürüme safhasına, mevsimlere ve değişik depolama tesislerine göre önemli farklılıklar gösterir. Birçok kimyasal ve biyolojik reaksiyonun gerçekleştiği depo ortamında, çöplerin içerisinden yağış sularının ve ayrışmanın nihai ürünü olan suların süzülmesi sonucu katı atıkların organik ve inorganik bileşimleri çözünerek sızıntı suyuna karışır. Kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara ilave olarak, depo kütlesinde, difüzyon ve adsorpsiyon gibi fiziksel prosesler de gerçekleşir.

Sızıntı suyunu oluşturan başlıca sebeplerden en önemlileri yağışlar ve katı atık su muhtevasıdır. Diğer etkenler ise yüzeysel akış, yer altı suyu, resirkülasyon, atığın bozunma reaksiyonu, evapotranspirasyon, nem tutma kapasitesi, infiltrasyon ve geçirgenlik şeklinde sıralayabiliriz.

Sızıntı suyunun yüksek organik içeriği, karıştığı alıcı su ortamlarında hızlı bir şekilde anoksik şartların oluşmasına sebep olabilmektedir. Çizelge 2.1'den çok büyük seyremlelerde dahi sızıntı sularının yüzeysel sulardaki canlılar için toksisite doğurabileceği görülmektedir. Sızıntı

sularının yüzeysel sulara karışması halinde, bu kaynaklardan içme suyu temini zorlaşmakta ve ilave arıtmalar gerekmektedir. Üstelik ilave arıtma yapılmasına rağmen, yine de tat ve koku şikayetleri olmaktadır. Ayrıca, su ortamının estetik görüntüsü bozulmakta, tarımsal ve endüstriyel kullanımlar sınırlanmakta ve canlı sağlığı tehdit edilmektedir.

Suya doymuş katı atık kütesinden sızan suların yer altı sularına karışması yeraltısuyu derinliği, yer altı suyu akım hızı ve yer altı suyundaki mevsimlik seviye değişimleri, katı atık kütlesi altındaki toprak cinsi ve permeabilitesi gibi faktörlere bağlı olarak değişir

Çizelge 2.1 Sızıntı suyu kirletici özellikleri (Gönüllü,M.T., 1987)

Parametreler	Genel Aralık	Tipik Değer
KOI, mg/L	3000-45000	18000
BOİ ₅ , mg/L	2000-30000	10000
TOK, mg/L	1500-20000	6000
AKM, mg/L	200-1000	500
Organik Azot, mg/L	10-600	200
Amonyak Azotu, mg/L	10-800	200
Nitrat, mg/L	5-40	25
Top.Fosfor, mg/L	1-70	30
Orto Fosfat Fosforu, mg/L	1-50	20
Alkalinite, mg CaCO ₃ /L	1000-10000	3000
PH	5,3-8,5	6,0
Top.Sertlik, mg CaCO ₃ /L	300-10000	3500
Kalsiyum, mg/L	200-3000	1000
Magnezyum, mg/L	50-1500	250
Potasyum, mg/L	200-2000	300
Sodyum, mg/L	200-2000	500
Klorür, mg/L	100-3000	500
Sülfat, mg/L	100-1500	300
Top.Demir, mg/L	50-600	60
ZSF(96 saat),%v/v	100-0,062	5

2.2 Sızıntı Suyu Oluşum Miktarı

DDSSS oluşma miktarında, bölgenin meteorolojik şartları, depo sahası topoğrafyası ve katı atık özellikleri etkili olmaktadır. Çizelge 2.2’de bazı Avrupa ülkelerinde kaydedilmiş sızıntı suyu miktarları verilmiştir. Görüldüğü gibi soğuk iklimin hakim olduğu Kuzey Avrupa ülkelerinde daha fazla sızıntı suyu oluşmaktadır. Çizelgeden, depo yerinin nihai kil örtü ile kapatılmasından sonra oluşan sızıntı suları miktarının çok aza indiği ve birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Buna göre depo yerleri işletilirken yağışın %30-60’ı sızıntı suyuna dönüşebilmektedir. Ancak ülkemiz ekseriyetinde uygulanan düzensiz depolamalarda oluşacak sızıntı suları bu oranları daha da yukarıya çekecektir.

Oluşan sızıntı suyunun miktarına ve kompozisyonuna, bölgenin iklim ve topoğrafyası, toprak cinsi, depo yeri hidrojeolojisi, depo üstünde toprak örtü kullanılması ve bu toprağın cinsi, depolanan katı atıkların cinsi, öğütme ve sıkıştırma uygulanması v.s. gibi bir çok faktör etki etmektedir. Örneğin; yıllık yağış miktarı 750 mm civarında olan Orta Avrupa ülkelerinde, %100 infiltrasyon kabulü ile takriben 20 m³/ha-gün sızıntı suyu üretimi beklenirken, alınan muhtelif kontrol tedbirleri ile bu miktar 0.4-10.6 m³/ha-gün seviyesine indirilebilmiştir.

Depo sahasında oluşacak sızıntı suyu miktarı, (2.1)’deki kütle dengesi yardımıyla tahmin edilebilir (Yıldız, Ş., 2000).

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

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

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

$$S_1=\text{Etkili drenaj alanı(m}^2\text{)}$$

$$J=\text{Resirkülasyon miktarı(m}^3\text{)}$$

$$R=\text{Yüzeyel akış(m}^3\text{)}$$

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

$$E=16*C*(10*T/\bar{I})^b$$

$$\bar{I}=(T/5)^{1,514}$$

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

$b=1,6 \cdot I/100+0,5$

C =Katsayı

S_2 =Çöp depo alanı(m^2)

B =Biyolojik reaksiyonlar esnasındaki su miktarı değişimi (m^3)

U =Nem muhtevası

W =Sıkıştırma esnasında sızan su(m^3)

$W=I_w \cdot Q$

I_w =Sıkıştırma esnasında ton çöp başına sızan birim su (m^3/t çöp)

Çizelge 2. 2 Bazı Avrupa ülkelerinde kaydedilmiş sızıntı suyu miktarı
(Yıldız,Ş., 2000)

Ülke	Sızıntı Suyu Miktarı
İsveç	250-300(*) mm/yıl. Kil nihai örtülü tesislerde 10-40 mm/yıl
Danimarka	350 mm/yıl (*) (yıllık yağış 714mm/yıl). Nihai örtü teşkilinden sonra 75mm/yıl
Almanya	Yıllık yağışın %4-35'i (yıllık yağış 510-1160 mm). Düşük değerler genç, yüksek değerler yaşlı tesisler içindir.
İspanya	7 mm/yıl(**) (400 mm/yıl yağış için)
İtalya	82 mm/yıl (**)
Yunanistan	40-60 mm/yıl (**) (387 mm/yıl yağış için)
İngiltere	Yıllık yağışın %24-60'ı (yıllık yağış yüksekliği 650-1010 mm)

(*) Soğuk iklim etkisi, (**) Sıcak iklim etkisi

2.3 Sızıntı Sularının Başlıca Kirleticisi Parametreleri

Organik Maddeler:

Genç depo sahalarından sızan atıksuların muhteviyatındaki organik maddelerin önemli bir

kısmı (%90) organik asitlerden kaynaklanır. Bu organik asitlerin %90'a varan kısmı asetik, propiyonik ve bütirik asitlerden ileri gelir (Johansen ve Carlson, 1976). Kısa zincirli yağ asitlerinin konsantrasyonu farklı sızıntı sularında önemli değişiklikler gösterir. Genellikle en fazla asetik asit, en az da valerik ve kaproik asit türleri bulunur. Sızıntı suyunda bütirik asit konsantrasyonunun yüksek olması diğer organik asitlerin de yüksek konsantrasyonlarda olduğunu gösterir. Sızıntı suyu muhteviyatındaki kirletici konsantrasyonunun yüksek olması, ayrışmanın, kompleks organiklerin suda iyi çözünen organik asitlere dönüştüğü birinci anaerobik ayrışma safhasında olduğunu gösterir. Düşük organik asit konsantrasyonu biyolojik ayrışma hızının yavaş olduğunu ya da sızıntı suyu ve atıkların etkili bir şekilde stabilize olduğu ikinci anaerobik ayrışma safhasını karakterize eder. Organik atıkların biyolojik aktiviteye bağlı olarak hızlı bir şekilde ayrıştığı dönemde ortaya çıkan sızıntı suları; yüksek BOİ/KOİ oranı (biyolojik olarak kolay parçalanabilmeyi ve parçalanabilirlerin yüksek oranını ifade eder), düşük pH ve yüksek ağır metal konsantrasyonu ile karakterize edilir.

Depo sahası yaşlandıkça sızıntı sularının fulvik asit konsantrasyonu azalırken, humik asit konsantrasyonu artar (Chian ve DeWalle, 1977). Calace ve Petronio, (1997), biyolojik olarak stabil hale gelmiş atıklardan süzülen suların yüksek konsantrasyonlarda humik yapılı makromoleküler organik maddeler içerdiğini belirtmişlerdir. Bu bileşenler, karboksilik, fenolik ve keto grupları içeren yüksek moleküler ağırlıklı (>1000) polimerlerdir (Harmsen, 1983). Ligninin oldukça stabil olan humik maddelere dönüşümü yavaş gerçekleşirken, şekerler hızla CO₂'e, H₂'e, etanole ve asetik, propiyonik, bütirik, valerik ve kaproik asite fermente olurlar. Çizelge 2.3'de katı atıkların depo yerindeki stabilizasyon safhalarına bağlı olarak sızıntı suyunda gözlenen genel BOİ/KOİ oranları verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında genel olarak da bilindiği üzere depo yeri yaşlandıkça biyolojik ayrışma zorluğu olan organiklerin oranı sızıntı suyunda artmaktadır.

Çizelge 2.3 Depo sahasının yaşına bağlı olarak sızıntı suyunun genel özellikleri

Katı atık depo sahasının yaşı	BOİ/KOİ oranı	Sızıntı suyu tipi
Yeni	0,70	Taze, hidroliz safhasında
Stabilizasyon safhası	0,50	Kısmen hidroliz olmuş
Stabilizasyon safhası	0,30	Kısmen stabil
Eski	0,10	Tam stabil

Sızıntı sularının BOİ'si azotlu bileşiklerin konsantrasyonuna bağlıdır. BOİ testinde yeterli inkübasyon süresinde amonyum azotu nitrata dönüşür. Bilindiği üzere, amonyum oksidasyonu inkübasyondan 10 gün sonra başlar ve stoikiometrik olarak 1 mg NH_4^+ 'un oksitlenmesi için 4.57 mg O_2 gerekir. KOİ testinde amonyum oksitlenmez, sadece karbon eşdeğeri oksijen miktarı belirlenmektedir. Organik madde konsantrasyonunun düşük ve amonyum konsantrasyonunun yüksek olduğu sızıntı sularında, 5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı deneyi ile, genelde yaklaşılan nihaî BOİ değerine yaklaşılamamaktadır. Bu durumda nihaî BOİ değeri KOİ'yi aşabilir.

2.4 Sızıntı Sularının Kontrolü

Sızıntı sularının tekrar depo üzerine geri püskürtülmesi sırasında meydana gelecek evapotranspirasyon ve biyolojik bozunmalarla sızıntı suyu miktarının ve konsantrasyonunun düşürülebileceği birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur (Pohland, 1980; Tittlebaum, 1982).

Sızıntı sularını zararsız hale getirmek ve alıcı ortamlara verilmelerini temin etmek için, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan klasik metotlar üzerinde bir hayli deneysel çalışmaların varlığı literatürde mevcuttur. Bu çalışmalarda biyolojik arıtma metotlarının organik madde gideriminde çok başarılı olduğu, fizikokimyasal metotların organik madde giderimi yapamadıkları, ancak, tamamlayıcı bir arıtma kademesi olarak kullanılabilecekleri ve sızıntı sularının doğrudan araziye deşarj edilip, edilemeyeceği konusunda tereddütler olduğu ifade edilmiştir (Gönüllü, M.T.,1987).

2.5 Sızıntı Sularının Arıtılması

Sızıntı suları, yüksek BOİ ve KOİ'ye sahip, toksisitenin mevcut olduğu kirlilik yükü üst seviyelerde bulunan atık sulardır. Sızıntı suyu kalitesi depo yerinin özelliğine ve depo yaşına göre değişebilir. Depo yaşı arttıkça bilinen biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri kirliliğin giderilmesinde verimliliğini kaybetmektedirler. Arıtma prosesinin seçimi basit bir olgu değildir. Sızıntı sularının arıtılmasında bilinen biyolojik (aerobik, anaerobik), kimyasal (kimyasal çöktürme, oksitleme, adsorpsiyon, ters ozmos) arıtma yöntemleri yalnız başlarına yeterli gelmemektedir. Deşarj limitlerinin sağlanması için bu proseslerin birkaçının ardışık olarak kullanıldığı birleşik sistemlere ihtiyaç vardır. Atıksu karakterizasyonu, deşarj

alternatifleri, teknolojik alternatifler ve maliyet, seçilecek arıtma prosesi için etkin rol oynar. Sızıntı sularındaki temel kirletici parametreler için uygun olan genel arıtma metotları, Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Sızıntı sularındaki kirletici parametrelere göre uygun arıtma metotları (McBean vd.1995)

Kirlilik Parametresi	Açıklama	Uygun Arıtma Metodu
Organik kirleticiler	Genç depolar için($BOI_5 \cong 10,000$ mg/L,yüksek UYA konsantrasyonu, biyolojik arıtma için uygun, toksik madde yok) Yaşlı depolar için($BOI_5 \cong 100$ mg/L, $KOI \cong 1000$ mg/L, humik ve fulvik asit formları)	Biyolojik arıtma Karbon adsorpsiyonu
Amonyum	$NH_4^+-N \cong 1000$ mg/L (Biyolojik arıtma ile bir kısmı giderilebilir.)	Biyolojik arıtma, nitrifikasyon-denitrifikasyon, yüksek pH
Ağır metaller	$\cong 10-100$ mg/L konsantrasyonunda Fe, Zn, Pb, Cu	Kimyasal ve biyolojik arıtma
Fosfor	$\cong 10$ mg/L	Biyolojik arıtmada ilave etmek gerekir
pH	Genelde asidik	Nötralizasyon
Anyon ve katyonlar	Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , $Na^+ \cong 1000$ mg/L, sızıntı sularındaki çözünmüş madde konsantrasyonu oldukça yüksektir	Ters osmoz, ultrafiltrasyon

Ülkemizde özelde sızıntı suları için SKKY’de herhangi bir deşarj standardı bulunmamaktadır. Buna karşılık, SKKY’nde alıcı ortamlar için deşarj veya kalite standartları verilmiştir. Bu konuda mevzuatta bir eksiklik bulunduğu aşikardır. Çizelge 2.5’de Almanya, Hollanda ve Polonya gibi ülkelerde sızıntı suyu deşarjına ilişkin standartlar yer almaktadır.

Çizelge 2.5 Bazı Avrupa ülkelerindeki sızıntı sularının yüzeysel sulara deşarj standartları (Kettunen, 1997)

Parametre(mg/L)	Almanya	Hollanda	Polonya ¹
BOİ ₅	20	10-20	30
KOİ	200 ²	75-150	150
Top-N	-	10-20	30
NH ₄ ⁺ -N	50	5-15	6
Top-P	-	-	5
Hg	0.05	-	-
Cd	0.1	-	-
Cr,Ni,Pb,Cu	0.5	-	-
Zn	2	-	-

(1) 5m³/gün’den fazla olanlar için

(2) KOİ>4000 mg/L ise KOİ giderme verimi %95 olmalıdır.

2.5.1 Sızıntı Suyu Arıtma Yöntemleri

Qasim,S.R. ve Chiang,W.(1994) sızıntı sularına tatbik edilen bellibaşlı arıtma yöntemlerini aşağıdaki gibi sıralamışlardır. Bunların çoğu kendi başına kullanılan metotlar değildir. Mutlaka bir arıtma yönteminin önüne veya arkasına gelirler.

2.5.1.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

a-Dengeleme: Akım ve konsantrasyon, dengeleme havuzunda dengelenir.

b-Perdeleme: Asılı ve yüzen maddeler giderilir.

c-Çöktürme: Çökebilen katılar ve floklar ağırlıkları yardımıyla çöktürülür.

d-Flokülasyon: Çok ince partiküller yumaklar haline getirilerek sudan alınır.

e-Flotasyon: Katılar ince hava kabarcıkları ile yüzdürülür ve yüzeyden sıyrılarak alınır.

f-Havayla sıyırma: Bir kule içersinde hava ve sızıntı suyu akımları ters akımlı olarak temas ettirilir. Amonyak, diğer uçucu inorganik ve organik gazlar giderilir.

g-Filtrasyon: Asılı katı maddeler ve bulanıklık bir filtre yatağında giderilir.

h-Membran yöntemleri: Bu bir nevi minerallerden arındırma prosesidir. Çözülmüş maddeler membranla ayrılır. Ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodializ yaygın olarak kullanılan sistemlerdir.

i-Güneş yardımıyla buharlaştırma: Sıvı buharlaştırılır. Buharlaşma hızı, sıcaklığa, rüzgar hızına, havanın nem oranına ve sudaki katı madde içeriğine bağlıdır.

j-Depo gazı ile kurutma: Sıvı depo gazı yakılarak kurutulur.

2.5.1.2 Biyolojik Arıtma Prosesleri

Bu proseste organik maddeler mikroorganizmalar tarafından parçalanarak nihai ürünlere dönüştürülürler. Biyolojik proseslerle aynı zamanda nitrifikasyon, denitrifikasyon ve fosfor giderimi de yapılabilir.

A-Aerobik Prosesler: Mikroorganizmalar moleküler oksijen varlığında atıksu ile karıştırılarak sirkülasyona tabi tutulur. Nihai ürün CO_2 'dir.

a-Aktif Çamur Prosesleri: Atıksu ve biyokütle havalandırılır. Mikroorganizmalar çöktürülür ve geri besleme yapılır.

b-Nitrifikasyon: Amonyak azotu nitrata oksitlenir. Diğer yandan bir havalandırma havuzunda $BOİ$ giderilebilir.

c-Lagün: Birkaç günlük bekletmenin yapıldığı büyük havalandırma havuzlarıdır. Çoğunlukla arıtılmış atıksuların istenen deşarj kalitesini temin için müracaat edilirler.

d-Ardışık Sıralı Reaktör: Bir aktif çamur sistemi şeklidir. Mikroorganizmalar organik maddeleri stabilize ederler. Çöktürme yapılır. Deşarj öncesinde üst fazın berraklaşması beklenir.

e-Damlatmalı Filtreler: Atıksu bir hazneye yerleştirilmiş sentetik yada taştan oluşan doğal bir filtre ortamına damlalar halinde dağıtılır. Yavaş, hızlı, süper hızlı, paket ve çift malzemeli filtre tipleri vardır.

f-Döner Biyolojik Diskler: Sentetik materyallerden oluşan dairesel diskler atıksu içerisine daldırılmış olarak dönerler. Üzerinde teşekkül etmiş biyokütle tabakasında kirleticiler işlenerek giderilir.

g-Birleşik Prosesler: Mikroorganizmalar hem atıksu ile tam karıştırmalı olarak, hemde atıksu içerisinde sabit veya hareketli bir ortama mesnetlenmiş olarak işlevlerini sürdürürler. BOİ, AKM ve amonyak giderimi oldukça verimlidir. Ekseriyetle güçlü kirlilik yüküne sahip ve arıtılması istenen birden fazla türde kirletici içeren endüstriyel atıksuların arıtılması maksadıyla kullanılır.

B-Anaerobik Prosesler: Mikroorganizmalar oksijensiz ortamda işlevlerini yerine getirirler. Kompleks organikler çözünür hale getirilir ve sonrada işlenerek stabil bir forma getirilir. Ürün olarak metan, karbondioksit ve diğer organik maddeler çıkar.

a-Klasik Yöntem:Yüksek organik yüke sahip atıksular karıştırmalı bir reaktör içerisinde anaerobik bakteriler tarafından stabilize edilir. Bu reaktörlerin de standart hızlı, yüksek hızlı, tek ve çift kademeli tipleri bulunmaktadır.

b-Kontakt Prosesler: Organik maddeler tam karışımli bir reaktörde fazla miktarda bulundurulmuş bakteriler tarafından sindirilir. Bakteriler çöktürülür ve bakterilerin çoğunluğu tekrar devrettirilir.

c-Yukarı Akışlı ve Çamur Yataklı Prosesler: Atıksu reaktöre alt kısımdan girer ve anaerobik çamur yatağı boyunca ilerleyerek arıtılmış su üst kısımdan alınır.

d-Denitrifikasyon: Anaerobik bir ortamda nitrit ve nitratlar azot gazına indirgenir. Besin kaynağı olarak karbonlu organik bileşiklerine ihtiyaç duyulur.

e-Anaerobik Filtreler: Reaktör biyolojik filtre materyalleri ile doldurulur. Atıksu yukarı doğru yol alır. Kısa bir hidrolik bekleme süresinde arıtma gerçekleşebilmektedir.

f-Genişletilmiş Akışkan Yatak Prosesleri: Reaktör kum, kömür ve çakıl gibi materyallerle doldurulur. Besleme ve geri besleme alt kısımdan pompalanarak yapılır. Organik maddeler geniş yüzeyli bakteri yataklarında stabilize edilir.

g-Döner Biyolojik Diskler: Merkezi bir shaft üzerine monte edilmiş bakteri plakalı diskler

atıksu içerisinde dönerek organik maddeleri tüketirler.

h-Kombine Sistemler:Anaerobik bakteriler hem tam karışımli olarak, hemde sabit veya hareketli bir zemine mesnetlenmişlerdir.

i-Anoksik, Anaerobik, Aerobik kombine sistemi: Bu üçlü sistemde BOİ yanında azot ve fosfor giderilir. Anoksik reaktörler nitrati azot gazına dönüştürürler.

2.5.1.3 Kimyasal Arıtma Prosesleri

a-Koagülasyon: Kolloidal partiküller üzerlerinde bulundurdıkları elektrik yükü nedeniyle stabil olmadıkları için, kendiliklerinden çökmez ve yumak teşkil edemedikleri için de ayrıca toplu biçimde çökme imkanı bulamazlar. Organikler, süspansiyon maddeler, fosfor, bazı metaller ve bulanıklık koagülasyonla giderilebilir. Alum, demir tuzları ve polielektrolit polimerler koagülant kimyasalların başlıcalarıdır.

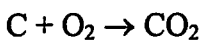
b-Kimyasal Çöktürme: Çözünürlük kimyasal reaksiyon ile azaltılabilir. Sertlik, fosfor ve ağır metallerin ekserisi giderilebilir.Kimyasal çöktürme ile %80-90 süspanse katı madde giderimi, %40-70 BOİ giderme, %30-60 KOİ giderme ve %80-90 bakteri giderme verimleri elde edilebilmektedir.Sadece çöktürme işleminin yapıldığı proseslerde ise %50-70 AKM, %30-40 organik madde giderim verimlerine ulaşılabilinmektedir(Şengül, F.ve Küçükgül, E.Y., 1997).

Kimyasal çöktürme işleminde ortama ilave edilen kimyasallar(alum, ferro ve ferri demir tuzları) atıksu içindeki bileşenlerle reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ gibi çözünmeyen jelatinimsi yumakları oluştururlar.Oluşan bu yumaklar atıksu ile beraber çökerler ve organik maddeleride sürüklerler.

c-Gaz Transferi: Karıştırma, hava ile sıyırma ve basınç değişimi ile gazlar giderilebilir.

d-Kimyasal Oksidasyon: Bu çalışmada araştırılacak konuyu oluşturan, kimyasal oksidasyon, ilk olarak 18. Yüzyıl başlarında en basit şekliyle suyun havalandırılması biçiminde yapılmıştır. 19.yüzyılın 2. yarısında ise ozon, permanganat, klor, klordioksit gibi kuvvetli oksidant maddeler yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Kimyasal oksidasyon, (2.2)'den de görülebileceği üzere basit olarak oksijenin karbonu yakmasına benzer biçimde açıklanır.



(2.2)

Kimyasal oksidasyon, bileşğin oksidasyon mertebesinin artırıldığı bir prosestir. Bu ise bileşğin oksijen kazanımı, hidrojen kaybı ve elektron kaybetmesi gibi üç farklı şekilde gerçekleşir.

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyonun kullanılmasındaki amaç, kimyasal maddeleri zararsız ürünlere dönüştürmektir. Mühendislik uygulamalarında , oluşan ara ürünler zararsız iseler, oksidasyon prosesini nihai ürünler CO₂ ve H₂O oluşumuna kadar devam ettirmek zaman ve ekonomiklik açısından uygun görülmemektedir. Ancak, bu arada, oluşan ara ürünlerin mühendislikte kabul edildiği gibi basit bir tek üründen ibaret olmaması, çok sayıda değişik molekül yapısına sahip bileşiklerin aynı zamanda meydana gelmesi ve bunların durağan, stabil davranış içinde olmamaları ve süren reaksiyon veya reaksiyonlara girmek için bir ihtiyaç duyan radikallerden oluşmaları göz ardı edilmemelidir. Kimyasal oksidasyon ile arıtılabilen maddeleri inorganikler (Mn²⁺, Fe²⁺, S²⁻, CN⁻, SO₃²⁻), organikler(fenoller, aminler, hümik asitler, renk ve tad oluşturan bileşikler, algler ve toksik bileşikler) şeklinde sıralayabiliriz.

Kimyasal oksidasyon üzerinde katalizörlerin de etkinliği söz konusudur. Örneğin Fe²⁺ iyonlarının redoks reaksiyonlarını katalizlediği bilinmektedir.



Bu reaksiyonun hız bağıntısı incelenmiş,

$$d[\text{Fe}(\text{II})]/dt = k[\text{Fe}(\text{II})][(\text{OH}^-)]^2\text{P}_{\text{O}_2} \quad (2.4)$$

şeklinde bulunmuştur (Şengül, F.ve Küçükgül, E.Y., 1997).

Kimyasal oksidasyon hızları, reaksiyonların serbest enerjisindeki değişimler, reaktiflerin aktivitesindeki değişimler ve OH⁻ veya H⁺ iyonlarının katalizör etkisi ile pH'dan da etkilenirler.

e-Kimyasal İndirgeme: Metal iyonları çöktürülerek toksik etkisi giderilmek için indirgenir. Çoğu metaller aynı zamanda bertaraf edilir. Oksidant kimyasallar indirgenir. SO₂, NaHSO₃, FeSO₄ indirgen maddelerdir.

f-Dezenfeksiyon: Patojenlerin imhası için oksidant maddeler veya UV ışınlarından

faydalanılır.

g-İyon Değiştirme: Sıvı fazdan iyon değiştiriciler vasıtasıyla inorganik iyonların ayrılması için başarılı bir yöntemdir.

h-Aktif Karbon Adsorbsiyonu: Bakiye BOİ, KOİ, toksik ve yüksek moleküllü organiklerin giderilmesinde kullanılır. Bazı ağır metallerin tutulmasında da etkin bir yöntemdir. Adsorbsiyon olayı toz yada granüler aktif karbon yataklarında gerçekleştirilir.



3. DEMİR(Fe^{+2}) KATALİZLİ H_2O_2 OKSİDASYONU (FENTON PROSESİ)

Çoğu metaller katalitik etki ile oksidasyon olayını hızlandırma ve verimli kılma özelliğine sahiptir. Demir iyonunun varlığında H_2O_2 gibi bir oksidant ortama hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) vermektedir. Bu radikal, flor gazından (F_2) sonra gelen en kuvvetli oksitleyici özelliği taşımaktadır (bkz.Çizelge 3.1). Bu kuvvetli oksidasyon reaksiyonunu ilk gözlemleyip rapor eden 1894 yılında H.J.H.Fenton olmuştur. “Fenton Reaksiyonu” olarak adlandırılan bu olayın kimyasal reaksiyon mekanizması ancak 1930 yılında aydınlatılabilmektedir. Günümüzde Fenton Reaksiyonu uygulaması toksik organik bileşik içeriği değişik endüstriyel atıksuların arıtılmasına tatbik edilmekle birlikte evsel atıksulara da uygulanabilirliğini gösteren çalışmalar literatürde mevcuttur. Sızıntı sularına uygulanması ile ilgili çalışmalar henüz sınırlı sayıdadır. Prosesin atıksu, çamur yada kirletilmiş toprak üzerindeki etkilerini:

- Organik kirliliğin giderilmesi,
- Toksisitenin indirgenmesi,
- Biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılması,
- BOİ/KOİ giderimi,
- Renk ve koku giderimi.

olarak sıralayabiliriz.

Aşağıda Fenton Reaksiyonu ve etkisini yönlendiren faktörler sırasıyla ele alınmıştır(www.h2o2.com).

3.1 $\bullet\text{OH}$ radikalinin oluşması

Sucul ortamda hidroksil radikalinin mevcut olması ile meydana gelen Fenton Reaksiyonu, genelde sulara bulunabilen demir iyonlarının katalitik etkisi ile oluşur. Aşağıda demir iyonları ile oluşan reaksiyon denklemleri sunulmuştur.





Çizelge 3.1 Bazı oksidant maddelerin oksidasyon gücü

Oksidant Türü	Oksidasyon Gücü, Cl ₂ :1.0
Flor Gazı	2.23
Hidroksil Radikali	2.06
Atomik Oksijen	1.78
Hidrojen Peroksit	1.31
Perhidroksil Radikali	1.25
Permanganat	1.24
Hipobromik Asit	1.17
Klordioksit	1.15
Hipoklorik Asit	1.10
Hipoiyodik Asit	1.07
Klor Gazı	1.00
Brom	0.80
İyot	0.54

Denklemlerden görüleceği gibi Fenton Reaksiyonu elektron alış verişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkar. Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, en hızlı reaksiyonları verirler. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin direkt olarak organik maddelerle tepkime vermesi istenir. (3.3) ve (3.4)'de ki gibi $\bullet\text{OH}$ 'nin oksidasyon gücünü azaltan tepkimeler istenmeyen durumlardır.

$\bullet\text{OH}$ radikalleri bulundukları ortamda:



(3.5) ve (3.6)'da gösterildiği gibi hidroksil radikalleri organik bileşikler ile oksitleme tepkimesi verirlerken, (3.7) ve (3.8)'deki gibi istenmeyen reaksiyonlar da doğurabilmektedirler.

3.2 Demir İyonları Konsantrasyonunun Fenton Reaksiyonu Üzerindeki 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 artırıcı etkide bulunamaz. Tesbit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder.

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=1/10-50(Ağırlık/Ağırlık) mertebesinde bulunması,
- Atıksuyun karakteristiğinin, Fe'i bağlayarak etkinliğini giderecek fosfat, EDTA, formaldehit, sitrik ve okzalik asit gibi maddeleri belirgin ölçüde içermemesi gerekmektedir.

Reaksiyonun gerçekleştirilmesi için, uygulamada, gerekli demir konsantrasyonu aynı zamanda Fe/H₂O₂ oranı şeklinde de ifade edilmektedir. Bu amaçla kullanılan genel aralık değerleri: 1/5-25 (Ağırlık/Ağırlık) şeklindedir.

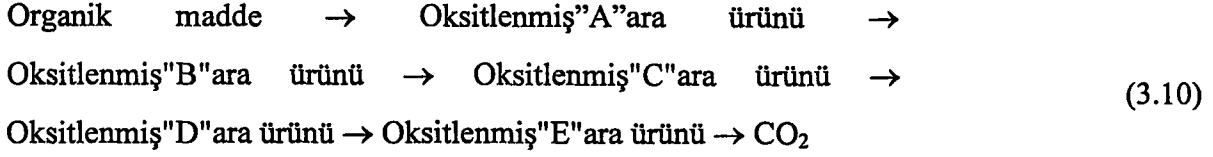
3.3 Demir İyonu Türünün Etkisi

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 arzetmez. Ancak düşük hidrojenperoksit konsantrasyonlarında (örneğin <10-25 mg/L H₂O₂) Fe⁺²'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Keza, Denklem 3.9'dan da görüleceği üzere; klorür veya sülfat tuzlarının ortamda bulunması, yüksek hızlı uygulamalarda Cl₂ oluşumu dışında başka bir olumsuzluğa yol açmaz.



3.4 H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Organik bileşikler okside edecek olan hidroksil radikalleri doğal olarak kendiliğinden oluşmamaktadır. Bu tür arıtma prosesi için laboratuardaki uygulamalarda zincirleme oluşan reaksiyonların profili açıklayıcı olabilmektedir. Buna göre tipik bir uygulamada; (3.10)'da gösterilen reaksiyon profiline göre reaksiyonlar cereyan edecektir:



Bilindiği üzere, her reaksiyon basamağının kendine özgü bir reaksiyon hızı vardır. Eğer ortamda yeterince H₂O₂ bulunmuyorsa proses esnasında istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. Fazladan H₂O₂ ilavesiyle reaksiyonlar seri olarak devam ettirilebilir. Bu toksisite giderme maksatlı atıksu ön arıtımında sık sık gözlemlenebilir. H₂O₂ optimum dozuna ulaşıldığında KOİ giderimi ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimlilikler gözlemlenir. Optimum dozun üzerindeki H₂O₂ ilavesi ise verimi artırmadığı gibi, verimlilik kontrolü için yapılacak olan KOİ, BOİ gibi deneysel çalışmalarda girişime sebebiyet vermesi açısından sıkıntı doğurur.

3.5 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık artışı Fenton reaksiyonunun hızını artırır. Bu hız artışı 20°C' nin altında daha güçlüdür. 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.

Yüksek kirlilikteki atıkların ön arıtma işlemleri için Fenton uygulamasında sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H₂O₂ ilavesi tedrici olarak ard arda yapılmalıdır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir.

3.6 pH'nın Etkisi

Fenton uygulamalarında optimum pH :3-6 aralığındadır. Bazik bölgede verimin düşmesi sulu Fe⁺² iyonunun Fe⁺³ kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır.

FeSO_4 ilavesi ile pH'da düşme meydana gelir. Bunun sebebi içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulundurmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nun düşmesine yol açar. pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürütmesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2 nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettiği ifade edilebilir.

Verimlilik açısından, yüksek kirliliğe sahip atıksuları ($>10.000 \text{ mg/L KOI}$) kademeli olarak oksidasyona tabi tutmak kaçınılmazdır. Her işlem basamağından sonra pH :4-5 gibi değerlere ayarlanmalı aksi halde reaksiyonun durması engellenemeyecektir.

3.7 Reaksiyon Zamanının Etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve H_2O_2 konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır.

Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zahmetlidir. Serbest H_2O_2 çoğu atıksu analizinde girişime neden olur. pH:7-10 değerlerine yükseltilerek veya bisülfite ile nötralize ederek girişimi önlemek mümkündür. Serbest H_2O_2 nin varlığı atıksudaki renk değişimini takip ederek tesbit edilebilir. Genelde koyu renkli olan atıksuların, H_2O_2 varlığında rengi berraklaşır.

Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir.

3.8 UV Işınlmasının Etkisi

UV ışınlarının Fenton uygulamasına olan pozitif etkileri literatürdeki bir çok çalışmada belirtilmiştir. Bir örnek olarak, farklı ışın yoğunluklarında Fenton uygulaması yapılmış olan bir çalışmada EQ 1023-4Z H.Peschl, civa-orta basınç lambası kullanılarak 160kW/m^3 'lük uv ışın yoğunluğunda TOK gideriminde %70 lik bir verim elde edilmiştir. Aynı deney karanlıkta tekrarlandığında verimin %17 mertebesinde kaldığı gözlemlenmiştir (Soo,K.M.,vd.,1997).

Buradan açıkça ışınlı ortamın Fenton reaksiyonunun verimini artırdığı görülmektedir. Demir katalizör bulunmasa dahi uv ışınları H_2O_2 'den hidroksil radikalleri oluşmasını sağlayabilmektedir.

3.9 Havalandırmanın Etkisi

Oksijene doygun ortamda yapılan Fenton uygulaması reaksiyonların düzenli yürütmesini sağlayacaktır.



(3.11)'de görülen hidroksil radikali organik maddeyi organik radikale dönüştürmektedir(Peyton,1988). Serbest oksijenin varlığında (3.12) gerçekleşerek peroksil radikali meydana gelerek oksitlenme zinciri başlar(Schuchmann;Von Sonntag,1991). Oksijen yokluğunda ise (3.13) meydana gelerek yeni bir organik tür meydana gelir (Vogelphol;Weichgrebe,1994). Burada moleküler yapının parçalanmasının aksine bir büyüme sözkonusudur.

3.10 İleri Arıtmanın Etkisi

Kompleks organik maddelerin organik asitlere parçalanmasının bir sonucu olarak, ön oksidasyon çıkışı flokülasyon ve biyolojik arıtma gibi bilinen arıtma tekniklerine uygunluk arzeder. Demirin varlığı kireç flokülasyonu için bir avantaj olmuştur. Flokülasyon + Fenton uygulamaları kombinasyonu ile stokiometrik H_2O_2 dozunun %50-75 ile KOİ gideriminde %80'in üzerinde bir giderim sağlamak mümkün olabilmektedir.

3.11 Literatürde Sızıntı Suyu ve Atıksulara Uygulanmış Fenton Çalışmaları

Giriş KOİ yükü, kullanılan Fe^{2+} , H_2O_2 dozları, $Fe^{2+}/KOİ$, $H_2O_2/KOİ$ (g/g) oranlarına göre KOİ giderim verimi Çizelge 3.2'deki literatür bilgileriyle verilmiştir.

Çizelge 3.2 Literatürde atıksular için uygulanmış Fenton dozları ve KOİ giderimleri (Ivan,W.C.;1999).

Sızıntı suyu veya Atıksu türü	KOİ (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	% KOİG	Fe ²⁺ /KOİ (g/g)	H ₂ O ₂ /KOİ (g/g)
UASB ile arıtılmış sızıntı suyu	1500	300	200	70	0,28	0,18
AnAeÇ	1100	900	900	63	1,30	1,30
AeÇ	1720	700	200	60	0,68	0,19
UASB ile arıtılmış sızıntı suyu	md	1500	1500	35	md	md
Ham sızıntı suyu	2000	200	1500	68	0,15	1,10
Aromatik amin üretim Atıksuyu	1190	100	1700	>95	0,09	1,50
Tekstil Atıksuyu	250	200	200	78	1,03	1,03

md:mevcut değil

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Materyaller ve Yöntemler

Sızıntı sularının fenton reaksiyonu ile arıtilabilirliği üzerine yapmış olduğumuz deneylerde, İstanbul İli - Anadolu Yakası evsel atıklarının depolandığı 5 yaşındaki şile İlçesi Kömürcüoda düzenli depo sahasından alınan ham sızıntı suları ve bu suların Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliğinde kurulu anaerobik, anaerobik + aerobik arıtma pilot tesisi çıkışları kullanılmıştır. Deneyler, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında gerçekteştirilmiştir. Deneylerde kullanılan örneklerin karakteristikleri Çizelge 4.1'de verildiği gibidir.

Çizelge 4. 1 Deneylerde kullanılan numune karakteristikleri

Numune Türü	KOİ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Renk (Pt-Co)	Toplam Fe (mg/L)	Bulanıklık (NTU)
HamSızıntı Suyu	16750-17000	3900	460	85	2620
Anaerobik Çıkış	2400-6700	9700	95-410	59	2350
Aerobik Çıkış	1530-1750	9800	142	21	810

Fenton uygulamalarında, Bölüm 3'te de izah edildiği üzere, ekonomi elde etme ve istenmeyen ürünlerin oluşmasını önlemek üzere; pH, Fe²⁺ ve H₂O₂ dozlarının optimizasyonunun yapılması esastır. Bu amaçla deneylere başlangıç noktasını belirlemek açısından literatürden daha önceki benzer çalışmalar araştırılmış ve her farklı numunenin göstermiş olduğu karakteristiğe göre farklılık arzetmesine rağmen ekseriyetle optimum reaktif dozlarının:

H₂O₂ için teorik dozun %70'i, Fe²⁺ için ise H₂O₂ dozunun 1/10'u

mertebesinde olduğu saptanmıştır. Giriş KOİ konsantrasyonuna göre çalışma dozları belirlenmiş ve pH, Fe²⁺, H₂O₂ parametrelerinden iki tanesi sabit tutulup diğeri değiştirilerek Fenton uygulaması için optimum çalışma koşulları araştırılmıştır.

Fenton uygulaması sırasıyla:

- Ham sızıntı suyu (HSS)

- Anaerobik arıtmadan geçmiş sızıntı suyu (AnÇ)
- Anaerobik sonrası aerobik arıtmadan geçmiş sızıntı suyu (AnAeÇ)
- Distile su ile seyreltilmiş anaerobik arıtma çıkış suyu (SAnÇ)

örnekleri üzerinde denenmiştir.

Arıtmada elde edilen verimleri kontrol amacıyla; deney sonrası, KOİ, BOİ₅, Renk ve Bulanıklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Deneyler, Ika-Werk marka bir Jar Test düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Düzeneğe 5 adet cam beher yerleştirilmiş ve içine 500 mL hacminde su örnekleri doldurulmuştur. Tüm deneylerde, 1 dakika süreyle reaktifler 500d/d hızla karıştırılmış, bunu takiben reaksiyonun gerçekleşmesi için 2 saat süreyle 30d/d hızla yavaş olarak karıştırılmıştır. Bunlardan sonra, 20 dakika süreyle pH=8.5-9 aralığına getirilerek karıştırma sağlanmıştır. Bu işlemle, suda mevcut demir iyonlarının çökmesi amaçlanmıştır. 1 saat dinlendirme süresi ile çökme sağlanmıştır. Beherin üst kısmındaki berrak fazdan alınan örneklerde kirletici giderme verimliliğini tesbit için KOİ vb. analizleri gerçekleştirilmiştir.

Fenton reaksiyonu için ortamda bulunması gerekli olan Fe²⁺ 'nin Fe(OH)₃ şeklinde çökmemesi için pH'nın düşürülmesi gerektiğinden; deneylere başlamadan önce cam beher içindeki sızıntı suyu örneklerinin pH değeri (yaklaşık 3.5) düşürülmüş ve müteakiben FeSO₄ ilave edilmiştir. FeSO₄ sonrasında pH değerinin yaklaşık 3 mertebesine indiği gözlenmiştir. Ağırlıklı olarak Fe²⁺ içeren bu sızıntı suyu örneklerine H₂O₂ ilaveleri ile kimyasal reaktif ilavesi tamamlanmıştır. H₂O₂ ilavesi köpürmeyi önleyecek biçimde yapılmıştır.

Değişik organik içerikli numuneler için ihtiyaç duyulacak teorik H₂O₂ dozu, (4.1)'de gösterildiği şekilde hesaplanmıştır.



$$1\text{gO}_2(1000 \text{ mgKOİ})=1/32(0.03125)\text{mol O}_2\equiv$$

$$0.0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = 0.0625 \cdot 34 = 2.125 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

$$\text{Sonuç: } 1\text{mg/L KOİ}=2.125\text{mg/L H}_2\text{O}_2$$

Bu hesaba göre her mg KOİ eşdeğeri organik için teorik olarak 2.215 mg H₂O₂ gerekli olacaktır.

KOİ ve BOİ₅ deneylerinde bakiye hidrojenperoksit nedeniyle meydana gelecek girişimleri önlemek için, bu deneylere geçmezden önce potasyumpermanganat titrasyon yöntemiyle bakiye hidrojenperoksit tesbitleri yapılmıştır. Genelde ham sızıntı suyu çalışması hariç, yüksek organik içerikli olmayan örneklerle yapılan tüm çalışmalarda bakiye hidrojen peroksit gözlenmemiştir. Bakiye hidrojenperoksit gözlenen arıtılmış örneklerde, deneylere geçmeden önce hidrojen peroksit fazlası sıcaklık (70°C) ve pH (10-11)'ı artırma ve dinlendirme gibi yöntemler kullanılarak giderilmiştir. KOİ ve BOİ₅ deneylerine geçmeden önce bakiye hidrojen peroksidin bu yöntemlerle elimine edilmiş olduğu deneysel olarak gözlenmiştir.

KOİ deneyinde girişim yapabilen demir iyonlarını arıtma sonrasında çöktürdükten sonra üst fazdan alınan örneklerde bakiye demir tayinleri yapılmış ve pozitif girişim mertebenin altında (< 1 mg/L) kaldığı gözlenmiştir. Çizelge 4.2'de AAS ile kullanılan Fe²⁺ konsantrasyonuna karşılık KOİ deneyi öncesi belirlenen toplam demir iyonları verilmiştir.

Çizelge 4.2 Fenton + kimyasal çöktürme prosesleri sonrası ölçülen toplam Fe konsantrasyonları

Fe ²⁺ ,mg/L	0	50	100	150	200
Top.Fe,mg/L	0,5	0,6	0,75	0,85	1,0

Diğer taraftan Fenton reaksiyonu gerçekleşirken ve sonrasındaki aşamalardaki fiziksel gözlemler not edilmiş, oluşan çamur hacmi belirlenmiştir.

Fenton deneyleri için, Fe²⁺ kaynağı olarak FeSO₄ .7H₂O tuzu ve H₂O₂ kaynağı olarak d:1.11g/mL ve %30'luk H₂O₂ laboratuvar ayracı kullanılmıştır. Bütün pH ayarlamalarında 1N H₂SO₄ ve 1N NaOH kullanılmıştır.

Bakiye H₂O₂ kontrolünde 0.01N KMnO₄ çözeltisi kullanılmıştır.

Deneylerde Merck markalı kimyasallar kullanılmıştır.

pH ölçümleri, Jenway 3040 İon Analyser cihazıyla, Renk ve Bulanıklık ölçümleri ise Merck SQ 118 fotometresiyle yapılmıştır. Toplam demir analizleri UNICAM 929 marka AAS'de yapılmıştır.

Tüm analizler ve ölçümler, Standard Methods, (1995)'da belirtilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir.

4.2 Deneyisel Bulgular ve Değerlendirilmesi

Bu bölümde, yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar çizelge ve grafiklerle gösterilmiş ve her bir çalışmanın değerlendirilmesi yapılmıştır.

4.2.1 SAnÇ Çalışmaları

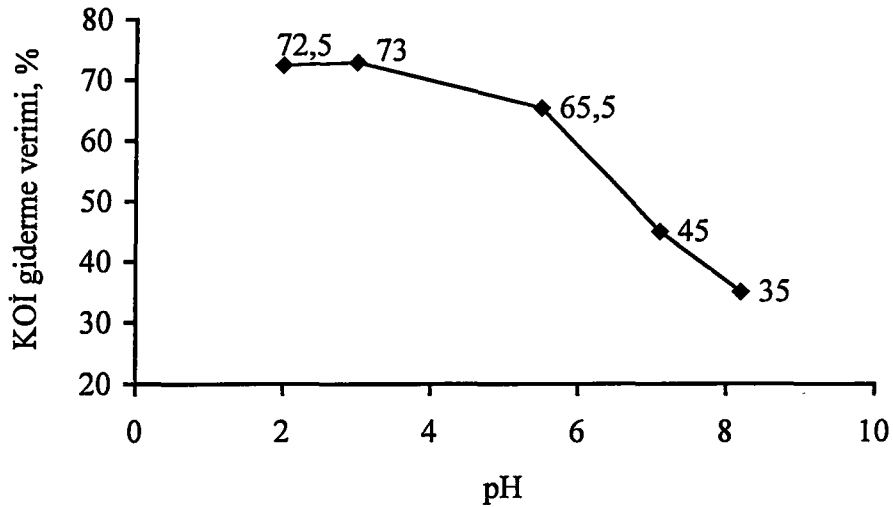
Başlangıç deneyleri olması ve başlangıçtaki anaerobik olarak arıtılmış numune teminindeki zorluk nedenleriyle; bu kısımda gerçekleştirilen tecrübeler seyreltilmiş anaerobik arıtma çıkışı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.1 SAnÇ 'da optimum pH'nın belirlenmesi

Sabit çalışma koşulları: KOİ:580mg/L, Fe^{2+} :85mg/L, H_2O_2 :840mg/L, Teorik H_2O_2 :1235mg/L

Çizelge 4.3 SAnÇ 'da optimum pH çalışması sonuçları

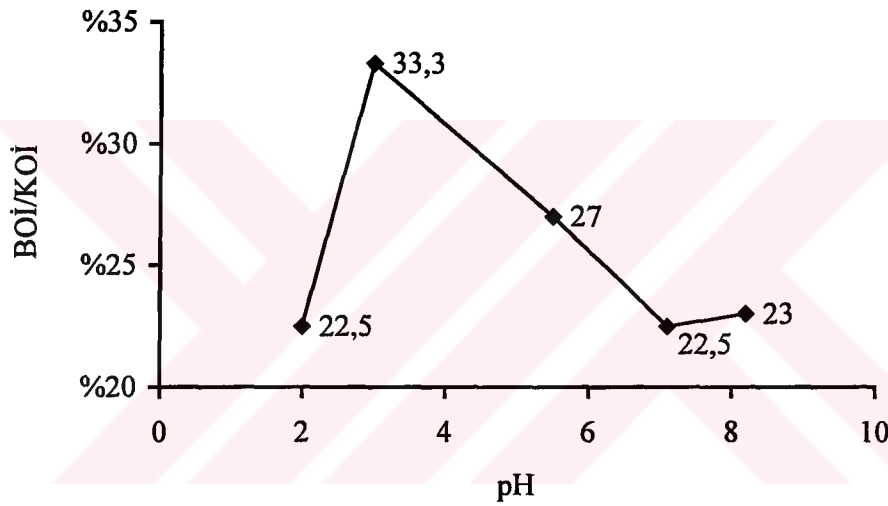
PH	2,0	3,0	5,5	7,1	8,2
KOİ,mg/L	160	157	200	320	375
%KOİG	72,5	73	65,5	45	35
Renk(Pt-Co)	0,1	0,0	0,2	0,6	3,2
%RG	100	100	100	98	87
BOİ ₅ , mg/L	36	53	54	72	86



Şekil 4. 1 SAnÇ'da Optimum pH'nın belirlenmesi

Şekil 4.1'den, yukarda belirtilen sabit çalışma koşullarında çalışılmasıyla, optimum pH:3.0 olduğu belirlenmiştir. Optimum pH'da, KOİ giderme verimi % 73 mertebesinde gerçekleşmiştir.

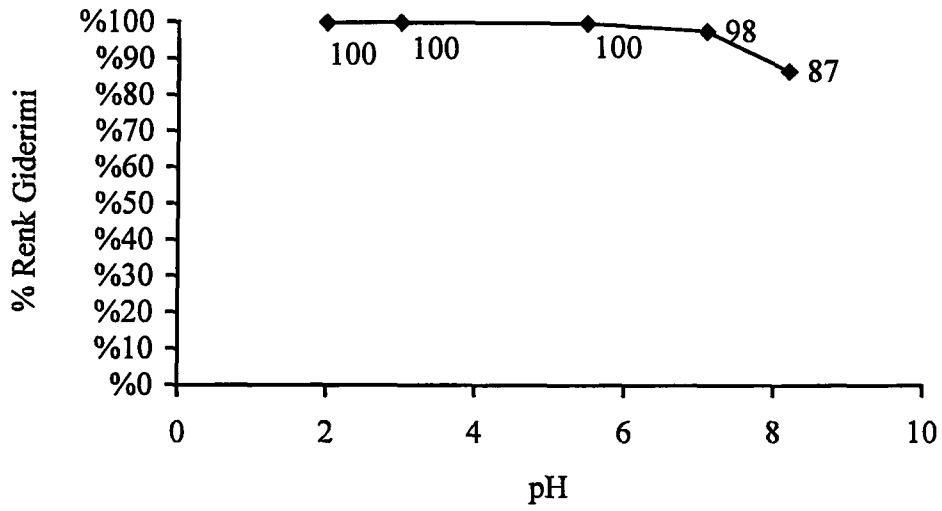
Bu çalışmanın devamında biyolojik olarak parçalanabilirliğin hangi seviyeye geldiğini görmek için BOİ₅ deneyleri yapılmış ve sonuçları Şekil 4.2'de farklı pH' lardaki BOİ/KOİ oranı olarak verilmiştir. Şekil'den pH=3'ün en yüksek BOİ/KOİ oranına sahip olduğu dikkat çekmektedir. Buna göre pH'nın 3 civarında olması ile biyolojik olarak parçalanabilir organiklerin oranı artmaktadır. Bu durum da optimum pH değerinin 3 civarı olduğunu göstermektedir. Optimum pH arayışı ile, BOİ/KOİ artış oranı toplam KOİ'nin %11'i mertebesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 4. 2 SANÇ'da Fenton + Kimyasal Çöktürme sonrası kalan organik maddelerde BOİ/KOİ oranının pH ile değişimi.

Değişen pH'larda gerçekleştirilen Fenton reaksiyonları sonucunda elde edilen Çizelge 4.3'de verilen renk giderimleri belirlenmiştir. Bu renk giderimleri Şekil 4.3'te mukayese için gösterilmiştir. Orijinal pH'da (pH:8.2) %87'lik bir renk açılması gerçekleşmiştir. Şekil'den numunedeki rengin Fenton oksidasyonu ile genelde pH'a bağlı olmadan giderildiği, pH < 6 için renk giderme oranının %100 olduğu görülmektedir.

Optimum pH tesbiti için yapılan bu kısım çalışmada, elde edilen sonuçlardan seyreltilmiş anaerobik çıkış numunesinde Fenton çalışması için optimum pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki deney setleri bu pH değerinde çalışılmıştır.



Şekil 4. 3 SAnÇ 'da Farklı pH'larda %Renk giderimi

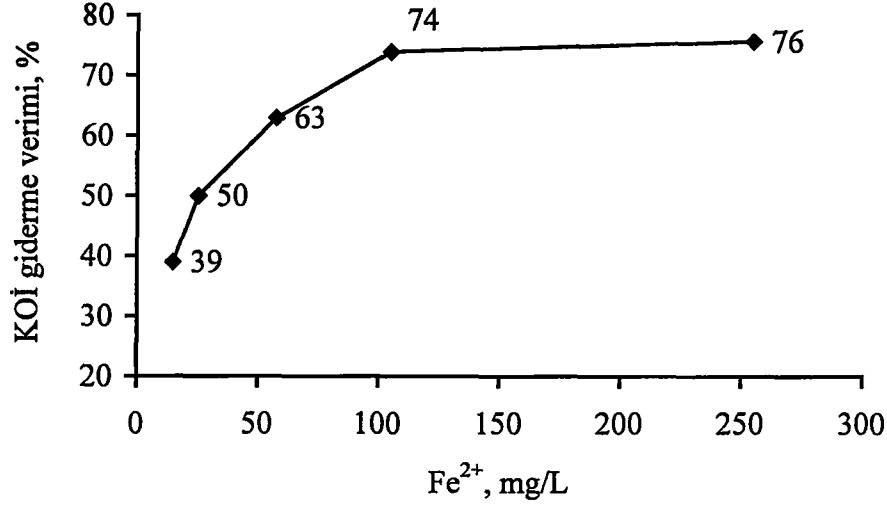
4.2.1.2 SAnÇ 'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi

Sabit çalışma koşulları; KOİ:580mg/L, pH:3.0, H_2O_2 : 840mg/L

Çizelge 4.4 SAnÇ 'da optimum Fe^{2+} çalışması sonuçları

Fe^{2+} mg/L	15	25	57	105	250
KOİ,mg/L	355	290	215	150	140
%KOİG	39	50	63	74	76

Optimum demir dozunun belirlenmesi aşamasında elde edilen bulgular, Çizelge 4.4 ve Şekil 4.4'de sunulmuştur. Görüldüğü üzere, optimum Fe^{2+} dozu 100 mg/L civarında gerçekleşmektedir. Optimum Fe^{2+} dozunda KOİ giderme oranı %74 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.4 SAnÇ'da Optimum Fe²⁺ dozunun belirlenmesi

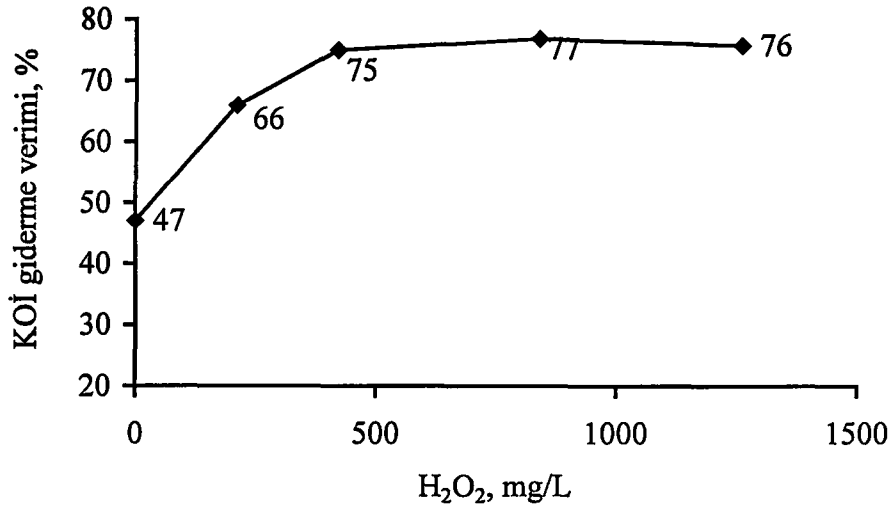
4.2.1.3 SAnÇ 'da optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi

Sabit çalışma koşulları; KOİ:580mg/L, Fe²⁺:100mg/L, pH:3.0

Çizelge 4.5 SAnÇ'da Optimum H₂O₂ çalışması Sonuçları

H ₂ O ₂ , mg/L	0	420	840	1260
KOİ, mg/L	305	145	135	140
%KOİG	47	75	77	76

Optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi için yapılan çalışmalarda alınan sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'de verilmiştir. Optimum H₂O₂ dozununun 500 mg/L civarında olduğu ve bu dozla enaz %75 KOİ gidermesinin sağlanabildiği belirlenmiştir. 500 mg/L'den sonra uygulanan yüksek H₂O₂ dozlarına rağmen KOİ giderme veriminde ancak %1-2 artış temin edilebilmektedir.



Şekil 4. 5 SAnÇ'da optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi

4.2.1.4 SAnÇ deneylerinin değerlendirilmesi

KOI konsantrasyonu 580 mg/L olan SAnÇ numunesinde yapılan deneyler sonucunda optimum çalışma şartları; pH:3.0, Fe²⁺:100 mg/L, H₂O₂ :500 mg/L şeklinde belirlenmiştir. 580 mg/L KOİ yükü için teorik olarak 1230 mg/L H₂O₂ gerekmektedir. Buradan, çalışılan numune için optimum H₂O₂ dozunun teorik dozun yaklaşık %40'ına karşılık geldiği hesaplanabilir. Ayrıca, H₂O₂/KOİ: 0.86 (w/w) ve H₂O₂/Fe²⁺: 5(w/w) olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında yapılan çalışmalarla KOİ gideriminde %75, Renk gideriminde %100'lük bir giderme verimliliği elde edilmektedir. Diğer taraftan KOİ'nin 1/3 oranında biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştüğü BOİ₅ deneylerinden belirlenmiştir. Oluşan çamur hacminin 1 saatlik bir dinlenme neticesinde mevcut hacmin 1/15'i mertebesinde olduğu tesbit edilmiştir.

4.2.2 Anaerobik çıkış suyu(AnÇ) çalışması

Anaerobik arıtmadan geçmiş sızıntı suyunda da dozaj optimizasyonu yapılmış olup, bir önceki çalışmada elde edilen optimum pH: 3.0 değerinin literatürdeki değerlerle örtüşmesinden dolayı Fe²⁺ ve H₂O₂ dozları için optimum doz belirlemesi pH:3,0 de yapılmıştır.

4.2.2.1 AnÇ'da optimum Fe²⁺ dozunun belirlenmesi

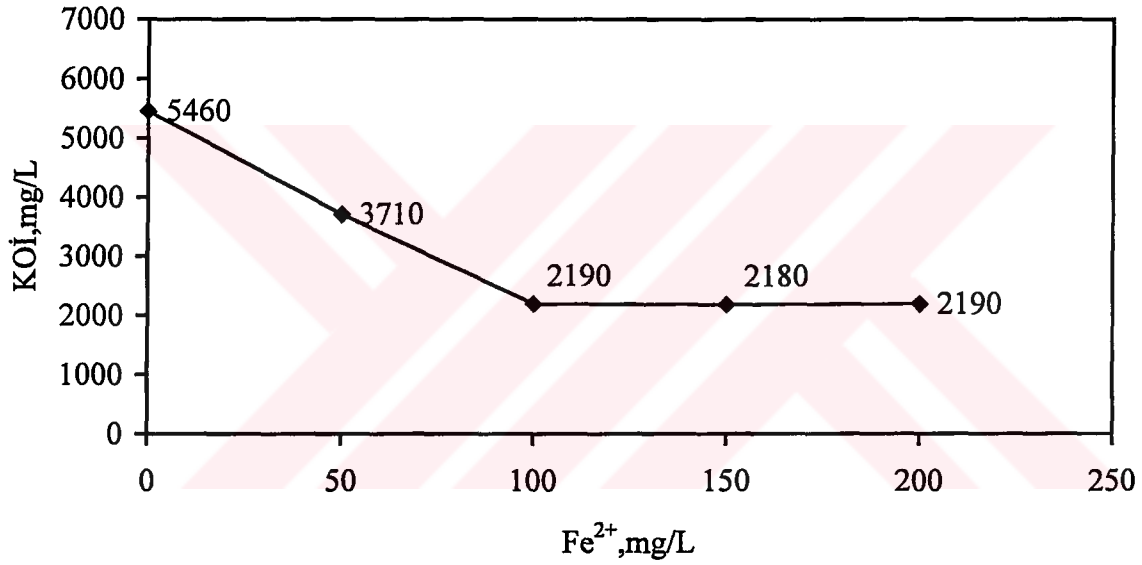
Sabit çalışma koşulları: KOİ:6700 mg/L, H₂O₂: 6660 mg/L, Teorik H₂O₂: 14250mg/L, pH:3.0

Bu kısımdaki çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6 ila 4.7'de verilmiştir.

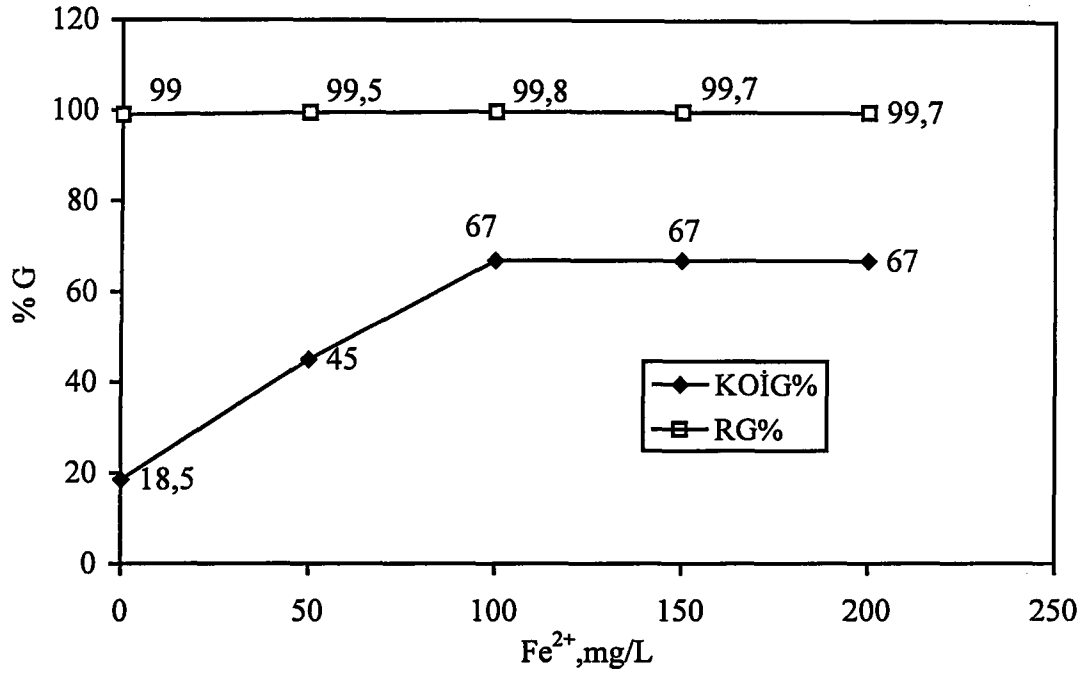
Sonuçlardan, optimum Fe^{2+} dozunun 100 mg/L olduğu, bu dozda KOİ'nin 2190 mg/L değerine, %67 KOİ giderme verimi ile indiği ve rengin ise beklendiği üzere her halükarda %100 mertebesinde giderildiği belirlenmektedir.

Çizelge 4.6 AnÇ 'da optimum Fe^{2+} çalışması sonuçları

Fe^{2+} mg/L	0	50	100	150	200
KOİ, mg/L	5460	3710	2190	2180	2190
KOİG%	18,5	45	67	67	67
Renk(Pt-Co)	4,9	1,8	1,0	1,3	1,4
RG%	99	99,5	99,8	99,7	99,7



Şekil 4. 6 AnÇ'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi



Şekil 4. 7 AnÇ'da optimum Fe²⁺ dozunun belirlenmesinde giderim verimliliği

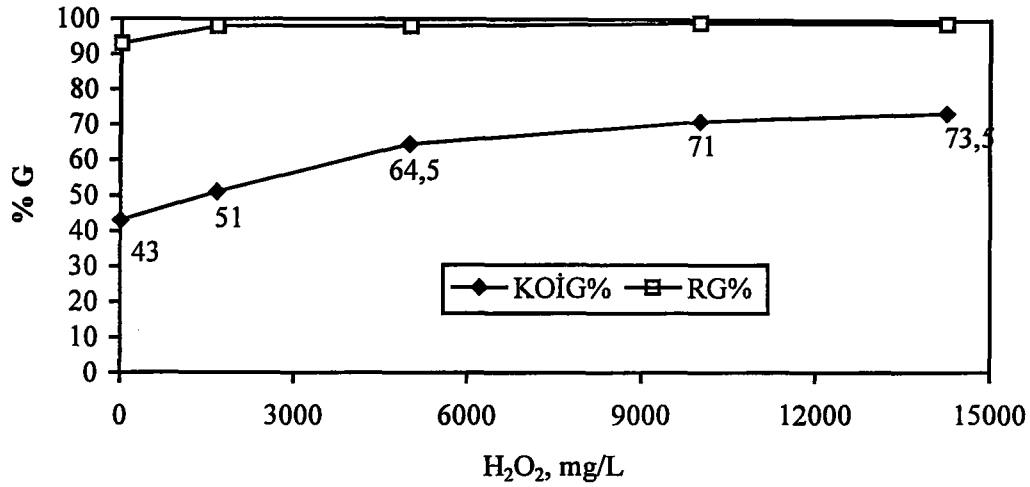
4.2.2.2 AnÇ'da optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi

Anaerobik çıkış suyu optimum H₂O₂ dozu için sabit çalışma şartları: KOİ:6700mg/L, pH:3.0, Fe²⁺:100mg/L

Bu kısım çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7 ve Şekil 4.8'de sunulmuştur. Bu çalışmanın sonuçlarından, KOİ gidermek için H₂O₂ ilavesi teorik dozda olduğunda %73.5, teorik dozun yaklaşık 1/3'üne tekabül eden 5000 mg/L mertebesinde ise %64.5'lik bir giderme verimliliğine ulaşılmaktadır. Kısacası KOİ giderme veriminde %9'luk bir artış sağlamak için H₂O₂ dozunu yaklaşık 3 kat artırmak gerekmektedir. Elde edilen bu değerler ışığında AnÇ örneği için optimum H₂O₂ dozunun 5000 mg/L olduğu belirtebiliriz.

Çizelge 4.7 AnÇ 'da optimum H₂O₂ çalışması sonuçları

H ₂ O ₂ mg/L	0	1665	5000	10000	14250
Teorik %	0	12	35	70	100
KOİ, mg/L	3800	3280	2380	1940	1780
KOİG%	43	51	64,5	71	73,5
Renk(Pt-Co)	29	9	7	4	4
RG%	93	98	98	99	99



Şekil 4.8 AnÇ'da optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesinde giderim verimliliği

4.2.2.3 AnÇ deneylerinin değerlendirilmesi

Anaerobik arıtma çıkışı numunesi ile yapılan Fenton uygulaması sonucunda optimum dozlar Fe²⁺: 100 mg/L, H₂O₂: 5000 mg/L olarak elde edilmiştir. Optimum H₂O₂ dozu ihtiyaç duyulan teorik dozun % 35'i kadardır. H₂O₂/KOİ: 0.75(w/w), H₂O₂/Fe²⁺: 50/1 (w/w) olarak tesbit edilmiştir. Bu optimum şartlarla KOİ gideriminde yaklaşık %64.5'lik, renk gideriminde de %99'luk bir başarı sağlanmıştır. Çamur hacmi ise 1 saatlik dinlenme sonrası çalışılan örnek hacminin 1/10'u olarak ölçülmüştür.

Önceki seyreltilmiş anaerobik arıtma çıkışı tecrübesiyle mukayese edildiğinde; KOİ gidermede başarının %75'lerden %65'ler mertebelerine indiği, ortamda 100 mg/L Fe²⁺ konsantrasyonu varlığından sonra başlangıç KOİ değerinin her hali için Fenton reaksiyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.

4.2.3 Anaerobik + Aerobik Arıtma Çıkışı(AnaAeÇ)Çalışması

Bu kısımda Anaerobik + Aerobik arıtma çıkış suyu örneği kullanılmıştır. Yukarıdaki önceki çalışmalar ile paralellik göstererek bu numunede de optimum pH, Fe²⁺ ve H₂O₂ dozları belirlenmiştir. Bunlara ilave olarak diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırılması açısından, KMnO₄ ve Aktif -C tozu kullanımının arıtma verimine olan katkıları araştırılmıştır.

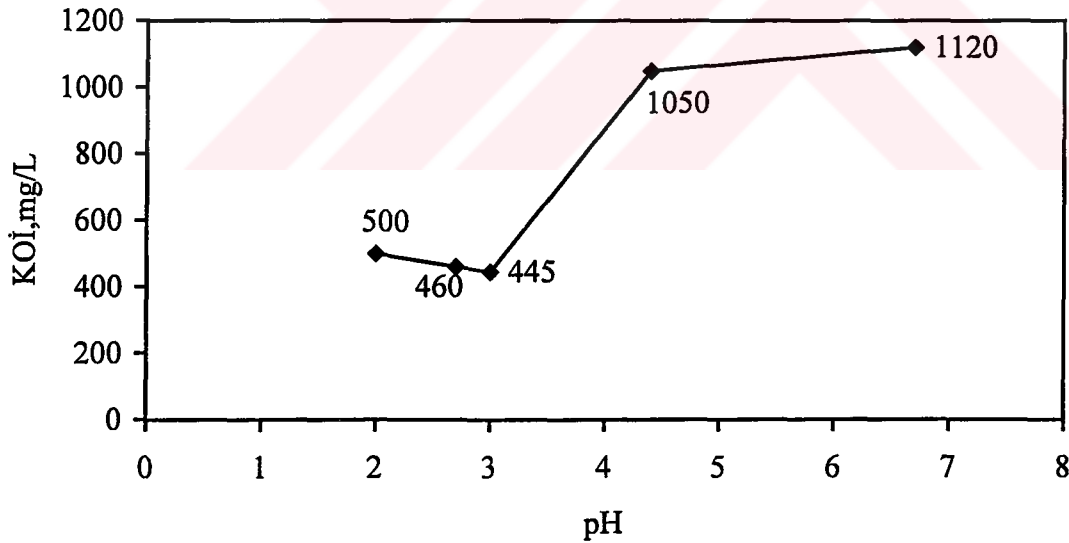
4.2.3.1 AnAeÇ'da optimum pH belirlenmesi

Sabit Çalışma Koşulları; KOİ: 1750mg/L, H_2O_2 : 2670 mg/L (Teorik dozun %72'si), Teorik H_2O_2 : 3720 mg/L, pH: 6.7(orijinal numune), Fe^{2+} :267mg/L, $H_2O_2/KOİ$: 1.5, H_2O_2/Fe^{2+} : 10/1

Bu kısım çalışma sonuçları; Çizelge 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu sonuçların incelenmesi ile; optimum pH değerinin 3 civarında olduğu görülmüştür. Önceki 2 çalışmada da optimum pH değerinin 3 civarında çıkması, bu reaksiyonun gerçekleşmesi için $pH \approx 3$ genel optimum pH değerine delalet etmektedir. Optimum pH'da KOİ gideriminin %75'e vardığı ve KOİ değerinin 400'ler mertebesine indiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.8 AnAeÇ'da optimum pH çalışması verileri

pH	2,0	2,7	3,0	4,4	6,7
KOİ, mg/L	500	460	445	1050	1120
%KOİG	71,5	74	75	40	36



Şekil 4.9 AnAeÇ'da optimum pH'nın belirlenmesi

4.2.3.2 AnAeÇ'da optimum Fe^{2+} dozunun belirlenmesi

Sabit çalışma koşulları:

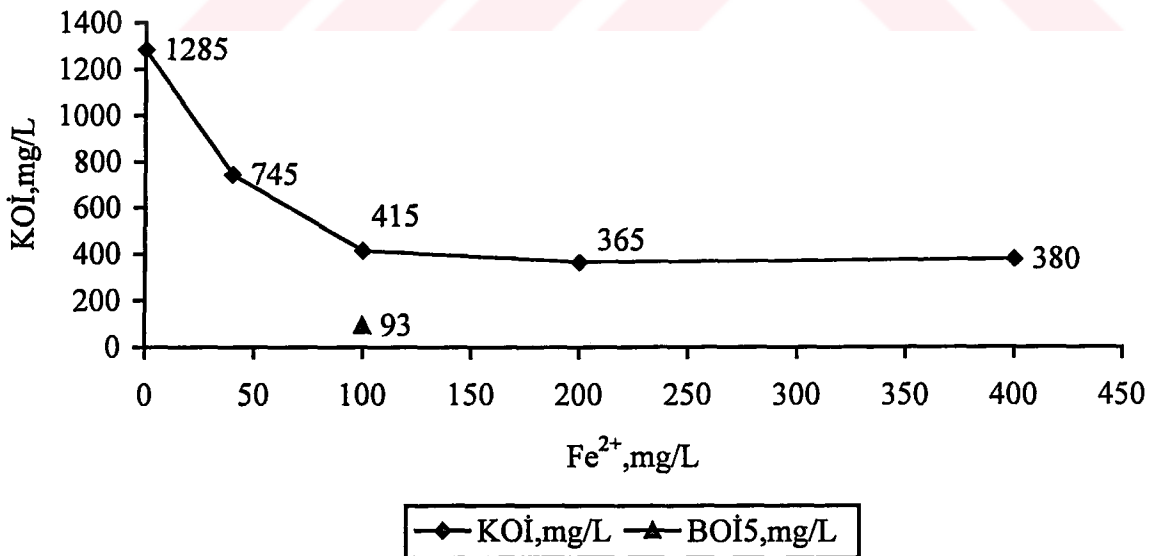
KOİ:1750mg/L, H₂O₂:2670mg/L(Teorik dozun%72'si), pH:3.0, H₂O₂/ KOİ:1.06 (w/w)

Bu kısım çalışma sonuçları Çizelge 4.9 ve Şekil 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.9 AnAeÇ'da optimum Fe²⁺ dozu belirlenmesi

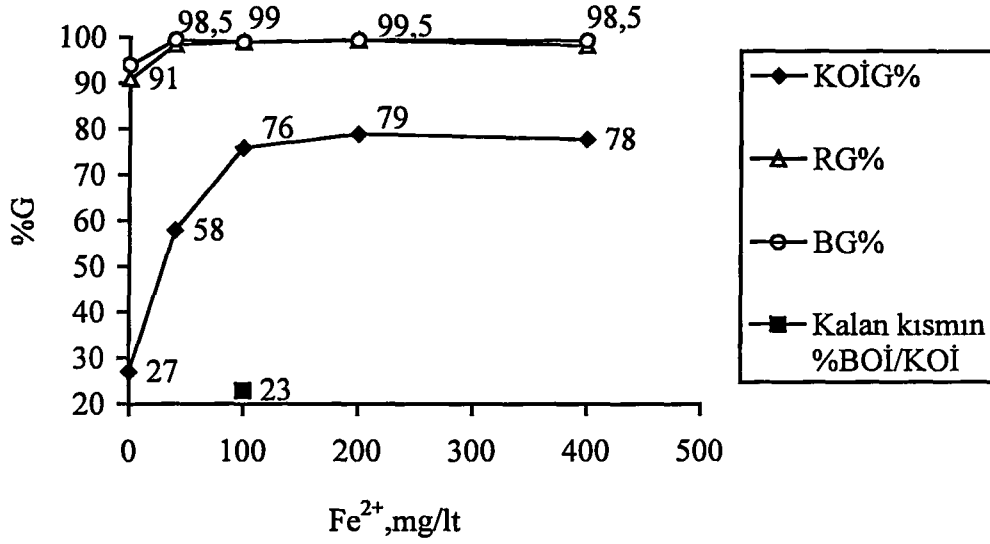
Fe ²⁺ ,mg/L	400	200	100	40	0
KOİ,mg/L	380	365	415	745	1285
KOİG%	78	79	76	58	27
Renk(Pt-Co)	1,9	0,7	1,5	1,8	13,0
RG%	98,5	99,5	99	98,5	91
Bulanıklık,NTU	3	4	6	3	33
BG%	99,5	99,5	99	99,5	94
BOİ ₅ ,mg/L			93		

AnAeÇ'da optimum Fe²⁺ dozu 100mg/L olarak bulunmuştur. Burada KOİ giderimi %76 olarak gerçekleşmiştir. Bu çalışmanın Fenton + Kimyasal Çöktürme sonrasındaki üst fazında da BOİ₅ değerinin 93mg/L olduğu belirlenmiştir. Renk ve Bulanıklığın ise hemen hemen tamamı giderilmiştir.



Şekil 4.10 AnAeÇ'da KOİ'nin Fe²⁺ dozuna göre değişimi

Elde edilen bu değerler ışığında 100 mg/L'lik optimum Fe^{2+} dozu ile % 76 gibi bir KOİ giderimine ilave olarak, kalan organik kısmında yaklaşık % 23 kadarının biyolojik olarak parçalanabilir bir yapıya dönüştürüldüğü görülmektedir.



Şekil 4.11 AnAeÇ'da optimum Fe^{2+} dozu çalışmasında giderim verimliliği

4.2.3.3 AnAeÇ'da optimum H_2O_2 dozunun belirlenmesi

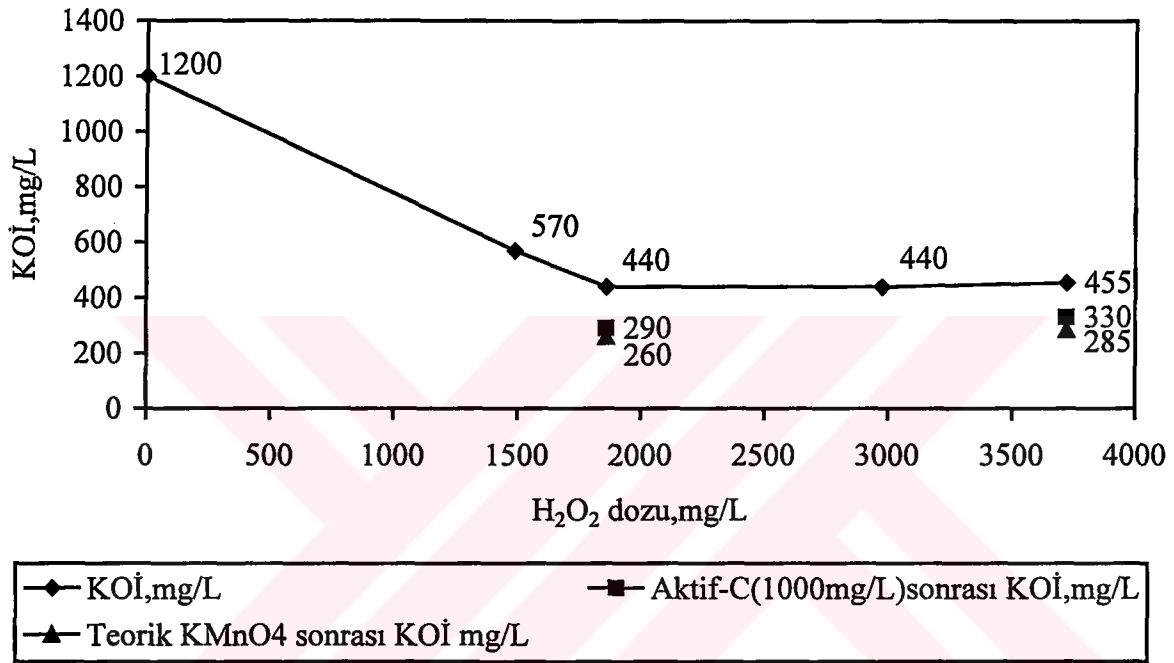
Sabit çalışma koşulları: KOİ: 1750mg/L, Fe^{2+} : 100mg/L, pH:3.0, Teorik H_2O_2 :3720mg/L

Çizelge 4.10 AnAeÇ'da optimum H_2O_2 çalışması verileri

H_2O_2 ,mg/L	3720	2975	1860	1490	0
Teorik H_2O_2 %'si	100	80	50	40	0
KOİ, mg/L	455	440	440	570	1200
KOİG%	74	75	75	67,5	31,5
Renk(Pt-Co)	1,1	1,2	1,2	1,2	41,2
RG%	98,5	99	99	99	70
Bulanıklık (NTU)	4	3	3	3	125
BG%	99,5	99,5	99,5	99,5	85

Çizelge 4.11 AnAeÇ'da Fenton + kimyasal çöktürme sonrası Aktif-C ve KMnO_4 çalışması

H_2O_2 ,mg/L	1860	3720
Aktif-C(1000mg/L)sonrası KOİ,mg/L	290	330
%ACSG	83.5	81
Teorik KMnO_4 sonrası KOİ mg/L	260	285
%PSG	85	84

Şekil 4.12 AnAeÇ'da optimum H_2O_2 dozu çalışmasında KOİ

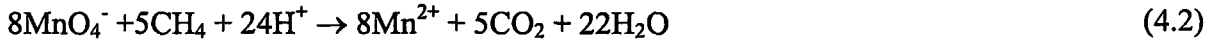
Çizelge 4.10 ila 4.11 ve Şekil 4.12 ila 4.13 den görüleceği üzere;

- Optimum H_2O_2 dozlaması teorik dozun %50'si (1860 mg/L) olarak belirlenmiştir.
- Optimum H_2O_2 , Fe^{2+} ve pH şartlarında gerçekleştirilmiş oksidasyon çıkış suyuna 1000 mg/L aktif-C tozu tatbik edilmiş, %83.5 toplam KOİ giderimine erişilmiştir.
- Teorik H_2O_2 ve optimum Fe^{2+} ve pH şartlarında gerçekleştirilmiş oksidasyon çıkış suyuna tatbik edilen 1000 mg/L aktif-C tozu ile, %81 toplam KOİ giderimi elde edilmiştir.
- Optimum H_2O_2 , Fe^{2+} ve pH şartlarında gerçekleştirilmiş oksidasyon çıkış suyuna teorik oranda KMnO_4 (1740mg/L) tatbik edilmiş, %85 toplam KOİ giderimine erişilmiştir.

- Teorik H_2O_2 ve optimum Fe^{2+} ve pH şartlarında gerçekleştirilmiş oksidasyon çıkış suyu teorik oranda tatbik edilen $KMnO_4$ (1800mg/L) ile, %84 toplam KOİ giderimi elde edilmiştir.

Aktif-C ve $KMnO_4$ uygulamaları pH:3.0'de gerçekleştirilmiştir. Her iki uygulamada Fenton + kimyasal çöktürme proseslerinde olduğu gibi 2 saat süreli 30 d/d.'da yapılmış ve 1 saatlik çökelme sonrasında KOİ ölçülmüştür.

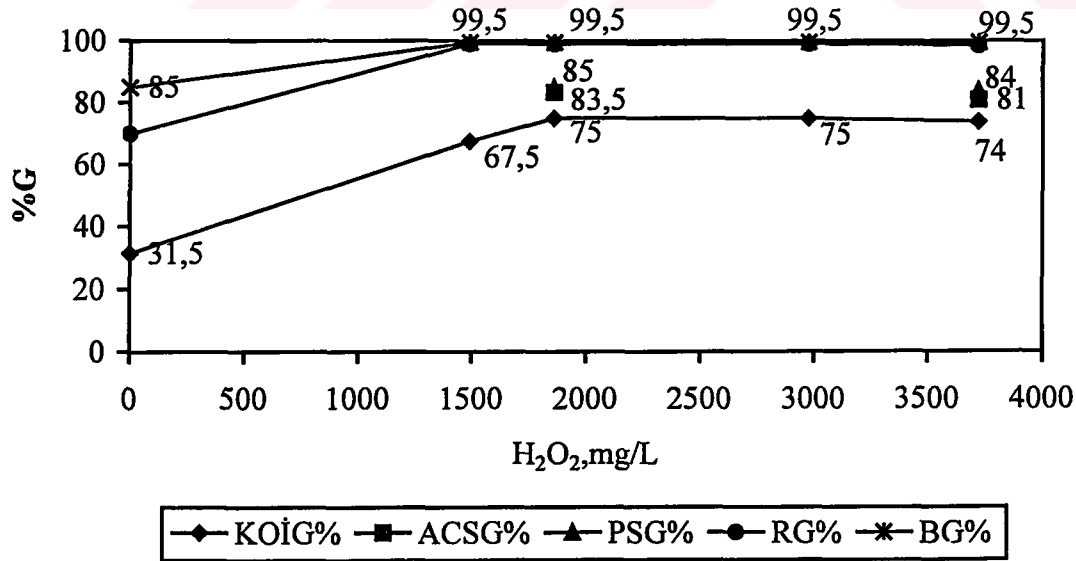
Bilinen KOİ değerine karşılık gelen teorik orandaki $KMnO_4$ (4.2) ve (4.3) yardımıyla aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:



Teorik $KOİ = 32 \cdot 10 = 320$ mg/L

Teorik $KMnO_4 = 8 \cdot 158 = 1264$ mg/L

$KMnO_4 / KOİ = 1264 / 320 = 3.95$



Şekil 4. 13 .AnAeÇ'da optimum H_2O_2 dozu çalışmasında giderim verimliliği

4.2.3.4 AnAeÇ deneylerinin değerlendirilmesi

AnAeÇ numunesinde de optimum pH değeri 3.0 ve optimum Fe^{2+} dozu:100 mg/L bulunmuştur. Optimum H_2O_2 dozu 1860 mg/L (teorik dozun %50'si) olarak gerçekleşmiştir. AnAeÇ numunesinin yapmış olduğumuz çalışma açısından önemi büyüktür. Çünkü, sızıntı suyunun arıtımında biyolojik arıtma yöntemleri ile ulaşılmış nihai noktayı ifade etmektedir. Bu açıdan bakıldığında, deşarj edilebilir değerleri sağlamada Fenton prosesinin katkısı kayda değerdir. AnAeÇ numunesi ile yapılan Fenton + kimyasal çöktürme uygulamasında teorik dozun %50'si oranda bir H_2O_2 dozlamasıyla %75 lere varan bir arıtma verimi elde edilmiştir. Bu oranın önceki diğer çalışmalarda yaklaşılan oran değerleri ile aynı olduğu dikkat çekmektedir. Bu çalışmaların üst fazında ilave olarak gerçekleştirilen KMnO_4 oksidasyonu ve aktif-C tozu uygulama çalışmaları ile de verimliliğin %80'lerin üzerine taşındığı gözlemlenmiştir. AnAeÇ deneyleri neticesinde toplam hacmin 1/10'u oranında bir çamur hacmi oluşmuştur.

4.2.4 Ham sızıntı suyu(HSS) çalışması

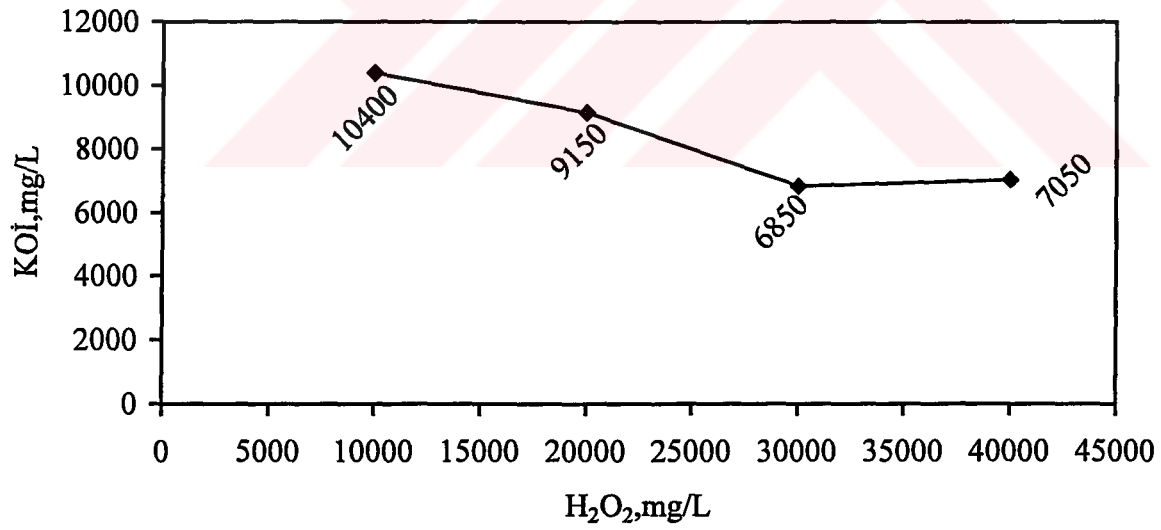
HSS hem yüksek KOİ (17000mg/L) değerine, hem de oldukça kompleks bir yapıya sahip olması nedeniyle, kimyasal olarak arıtılması ekonomik açıdan uygun olmayacağı yaygın kanaattir. Buna karşın, bu çalışmada yukarıda yapılan çalışmaları tamamlamak ve mukayese imkanı elde etmek amacıyla Fenton reaksiyonu deneyleri yapılmıştır. Yüksek KOİ konsantrasyonunu giderebilmek için, reaktif miktarlarını daha az KOİ içeren önceki çalışmalara oranla yüksek tutmak gerekmiştir. Bu durum, gerek reaksiyon süresi açısından ve gerekse KOİ ölçümlerinde reaksiyona girmeden kalan bakiye H_2O_2 'in girişim oluşturması açısından sıkıntı doğurmuştur. H_2O_2 nin bozunma hızı ilave edilen yüksek dozdaki Fe^{2+} konsantrasyonu ile artırılmaya çalışılmıştır.

Ham sızıntı suyu için sabit çalışma şartları: KOİ:16800mg/L, pH:3.0

Bu kısım çalışmaya ait sonuçlar; Çizelge 4.12 ve Şekil.4.14.'da verilmiştir. Bunlara göre teorik oranın değişik %leri için yapılan denemeler sonucunda en fazla %59 KOİ giderme verimi elde edilebilmiştir. Renk giderimi ise her Fenton deneyindeki gibi enaz %98 oranında giderilmiştir. Bu çalışmadan, teorik oranda gerekli H_2O_2 dozundan fazlasının verilmesinin KOİ giderme verimini artırıcı yönde etkisinin olmadığı ve Fe^{2+} iyonu konsantrasyonunun belirli bir noktadan itibaren reaksiyonu artırıcı yönde etkili olamadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.12 HSS çalışması sonuçları

H ₂ O ₂ ,mg/L	10000	20000	20000	20000	20000	30000	40000
Fe ²⁺ , mg/L	1500	1500	3000	4500	6000	4500	6000
H ₂ O ₂ teorik%	28	56	56	56	56	84	112
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (w/w)	6,67	13,3	6,67	4,44	3,67	6,67	6,67
KOİ, mg/L	10400	10200	9150	8800	8750	6850	7050
KOİG%	38	39	45	48	48	59	58
Renk(Pt-Co)	8	4	6	8	8	4,5	4,5
RG%	98	99	98,5	98	98	99	99
H ₂ O ₂ / KOİ (w/w)	0.60	1.20	1.20	1.20	1.20	1.80	2.40

Şekil 4.14 HSS'da H₂O₂ -KOİ diyagramı

Şekil 4.14'deki veriler sabit H₂O₂ /Fe²⁺ :6,67 oranında elde edilmiştir.

4.2.4.1 HSS çalışmalarının değerlendirilmesi

HSS ile yapılan çalışmalar neticesinde, optimum H_2O_2 dozu:30000 mg/L, Fe^{2+} dozu :4500 mg/L olarak belirlenmiştir. Teorik H_2O_2 dozunun % 85'lik bir kısmı ile HSS için %59 'luk KOİ indirgemesi gerçekleşmiştir. Katalizör olarak kullanılan Fe^{2+} miktarının artırılmasında görüleceği üzere giderme verimine belli bir noktaya kadar katkı sağlamaktadır. Yapılan bu çalışmalar ışığında yüksek KOİ yükü ile çalışılan HSS'da Fenton + kimyasal çöktürme prosesinin verimliliği düşük KOİ yükü ile yapılan çalışmalara nispetle yaklaşık 1/5 oranında azalmıştır. Oluşan çamur, tüm numune hacminin 1/5'ini oluşturmuştur.

4.2.5 $KMnO_4$ ile yapılan oksidasyon çalışması

Kuvvetli bir oksidant madde olan $KMnO_4$ 'ın HSS, AnÇ ve AnAeÇ numuneleri üzerindeki KOİ indirgeme verimliliği de araştırılarak Fenton+kimyasal çöktürme uygulaması ile karşılaştırılmasına imkan sağlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.13.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.13 $KMnO_4$ ile yapılan oksidasyon çalışması sonuçları:

Numune Türü	$KMnO_4$, mg/L	H_2SO_4 , mg/L	KOİ, mg/L	KOİG%
Ham sızıntı suyu numunesi KOİ:16800 mg/L	6720 (t)	6230(t)	5730	66
	3360	pH:3.0	6350	62
Anaerobik arıtma çıkış suyu numunesi KOİ:2920 mg/L	1145(t)	1065(t)	1250	58
	570	pH:3.0	1615	45
Anaerobik+Aerobik arıtma çıkış suyu numunesi KOİ:1750mg/L	670(t)	625(t)	415	76
	335	pH:3.0	1165	33

(t: teorik miktar)

4.2.5.1 $KMnO_4$ ile yapılan oksidasyon çalışması değerlendirmesi

$KMnO_4$ çalışmaları her üç değişik numune (HSS, AnÇ ve AnAeÇ) için de biri teorik oranda (bkz. Denklem 4.2 ve Denklem 4.3) $KMnO_4$ ve H_2SO_4 ilaveleri ve diğeri ise pH:3.0 şartlarında teorik $KMnO_4$ değerinin %50'sinden ibaret konsantrasyonlarda olmak üzere ikiye çalıştırılmıştır. Deneyler 100 ml hacimlerde 2 saat karıştırma ve 1 saat dinlendirme

şeklinde yapılmıştır. AnÇ ve AnAeÇ numuneleri için reaksiyon süresi yeterli gelirken, HSS için reaksiyonun tamamlanması 24 saatlik bir süre sonunda mümkün olabilmektedir. Sonuç olarak teorik dozlarla yapılan oksidasyon neticesinde HSS için %66, AnÇ için %58, AnAeÇ için ise %76'lık KOİ giderimi elde edilmiştir. pH:3,0 şartlarında HSS için 3360 mg/L 'lık dozlamayla %62, AnÇ için 570 mg/L 'lık dozlamayla %45 ve AnAeÇ için de 335 mg/L 'lık dozlamayla %33'lük verimler elde edilmiştir. Bu sonuçlar Fenton + kimyasal çöktürme uygulamasına kıyaslandığında HSS için KMnO_4 oksidasyonunun daha etkin olduğu görülecektir. AnAeÇ sonuçları her iki çalışma için de paralellik arzederken AnÇ çalışmaları Fenton + kimyasal arıtma uygulamasının lehine gerçekleşmiştir.



5. SONUÇ

Bilindiği üzere katı atık depo yeri sızıntı suları, depo yeri yaşlandıkça giderek düşen BOİ/KOİ oranlarına sahip olmaktadır. Bu oran çok eski depo yerleri için %10 mertebesine kadar inebilir. Bu durum, sızıntı sularının biyolojik ve diğer yöntemlerle arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır. Bu durum, sızıntı suları içinde bulunan organiklerin baskın olarak molekül ağırlığı daha yüksek bileşiklerden oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada anaerobik+aerobik arıtma sonrasında kalan KOİ'nin giderilmesi için, flordan sonra en yüksek yükseltgenler olduğu bilinen Fenton Reaksiyonu imkanı araştırılmıştır. Çalışma sonucunda aşağıdaki genel bulgular elde edilmiştir:

- Fenton reaksiyon verimliliği denenilen numuneler için aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

$$\text{AnAeÇ} > \text{AnÇ} > \text{HSS}$$

Buna göre; sızıntı sularının konsantrasyonu biyolojik arıtma ile azaltıldıkça Fenton Reaksiyonuna verdiği cevap da artmaktadır. Bu numunelere ait optimum koşullardaki KOİ giderme verimleri % oran olarak sırasıyla:

$$\%75 > \%64.5 > \%59$$

şeklinde gerçekleşmiştir.

- Biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suları seyreltildiğinde Fenton Reaksiyonu verimliliği artmaktadır. Seyreltilmiş AnÇ (580 mgKOİ/L) örneğinde de %75 KOİ giderme yakalandığı görülmüştür.
- Muhtelif kuvvetteki sızıntı sularında, Fenton reaksiyonu ile giderilebilecek en yüksek KOİ oranının %75 civarında kalacağı kanaati oluşmuştur.
- Fenton reaksiyonu için çok kuvvetli sızıntı suları (genelde HSS) hariç, tüm çalışmalarda katalitik etkiyi gerçekleştiren Fe^{2+} iyonunun 100 mg/L civarında olmasının optimum gidermenin temin edilmesi için yeterli olduğu belirlenmiştir. Çok kuvvetli (10,000 mgKOİ/L'den sonra) sızıntı sularında ise gerekli Fe^{2+} iyonu konsantrasyonu önemli miktarda (4000-5000 mg Fe^{2+} /L gibi) artmaktadır. Ancak, belirli bir konsantrasyondan sonra yine fazlasının faydasının olmadığı görülmektedir.
- Tüm sızıntı suyu örneklerinde Fenton reaksiyonlarının pH=3 civarında optimum sonuca

eriştiği kaydedilmiştir.

- Optimum KOİ giderimi için H_2O_2 tüketimi, anaerobik arıtma çıkışında (AnÇ) teorik ihtiyacın %35'inde ve aerobik arıtma çıkışı (AnAeÇ) numunesinde teorik ihtiyacın %50'sinde gerçekleşmiştir. Bu eğilimden farklı olarak, ham sızıntı suyu (HSS) örneğinde ise çok kuvvetli KOİ nedeniyle tüketilen H_2O_2 , teorik ihtiyacın %85'i gibi bir miktarı bulmuş ve buna rağmen elde edilen KOİ giderme verimi %59 ile enazda kalmıştır.
- Bulanıklık ve renk giderimleri, tüm Fenton oksidasyonu deneylerinde %98-100 arasında gerçekleşmiştir.
- Fenton uygulaması sonunda geriye kalan KOİ'nin % 23-33 kısmının biyolojik olarak ayrışabilen organiklerden oluştuğu BOİ deneyleri ile belirlenmiştir.
- Reaksiyon süresinin sızıntı suyunun kuvvetinin artması ile uzadığı saat boyutundan gün boyutuna vardığı belirlenmiştir.
- Oluşan çamur hacmi; Kirlilik seviyesi ve kullanılan Fe^{2+} iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak, 1/5 ila 1/15 hacim oranları arasında oluşmuştur.
- Fenton reaksiyonu sonrasında suya verilen $KMnO_4$ ve toz aktif-C ile toplam KOİ giderme veriminin %85'e yükseltildiği, bu suretle bu ilave işlemlerle suda kalan %10 oranındaki ilave organiklerin de giderildiği belirlenmiştir.
- $KMnO_4$ ile yapılan ilave çalışmada; AnÇ örneğinde Fenton reaksiyonundan daha düşük verimler (%58) elde edilmiştir. AnAeÇ örneğinde Fenton reaksiyonuna denk bir giderme (%76) gerçekleşmiştir. Buna karşılık, HSS örneğinde Fenton reaksiyonundan daha iyi (%66) başarı sağlanmıştır.

Bu deneysel araştırma çalışmasındaki tüm bulgular göze alındığında; Fenton reaksiyonu uygulamasının sızıntı sularının biyolojik arıtılması sonrasında bıraktığı dayanıklı organiklerin oluşturduğu KOİ'yi gidermede ve kalite düzeltmede yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Anagiotou, C., vd., 1993 "Leachate Treatment by Chemical and Biological Oxidation", J. Environ. Sci. Health, A28(1), pp. 21-35.
- APHA, AWWA, WEF, 1995 "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Assoc., 19 th Ed., NW Washington, DC.
- Bookter, T.J., vd., 1982 "Stabilization Of Solid Waste In Landfills", Solid Waste Stabilization, Vol. EE6, pp. 1089-1100
- Calace, N. and Petronio, B. M., (1997), "Characterization of High-Molecular-Weight Organic-Compounds in Landfill Leachate - Humic Substances", J. Environ. Sci. Health, Vol. A32, No. 8, pp 2229-2244.
- Cameron R. D. and Koch F. A., "Toxicity of Landfill Leachates", J. Water Pollution Control Federation, Vol. 52, No. 4, pp. 760-769.
- Chian, E.S.N. and De Walle, F.B., 1997, "Treatment of High Strength Acidic Wastewater with a Completely Mixed Anaerobik Filter", Water Research, Vol. 11, pp. 295-304.
- Çevre Bakanlığı, Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 1994
- Enzminger, J.D., vd., 1987 "Treatment of Landfill Leachates", Journal of Hazardous Materials, 14, 83-101.
- Gau, S.H. ve Chang, F.S., 1996 "Improved Fenton Method To Remove Recalcitrant Organics In Landfill Leachate", Wat. Sci. Tech., Vol. 34, No. 78, pp. 455-462
- Gourdon, R., vd., 1989 "Fractionation of the Organic Matter of a Landfill Leachate befor and after Aerobic or Anaerobic Biological Treatment", Wat. Res. Vol. 23, No. 2, pp. 167-173.
- Gönüllü, M.T., 1987 "Katı Atık Depo Yerlerinde Oluşan Sızıntı Suyu Kirletici Özelliklerinin Belirlenmesi ve Bunların Zamanla Değişimini İfade Eden Matematiksel Modellerin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat-Çevre Programı, İstanbul
- Harmsen J., (1983), "Identification of Organic Compunds in Leachate from a Waste Tip", Water Research, Vol. 17, No. 6, pp. 699-705.
- Ho, S., vd., 1974 "Chemical treatment of leachates from sanitary landfills", Journal WPCF, vol. 46, No. 7, pp. 1776-1791.
- Imai, A., Onuma, K., Inamori, Y. and Sudo, R., (1995), "Biodegradation and Adsorption in Refractory Leachate Treatment by the Biological Activated Carbon Fluidized-Bed Process", Water Research, Vol. 29, Iss. 2, pp. 687-694.
- Inanç, B., vd., 2000 "Characterization and anaerobic treatment of the sanitary landfill leachate in Istanbul", Wat. Sci. Tech., vol. 41, No. 3, pp. 223-230.
- Ivan, W.C., vd., 1999 "Fenton Coagulation of UASB – Pretreated Leachate", Asian Waterqual
- Johansen, O.J. and Carlson, D.A., 1976, "Characterization of Sanitary Landfill Leachates", Water Research, Vol. 10, pp. 1129-1134.
- Kettunen, R.H., (1997), "Treatment of Landfill Leachates by Low-Temperature Anaerobic and Sequential Anaerobic-Aerobic Processes", PhD Thesis, Tampere University of

Technology, P.O.B. 527, Publications 206, Tampere, Finland

McBean E. A., Rovers F. A. and Farquhar G. J., Solid Waste Engineering, 1995, sh 293

Mortimer, C.E., 1986, "Chemistry", Wadsworth Publishing Co., 6th Ed., Belmont, California.

Öztürk, M., 1999 "Anaerobik Arıtma Ders Notları", Y.T.Ü., Fen Bil. Enst., Çevre Müh. A.B.D., İstanbul

Pohland F. G., (1980), "Leachate Recycle as Landfill Management Option", J. Environ. Eng., Vol. 106, No. EE6, pp. 1057-1069.

Qasim S. R., Chiang W., (1994), "Sanitary Landfill Leachate, Generation, Control and Treatment", Technomic Publishing Compnay, Inc., Pensylvania USA, pp.

Soo, M.K., vd. (1997) "Landfill Leachate Treatment By A Photoassisted Fenton Reaction", Wat. Sci. Tech., Vol. 35, No. 4, pp. 239-248

Steensen M, (1997), "Chemical oxidation for the treatment of leachate – Process comparison and results from full-scale plants", Wat. Sci. Tech., Vol. 35, No. 4, pp. 249-256

Şengül, F. Ve Küçükgil, E.Y., 1997 "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel – Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", D.E.Ü., Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir

Tittlebaum M. E., (1982), "Organic Carbon Content Stabilization Through Landfill Leachate Recirculation", J. Water Pollution Control Federation, Vol. 54, No. 5, pp. 428-433

www.h2o2.com

Yıldız, Ş., 2000 "Katı Atık Düzenli Depolama Sahalarında Oluşan Çöp Sızıntı Suları ve Arıtılması", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gebze.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	18.05.1965	
Doğum yeri	Giresun	
Lise	1978-1981	Giresun Lisesi
Lisans	1982-1987	Gazi Üniversitesi Müh.ve Mim.Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1998-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1990-1991	Başkan Gıda San. Ltd Şti.
1991-1994	M.E.B.Beykoz Fevzi Çakmak Lisesi
1994-1997	M.E.B.Yakacık E.M.L.
1997-Devam ediyor	Y.T.Ü.İnş. Fak. Çevre Müh. Böl.'de Uzman

