



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**KATI ATIK DEPOLAMA SAHASI SIZINTI
SULARINDAKİ MİKROKİRLETİCİLERİN
İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE
ARITIMI**

Havva ATEŞ

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Havva ATEŞ tarafından hazırlanan “Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Sularındaki Mikrokirleticilerin İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Arıtımı” adlı tez çalışması 03/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Ali BERKTAY

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Üye

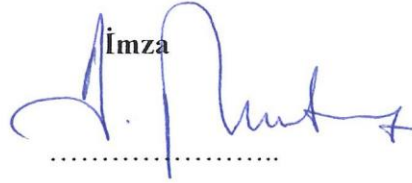
Prof. Dr. Bilgehan NAS

Üye

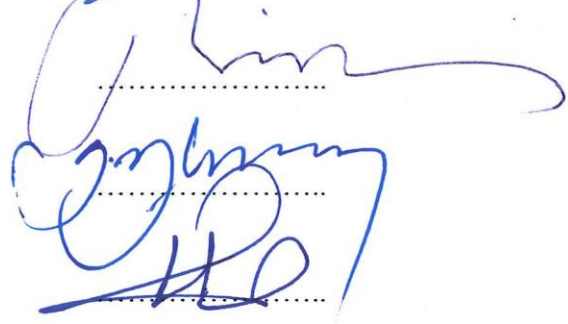
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ

Üye

Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ

İmza






Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 16101012 nolu ve 16401089 nolu projeler ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Havva ATEŞ

03.07.2019



ÖZET

DOKTORA TEZİ

KATI ATIK DEPOLAMA SAHASI SIZINTI SULARINDAKİ MİKROKİRLETİCİLERİN İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

Havva ATEŞ

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. M. Emin ARGUN

2019, 163 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. M. Emin ARGUN
Prof. Dr. Ali BERKTAY
Prof. Dr. Bilgehan NAS
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ
Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ**

Bu tez çalışmasında, Konya Aslım katı atık depolama sahası sızıntı suyunda poliaromatik hidrokarbon, pestisit, fitalat ve yüzey aktif madde gruplarından seçilen 16 adet mikrokirleticinin tespiti ve ileri oksidasyon proseslerinden Fenton oksidasyonu (FO), ozon oksidasyonu (OO), süperkritik su oksidasyonu (SKSO) ve kimyasal çöktürme, Fenton oksidasyonu ve ozon oksidasyonunu içeren birleşik arıtım prosesleri ile giderimleri incelenmiştir. Ayrıca, arıtma sonrası oluşan oksidasyon ürünleri kalitatif olarak belirlenmiştir.

Numuneler EPA 3510C yöntemine göre ekstrakte edildikten sonra gas kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Ham sızıntı suyunda yüksek miktarda fitalat ve fenol türü mikrokirleticilere rastlanmıştır. Di(2-etilhekzil)fitalat (DEHP) ve di-n-oktil fitalat (DNOP) sırasıyla 12,5-242 µg/L ve 0-180 µg/L aralığında bulunurken oktil fenol (OF) ve nonil fenol (NF) sırasıyla 6,09-38,2 µg/L ve 2,66-5,48 µg/L aralığında tespit edilmiştir. PAH (naftalin hariç) ve pestisit konsantrasyonları ise 1,5 µg/L yi aşmamıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, kullanılan tüm proseslerin fitalat, pestisit ve yüzey aktif maddelerin gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir. İncelenen fitalat grubu kirleticilerinden DEHP ve DNOP; Fenton ve SKSO prosesleriyle %90'nın üzerinde giderilirken ozon oksidasyonu ile %70 giderilmiştir. Ancak, butil benzil fitalat (BBP) alınan bazı sızıntı suyu numunelerinde tespit edilememiş olup, diğer iki fitalata kıyasla giderim verimleri oldukça düşüktür (Fenton için %60, SKSO için %35). PAH grubu mikrokirleticilerden sadece naftalin Fenton prosesiyile %100 oranında giderilmiş olup üç ve daha fazla benzen halkasına sahip PAH türleri için Fenton oksidasyonunun etkili olmadığı belirlenmiştir. Ozonlama ise iki ve üç halkalı PAH'lar için oldukça etkili olup naftalin (NAF) ve antrasen (ANT) %100, fluoranten (FL) ise %90 oranında giderilmiştir.

SKSO sistemi tek başına sızıntı suyunun KOİ değerini %98 oranında gidermiş olmasına rağmen, sızıntı suyunun yüksek kirliliğe sahip içeriği nedeniyle; kontrolsüz şartlarda PAH gideriminden ziyade PAH'ların oluşum mekanizmalarının gerçekleştirilebileceği tespit edilmiştir. Süperkritik şartlar ve organik maddenin teorik olarak tam oksidasyonu için gerekli oksijen eşdeğerinin (DOD) arıtmada önemli bir parametre olduğu ve bu koşullarda NAF %97, ANT %95 ve FL'nin ise %87 oranında giderildiği tespit edilmiştir.

Pestisit türleri için tüm ileri oksidasyon prosesleri etkili olup giderim verimleri %100'e kadar çıkmıştır. FO, OO ve SKSO prosesleri ile yüzey aktif maddelerden nonil fenol sırasıyla %99, %95 ve

%98 oranında giderilirken, oktil fenol ise %96, %80 ve %98 oranında giderilmiştir. Üç ve daha fazla benzen halkasına sahip PAH türlerinin birleşik arıtım ile giderim verimleri artarak %83 ile %100 seviyelerine ulaşmıştır.

Ozon oksidasyona kıyasla, Fenton prosesinde daha yüksek molekül ağırlığa sahip oksidasyon ara ürünleri oluşurken ozon oksidasyonunda daha düşük molekül ağırlığına sahip oksidasyon ara ürünleri saptanmıştır. Süperkritik su oksidasyonunda ise yüksek miktarda benzaldehit bulunmasının yanında 450-500°C sıcaklıklarda ham sızıntı suyunda bulunmayan ve yüksek halka sayısına sahip krisen ve piren gibi nihai ürünler de tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenton oksidasyonu, fitalat ve yüzey koruyucular, mikrokirletici, pestisit, poliaromatik hidrokarbon, ozonlama, sızıntı suyu, süperkritik su oksidasyonu.



ABSTRACT

PhD THESIS

TREATMENT OF MICROPOLLUTANTS FROM LANDFILL LEACHATE BY USING ADVANCED OXIDATION METHODS

Havva ATEŞ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Prof. Dr. M. Emin ARGUN

2018, 163 Pages

Jury

**Prof. Dr. M. Emin ARGUN
Prof. Dr. Ali BERKTAY
Prof. Dr. Bilgehan NAS
Prof. Dr. Gülsüm YILMAZ
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ**

In this thesis, detecting of sixteen micropollutants selected from polyaromatic hydrocarbon, pesticide, phthalate and surfactant groups in the leachate of Konya Aslim solid waste storage area and removal of them by Fenton oxidation (FO), ozone oxidation (OO), supercritical water oxidation (SCWO) and consecutive treatment processes including chemical precipitation, Fenton oxidation and ozone oxidation were investigated. In addition, oxidation by-products formed after treatment were determined qualitatively.

Samples were analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) after extracted according to EPA 3510C method. High amount of phthalate and phenol type micropollutants were found in raw leachate. While di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and di-n-octylphthalate (DNOP) were found in the range of 12.5- 242 µg/L and 0-180 µg/L respectively, octylphenol (OP) and nonylphenol (NP) were determined in the range of 6.09-38.2 µg/L and 2.66-5.48 µg/L respectively. The concentrations of PAH (except naphthalene) and pesticides did not exceed 1.5 L µg/L.

According to the results obtained, all of the processes used in treatment were determined highly effective in the removal of phthalates, pesticides and surfactants. While investigated DEHP and DNOP belong to phthalates group were removed over 90 % by Fenton and SCWO separately, eliminated 70% by ozone oxidation. However, removal of butyl benzyl phthalate (BBP) which was not detected in some leachate samples taken, has been very low compared to the other two phthalate (for Fenton 60%, for SCWO 35%). Although naphthalene removed 100% by Fenton processes, removal of PAHs with three or more benzene rings were found as ineffective in the same process. Unlike Fenton process, ozone oxidation was found very efficient for the removal of PAHs with two or three benzene rings. Removal rates of naphthalene (NAP), anthracene (ANT) and floranthene (FL) by ozone oxidation were determined as 100%, 100%, 90% respectively.

Although SCWO process decreased the COD values of leachate up to 98%, it has been also determined that formation mechanisms of PAHs can occur rather than removal of them under uncontrolled conditions due to high pollution content of leachate. Oxygen equivalent required for complete mineralization of organic compound (DOD) and super critical conditions are important parameters in SCWO treatment. Removal efficiencies of NAP, AN, FL were obtained as 97%, 95%, 87% respectively in the treatment conditions.

All used oxidation treatment processes for the removal of investigated pesticides were observed highly effective and their removal rates were achieved up to 100%. For surfactants, while the removal

efficiencies of NP were found as 99%, 95%, 98% for FO, OO and SCWO processes respectively, OP removals were determined as 96%, 80% and 98% for the same treatments. The removal efficiencies of PAHs with three or more benzene rings were increased up to 83% and 100% by combined treatment.

While higher molecular weight intermediates occurred in Fenton process, ozone oxidation produces lower molecular weight intermediates. High amount of benzaldehyde was found in the samples which was treated by super critical water oxidation. However, final products such as chrysene and pyrene having four or more benzene rings also formed at 450-500°C in supercritical water oxidation process which were not detected in raw leachate.

Keywords: Fenton oxidation, leachate, micropollutant, ozonation, pesticide, phthalates and surfactants, polyaromatic hydrocarbons, super critical water oxidation.



ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam boyunca tecrübelerini ve bilgilerini benden esirgemeyen, hoşgörüsü ve yapıcı yönü ile gelişmeme sürekli katkı sağlayan danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli katkılarından dolayı Prof. Dr. Bilgehan NAS ve Prof. Dr. Mesut AKGÜN'e, çalışmalarımnda destek olan Said Adil ATLIOĞLU'na ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Taylan DOLU'ya, manevi desteğinden dolayı değerli arkadaşım Arş. Gör. Fatma Zehra GÖĞÜŞ'e ve mensubu bulunduğum Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde yanımda olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, annem Havva ATEŞ ve babam Mehmet ATEŞ'e teşekkür ederim.

Havva ATEŞ
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Problem Tespiti ve Motivasyon	1
1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Sızıntı Sularının Oluşumu ve İçerikleri	3
2.2. Mikrokirleticilerin Kaynakları ve Fiziko Kimyasal Özellikleri	6
2.3. Mikrokirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi	12
2.2.1. Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile arıtım	14
2.2.2. Ozonlama prosesi ile arıtım	16
2.2.3. Süperkritik su oksidasyonu ile arıtım	21
2.4. Mikrokirleticilerin Geleneksel Arıtma Prosesleriyle Giderimi	25
2.5. Yüzey Yanıt Yöntemi	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal	29
3.1.1. Su numuneleri	29
3.1.2. Standart ve kimyasallar	29
3.2. Yöntem.....	30
3.2.1. Klasik kirleticiler ve mikrokirleticiler için ölçüm detayları	30
3.2.1.1. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması ve tekrarlanabilirlik.....	30
3.2.1.2. Numune ön işlemi	38
3.2.1.3. GC-MS metot çalışma şartları	41
3.2.1.4. Metal ve ağır metal tayini	43
3.2.1.5. Klasik kirleticilerin analizi.....	43
3.2.2. Deneysel arıtma şartları	43
3.2.2.1. Fenton oksidasyonu	43
3.2.2.2. Ozonlama	44
3.2.2.3. Kombine arıtım	46
3.2.2.4. Süperkritik su oksidasyonu (SKSO).....	47
3.2.2.5. Design expert programı	51
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Fenton Oksidasyonu	55
4.1.1. Fenton oksidasyonu ile oluşan ara ürünler	66

4.2. Ozon Oksidasyonu	72
4.2.1. Ozonlama ile oluşan ara ürünler	82
4.3. Süperkritik Su Oksidasyonu (SKSO) ile Arıtım Sonuçları	87
4.3.1. Sabit oksidan dozunda kritik altı, süperkritik ve kritik üstü şartların etkisi .	87
4.3.2. Süperkritik Su Oksidasyonu ile oluşan nihai ürünler ve mikrokirletici artışları	96
4.3.3. Süperkritik Su Oksidasyonu şartlarında oluşan yanma külü içerikleri.....	107
4.3.4. Süperkritik şartlarda farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinin etkisi	109
4.4. Ön Çöktürme, Fenton ve Ozon Oksidasyonlarının Ardışık Olarak İşletildiği Birleşik Arıtım	120
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	125
5.1 Sonuçlar	125
5.2 Öneriler	126
KAYNAKLAR	127
EKLER	141
ÖZGEÇMİŞ	163

KISALTMALAR

ANT: Antrasen
ATR: Atrazin
B(a)P: Benzo(a)piren
B(b)F: Benzo(b)floranten
B(k)F: Benzo(k)floranten
BBP: Butil benzil fitalat
B(g,h,i)P: Benzo(g,h,i)perilen
DEHP: Di-(2-etilhekzil)fitalat
DNOP: Di-n-oktil fitalat
FL: Flouranten
FN: Fenantiren
FO: Fenton Oksidasyonu
I(1,2,3-cd)P: Indeno(1,2,3-cd)piren
İOP: İleri oksidasyon prosesleri
KF: Klorfenvinfos
KP: Klorpirifos
NAF: Naftalin
NF: Nonil fenol
OF: Oktil fenol
OO: Ozon oksidasyonu
SKSO: Süperkritik su oksidasyonu

1. GİRİŞ

1.1. Problem Tespiti ve Motivasyon

Evsel ve endüstriyel kullanımlar sonucu oluşan katı atıkların bertarafı günümüzün ve gelecek nesillerin en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Oluşan katı atıkların düzenli veya yarı düzenli depolanması ise kolay ve ekonomik olması gibi nedenlerle en sık başvurulan yöntemdir. Ancak, depolanan katı atıkların içerisindeki organik atık zamanla mikrobiyal tepkimelerle çürümekte, suyunu bırakmakta, atık içerisinde bulunan bazı inorganik ve kimyasal bileşenleri de bünyesine katarak sızıntı suyunu oluşturmaktadır. Kış aylarında yağışların etkisi ile sızıntı suyu miktarı daha da artmaktadır. Depolanan atıkların karmaşık yapısına bağlı olarak sızıntı suyu organik ve inorganik birçok bileşeni evsel atıksuya göre çok daha yüksek konsantrasyonlarda içerebilmektedir. Şehirlerin bölgesel konumları, yaşam alışkanlıkları ve gelişmişliklerine göre oluşan atık miktarları, çeşidi ve dolayısı ile sızıntı suyunun içeriğinin de değişmesi beklenmektedir. Sızıntı suyunun kompleks yapısı nedeni ile deşarj standartlarına ulaşabilmek için genellikle birçok arıtma prosesi kombine halde uygulanmaktadır. Dünyada ve ülkemizde sızıntı suyunun arıtılması için kurulmuş arıtma tesisleri bulunmakla birlikte, bunlar deşarj standartlarını sağlamak açısından klasik bileşenlerin giderimi amacı ile tasarlanmışlar ve mikrokirleticilerin giderilmesi/izlenmesi amaçlanmamıştır. Son yıllarda bu bileşikler toksisiteleri ve olası kanserojen özellikleri nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir. Günümüzde mikrokirleticilerin oluşturdukları büyük riskler anlaşılmış, Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi gibi ülkeleri bağlayıcı mevzuatlarda mikrokirleticiler için de hedefler konulmuştur. Biyo-direnç ve toksik özelliklerinden ötürü, mikrokirleticiler, mikrobiyolojik faaliyetlere dayalı geleneksel atıksu arıtma tesislerinde etkili bir şekilde arıtilamamaktadır. Sızıntı sularından bu organik bileşiklerin etkin arıtımı için yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda, ileri oksidasyon yöntemleri su numunelerindeki dirençli organik bileşiklerin azaltılması için umut verici bir alternatif haline gelmiştir. Dünyada sızıntı sularında ve sızıntı suyu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin takibi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunurken, ülkemizde ise özellikle sızıntı suyu arıtma tesislerinde böyle bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tür bir çalışmanın çıktıları mevcut tesislerin modifikasyonunda ve özellikle yeni sızıntı suyu arıtma tesisi kurmayı planlayan şehirler için önemli bir kaynak ve veri altyapısı oluşturacaktır.

1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı

1. Konya Aslım katı atık depolama sahası sızıntı suyunda belirlediğimiz 16 adet mikrokirleticinin ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton, ozonlama, süperkritik su oksidasyonu (SKSO), ve kombine arıtma sistemiyle giderimini incelemektir.
2. Bahsi geçen 4 farklı arıtma sisteminin deney setleri deney tasarım programı ile belirlenerek, seçilen değişkenlerin mikrokirleticilerin giderimi üzerine etkisini ve elde edilen model ile uyumluluklarını araştırmaktır.
3. Dönüşüm ürünlerini kalitatif olarak belirlemek ve muhtemel dönüşüm mekanizmalarını açıklamaya çalışmaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sızıntı Sularının Oluşumu ve İçerikleri

Katı atık depolama sahalarında evsel ve endüstriyel pek çok katı atık bertaraf edilmektedir. Atıkların depolanması sonucunda depolama gazı ve sızıntı suyu olmak üzere bilinen iki önemli atık oluşmaktadır. Oluşan gaz enerji eldesinde kullanılarak bertaraf edilirken sızıntı suları arıtılması güç bir su olarak karşımıza çıkmaktadır.

Depolama alanına gelen çöplerin içeriği toplumun yaşam alışkanlıkları ve gelişmişlik seviyelerine göre değişmektedir. Dolayısıyla oluşan sızıntı suları için kirletici parametrelerin konsantrasyonları çok geniş aralıklarda değişebilmektedir (de Morais ve Zamora, 2005; Englehardt ve ark., 2006). Oluşan sızıntı suyu miktarı; sahaya giren yağış suları, depolama sahası zemininden sahaya sızan yer altı suları, çöpün nem içeriği ve atık materyallerin su absorpsiyon kapasitelerine göre değişmektedir. İstanbul'da üzeri kapatılmamış atık hücrelerinden ortaya çıkan sızıntı suyu miktarının 20-30 m³/ha-gün, Bursa'da 10-12 m³/ha-gün olduğu bildirilmiştir (Öztürk ve ark., 2010).

Sızıntı suyu, çok sayıda bileşen içerir ve kalitesi çok değişkendir. Sızıntı suyu kalitesi izlenerek, bir depolama sahasındaki atığın yaşı ya da stabilizasyon durumu hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Çöp depolama sahalarında oluşan sızıntı sularının bileşenleri genellikle dört ana başlık altında incelenmektedir. Bunlar; organik makro bileşenler, inorganik bileşenler, inorganik mikrokirleticiler (ağır metaller) ve organik mikrokirleticilerdir (Brown ve Thomas, 1998).

Depolama sahalarında genç sızıntı suları aneorobik şartlarda kolaylıkla parçalanmaktadır. Sonuç olarak artan depolama yaşıyla daha stabilize ve organik kirliliği düşük sızıntı suları oluşmaktadır. İlk 5 ve 10 yıllık depolama süresince oluşan sızıntı suyu miktarı kademeli olarak artsa da daha yüksek depolama yaşlarında azalmaktadır (USEPA, 1995).

Yukarıda bahsi geçen sebepler nedeniyle sızıntı suyu arıtma tesisi tasarımı ve işletilmesi oldukça zordur. Yüzeysel su/kanalizasyon deşarj standartları ülkeden ülkeye değişkenlik gösterse de Türkiye'de sızıntı sularının kanalizasyona deşarjı için belirlenen üst limit 700 mg/L KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) olarak belirtilmektedir (Anonim, 2014). Sızıntı suyunun depolama yaşı ile değişen bazı klasik bileşenleri ve konsantrasyonları Çizelge 2.1'de verilmiştir. AB Su Çerçeve Direktifi öncelikli

mikrokirleticiler listesinde bulunan bazı mikrokirleticilerin sızıntı suyunda bulunma konsantrasyonları Çizelge 2.2’de verilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında sızıntı sularında en yüksek konsantrasyona sahip mikrokirleticilerin Bisfenol A ve fitalat türleri olduğu görülmektedir. PAH türlerinden ise 10 µg/L’yi sadece naftalin ve antrasen (2-3 halkalı) aşarken, diğer PAH türleri ise 1,5 µg/L seviyelerini geçmemektedir. Fenolik bileşiklerden nonil fenol, oktil fenole göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. İlaç etken maddeleri ise ng/L seviyelerindedir.

Çizelge 2.1. Sızıntı suyundaki kirletici konsantrasyonlarının depo yaşı ile değişimi ((Chian ve DeWalle, 1977) den uyarlanmıştır)

Parametre		1-5 Yıl	5-15 Yıl	>15 Yıl
pH	-	7,8-8,4 ³	8,1-8,6 ³	-
KOİ		2000 ³ -40000	1200 ³ -8000	400
BOİ ₅		2641 ³ -28000	13433 ³ -4000	80
TOK		7300-16350	83-9150	108-3080
NH ₃ -N		56-2675 ²	36	10
Top-P		25-35	12	8
Toplam Katılar		10000-33000	718-18400	1920-5350
Toplam Uçucu Katılar		5350-20330	124-10300	770-3300
Alkalinite		600-800	1330	70
Klorür		620-1880	5,3-730	115-193
Cd		0,06 ²	<0,05	<0,05
Mn		75-125	0,06	0,06
Cu		0,93 ²	<0,5	<0,5
Fe	mg/L	71 ² -325	6,3	0,6
Pb		0,37 ³ 1,54 ²	0,5, 0,39-1,14 ³	1
SO ₄		400-650	2	2
Zn		10-30, 1,18 – 25,14 ³	0,4, 1,0 – 5,66 ³	0,1
Ni		0,23 – 0,77 ³	0,20 – 0,75 ³	-
K ⁺		1590 ² , 561- 2960 ³	168,37 – 3375 ³	-
Na ⁺		545 ² , 2196 ³	2105 ³	-
As		0,0045 – 0,07 ³	0,01 – 0,56 ³	-
Toplam hidrokarbonlar		7 ¹		
Fenolikler		0,72 ¹ , 0,02 ² , 0,16 – 0,34 ³		
Toplam yüzey koruyucu		10 ¹		

¹(Postacchini ve ark., 2018), ²(Mor ve ark., 2006), ³(De ve ark., 2016)

Çizelge 2.3’de mikrokirleticilerin kaynakları üzerine detaylı bilgi verilse de çöp depolama sahalarında bu kirleticilerin başlıca kaynakları aşağıda verilmiştir.

Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH): tam yanmamış kömür külleri, sanayi kaynaklı döküm kumları, katı atık içeriğinde bulunan organik atıkların havasız ortamda

biyolojik dönüşümleri, arıtma çamurları ve atmosferde bulunan PAH'ların yağmur suları ile çökmesi.

Fitalat esterler: katı atık içerisinde bulunan plastik içerikli atıkların tümü, deterjan ambalajları, kişisel bakım ürünleri ve kozmetiklerdir.

Pestisitler: meyve/sebze artıklarında bulunan pestisit kalıntıları, evsel amaçlı veya zirai amaçlı kullanılan pestisitlerin ambalajları ve depolama alanına getirilen arıtma çamurları.

Ağır metaller: atık piller, endüstriyel ve evsel kaynaklı metal atıkları, arıtma çamurları.

İlaç etken maddeleri: kullanılmadan çöpe atılan ilaçlar ve arıtma çamurları.

Çizelge 2.2. AB Su Çerçeve Direktifi öncelikli mikrokirleticiler listesindeki bazı mikrokirleticilerin sızıntı suyunda bulunma konsantrasyonları

Mikrokirletici adı	Sızıntı suyunda bulunma konsantrasyonu, µg/L	Aralık değer, µg/L
4-Nonilfenol(4NF)	0,41-0,67 ¹ ; <0,1-7,3 ⁶ ; 19,11 ⁹	<0,1-19,11
4-tert-Octilfenol(4-t-OF)	0,28-0,49 ¹ ; <0,01-1,3 ⁶ ; 1,76	<0,01-1,76
Bisfenol A (BA)	<0,10-0,03 ¹ ; 75,4 ⁴ ; <0,01-107 ⁶ ; 1,3-17200 ⁸ , 0,135 ⁹ , 0,98 ¹¹	<0,01-17200
Di-(2-etilhekzil) fitalat (DEHP)	<0,05-0,18 ¹ ; 2-73,9 ² ,260,9 ³ ; 505 ⁴ ; <1,0-23 ⁶ ; 3-122 ⁷ ; 180 ¹⁰	<0,05-180
Buill benzil fitalat (BBP)	<0,05 ¹ ; 0-5 ² ; 42,2 ⁴ ; <0,48-0,76 ⁶ ; 360 ¹⁰	<0,05-360
Di-n-octil fitalat (DNOP)	<0,05 ¹ ; 0-5 ² ; 16,2 ⁴ ; <0,10-0,28 ⁶	<0,05-16,2
Naftalin (NAF)	<0,01 ¹ ; 18,7 ⁴ ; 0,02-3,8 ⁶ ; 0-2,7 ⁷ ; 12,27 ⁹ ; 4,52 ¹¹	<0,01-12,27
Floranten (FL)	<0,01-0,12; <0,01-1,5 ⁶ ; 0-0,08 ⁷ ; 0,125 ⁹ ; 0,84 ¹¹	<0,01-0,84
Fenantiren (FN)	<0,01-0,04 ¹ ; <0,01-1,4 ⁶ ; 0-0,14 ⁷ ; 0,4029; 1,98 ¹¹	<0,01-1,98
Antrasen (ANT)	<0,01-0,04 ¹ ; 18,7 ⁴ ; <0,01-0,5 ⁶ ; 0,037 ⁹	<0,01-18,7
Florene (FLO)	<0,01-0,14 ¹ ; <0,01-1,1 ⁶ ; 0-0,26 ⁷ ; 0,206 ⁹ ; 1,03 ¹¹	<0,01-1,03
Piren (PR)	0,04-0,13 ¹ ; <0,01-0,91 ⁶ ; 0-0,17 ⁷ ; 0,099 ⁹ ; 0,92 ¹¹	<0,01-0,92
Benzo[a]antrasen (BaA)	<0,01-0,06 ¹ ; <0,01-0,32 ⁶ ; 0,019 ⁹ ; 0,27 ¹¹	<0,01-0,32
Krisen (KRS)	<0,01-0,06 ¹ ; <0,01-0,38 ⁶	<0,01-0,38
Benzo[b,k]floranten (BbkF)	<0,01-0,03 ¹ ; <0,01-0,41 ⁶	<0,01-0,41
Benzo[a]piren (B(a)P)	<0,01-0,06 ¹ ; <0,01-0,2 ⁶ ; 0,015 ⁹ ; 0,92 ¹¹	<0,01-0,92
Benzo[g,h,i]perilen (B(ghi)P)	<0,01-0,06 ¹ ; <0,01-0,12 ⁶ ; 0,019 ⁹	<0,01-0,12
Indeno[1,2,3-cd]piren (I(1,2,3-cd)P)	<0,01 ¹ ; <0,01-0,09 ⁶ ; 0,0075 ⁹	<0,01-0,09
Dibenzo[a,h]antrasen (DB(a,h)A)	<0,01 ¹ ; <0,01-0,09 ⁶ ; 0,22 ¹¹	<0,01-0,22
As	0,02 ³	0,02
Cu	0,45 ^{3,11}	0,45
Zn	0,11 ³ ; 0,5 ⁵ ; 2,3 ¹¹	0,11-2,3
Ni	0,26 ³ ; 1,2 ⁵ ; 0,58 ¹¹	0,26-1,2
Cd	0,13 ³ ; 2,1E-03 ¹¹	0,002-0,13
Pb	0,17 ³ ; 0,8 ⁵ ; 1,0E-03 ¹¹	0,001-0,8

¹(Kalmykova ve ark., 2014); ²(Wowkonowicz ve Kijeńska, 2017); ³(Fang ve ark., 2018); ⁴(Boonyaraj ve ark., 2012); ⁵(Poznyak ve ark., 2008); ⁶(Kalmykova ve ark., 2013); ⁷(Marttinen ve ark., 2003); ⁸(Yamamoto ve ark., 2001); ⁹(Oturam ve ark., 2015); ¹⁰(Rocha ve ark., 2013); ¹¹(Wu ve ark., 2011)

2.2. Mikroirleticilerin Kaynakları ve Fiziko Kimyasal Özellikleri

Mikroirleticilerin oluşumu, son on yılda pek çok çalışmada vurgulanmış ve bu yayınlar mikroirleticiler hakkında artan bir endişeye işaret etmişlerdir. Ortaya çıkan bu kirleticiler; ng/L veya µg/L seviyelerinde bulunan doğal veya antropojenik maddelerdir (Luo ve ark., 2014). Bu bileşikler aromatik bileşikler, klorlu alifatikler, yağ asitleri, nonilfenol etoksikarboksilik asitler, pestisitler, fenolik bileşikler, poli aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu dibenzo-*p*-dioksin ve dibenzofuranlar, poli klorlu bifeniller (PCB), fitalatlar, kişisel bakım ürünleri ve ilaç kalıntıları gibi kirleticilerdir (Ahel ve Tepić, 2000; Vallejo ve ark., 2015). Endüstriyel ve evsel atık sular, hastane atıkları, katı atık sızıntı suları, tarım, hayvancılık ve su ürünleri yetiştiriciliği mikroirleticilerin çevre ortamına geçmesine sebep olan temel kaynaklardır (Jurado ve ark., 2012b). Mikroirleticilerin bazıları çevre ortamına düşük konsantrasyonlarda girseler de kalıcı ve dirençli olmaları sebebi ile zamanla birikerek zararlı seviyelere çıkabilmektedirler (Ribeiro ve ark., 2015). Klasik fizikokimyasal ve biyolojik arıtma içeren pek çok su ve atık su arıtma tesisi bu kirleticilerin giderimi üzerine dizayn edilmediği için arıtımında yetersiz kalmaktadırlar (Bolong ve ark., 2009). Hidrolojik olarak birbiriyle bağlantılı olan yüzey suyu, yeraltı suyu ve toprak gibi çevresel bileşenlerin kirlenmesi sonucunda su canlıları tahminlerin ötesinde etkilenebilmektedirler (Ribeiro ve ark., 2015).

Yüzey suyunun kimyasal kirlenmesinin çevreye etkileri göz önüne alınarak, sudaki organizmalar üzerinde akut ve kronik toksisite, ekosistemde birikme, habitat kaybı ve biyolojik çeşitlilik ile insan sağlığına zararları gibi pek çok etki tanımlanmıştır. Çoğu mikroirletici madde için deşarj limiti olmamasına rağmen, bazı düzenlemeler yayınlanmıştır. 2000 yılının başlarında, su ekosistemleri için yüksek risk taşıyan öncelikli maddelerin belirlenmesi amacıyla Avrupa Birliği tarafından 2000/60/EC sayılı bir strateji belirlenmiştir (Directive, 2000). 2008 yılında su politikası alanında 2008/105/EC Direktifi ile 33 öncelikli madde grubunun bir listesi oluşturulmuştur. Bu 33 öncelikli madde ve diğer sekiz kirletici madde için su canlıları ve insan sağlığına olan akut ve kronik etkilerine dayanarak çevresel kalite standartları (ÇKS) tanımlanmıştır (Directive, 2008). Türkiye’de ise bu konu üzerine 2012 yılında 45 tanesinin öncelikli olarak belirlendiği, 250 adet kirletici için çevre kalite standartlarını kapsayan Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği yayımlanmıştır (Anonim, 2012). 2013/39/EU sayılı güncellenen Direktifte; öncelikli kirleticiler listesi genişletilerek,

öncelikli madde sayısı 45'e yükseltilmiştir. Son direktif; önleyici eylemi teşvik etmekle birlikte kirleten öder ilkesi, kirlilik nedenlerinin belirlenmesi, kirletici emisyonları kaynağında azaltma ve yenilikçi su/atık su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi prensibini desteklemektedir (Directive, 2013). Sonuç olarak, su kütlelerinde bulunan bu yeni bileşikler özellikle içme suyu kaynakları ve doğal yaşam için risk taşımaktadır. Mikrokirleticiler farklı türler için kısa ve uzun vadeli toksisiteleri, endokrin bozucu etkileri ve mikroorganizmaların antibiyotik direncinin kazanılması gibi olumsuz olaylarla ilişkilendirilmektedir. Kirleticilerin akıbetleri ve etkileri, son yirmi yılda yayınlanan birçok makalede ele alınmıştır (Cunningham ve ark., 2006; Fent ve ark., 2006; Pruden ve ark., 2006; Van den Brink, 2008; Fischer ve ark., 2013; Halstead ve ark., 2014). İnsani tüketim amaçlı suyun kalitesi için İçme Suyu Direktifi (98/83/EC), pestisitlerin tehlike ve risk durumuna bakılmaksızın tespit ve izleme yoluyla her bir bileşen için için 0,1 µg/L sınırını belirlerken, var olan pestisit türlerinin toplamı için ise 0,5 µg/L sınırını koymuştur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından belirlenen kalıntı limitleri ve tavsiye edilen seviyeler, zararlı maddelerin toksisitesine bağlı olup risk bazlı değerlendirmeler kullanılarak belirlenmektedir. Çizelge 2.3'de tez kapsamında incelenen mikrokirleticilerin kaynakları ve sağlık üzerine etkileri, Çizelge 2.4'de bazı önemli fiziko-kimyasal özellikleri verilmiştir.

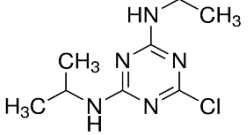
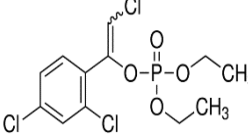
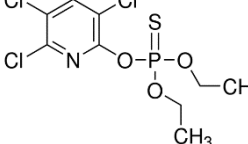
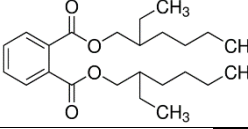
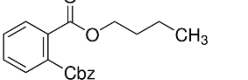
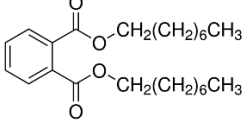
Çizelge 2.3. Mikrokirleticilerin kaynakları ve sağlık etkileri ((Esplugas ve ark., 2007; Bolong ve ark., 2009)'den uyarlanmıştır)

Endokrin bozucu kimyasal sınıfları	Tespit edilen maddeler	Kullanım alanları /Kaynakları	Sağlık etkileri
Fitalatlar	Benzil bütül fitalat, di-(2-etilheksil)fitalat ve di-n-oktil fitalat	Deterjanlar, reçineler, plastik üretiminde kullanılan manomerlerde bulunur	Gebelikte düşük riski ve ölü doğum gibi komplikasyonlara neden olduğu bildirilmiştir Erkeklerde üreme ve davranış değişikliklerine, hipofiz ve steroid hormonlarına zarar verdiği bildirilmiştir.
Pestisitler	Atrazin, klorpirifos, klorfenvinfos	Herbisit, fungusit, insektisitlerin dahil olduğu çoğunlukla tarımda kullanılan ilaçlarda bulunmaktadır	Özellikle kanser, genetik bozukluklar, nörogelişimsel bozukluklar ve bağışıklık sisteminin zarar görmesi
Alkilfenoller (yüzeysel aktif maddeler)	Nonil fenol, oktil fenol	Fenol reçinelerin yapımında, plastik katkı malzemesi, emülsiyonlaştırıcı, tarım ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır	Endokrin bozucu kimyasallardandır. Östrojen hormonunu taklit ederek üreme sistemi bozukluğuna neden olmaktadır
Poliaromatik hidrokarbonlar	Antrasen, naftalin, benzo(a)piren, benzo(b)floranten, benzo(g,h,i)perilen, benzo(k)floranten, indeno (1,2,3-cd)piren, flouranten	Bu maddeler genellikle kömür, petrol ve odun gibi organik maddelerin yanma reaksiyonunun tamamlanmaması durumunda oluşur	Cilt, akciğer, mesane, mide, deri, gırtlak, göğüs, yemek borusu, prostat, böbrek ve pankreas gibi organlarda kansere sebep olurlar
Ağır metaller	Nikel, kadmiyum, kurşun	Madencilik ve metalürji endüstrisinde oluşmaktadır	Kanserojen etkileri ile bilinmektedirler

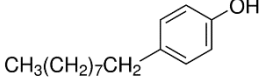
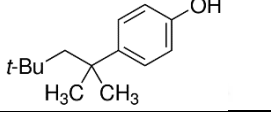
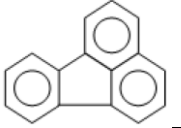


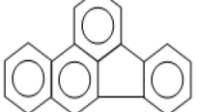
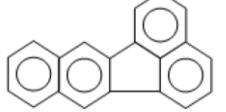
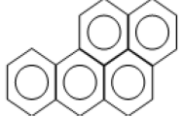
Kirleticilerin fiziko kimyasal özellikleri arıtılabilirlik açısından önemlidir. Örneğin; maddenin hidrofobikliğin göstergesi olarak bilinen oktanol su ayrıştırma katsayısının ($\log K_{ow}$) 4,5'tan büyük olması durumunda, yüksek adsorplanma eğilimi gösterdiği belirtilmektedir (de Ridder ve ark., 2010; Zhou, 2011). Benzer şekilde maddenin polaritesi ve moleküler yapısı (Haberhauer ve ark., 2000), çamur veya diğer adsorbanların üzerine tutunma mekanizmalarını etkilemektedir. Bunun yanında mikrokirleticinin fonksiyonel grup içermesi (Schäfer ve ark., 2011), asit ayrışma sabiti (pK_a), aktif çamur proseslerinde katı-su dağılım katsayısı (K_d) (Ternes ve ark., 2004; Tadkaew ve ark., 2011), bileşiğin uçuculuğunu gösteren Henry sabiti (k_H) (Stenstrom ve ark., 1989; Suarez ve ark., 2010) gibi parametreler arıtımın çeşitli aşamalarında etkili olabilmektedirler.

Erich Hückel (1896-1980) yaptığı moleküler orbital hesaplamaları sonucunda, benzen yapısındaki aromatik moleküllerin oksidasyon kararlılığının kaynağı olarak π -bağlarını göstermiştir. Çok halkalı aromatik bileşikler benzene göre daha kolay yükseltgenir, indirgenir ve elektrofilik yer değiştirme yapar. Bunun nedeni tepkimenin bir halkada meydana gelmesidir ve diğer benzen halkalarının oluşan ara üründe değişmeden kalmasıdır. Yani çok halkalı aromatiklerin yükseltgenme ürünleri yüksek aromatikliğe sahip ara ürünlerdir. Bu bileşiklerin indirgenmesi de yüksek sıcaklık ve basınçla mümkündür (Fessenden ve ark., 2001).

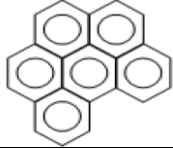
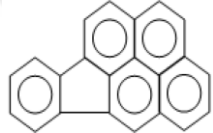
Çizelge 2.4. Tez kapsamında incelenen mikrokirleticilerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri

Mikrokirletici Adı	CAS NO	Molekül Formülü	Molekül ağırlığı, g/mol	Kimyasal yapısı	Log Kow	KH	Erime sıcaklığı, °C	Kaynama sıcaklığı, °C	Buhar Basıncı, mm Hg (25°C)
Pestisitler									
Atrazin	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.68		2.61	2.6x10 ⁻⁹ *	173 °C	205 (25 °C, /101 kPa, normal basınç altında kaynama yok)	2.89x10 ⁻⁷
Klorveninfos	470-90-6	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359.564		3.81	2.9x10 ⁻⁸ *	-23-19 °C	167-170 (0.07kPa)	7.5x10 ⁻⁶
Klorpirifos	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.59		4.96	2.93x10 ⁻⁶ *	42 °C	160 (760 mm Hg)	2.02x10 ⁻⁵
Fitalat esterler ve yüzey koruyucular									
Di(2-ethylhekzil) fitalat (DEHP)	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56		7.60	2.70x10 ⁻⁷ *	-55 (25 °C)	385	1.42x10 ⁻⁷
Benzil butil fitalat	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36		4.73	1.26x10 ⁻⁶ *	-35 °C	370	8.25x10 ⁻⁶
Di-n-oktil fitalat	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56		8.10	2.57 x10 ⁻⁶ *	-25 °C	220 (760 mm Hg)	1.0x10 ⁻⁷

Çizelge 2.4'ün devamı..

Mikrokirletici Adı	CAS NO	Molekül Formülü	Molekül ağırlığı, g/mol	Kimyasal yapısı	Log Kow	KH	Erime sıcaklığı, °C	Kaynama sıcaklığı, °C	Buhar Basıncı, mm Hg (25°C)
Nonil fenol	104-40-5	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35		5,76	3,4 x10 ⁻⁵ *	41 – 42,5	317	8,18x10 ⁻⁴ (0,109 Pa)
4-tert oktil fenol	140-66-9	C ₁₄ H ₂₂ O	206,32		5,28	6,89 x10 ⁻⁶ *	84.5	158 (2 kPa)	4,7x10 ⁻³ kPa (74°C)
Poliaromatik hidrokarbonlar									
Floranten	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,26		4,90	0,65**	110,8	375	5,0x10 ⁻⁶
Naftalin	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,17		3,29	44,6 ± 1,88*	80,26	218	0,085
Antrasen	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,2		4,45	7,66 ± 0,91*	218	340-342	1,75x10 ⁻⁶
Benzo(b)floranten	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	552,3		6,04	0,051**	168,3	Veri bulunamadı	5,0x10 ⁻⁷
Benzo(k)floranten	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,3		6,06	0,044**	215,7	480	9,59x10 ⁻¹¹
Benzo(a)piren	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,3		6,06	0,034**	179-179,3	495	5,6x10 ⁻⁹

Çizelge 2.4'ün devamı..

Mikrokirletici Adı	CAS NO	Molekül Formülü	Molekül ağırlığı, g/mol	Kimyasal yapısı	Log Kow	KH	Erime sıcaklığı, °C	Kaynama sıcaklığı, °C	Buhar Basıncı, mm Hg (25°C)
Benzo(g,h,i)perilen	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,34		6,50	0,027**	273	550	1,03x10 ⁻¹⁰
Indeno (1,2,3-cd) piren	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,3		6,58	0,029**	163,6 °C	530	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻¹⁶

** (Shiu ve Mackay, 1997) (Pa·m³·mol⁻¹, suda 25 °C'de), * (Anonim, 2019) (atm-cu m/mol, 25 °C'de)

2.3. Mikroirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi

Atık su arıtma tesisleri çıkış sularının arıtılması ile mikro kirleticilerin alıcı sulara deşarj yükünün azaltılması ve yeniden kullanım için geri kazanılmış su kalitesinin iyileştirilmesi mümkün olabilmektedir (Comninellis ve ark., 2008; De Luca ve ark., 2013). Atık su arıtma tesislerinde üçüncül veya ileri arıtma teknolojilerinin uygulanmasıyla, mikroirleticilerin çevreye deşarj edilmeden önce tamamen mineralizasyonu veya daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi sağlanmaktadır.

Kimyasal oksidasyon prosesleri organik kirleticileri daha basit yapılu bileşiklere kadar parçalayabilir, bunların tamamen mineralizasyonu ise teorik olarak mümkün olmakla birlikte çoğu zaman ekonomik olarak uygun değildir. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) ile organik kirleticileri parçalayan hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretilmesi kirli suların arıtılması için temiz teknolojiler olarak kabul edilir. İleri oksidasyon proseslerinin verimliliği genellikle 10^9 mol L^{-1} s^{-1} civarında reaksiyon hız sabitine sahip olan, seçici olmayan ve güçlü oksidasyon potansiyeline sahip ($E^\circ = 2.80$ V) oldukça reaktif hidroksil radikallerin üretimine dayanır (Hoigné, 1997). Kirleticiler ve reaksiyon ara ürünleri oksidanlar tarafından tamamen parçalandığı zaman ikinci bir atık oluşmaz ve bu nedenle arıtma sonrası işlem gerektirmez (Andreozzi ve ark., 1999). Ancak minerilizasyonun tamamen gerçekleşemediği ya da çok uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç olduğu durumlarda nihai deşarjdan önce tekrar arıtım gerekebilir. Ana bileşikler ile kıyaslandığında daha yüksek biyobozunurluğa ve daha düşük toksisiteye sahip ara ürünler arzu edilen durumdur ancak bazen aksine, oluşan ara ürünler daha dirençli ve toksik olabilmektedir. İleri oksidasyon prosesleri biyolojik arıtımın önünde veya sonunda uygulanmaktadır. Kullanılan diğer yaygın yöntem ise farklı ileri oksidasyon proseslerinin entegrasyonları ile konvansiyonel arıtma sistemlerinde kalma süresinin ve tek başına ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan reaktif miktarlarının azaltılarak arıtma maliyetinin düşürülmesidir (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005; Gernjak ve ark., 2006; Oller ve ark., 2011).

Bu proseslerin sınırlayıcılarından biri, birçok atık sudaki süpürücülerin varlığıdır. Bu türler hidroksil radikallerini harcayarak bir kısmını tüketir ve hedef organik kirleticilerin oksidasyon oranını azaltır. Bunlar doğal organik maddeler veya inorganik iyonlar (çözünmüş sülfid, karbonat ve bikarbonat, bromür ve nitrat) olabilir. Çoğu su, bu süpürücülerini doğal olarak içerdiğinden, bu türler göz önünde bulundurularak İOP'nin optimizasyonu gerçekleştirilmelidir. Tüm bu süpürücülerin arıtma verimliliği üzerindeki etkisinin

öngörülmesi farklı reaktiviteleri, sudaki konsantrasyonlarının sürekli değişimi ve ana kirleticilerin sürekli olarak birçok farklı yan ürüne dönüştüğü için zordur.

Su arıtımında kullanılan en yaygın İOP'nin bazıları Fenton, ozonlama, katalitik ıslak peroksit oksidasyonu, heterojen fotokataliz, katalitik ıslak hava oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon veya bunların bazılarının birleşimidir (örneğin, foto-Fenton ve elektro-Fenton işlemleri). Süperkritik su oksidasyonu, sonoliz, γ -ışını ışıması, mikrodalgalar ve darbeli elektron ışını da alternatif İOP'lerdir. Bu alanda pek çok araştırma makalesi içeren birkaç derleme yayınlanmıştır (Mishra ve ark., 1995; Gogate ve Pandit, 2004; Ikehata ve El-Din, 2004; Pera-Titus ve ark., 2004; Ikehata ve Gamal El-Din, 2005a; Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005; Levec ve Pintar, 2007; Serpone ve ark., 2010; Jurado ve ark., 2012a; Nidheesh ve Gandhimathi, 2012; Feng ve ark., 2013).

İOP'leri kimyasal, elektro-kimyasal, sono-kimyasal ve fotokimyasal prosesler olarak sınıflandırılabilir gibi (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014), tek bir fazda bulunup bulunmadıklarına veya kullanılan katalizör özelliklerine bağlı olarak homojen ve heterojen işlemler olarak da sınıflandırılabilirler (Oliveira ve ark., 2014). Homojen proseslerin mekanizması sadece kimyasal reaktifler ve hedef bileşikler arasındaki kimyasal değişikliklere bağlıyken, heterojen proseslerde ayrıca reaktiflerin adsorpsiyonuna ve katalizör yüzeyinin aktif bölgelerinde meydana gelen ürünlerin desorpsiyonuna da bağlıdır. Reaksiyon gerçekleştikçe ürünler desorbe edilir ve yeni türler aktif bölgelere adsorbe edilebilir, bu nedenle katalizörün yüzey özellikleri ve gözenek yapısı etkinliğini ve stabilitesini güçlü bir şekilde etkiler (Soon ve Hameed, 2011).

AB Su Çerçeve Direktifi'nde verilen 45 öncelikli kirleticinin farklı ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı üzerine çalışmalar bulunmakla birlikte (Ribeiro ve ark., 2015) diğer mikro kirleticilerin ve proseslerin yer aldığı kapsamlı derleme çalışmaları da bulunmaktadır (Klavarioti ve ark., 2009; Liu ve ark., 2009; Fatta-Kassinos ve ark., 2011; Silva ve ark., 2012; Sirés ve Brillas, 2012; Feng ve ark., 2013; Rivera-Utrilla ve ark., 2013; Kanakaraju ve ark., 2014; Luo ve ark., 2014; Rubio-Clemente ve ark., 2014).

Ribeiro ve arkadaşları (2015); mevcut araştırmaların %31'inin Fenton odaklı prosesler, %20'sinin heterojen fotokataliz, %18'inin farklı İOP'lerin kıyaslandığı çalışmalar, %11'inin ozon destekli sistemler, %10'unun fotoliz ve UV destekli araştırmalar ve kalan %10'luk kısmının kombine arıtma sistemleri üzerine olduğunu belirtmişlerdir.

2.2.1. Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile arıtım

Demir katalizörlüğü varlığında H_2O_2 kullanılarak yüksek reaktiviteye sahip seçici olmayan hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) üretimine dayanan bu metot zor parçalanmış maddeler için uygun bir arıtma yöntemi olarak belirtilmektedir. Demir ve H_2O_2 konsantrasyonu farklı çalışmalarda mg/L, g/L konsantrasyonlarında değişmektedir.

Yapılan bazı çalışmalarda arıtma maliyetinin düşürülmesi için H_2O_2 'nin stokiometrik oranın altında kullanılmasının yüksek toksik yan ürünlerin oluşmasına neden olduğu belirtilmiştir. Örneğin, monoklorofenollerin homojen Fenton benzeri ($H_2O_2/Fe(III)$) oksidasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, 4-klorofenolün CO_2 ve kısa zincirli asitlere tamamen parçalanmasıyla verimli bir bozunma elde edildiği belirtilmiştir (Munoz ve ark., 2011); bununla birlikte, H_2O_2 stokiometrik miktarın altındayken, oksidatif bağlanma reaksiyonları ile PCB'ler, dioksinler ve diklorodifenil eterler gibi yan ürünler oluşmuştur. Başka bir çalışmada (Poerschmann ve Trommler, 2009), klasik Fenton prosesi ile fenol arıtımında hidroksile olmuş bifeniller ve difenil eterlerin yanı sıra hidroksillenmiş dibenzofuranlar, p,p'-dioksinler ve ayrıca PAH'ların polioller de dahil olmak üzere yüksek miktarda aromatik ara maddeler oluştuğu rapor edilmiştir.

Fenton prosesi ile pestisit grubu mikrokirkirleticiler, perflorooktan sülfonik asit ve çözücü olarak kullanılan 1,2-dikloroetan üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Pestisit gruplarından organoklorlu pestisitlerden pentaklorofenol, organofosforlardan klorofenvinfos, triazin grubundan atrazin, fenilüre grubundan diuron ve kloroasetanilid grubundan alaklor üzerine çalışmalar bulunmaktadır. (Djebbar ve ark., 2008; Grčić ve ark., 2009a; Grčić ve ark., 2009b). Çizelge 2.5'te klasik Fenton prosesiyle mikrokirkirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Fenton prosesiyle mikrokirleticilerin giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Aritma ortamı	Ölçek	Doz	Diğer prosesler	pH	Zaman, dk	İncelenen mikrokirleticiler	Bulunma kons.	Giderim verimi	Önemli bilgiler	Kaynak
Simüle endüstriyel atıksu	Lab.	Fe ^{2+/3+} : 0.01-0.2 mol/L H ₂ O ₂ : 0,11-2,2 mol/L	-	3.5	120	1,2-dikloroetan	20 mg/L	120 dk'da %94	Demir kaynağı olarak demir klorür, demir sülfattan daha yüksek verime sahiptir	(Grčić ve ark., 2009b)
Sızıntı suyu	Pilot	-	AKR/Koagülasyon/Fenton/BHF	-	330	14 aromatik hidrokarbon, 3 klorlu hidrokarbon, 9 fenolik bileşik, 30 PAH, 1 poliklorlu bifenil, 1 poli bromlu difenil eter, 6 ftalik ester, 10 ağır metal	0,17-907 µg/L, 0,67-5,3 µg/L, 0,34-2,45 µg/L, 0,22-4,52 µg/L, 0,95 µg/L, 0,75 µg/L, 1,87-98,75 µg/L, Ni: 0,58, Pb: 1.0E-03, Cd: 2.1E-03 mg/L	%99, Klorlu ve bromlu bileşikler için %65-75	AKR çıkışında 44, koagülasyon çıkışında ise 39 madde tespit edilmiştir. Bu durumda AKM ve kolloidler üzerinde tutunmanın etkili olduğu belirtilmiştir. Fenton prosesinden sonra kirleticilerin %99'unun %100 oranında giderildiği belirtilmiştir.	(Wu ve ark., 2011)
Sentetik su	-	5 mM FeSO ₄ .5H ₂ O	Biyolojik sistemler, GAK, Fenton, Fe ⁰ ile giderim	4	15	Perflorooktan sülfonik asitleri (PFOS)	200 mg/L	Fenton ve Fe ⁰ ile giderim yoktur	Fenton prosesiyle bozunmaya karşı oldukça dirençli olduğu belirtilmiştir	(Sun ve ark., 2013)
Sentetik su	Lab.	H ₂ O ₂ : %20-%100 ^a Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ : 1/10 (M/M)	Fenton/biyolojik oksidasyon	3	180	Alaklor, klorofeninfos ve atrazin		%100	Alaklorun tamamen giderim için %40 H ₂ O ₂ dozu yeterli iken atrazin ve klorofeninfos için %60 H ₂ O ₂ ihtiyaç duyulmuştur. 180 dk sonunda tüm pestisitlerin %100 oranında mineralize olduğu bildirilmiştir.	(Sanchis ve ark., 2014)
Yüzeysel su	Lab.	H ₂ O ₂ : 0,008-0,015 M Fe ²⁺ : 5,6 10 ⁻⁵ -4,6 10 ⁻⁴ M Sıcaklık: 30-70°C	-	2-5	5-180	Klorfeninfos	50-100 mg/L	%90-95	Sıcaklık artışının tamamen parçalanma için gerekli olan süre ve parçalanma oranı üzerinde önemli bir parametre olduğu ortaya koyulmuştur.	(Oliveira ve ark., 2014)
Atıksu	Lab.	H ₂ O ₂ : 1-2 g/L Fe ²⁺ : 0,5-3 g/L	Fenton-ultrases/aerobik sistem	3	0-90	Toluen, Benzen, Naftalin, Ksilen	-	%30-97,5, %23-100, %20-98, %31-98	-	(Ramteke ve Gogate, 2015)
Sızıntı suyu	Lab.	Fotoliz: 13.3 kW/m ³ SAT 1: 10 mM H ₂ O ₂ , 4 mM Fe ²⁺ SAT 2: 10 mM H ₂ O ₂ , 8 mM Fe ²⁺	SAT 1: hava sıyırma/A ² O/ ayırıcı membran tank/nanofiltrasyon SAT 2: yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı/A ² O/MBR/nanofiltrasyon	5	60	Di-etil-fitalat, di-n-octil fitalat, bis (2-metoksietil) fitalat, di-n-pentil fitalat, diisobütilfitalat, benzil bütül fitalat, PAH: naftalin, fenantiren, floren, asetenaftin, antrasen vd.	Fitalat (µg/L): 0,19; 10,95; 0,29; 0,29; 0,33; 0,21 PAH (µg/L): 1,28; 0,33; 5,1; 6,29; 1,52 vd.	Fenton oksidatif koagülasyon çıkışı; Fitalatlar: %42, %20, %76, %83, %33, %9 PAH lar: %84, %33, %35, %10, 18	Bu yöntem ile fentonda oksidan dozu düşük, pH ise literatürde önerilene göre daha yüksek tutularak ön aşamada parçalanmadan çok çöktürme işleminin baskın olduğu belirtilmiştir. Birleşik oksidatif Fenton koagülasyonu ve foto-fenton prosesiyle optimum koşullarda ftalik asit estreler ve PAH'lar %80-90 arasında giderilmiştir.	(Li ve ark., 2016b)

^a KOİ eşdeğeri cinsinden, . BHF: biyolojik havalandırılmalı filtre, AKR: ardışık kesikli reaktör, A²O: anaerobik, anoksik, oksik sistem, MBR: membran biyoreaktörü, SAT: sızıntı suyu arıtma tesisi

Fenton prosesi ile sızıntı suyunda klasik kirleticilerin giderimi üzerine arıtma değişkenlerinin (katalizör, pH, oksidan dozu) etkisini inceleyen çalışmalar geniş yer bulsa da (Kim ve ark., 2001) son 10 yıla ait literatür taramasında mikrokirletici giderimi üzerine Li ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışma göze çarpmaktadır (Li ve ark., 2016b).

Fenton benzeri diğer ileri oksidasyon yöntemleriyle yapılan bazı çalışmalardan aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Sentetik sudan diuronun foto fenton prosesiyle giderimini inceleyen bir çalışmada Fe(II), H₂O₂ dozu artışıyla giderimin artışından bahsedilmiş olup, optimum H₂O₂/Fe(II)/diuron oranıyla diuronun tamamen giderildiği ve %85'inin mineralize olduğundan bahsedilmiştir (Catalkaya ve Kargı, 2008), bir başka çalışmada ise 50 dk reaksiyon süresiyle ikincil arıtma uygulanan bir atıksu arıtma tesisi çıkışından, diklofenak ve diuronun foto fenton prosesiyle (5 mg/L Fe(II), 50 mg/L H₂O₂) %97 oranında parçalandığı belirtilmiştir (Klamerth ve ark., 2013), aynı zamanda biyolojik sistemle entegre edilmiş solar foto Fenton ile sentetik ve endüstriyel atıksuda 9,4 mg/L Fe(II) ve 72 mg/L H₂O₂ kullanılarak %80 oranında minerilizasyon sağlandığı belirtilmiştir (Mendoza-Marín ve ark., 2010). Yine pestisit grubundan endosülfanın pilot ölçekli bir solar tesiste 8 mM H₂O₂ ve 0,18 mM Fe(II) kullanılarak 90 dakikada biyobozunurluğunun %50 artırıldığı (Kenfack ve ark., 2009), lindanın UV-vis rasyasyonu ile kombine edilmiş foto Fenton sistemiyle ise 120 dakikada %95 toplam organik karbon giderimi sağlandığı belirtilmiştir (Nitoi ve ark., 2013) , atrazinin fenton ile kombine edilmiş UV/Fenton prosesiyle gideriminde Fenton UV-A ve UV-C ile giderim verimleri sırasıyla %20, %60 ve %70 dir. (De Luca ve ark., 2013), herbisitlerin Fenton ve Fenton benzeri sistem ile (Fe⁰ / H₂O₂ / H₂SO₄) toksikolojik olarak zararsız daha küçük organiklere kadar parçalandığı ya da tamamen minerilizasyonlarının gerçekleştiği belirtilmiştir (Mackul'ak ve ark., 2011) atrazin, pentaklorofenol ve diuronun elektrofenton prosesi ile giderimini inceleyen bazı çalışmalarda iki farklı anot ve üç farklı katot ile giderimlerinin incelendiği çalışmada atrazin giderimi için Fe(II) ile Cu(II)'dan daha hızlı parçalanma elde edilmiştir (Balci ve ark., 2009; Oturan ve ark., 2012).

2.2.2. Ozonlama prosesi ile arıtım

Ozonlama prosesiyle organik bileşikler, direkt olarak moleküler ozonla ve dolaylı olarak serbest radikal türlerin oluşumuyla, iki şekilde parçalanmaktadır. Hidroksil radikalının (*OH) oluşumu su içerisinde bulunan pH, alkalinite, doğal organiklerin varlığı ve türüne göre

değişmektedir. Düşük pH'larda baskın oksidasyon mekanizması elektrofilik parçalanmaya dayanan direkt ozonlama iken yüksek pH'larda seçici olmayan ve moleküler ozona göre daha güçlü oksitleyici olan hidroksil radikalının oluşumuyla direkt olmayan parçalanma gerçekleşmektedir. Her iki mekanizma da organik maddelerin hem minerilizasyonuna hem de daha yüksek oksijen içerikli ara ürünlerin oluşumuna sebep olur (Staehelin ve Hoigne, 1982; Hoigne ve Bader, 1983; von Sonntag ve von Gunten, 2012). Bu kapsamda fitalat (Choi ve ark., 2006; Hammad Khan ve Jung, 2008) ve fenolik bileşiklerin (Ning ve ark., 2007) direkt ve direkt olmayan ozonlama ile sulu çözeltilerden minerilizasyonu ve kinetiklerinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtımı için yapılan bir çalışma, ozonlama prosesinin halojenli heterosiklik, nitrojenli aromatikler, alifatik polimer ve aromatikler gibi dirençli kirleticileri içeren endüstriyel sular için biyolojik süreç öncesinde kısmi parçalanma ile arıtmaya katkı yaptığı ve ayrıca oluşan son ürünlerin ana bileşikten çok daha az toksik ve biyo parçalanabilir aldehit, keton ve organik asitlere dönüştüğü belirtilmektedir (Alvares ve ark., 2001). İçme suyu arıtımında geçmişten bugüne bazı ülkeler ozonlama prosesinin içme suyunda bulunan pestisit, ilaç etken maddeler, hormonlar, koku, tat giderimi ve dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadırlar. Ancak gerçek uygulamada bahsedildiği gibi mikrokirleticilerin tamamen minerilizasyonunun olmadığı ve oluşan dönüşüm ürünlerinin bilinmeyen yapıları ve biyolojik etkisinin olabileceği belirtilmektedir. Son yayınlanan derleme çalışmalarında ozonlama ile oluşan dönüşüm ürünlerinin muhtemel oluşum mekanizmalarından (pathways) bahsedilmiştir (Ikehata ve Gamal El-Din, 2005a; 2005b; Hübner ve ark., 2015; Lee ve von Gunten, 2016).

Özellikle yüzeysel ve atıksu kaynaklarında bulunan Br konsantrasyonu bu prosesin kullanımını kısıtlayan yönlerden biri olup üzerinde hala çalışmalar devam etmektedir. Oluşan bromlu organik yan ürünlerin ana bileşenden daha toksik olduğu yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur. Ancak düşük temas süreleri ve düşük dozlarda bu yan ürünlerin oluşmadığını belirten çalışmalar da bulunmaktadır (Yang ve ark., 2017).

Literatürde ozonlamanın arıtmada tek başına etkisinin araştırıldığı çalışmaların yanı sıra, arıtma tesislerine kolay entegrasyonu nedeniyle kombine arıtma sistemlerinde de arıtmaya yaptığı olumlu gelişmelerden bahsedilmektedir. Sentetik çözelti, yüzeysel su, atıksu, arıtma çamurları ve sızıntı sularında bazı mikrokirleticilerin ozonlama sistemiyle giderimi üzerine yapılan çalışmalar Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Ozon oksidasyonu ile mikrokirleticilerin giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Aritma ortamı	Ölçek	Ozonlanma türü	Ozon dozu	Diğer prosesler	pH	Zaman, dk	İncelenen mikrokirletici	Bulunma kons.	Giderim verimi	Önemli bilgiler	Kaynak
Yüzeysel suya kirletici ekleme	Lab. ve pilot	O ₃	1-10 mg/L	Ön O ₃ /GAK, O ₃	8,2-8,4	-	4 oktil fenol-nonil fenol, bisfenol A, DEHP vd.	2,62 µg/L(NF)	NF: %89, diğer mikrokirleticilerde 8,6 mg/L ozon dozu ve 5 dk temas süresi ile herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.	GAK ünitesi önüne ozonlama prosesi, daha kolay adsorbe olan ara ürünlerin oluşumunu sağlamıştır. Ayrıca giderim verimi ciddi oranda artırmıştır.	(Choi ve ark., 2006)
Sentetik su	Lab	·OH, O ₃		-	6-9		OF, NF	-	-	pH 7 de toplam fenol bozunmasının %50 si direkt olmayan ·OH reaksiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. pH>7 şartlarında bu reaksiyonun bozunmaya katkısı artmıştır.	(Ning ve ark., 2007)
Sentetik su	Lab	·OH, O ₃	96 mg/dk	GAK, Katalizörler: Fe ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺² , Mn ⁺² , Cr ⁺³ , Cr ⁺⁴	4-11		DEHP	300 µg/L	pH 7 ve 120 dk temas süresi ile Cr ⁺³ katalizörlüğünde en yüksek verim elde edilmiştir (%75).	GAK yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ve Cr ⁺³ varlığı verimi %81'e ulaştırır. Ozonlamada optimum şartlarda bozunma hız sabitinin %66 sı direkt ozonlama ile kalanı ise ·OH radikalleri ile gerçekleştiği belirtilmiştir.	(Hammad Khan ve Jung, 2008)
Saf su, yüzeysel su, atıksu	Lab	·OH, O ₃	76 mg/dk	UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ ve O ₃ /AK	2,3-8,1	0-60	Dietil fitalat (DEP)	-	UV/H ₂ O ₂ prosesi ile yüzeysel su için %37, O ₃ /AK prosesi ile %85; atıksu için UV/H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ ve O ₃ /AK prosesleriyle sırasıyla %21, %43, %54 giderim elde edilmiştir.	Ultra saf suda elde edilen yüksek giderim verimleri yüzeysel su ve atıksuda daha düşüktür. Bu durum su içerisinde bulunan radikal süpürücü bileşenlere dayandırılmıştır. O ₃ /AK sistemi DEP gideriminde en verimli proses olarak belirtilmiştir. Aktif karbonda bulunan grafen ve DEP' in aromatik halkalarının π bağları arasındaki etkileşimlerin verimi artırdığı belirtilmiştir.	(Medellin-Castillo ve ark., 2013)
Sentetik su	Lab		50-400 mg/sa	UV, O ₃ , UV/ O ₃		5-30	DEHP	5 mg/L	%43 UV, %50 ozonlama, %80 (UV/ozon)	200 mg/sa ozon dozunda verim %74'e ulaşmıştır.	(Zarean ve ark., 2015)
Evsel atık çamur	Lab	·OH, O ₃	5,2 g /sa	O ₃ /elektrokoagülasyon	3,5-7,5	15	NF, BFA, Triklosan	937 ± 46 ng/g (NF), 5299 ± 264 ng/g (BFA), 195 ± 9 ng/g (TK)	%68, %67, %86	Nötral pH da ozonlama ile endokrin bozucu kimyasallarda en yüksek giderim verimine ulaşıldığı belirtilmiştir.	(de Leon-Condes ve ark., 2016)

Çizelge 2.6'nın devamı..

Sentetik su	Pilot	*OH, O ₃	0,5-3,0 mg/s	H ₂ O ₂	3,5 ve 7,9	3-25	Dietil fitalat (DEP)	10-160 µg/L	% 100	Düşük H ₂ O ₂ dozu mineralizasyona katkı yaparken, artan doz negatif etki oluşturmuştur. Oksidasyonun ikinci derece kinetikle gerçekleştiği belirlenmiştir. Ortalama rakasyon hız sabiti artan pH ile artmıştır.	(Jabesa ve Ghosh, 2016)
Nehir	Gerçek ölçekli arıtma tesisi	*OH, O ₃	-	1. arıtma tesisi: Ön O ₃ (0,6 g/L) /biyolojik hava filtresi/klorlama/ K-Ç/KF/ O ₃ (0,8 mg/L)/AKF/MF 2. arıtma tesisi: K-Ç/KF			Bisfenol A (BFA), nonil fenol (NF), oktilfenol (OF), Dietilstilbestrol (DES)	0-18 ng/L (BPA), 0-0,5 ng/L (OF), 0-3 ng/L (NF)	OF, NF giderim verimleri % 100	Ön ozonlama sonrası oktil fenol ve nonil fenolün tamamen giderildiği ve ozonlamanın diğer mikrokirleticilerin gideriminde de etkili olduğu belirtilmiştir.	(Lv ve ark., 2016)
Yüzeysel su	Pilot	*OH, O ₃	4-5 m ³ /sa (raktör kapasitesi) 0,5-3 mg/L (O ₃ dozu)	O ₃ /H ₂ O ₂	6,5-8,5	33	Benzotriazol, karbamezepin, diklofenak atrazin, diuron ve ozonlama yan ürünleri olan klorothiazit ve tramadol N oksit dahil 19 mikrokirletici	-	En düşük ozon dozunun %87 si kullanıldığı durumda bile 10 mikrokirletici %87 oranında giderilmiştir. O ₃ /H ₂ O ₂ sistemi ile tüm maddelerin için >%90 oranında giderim sağlanmıştır.	Artan Br konsantrasyonu ile her iki sistemde de ozonla parçalanmaya karşı dirençli olan mikrokirleticilerin giderim oranlarında önemli seviyede düşüşler gözlemlenmiştir. 3 mg/L ozon dozu ve 9 mg/L H ₂ O ₂ dozunda dönüşüm ürünlerinin de su kalite standartlarının altında kaldığı belirtilmiştir.	(Bourgin ve ark., 2017)
Yüzeysel su	Pilot	*OH, O ₃	1 m ³ /sa	Ön O ₃ , K-Ç/KF/Son O ₃ /BAK	-	Ön O ₃ : 5 Son O ₃ : 15	Kafein, sülfomethokzal, karbamazepin dahil 27 ilaç etken madde; asetoklor, atrazin, klorpirifos dahil 25 pestisit, 14 adet perflorokarbon	İlaç etken maddeler: 0,03-200 ng/L Pestisitler: 15-150 ng/L Perflorokarbonlar: toplam 320 ng/L	İlaç etken maddelerden kafein ve metoprolol hariç 1 mg/L ozon dozunda giderim >%88 oranında giderilmiştir. Pestisit için düşük dozlarda giderim olmazken artan dozlarla %40'a kadar giderim elde edilmiştir. Perflorokarbonlar giderilememiştir.	Artan ozon dozuyla pestisit türlerinde çok küçük değişimler olmuştur ve bu ham suda bulunan doğal organik maddelerin varlığına dayandırılmıştır. Pestisit türlerinin giderimine BAK prosesi %30 seviyelerinde katkı sağlamıştır. Ham suda bulunan 140-197 µg/L bromür ön ozonlamayla bromata dönüşmezken son ozonlamada 6-14 µg/L konsantrasyonunda bromat oluştuğu belirtilmiştir. Bu durum son ozonlamada temas süresinin fazla olmasına dayandırılmıştır.	(Yang ve ark., 2017)

Çizelge 2.6'nın devamı..

Atıksu	Gerçek	\cdot OH, O ₃	2,3; 4,5 mg/L	KF, HYB, SYB, 2 adet GAK ünitesi			Tarama modunda tüm organik bileşenler, ozonlama ile oluşan dönüşüm ürünleri	394-1328 organik bileşik ve 12-324 ozonlama yan ürünü tespit edilmiştir	0,5 g O ₃ /g ÇOK ile 27 ana bileşik 69 ozon yan ürünü tanımlanmıştır. GAK prosesi ile %54-83 arasında giderim gözlemlenmiştir.	Ozonlama sonrası 5 farklı arıtma prosesinde oluşan yan ürünlerin giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Arıtma sonrası yan ürünlerin GAK prosesi ile iyi oranda giderildiği saptanmıştır.	(Schollee ve ark., 2018)
Evsel atıksu	Gerçek ölçekli	O ₃	0,4-1,0 gO ₃ /g ÇOK	O ₃ /biyolojik prosesler	Nötr	-	Diklofenak, karbamazepin, atenonol diiron, triklosan içeren 43 adet mikrokirletici ve metaboliti	-	Sadece biyolojik arıtımla verim %-131 ile %99 arasında (12 kirletici için giderim >80) arasında değişmekte. Ozon/biyolojik sistemler için kirleticilerin pek çoğu >%80 oranında giderilmiştir	Çalışmada atıksuyun deşarj edilen su kalitesi için, ozonlama sonrası oluşan ara ürünlerin biyolojik olarak daha parçalanabilir olduğundan ve ozonlama sonrası uygulanan biyolojik sistemle toksikolojik etkinin azaltıldığından bahsedilmiştir	(Bourgin ve ark., 2018)
Sentetik su		\cdot OH, O ₃	5 g/sa	O ₃ /UV, O ₃ /GAK, O ₃ /Zeolit, O ₃ / nano partikül sıfır değerlikli demir, nano partikül sıfır değerlikli demir	-	5-60	5 adet organoklorlu pestisit	-	%70 ile 91 arasında ozonlama ile giderim elde edilmiştir (lindan ve heptaklor hariç)	Reaksiyon süresinin artışı diğer üç klorlu pestisin giderimini artırmıştır. O ₃ /UV prosesiyle ozondan daha düşük verimler elde edilmiştir. Bunun sebebi çalışmada da belirtilememiştir. O ₃ /GAK, O ₃ /zeolit prosesleri adsorban maddelerin varlığı ile hem arıtma verimlerini artırmış hem de ozonlama süresi kısaltılmıştır. Aynı zamanda O ₃ / nano partikül sıfır değerlikli demir prosesinin lindan ve heptaklor gideriminde etkili olduğu belirtilmiştir	(Derco ve ark., 2015)

ÇOK: çözülmüş organik karbon; GAK: granül aktif karbon ünitesi, K-Ç: koagülasyon çöktürme, KF: kum filtrasyonu, AKF: aktif karbon filtrasyonu, MF: membran filtrasyonu, HYB: hareketli yataklı biyoreaktör, SYB: sabit yataklı biyoreaktör, BAK: biyolojik aktif karbon

2.2.3. Süperkritik su oksidasyonu ile arıtım

Süperkritik su oksidasyonu (SKSO) sistemi son yıllarda arıtma çalışmalarına konu olsa da henüz literatürde sızıntı suyu arıtımı ile ilgili sayılı çalışma yer almaktadır. Yapılan çalışmalar ise yüksek organik kirliliğin bu sistemle giderimi üzerinedir. Yapılan çalışmalarda KOİ gideriminin %99 seviyelerinde olduğu belirtilmektedir (Zou ve ark., 2014; Civan ve ark., 2015; Gong ve ark., 2015; Chi ve ark., 2018).

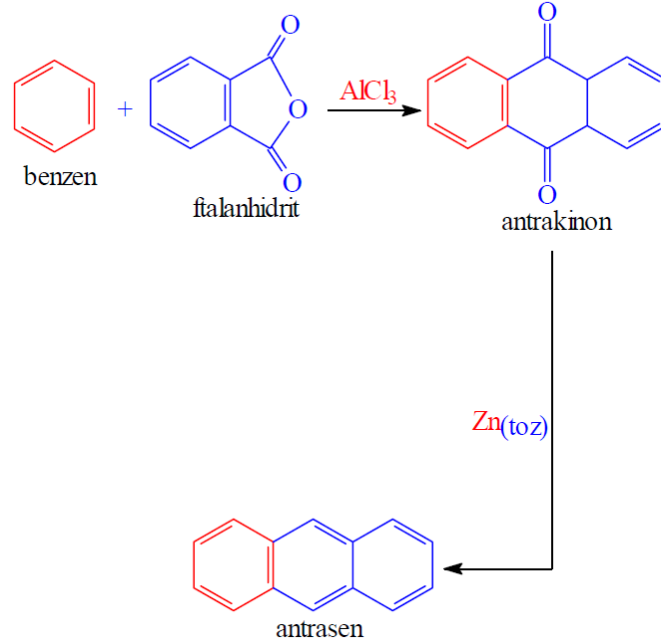
Süperkritik şartlarda su organik maddelerle tamamen karışabilen nonpolar bir çözücü olmaktadır. Bu sistem başlıca dirençli organik, ksenobiyotik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşikleri içeren atıksu ve çamurlarının arıtımında kullanılabilir (Thomason ve Modell, 1984; Vadillo ve ark., 2014). Uygun basınç, sıcaklık ve temas süresi ile 1 dk dan daha kısa zamanda oksidasyon işleminin sonlanabileceği ve oksitlenebilir maddelerin tamamının giderilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca, SKSO ile siyanür ve amonyak gibi organik ve inorganik maddelerin son ürün olarak CO₂ ve N₂ dönüşerek CO, NO_x, dioksin gibi kısmi oksidasyon ürünlerinin oluşmayacağı belirtilmektedir. (Svanström ve ark., 2004; Vadillo ve ark., 2014).

Organiklerin parçalanması SKSO da sıklıkla birinci-dereceden ve yalancı birinci dereceden kinetik olarak düşünülür. Oksidasyon hızının sıklıkla oksidan konsantrasyonuna bağlı olmadığı ya da çok az bağlı olduğundan bahsedilmektedir. Oksidasyon kinetikleri ara ürünlerin oluşum ve bozunma hızlarıyla kontrol edilir. Bazı organik bileşikler direkt olarak son ürünlere dönüşürken diğerleri kararlı ara ürünlere dönüşebilir (Li ve ark., 1991).

Çalışmalarda oksidasyon verimliliğine basıncın etkisi üzerine çeşitli sonuçlar ortaya koyulmuştur. Kimi çalışmalar basınç arttıkça oksidasyon verimliliğinin arttığını belirtirken (Gopalan ve Savage, 1995; Minok ve ark., 1997) bazıları etkisinin olmadığını (Oshima ve ark., 1998) ve hatta olumsuz etki yaptığını (Krajnc ve Levec, 1996) belirtmişlerdir.

SKSO şartları altında bile PAH'ların termal parçalanmaya karşı dirençli olduğu belirtilmektedir (Savage, 1999). PAH'ların detaylı oksidatif parçalanma mekanizmalarının incelenmesi oluşan metabolitlerin belirlenmesi açısından önem arz etmektedir (Onwudili ve Williams, 2007). Savage (1999) yaptığı derleme çalışmasında, SKS sistemiyle yüksek sıcaklıklarda Fridel-Craft alkilleşme (Şekil 2.1) ve Diels-Alder siklo ekleme, C-C bağ açılması ve halka açılma reaksiyonlarının elde edildiği mekanizmaların varlığından bahsetmiştir (Katritzky ve ark., 1996; Chandler ve ark., 1997). Bu durum yetersiz oksijen

varlığında atıksularda bulunan ağır metal içerikleri ile PAH grubu kirleticilerde bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşerek artış olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 2.1. Fridel Craft alkilleşme reaksiyonu

Süperkritik su (SKS), yüksek çözünürlüğü ile organik bileşikler ve oksijen için homojen faz oluşturur ancak bu şartlarda inorganik tuzların çözünürlüğü azalır (Brunner, 2009). Metal tuzları gibi inorganik maddeler, iyonların yüksek polaritesine bağlı olarak çözünmez; bu nedenle, SKS metallerin hareketliliğini azaltabilecek daha kararlı türlere dönüşümünü sağlamaktadır. Son yıllarda bazı araştırmacılar bu konu üzerine çalışmalar yapmıştır (Zou ve ark., 2014; Chi ve ark., 2018).

SKSO ile mikrokirleticiler üzerine çalışma literatürde çok sınırlı sayıda bulunmaktadır. Yapılan çalışmalardan bazıları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. SKSO sistemi ile mikrokirletici giderimi üzerine yapılan çalışmalar

Arıtma ortamı	Ölçek	Diğer proses	Kapasitesi	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Zaman	Oksidan ve dozu	İncelenen mikrokirletici	Bulunma kons.	Verim	Giderim verimi	Kaynak
Sentetik su	Lab	MnBr ₂ , CoBr ₂	10 ml	300-335	69	25-60 dk	O ₂	p-ksilen, m-ksilen, mesitilen, tolüen, o-ksilen, floren, antrasen, etilbenzen, difenilmetan, dibenzil	-	Antrasenin 0,09 molar eşdeğerinde CoBr ₂ katalizörü eklenerek 40 dk da %50 antraquinona, floren ise 30 dk da florenona dönüşmüştür	Çalışmada alkil aromatikler son ürün olarak asitlere dönüştürülebilirken alternatif olarak, oksidasyon reaksiyonlarının aldehit aşamasında durmasına izin veren koşullar keşfedilmiştir. Benzer şartlarda çeşitli aromatik metilenler ketonlara antrasen ise antrakina oksitlenmiştir. Çalışmada diğer metal tuzlarının ciddi karbonlaşma ya da bağlama reaksiyonlarına sebep olduğu vurgulanmıştır	(Russell L. ve ark., 1998).
PAH eklenmiş sentetik toprak numunesi, gerçek toprak numunesi	Lab	BSSE	300 ml iç hacim	375	23	-	Hava, O ₂ , H ₂ O ₂	Fenantren, antrasen, krisen, benzo(a)piren	Sırasıyla 372-399, 409-448, 433-525, 261-386 µg/g (sentetik hazırlanmış numunede), 3-184 µg/g (16 PAH için bulunma konsantrasyonu)	En düşük giderim verimi %97 oranla benzo(a)piren'de gözlemlenmiştir. Diğer mikrokirleticiler >%99 oranında giderilmiştir	PAH'ların benzen halkaları ve molekül ağırlıkları arttıkça (krisen ve benzo(a)piren) çözünürlüklerinin azalması nedeniyle topraktan ekstraksiyon oranlarının diğer PAH'lara (fenantren, antrasen) göre daha düşük olduğu belirtilmiştir. Oksidan olarak hava, O ₂ ve H ₂ O ₂ kullanılmıştır. PAH'ların minerilizasyonunda verimlilik sırasıyla H ₂ O ₂ , O ₂ ve hava ile elde edilmiştir.	(Dadkhah ve Akgerman, 2002)
Toprak	Lab	BSSE	1,8-11 mL (kesikli sistem)	390-425	26,5-30,0	18-169 sn	H ₂ O ₂ : 6-113 g/L	Antrasen, fenantren, naftalin, floren, piren, krisen, perilen ve dönüşüm ürünlerinden fenol, benzaldehit, p-krisol, benzil alkol, benzoik asit	PAH'lar 0,5-0,6 mg/200mL, dönüşüm ürünleri: 39-40 mg/200ml	%98	SKSO sistemiyle oksidan dozu arttıkça PAH'ların benzoik asit, aldehit ve ketonlara >% 98 oranında parçalandığı belirtilmiştir.	(Kronholm ve ark., 2003)

Çizelge 2.7'nin devamı..

Sentetik su	Lab	-	500 ml iç hacim (kesikli sistem)	350-380	16,6-22,5	60-120 dk	%0-6 (w/w)	Fenantren, naftalin	50-100 mg/100 mL	Fenantren: %22-95 Naftalin: %7-99	Oksidan yokluğunda fenantren termal kırılma sonucu naftaline dönüşmüş. Düşük sıcaklıklarda PAH'lar termal olarak kırılmışlardır, ancak sıcaklık artışı, aromatik bileşiklerin hidroksilasyonu ve halka açılması reaksiyonlarına sebep olmuştur. Ayrıca termal kırılma reaksiyonunun muhtemel parçalanma ürünlerinin naftalin ve 1,4-diene olduğu belirtilmiştir. H ₂ O ₂ konsantrasyonu arttıkça parçalanma ürünlerinin CO ₂ ve benzoik asit olduğu gözlemlenmiştir	(Onwudili ve Williams, 2007)
Sızıntı suyu	Lab	-	500 ml iç hacim (kesikli sistem)	400-500	26-30	30-150 sn				Cu: %75-94 Mn: %97-99 Zn: %98-99	Aritma sonrasında Cd ve Pb ölçülebilir değerler altında kalmıştır. Ancak yüksek basınçtan kaynaklı korozyon ile reaktörün hammaddesinden (C276 çelik: %56 Ni ve %16 Cr) suya geçiş olması ile Cr ve Ni'de artış olmuştur. Çamurun SEM görüntüleri incelenmiştir	(Zou ve ark., 2014)
Sentetik olarak hazırlanmış hastane atıksuyu	Lab	-	3-5 ml/dk	200-500	20-30	2 sa		Amoksisilin ve siprofloksasin	0,8 mg/L	>98	Yarı kritik şartlarda önemli oranda parçalanmanın gözlemlenmediği kritik şartlarda parçalanma olduğu belirtilmiştir.	(Stavbara ve ark., 2017).
Sızıntı suyu	Lab	-	500 ml iç hacim (kesikli sistem)	400-500	26-30	20-160 sn	H ₂ O ₂ %150	Cr, Pb, Cu		>95	Artan sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri ile katı halde çöken nihai ürünler artmıştır. Ayrıca XRD sonuçlarına göre çalışma sıcaklığı 400 °C iken oluşan ürünler Cu ₂ O, HCrO ₂ CaCO ₃ , 500°C iken CuO, Cr ₂ O ₃ , CaCO ₃ olduğu belirtilmiştir.	(Chi ve ark., 2018)

BSSE: Basınçlandırılmış sıcak su ekstraksiyonu

2. 4. Mikrokirleticilerin Geleneksel Arıtma Prosesleriyle Giderimi

Mikrokirleticilerin atıksularda bulunma konsantrasyonlarının düşük olması ve birçoğunun dirençli ve toksik kimyasallar olması nedeni ile geleneksel arıtma sistemlerinde giderimi istenen düzeyde olmamaktadır. Geleneksel arıtma sistemlerinde mikrokirleticilerin gideriminin genellikle çözülmüş hümik maddelere, birincil ve ikincil çökeltme çamuruna inorganik ya da organik maddeler üzerine adsorpsiyon ile gerçekleştiği belirtilmektedir (Ternes ve ark., 2004; Camacho-Muñoz ve ark., 2012). Adsorpsiyon, bileşiklerin alifatik ve aromatik grupları ile birincil çökeltme çamurlarında bulunan yağ ve lipid fraksiyonları arasında ve biyolojik çamurdaki mikroorganizmaların lipofilik hücre zarı arasındaki hidrofobik etkileşimlerden kaynaklanabilir. Elektrostatik etkileşimler ayrıca, mikrokirleticilerin pozitif yüklü grupları ve ikincil çamurdaki negatif yüklü mikroorganizmalar arasında da meydana gelir. Uçuculuğu fazla olanların havalandırma ünitelerinde giderilebildiği, bir kısmının da biyokimyasal reaksiyonlar ile parçalanabildiği bilinmektedir. Uçucu olanların dışında, Henry sabitlerinin genellikle çok düşük olması nedeniyle, herhangi bir arıtma prosesinde uçuculukların ihmal edilebilir oranda az olduğu belirtilmektedir (Wan ve ark., 2016). Bu yüzden atıksu arıtma tesislerinde (AAT) mikrokirleticilerin giderimi, AAT proseslerine ve mikrokirleticilerin spesifik özelliklerine göre değişiklik göstermektedir.

Mikrokirleticilerin giderim mekanizmalarında ve arıtmanın çeşitli aşamalarında etkili olan bazı parametreler; oktanol/su oranı (K_{ow} ve $\log K_{ow}$), fonksiyonel gruplar (Schäfer ve ark., 2011), asit iyonlaşma sabiti (pK_a), katı-su dağılım/denge sabiti (K_d) (Ternes ve ark., 2004; Joss ve ark., 2005; Tadkaew ve ark., 2011) ve bileşiğin uçuculuğunu gösteren Henry sabiti (k_H) (Stenstrom ve ark., 1989; Suarez ve ark., 2010) olarak sayılabilir.

Yine AAT proseslerine ait çamur yaşı (SRT) (Clara ve ark., 2005; Stasinakis ve ark., 2010; Suarez ve ark., 2010; Fernandez-Fontaina ve ark., 2012), hidrolik bekleme süresi (HRT) (Huang ve ark., 2008; Fernandez-Fontaina ve ark., 2012), redoks koşulları (Göbel ve ark., 2007; Qiang ve ark., 2013), sıcaklık ve pH gibi özelliklerin arıtımda etkili olduğundan bahsedilmektedir.

Çizelge 2.8'de çeşitli arıtma proseslerini içeren gerçek ölçekli AAT'lerde mikrokirleticiler üzerine yapılan çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 2.8. Geleneksel AAT prosesleri ile mikrokirleticilerin giderimi

Ortam	Ölçek	Proses	Numune Alma Noktaları	İzleme yılı ve sıklığı	İncelenen mikrokirletici	Bulunma kons.	Giderim verimi	Önemli bilgiler	Kaynak
Arıtma çamuru	AAT	OH, AÇ, KÇ, Lagün içeren 9 arıtma tesisinin çamurları	Tesis çamurları	1 defa	Toplam PAH	96-7718 ng/g	-	Lagün gibi doğal arıtma çamurlarında daha yüksek oranda PAH tespit edilmiştir. Bütün çamur örneklerinde halka sayısı ≤ 4 olan PAH'lar tespit edilmiştir.	(Khadhar ve ark., 2010)
Atıksu	AAT	OH	Tesis girişi ve çıkışı	1 yıl, aylık	Naftalin, asetenaftilen, asenaften, florin, fenantiren, antrasen, fluoranten, piren vd. olmak üzere toplam 16 PAH	1600 ng/L	%86	Temel giderim mekanizması çamura adsorplanma şeklindedir. Ön çöktürme de inorganiklere tutunma, biyolojikte organik partiküllere tutunma şeklindedir.	(Liu ve ark., 2010)
Atıksu, atık çamur	AAT	A ² O	A ² O girişi, ara kademeler, çıkış ve çamurlardan	Yaz mevsimi boyunca ayda 3 kez	Toplam PAH	372-749 ng/L	Düşük MA'lılar: %20-60, Yüksek MA'lılar: %73-78 (%70'i anaerobikte, %5'i anoksik ve aerobikte)	Giderilen PAH'ların %97 gibi büyük bir oranı çamura tutunarak giderilmiştir. Anaerobikte biyolojik parçalanma ve adsorpsiyon, aerobikte havalandırma mekanizması ile giderimin gerçekleştiği belirtilmiştir.	(Qiao ve ark., 2014)
Yüzeysel su, İçme suyu, Akarsu, Yeraltısuyu	Derleme makalesi	-	-	-	İlaç etken maddeler, steroid hormonlar, yüzey koruyucular ve pilastikleştiriciler, pestisitler içeren 39 adet mikrokirletici	20-28000 ng/L	İncelenen bütün arıtma tesislerinde atrazin, karbamazepin, diklofenak düşük giderim verimlerine (%0-25) sahip. DEHP (%25-97), Ethinylestradiol, nonil fenol, oktil fenol yüksek giderim verimine sahip.	Toksosite açısından bireysel etkilerinin yanında antagonistik ve sinerjistik etkilerinin de olabileceği belirtilmiş. Sularda toksisitelevinin yanında endokrin bozucu etkileri ve mikroorganizmaların antibiyotik dirençlerinin artmasına sebep olabilirler. Nonilfenol ve DEHP'nin bütün sularda en fazla bulunan mikrokirleticilerden olduğu belirtilmiştir (ortalama > 10000 ng/L). Sıcaklık artışı ile mikrobiyal aktivite arttığı için bazı MK giderimlerinde artış olduğu belirtilmiş.	(Luo ve ark., 2014)
Atıksu, atık çamur	AAT	A/O içeren AÇ. Tesise gelen suların yarısı endüstriyel, yağmur suyu hattı ayrı.	Giriş, Havalandırma çıkışı, çöktürme çıkışı, çamur arıtma çıkışı, geri devir hatları, deşarj noktası	2005-2006 yıllarında: 12 ay	Toplam PAH	219±210 ng/L	Toplam giderim verimi %63 AÇ Çıkışı: 361± 374 ng/L, Deşarj: 44 ng/L, Çamur süzöntü suyu: 516± 823 ng/L, Geri devir çamuru: 1354 ng/ g (212 ng/g), Susuzlaştırılmış çamur: 69 ng/g	Giderimin biyolojik parçalanma ve uçma şeklinde olduğu belirtilmiş. Asıl giderimin havalandırma tankında olduğu, düşük molekül ağırlıklı (MA) olanların biyolojik / kimyasal olarak dönüştüğü veya uçtuğu fakat yüksek MA' lı olanların yüksek hidrofobitesinden dolayı çamura adsorlandığı belirtilmiştir.	(Ozaki ve ark., 2015)

Çizelge 2.8'in devamı..

Atıksu, atık çamur	AAT	AKR, AÇ, YAÇY	Giriş, ön çöktürme, havalandırma çıkışı, çamur	1 yıl, aylık	DEHP	0-132000 (19000) ng/L, 13000-77000 (38000) ng/g	4 fitalat için; AKR: %80 (%6 sorpsiyon+%74 biyotransformasyon), AÇ: %74 (%9+%65), YAÇY: %53 (%16+%37) DEHP biyotransformasyonu; SBR: %70, AÇ: %61, YAÇY: %30	Anoksik ve oksik proseslerin kombinasyonu farklı metabolik mekanizmaların etkisi ile biyolojik giderimi artırabilmekte. Yüksek çamur yaşı, biyodegradasyonu ve adsorpsiyonu artırabilmekte. DEHP'in aerobik gideriminin anaerobikten 4-5 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir	(Gani ve Kazmi, 2016)
Yüzeysel su, Akarsu, Göl, Sediment, Toprak, Sızıntı suyu AAT, Atmosfer	Derleme makalesi	AÇ, A ² O, Biyofilm, MBR, AO/UF/TO/ YAÇY			DEHP, DNOP, BBP dahil 9 adet fitalat ester ile ilgili çalışmaların derlenmesi	0,12-450 µg/L (temiz su) 2-844 µg/L (sızıntı suyu) 1,95-46699 µg/kg (çamur)	AÇ ile %60-70 biyolojik olarak parçalanırken, giderim %73-87'dir. A ² O ile giderimde %81 (AÇ), %71 biyo parçalanma + %26 sistem içi birikme, %1 çamur, %2 deşarj DEHP klasik AÇ ile %3, MBR ile >%70 giderilmektedir. Aneorobik/MBR ile %95-97	DEHP uzun alkil zincirleri sebebi ile diğerlerine göre biyolojik parçalanmaya karşı daha dirençli, bundan dolayı mineralizasyonu daha zor ve çevre ortamlarında en çok bulunan fitalat türü olması bundan kaynaklanabilmektedir. Sızıntı sularında biyo parçalanma ara ürünleri olarak fitalik asit mono esterleri ve fitalik asitlerin tespit edildiği bildirilmiştir.	(Gao ve Wen, 2016)
Atıksu, atık çamur, hava	AAT	AO/Biyolojik Havalandırma Filtre (BHF)	Atıksu: Giriş ve Çıkıştan Çamur: Susuzlaştırmadan Hava numunesi: AO prosesinden	8 yıl (2009-2016), Aylık numune alınmış yıllık ortalama verilmiş	Naftalen, Asetenaftelen, Asetenaftin, Floren, Fenantiren, Antrasen, Floranten, Piren, Benzo[a]antrasen, Krisen, Benzo[b]floranten, Benzo[k]floranten, Benzo[a]piren, Indeno[1,2,3-cd]piren, Dibenzo[a,h]antrasen, Benzo[g,h,i]perilen	75-3680, 10-61, 11-34, 25-72, 29-1470, 20-891, 15-451, 1.6-445, 9.7-415, 10-308, 0-350, 0-218, 0-278, 0-1960, 0-117, 0-163 ng L ⁻¹	%85 (%65 biyoparçalanma/uçma, %20 çamura adsorpsiyon)	Yıllara göre artış ve azalışlarının kömür ve petrol kullanımları ile orantılı salınım yaptığı, yağışla gelen PAH yükü ve endüstriyel deşarjın (%20) konasantasyonların yüksek çıkmasında etkili olduğu belirtilmiş. Hava numunesindeki PAH'ların %63'ünün 2-3 halkalı olduğu, arıtma tesisine giren PAH yükü 6240 kg/yıl iken, 1005 kg/yıl PAH yükü arıtılmadan nehre verilmekte, 327 kg/yıl PAH'ın çamurla uzaklaştırıldığı belirtilmiştir.	(Sun ve ark., 2018)

AÇ: aktif çamur, AO: anoksik-oksik, A²O: anaerobik-anoksik-oksik, YAÇY: yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler, BHF: biyolojik havalandırma filtre, OH: oksidasyon hendeği, UF: ultrafiltrasyon, TO: ters ozmoz, MBR: membran biyoreaktör

2.5. Yüzey Yanıt Yöntemi

İstatistiksel metotların kullanılarak deneylerin dizaynı, çok değişkenli sistemlerde proses değişkenlerinin belirlenmesi için kullanılabilir. Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY) birden fazla değişken ve objektif fonksiyonları içeren kompleks sistemlerin analizi için kullanılan yararlı bir araçtır. YYY ve istatistiksel deney tasarımı, sistem davranışlarının tahmini ve model oluşturmak için bir grup istatistiksel tekniklerden oluşmaktadır (Sastry ve Khan, 1998; Hamed ve Sakr, 2001). YYY çok değişkenli sistemlerin minimum deney sayısı ile optimizasyonu için etkili bir istatistiksel metottur. Bu nedenle pek çok araştırmacı tarafından kullanılmıştır (Hari Krishna ve ark., 2000; Vohra ve Satyanarayana, 2002).

İstatistiksel deney tasarımı 3-seviyeli faktöriyelleri içeren merkezi kompozit tasarım (Box ve Wilson, 1951), Box-Behnken (Singh ve ark., 1995) ve D-optimal tasarım (Sánchez-Lafuente ve ark., 2002) gibi tasarımlardan oluşmaktadır. Tüm istatistiksel deney tasarımı metotları arasında Box-Behnken diğer metotlardan daha az denemeye (run) ihtiyaç duyar. Dahası bu metot ara nokta seviyeleri deneysel olarak çalışılmamış olsa da cevap fonksiyonlarının hesaplanmasına olanak verir (Sastry ve Khan, 1998; Hamed ve Sakr, 2001). Yapılan bazı çalışmalarda üç değişkenli cevap fonksiyonlarının dizaynı için Box-Behnken ve YYY'nin oldukça yararlı olduğu belirtilmiştir (Hamed ve Sakr, 2001).

Optimizasyon süreci; istatistiksel olarak oluşturulmuş kombinasyonların cevaplarının incelenmesini, deneysel verilerin yanıt fonksiyonuna uydurulmasıyla katsayıların tahmin edilmesini, uygun modelin yanıtını tahmin etmeyi ve modelin yeterliliğini ANOVA testleri ile kontrol etmeyi içerir. Her bağımsız değişkenin (X) alçak, orta ve yüksek seviyeleri sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak belirlenir. Sonuç olarak bağımsız değişkenler (X) ile bağımlı değişkenlerin (Y) varyasyonlarını açıklayan tepki fonksiyonları ortaya çıkar.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Su numuneleri

Yapılan çalışmada Konya iline ait Aslım çöp depolama sahası sızıntı suyu kullanılmıştır. Aslım sahası 28 ha alana sahiptir. 2016 yılından bu yana çöp alımına kapatılan saha üzerinde rehabilitasyon çalışmaları devam etmektedir. Ancak sahada hala sızıntı suyu oluşmaktadır. Sahadan alınan numuneler +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Arıtımı yapılan numunelerin iki hafta içerisinde ekstraksiyonları tamamlanıp, ekstraktlar 4 haftayı aşmayan sürelerde analiz edilmiştir.

3.1.2. Standart ve kimyasallar

Deneylerde Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi tarafından öncelikli kirleticiler olarak belirtilen; poliaromatik hidrokarbon grubundan naftalin, antrasen, fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(g,h,i)perilen, pestisit grubundan; atrazin, klorfenvinfos, klorpirifos, fitalat ve plastikleştirici grubundan; di(2-etilhekzil)fitalat (DEHP), butil benzil fitalat (BBP), di-n-oktil fitalat (DNOP), nonilfenol (4-nonilfenol), oktil fenol ((4-(1,1',3,3'-tetramethylbutyl)- phenol) için tüm standart kimyasallar Acustandart ve Supelco'dan tekil olarak temin edilmiştir. Yarı uçucular için iç standart olarak her biri 2000 µg/ml (%20 metanol ve %80 diklorometan) konsantrasyona sahip perilen-d12, krisen-d12, naftalen-d8, asenaften-d10 ve fenantiren-d10 içeren karışım kullanılmıştır. Vekil (surrogate) standart olarak içeriğinde 2000 µg/ml konsantrasyonunda 2-fluorofenol, 2,4,6-tribromofenol, 1000 µg/ml konsantrasyonunda nitrobenzen-d5, 2-fluobifenil, p-terfenil-d14 içeren karışım standart kullanılmıştır. Atıksu içerisinde analitlerin birbirleri ile etkileşimleri olabileceği düşünülerek kalibrasyon eğrileri 16 adet yarı uçucu mikrokirleticinin 2000 µg/mL (ana stok) konsantrasyonunda karışımı hazırlanarak oluşturulmuştur. Analitler, fitalat ester ve plastikleştiriciler dışında katı kimyasal olarak temin edilmiştir. Temin edilen katı/sıvı kimyasalların her birinden seyreltme yapılarak 200 µg/mL ara stoklar hazırlanmış ve PETF (polietilentereftalat) kapaklı vialler içerisine saklanmıştır.

Ekstraktların kir ve sudan arındırılması için Silika jel, cam yünü (Merck) ve sodyum sülfat (Fisher Scientific, USA) kullanılmıştır. Ekstraktları filtrelemek için 22 µm çapa sahip Lubitech marka PTFE filtreler kullanılmıştır.

Ekstraksiyon aşamasında numunelerin pH'sını ayarlamak için kullanılan 10 N'lik NaOH ve derişik H₂SO₄ analitik saflıkta olup çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

Fenton deneyleri için H₂O₂ (%37 saflıkta, Tekkim) ve FeSO₄.7H₂O (Sigma-Aldrich), kimyasal çöktürme deneyleri için FeCl₃ (susuz formda, Merck) kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Klasik kirleticiler ve mikrokirleticiler için ölçüm detayları

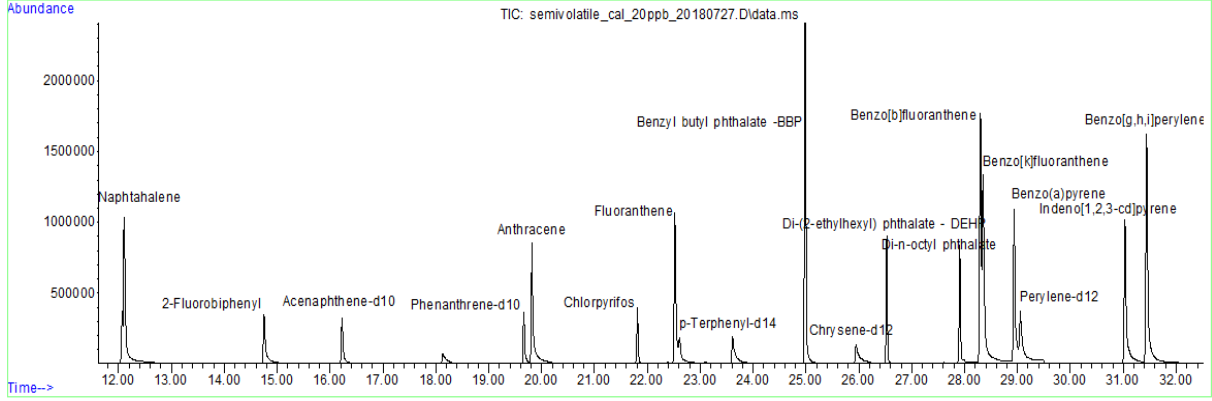
3.2.1.1. Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması ve tekrarlanabilirlik

Kalibrasyon çalışmaları için, 1000 ml ultra saf suya 200 µg/L surrogate ve mix standart stok çözeltilerinden, belirlenen konsantrasyonlarda spike (ekleme) yapıldı. Analitleri sudan ekstrakte etmek için analitik saflıkta diklorometan çözücüsü kullanıldı. Ekstraktlar 1 ml'ye deriştirilip iç standart (ISTD) eklenerek GC/MS'de analiz edildi (ekstraksiyon detayı bölüm 3.2.1.2'de verilmiştir). Analitlerin yanı sıra geri kazanım hesaplamalarını yapmak için surrogate standartların kalibrasyonları da çizilmiştir.

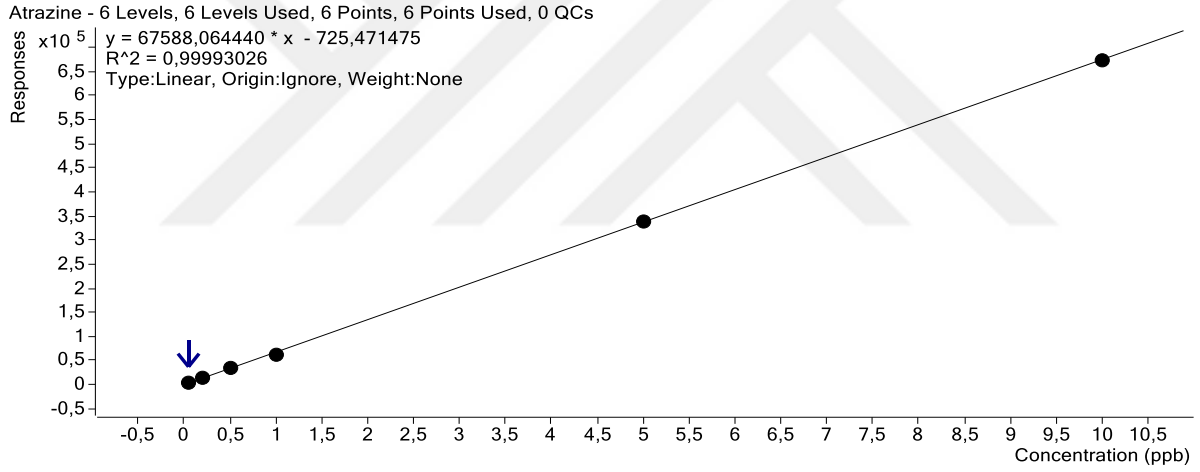
Kalibrasyon eğrisi oluşturulmadan önce analitlerin, internal ve vekil standardın kolondan çıkış zamanını belirlemek için 20 µg/mL konsantrasyonunda karışım çözelti GC/MS'te okutulmuştur. Şekil 3.1'de GC/MS SCAN taramasına ait kromotogram verilmiştir. Mikrokirleticinin kolonda tutulma zamanı (Retention Time: RT), ana iyon ve 3 yan iyonları dikkate alınarak kalibrasyon eğrileri en az 4 noktalı olacak şekilde oluşturulmuştur. Her analit için R² değerinin en az %99 olması hedeflenmiştir.

Analitler EPA 8270D'nin her bir mikrokirletici için önerdiği iç standartlara bağlanmıştır. İç standart kolon ve cihazdan kaynaklı pik yüksekliklerindeki değişimleri dengelemek için kullanılmaktadır. Şekil 3.2'de ATR, Şekil 3.3'de KP, Şekil 3.4'de KF, Şekil 3.5'de NAF, Şekil 3.6'da ANT, Şekil 3.7'de FL, Şekil 3.8'de B(b)F, Şekil 3.9'da B(k)F, Şekil 3.10'da B(a)P, Şekil 3.11'de I(1,2,3-cd)P, Şekil 3.12'de B(g,h,i)P, Şekil 3.13'te BBP, Şekil 3.14'te DEHP, Şekil 3.15'te DNOP ve Şekil 3.16'da OF için çizilen kalibrasyon eğrileri ve Çizelge 3.1'de mikrokirletici sipesifik özellikleri, kalibrasyon denklemleri, R² değerleri vd. verilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin çiziminde kullanılan en düşük konsantrasyon ile o

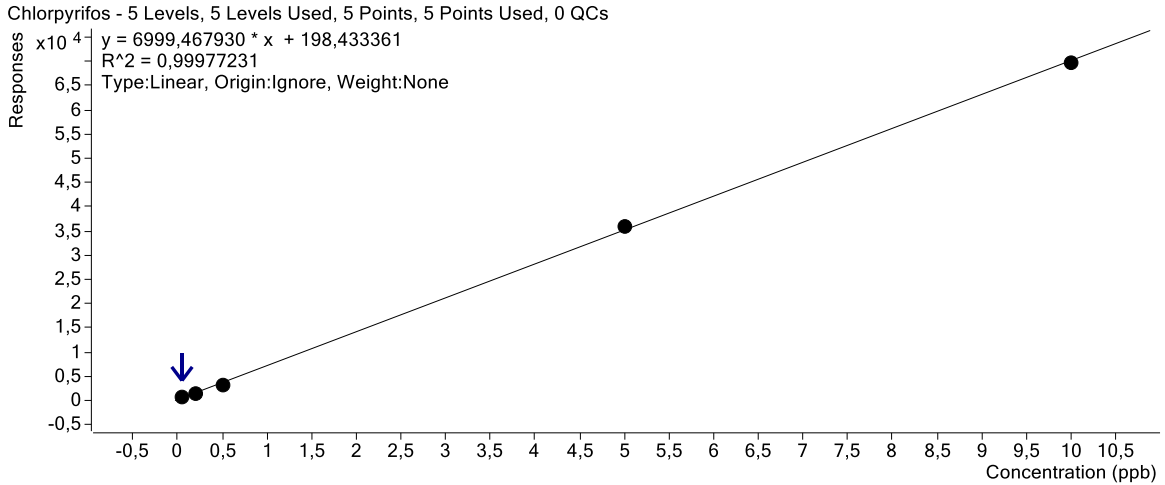
konsantrasyona ait Sinyal/Gürültü oranının 3 katı LOD değerini, 10 katı ise LOQ değerini vermektedir.



Şekil 3.1. Analit, ISTD ve vekil standardın RT'sini gösteren kromotogram

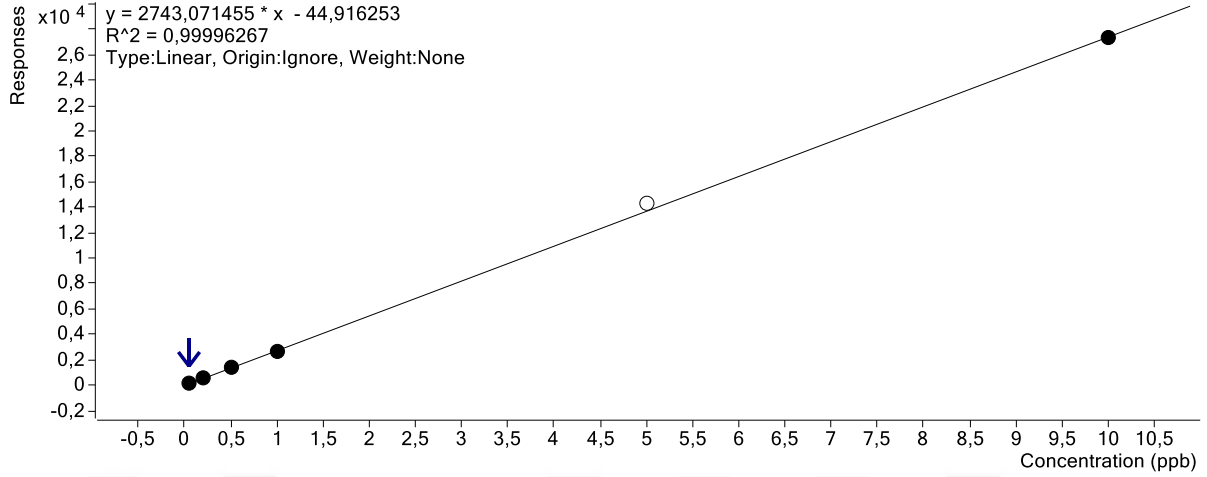


Şekil 3.2. Atrazin için kalibrasyon eğrisi



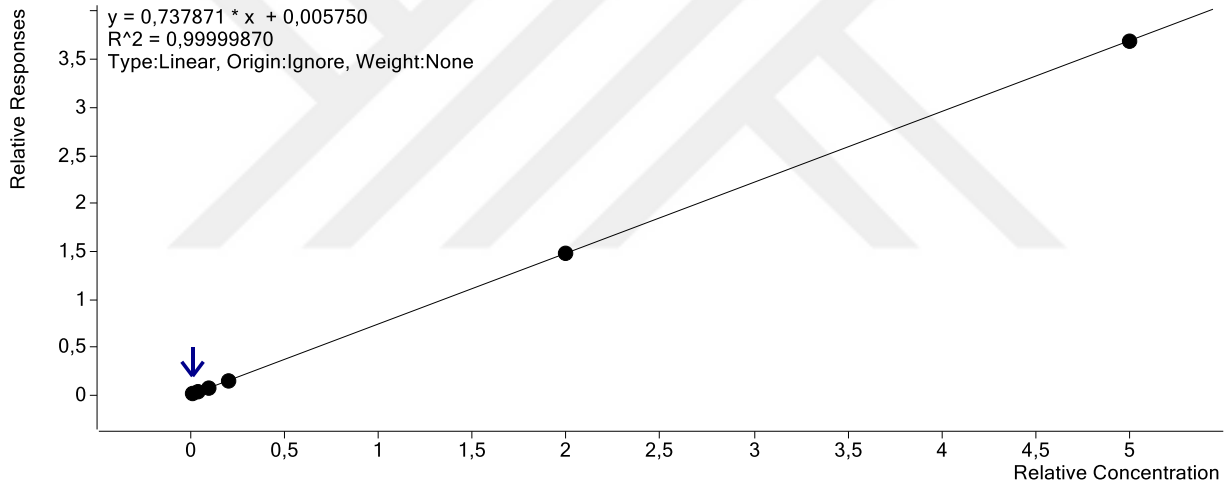
Şekil 3.3. Klorprifos için kalibrasyon eğrisi

Chlorfenvinphos - 6 Levels, 5 Levels Used, 6 Points, 5 Points Used, 0 QCs



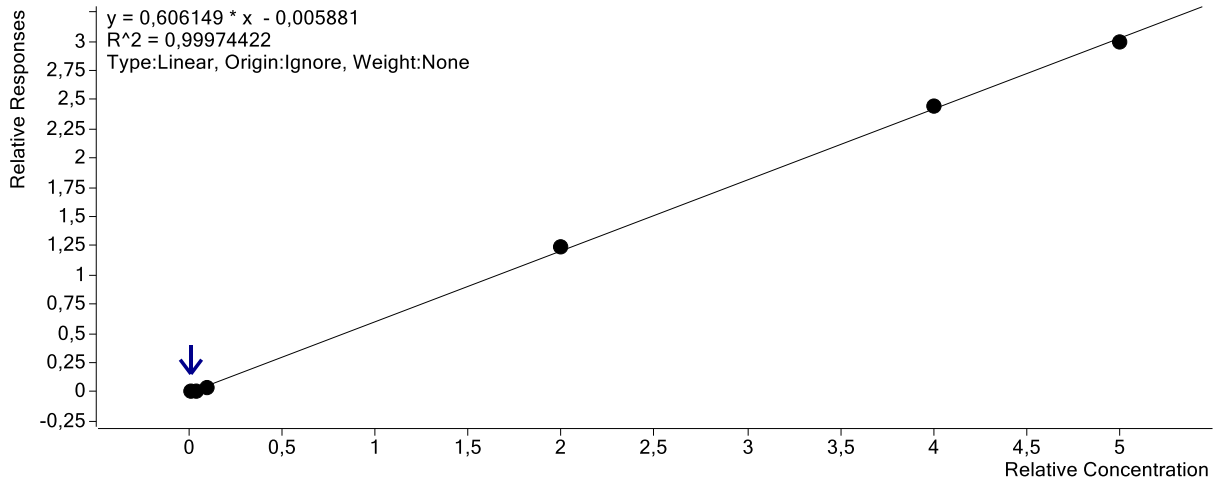
Şekil 3.4. Klorfenvinphos için kalibrasyon eğrisi

Naphthalene - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



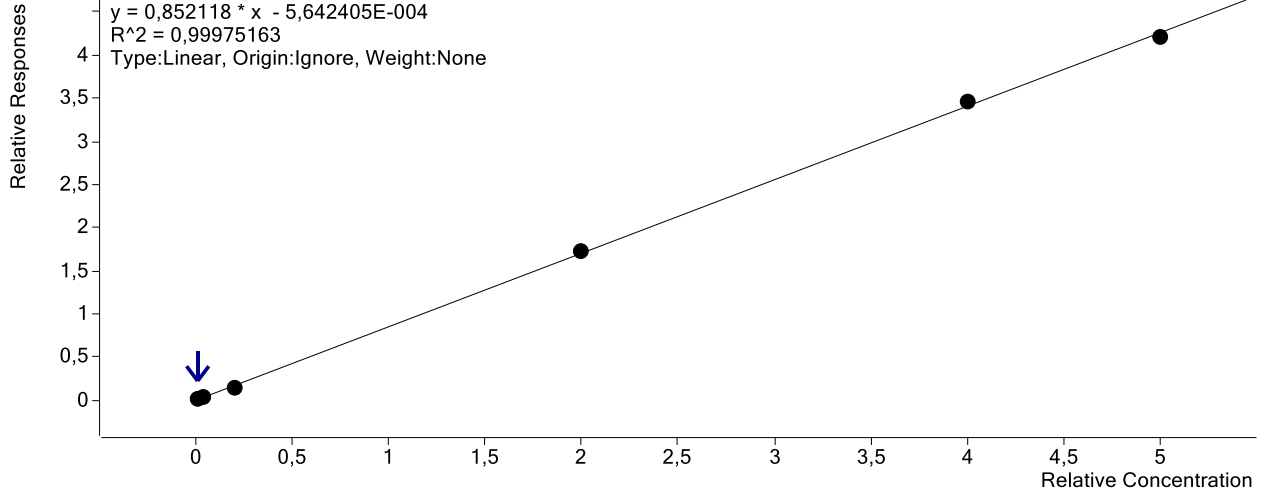
Şekil 3.5. Naftalin için kalibrasyon eğrisi

Anthracene - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



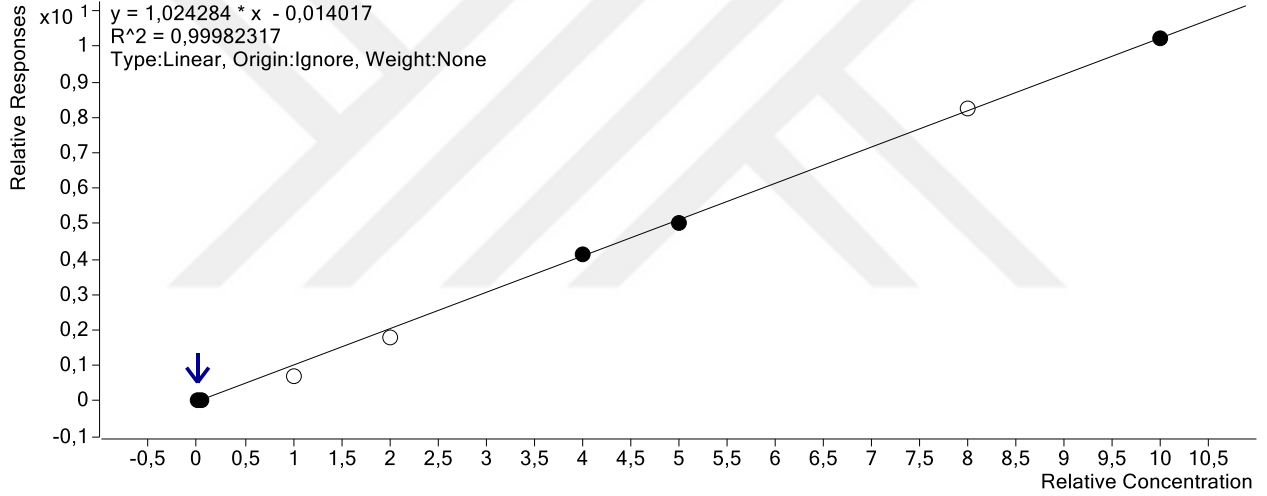
Şekil 3.6. Antrasen için kalibrasyon eğrisi

Fluoranthene - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



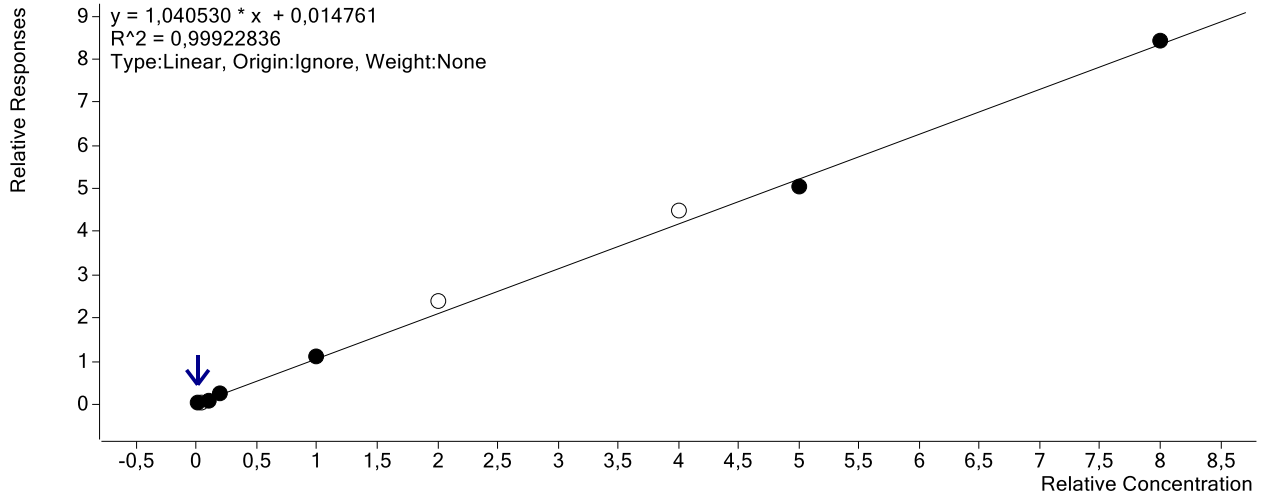
Şekil 3.7. Fluoranten için kalibrasyon eğrisi

Benzo[b]fluoranthene - 8 Levels, 5 Levels Used, 8 Points, 5 Points Used, 0 QCs



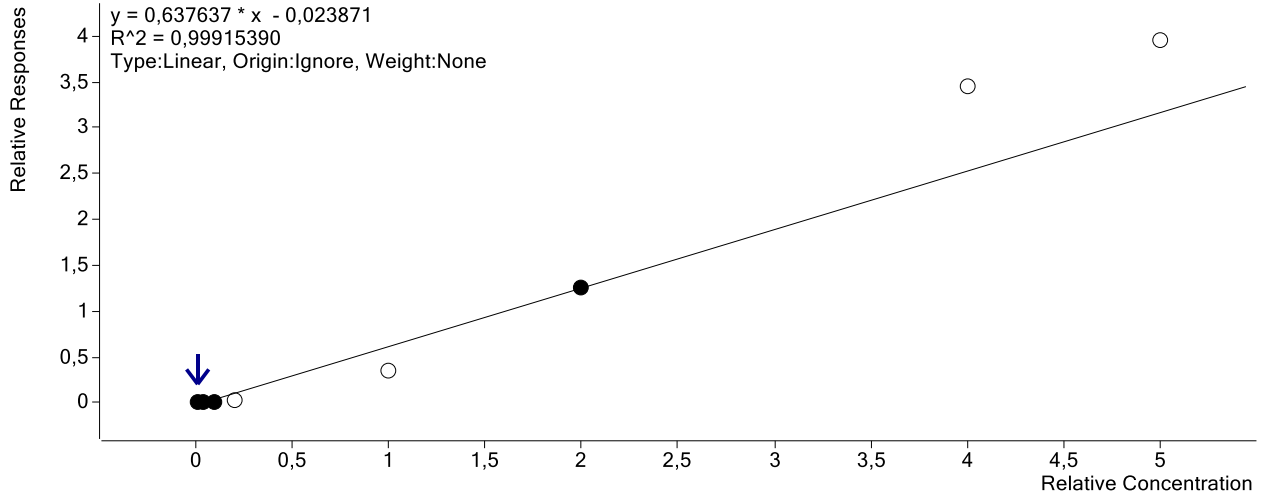
Şekil 3.8. Benzo[b]fluoranten için kalibrasyon eğrisi

Benzo[k]fluoranthene - 9 Levels, 6 Levels Used, 9 Points, 6 Points Used, 0 QCs



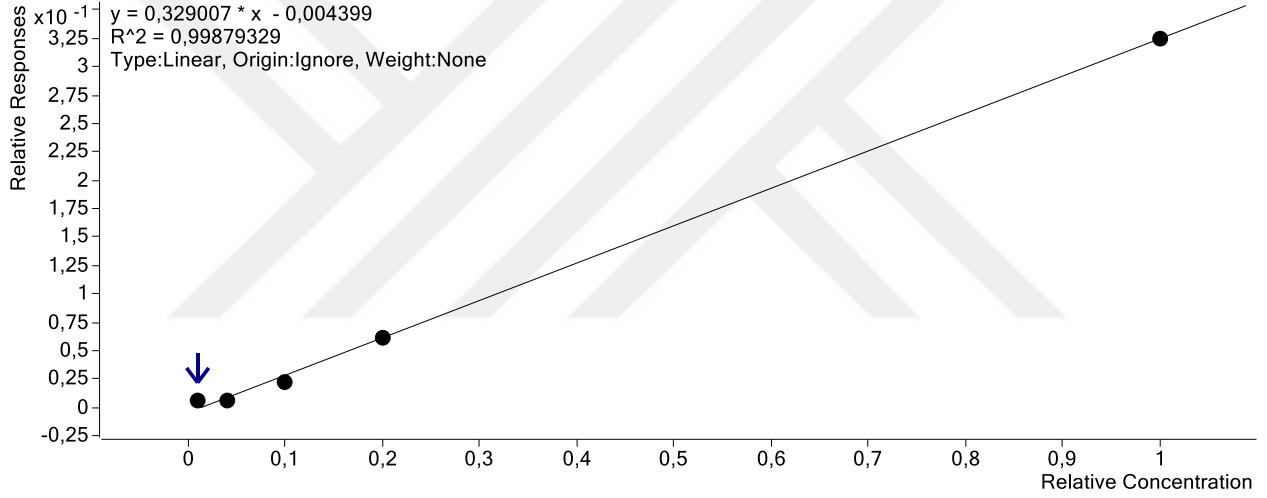
Şekil 3.9. Benzo[k]fluoranten için kalibrasyon eğrisi

Benzo[a]pyrene - 8 Levels, 4 Levels Used, 8 Points, 4 Points Used, 0 QCs



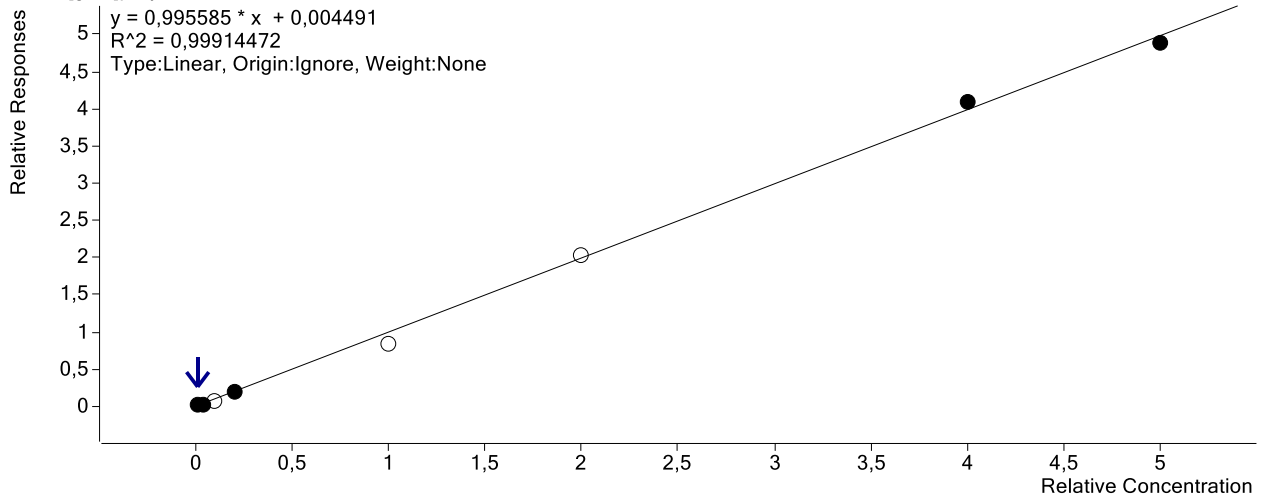
Şekil 3.10. Benzo[a]piren için kalibrasyon eğrisi

Indeno[1,2,3-cd]pyrene - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs



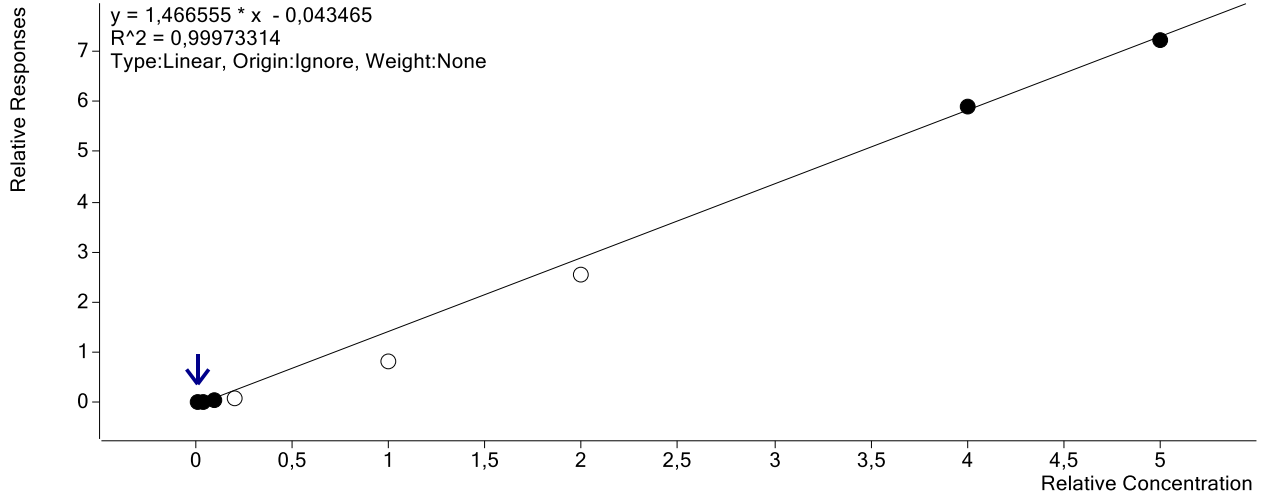
Şekil 3.11. Indeno[1,2,3-cd]piren için kalibrasyon eğrisi

Benzo[g,h,i]perylene - 8 Levels, 5 Levels Used, 8 Points, 5 Points Used, 0 QCs



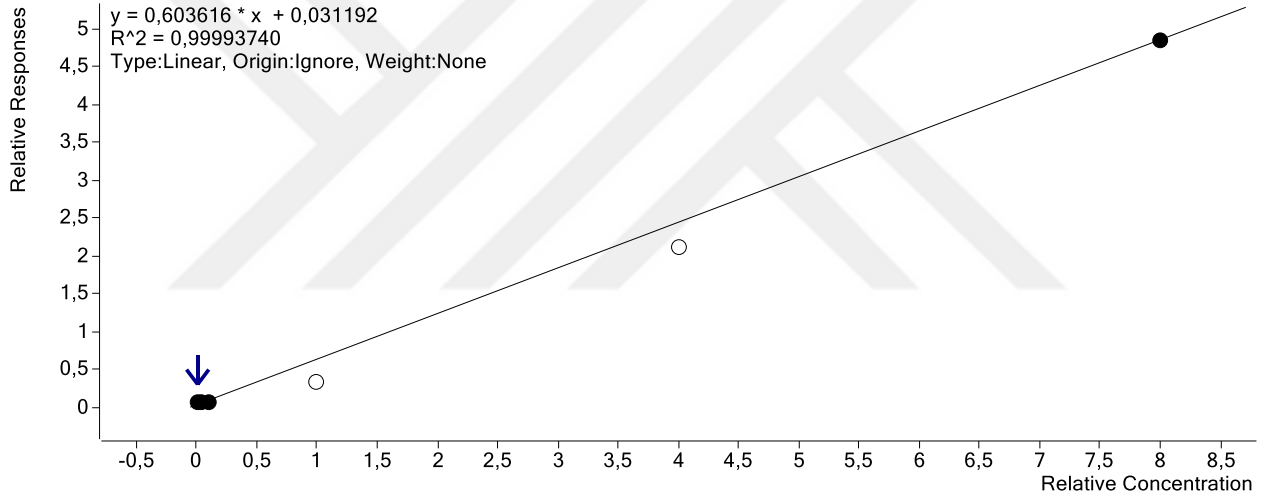
Şekil 3.12. Benzo[g,h,i]perilen için kalibrasyon eğrisi

Benzyl butyl phthalate -BBP - 8 Levels, 5 Levels Used, 8 Points, 5 Points Used, 0 QCs



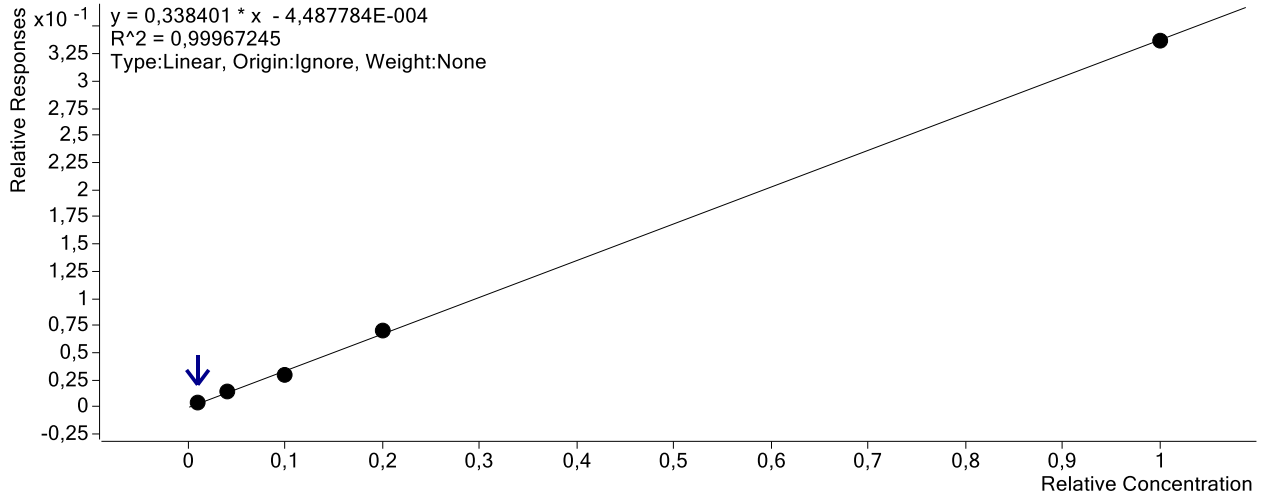
Şekil 3.13. Butil benzil fitalat için kalibrasyon eğrisi

Diocetyl phthalate/Di-(2-ethylhexyl) phthalate - DEHP - 6 Levels, 4 Levels Used, 6 Points, 4 Points Used, 0 QCs



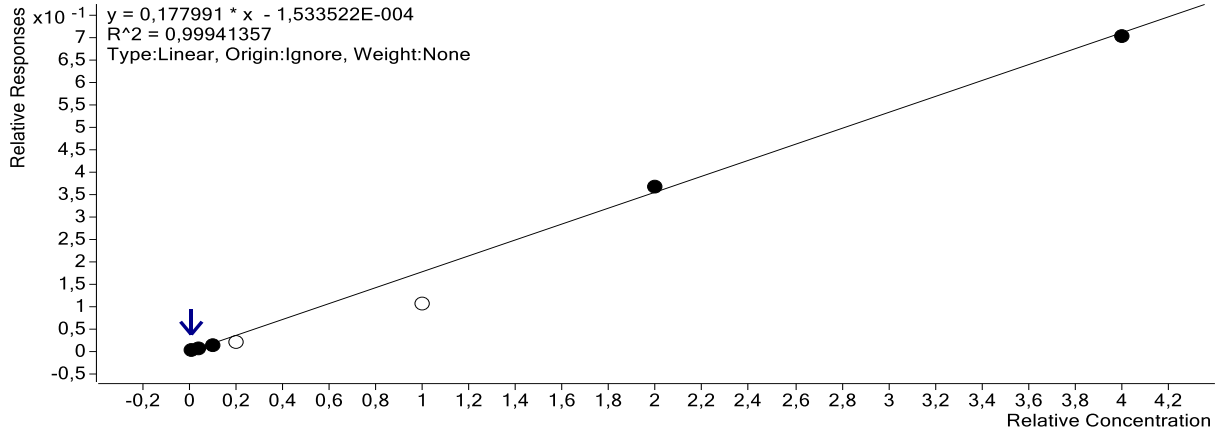
Şekil 3.14. Di-(2-etilhekzil) fitalat için kalibrasyon eğrisi

Di-n-octyl phthalate -DNOP - 5 Levels, 5 Levels Used, 5 Points, 5 Points Used, 0 QCs



Şekil 3.15. Di-n-oktil fitalat için kalibrasyon eğrisi

Octylphenol - 7 Levels, 5 Levels Used, 7 Points, 5 Points Used, 0 QCs

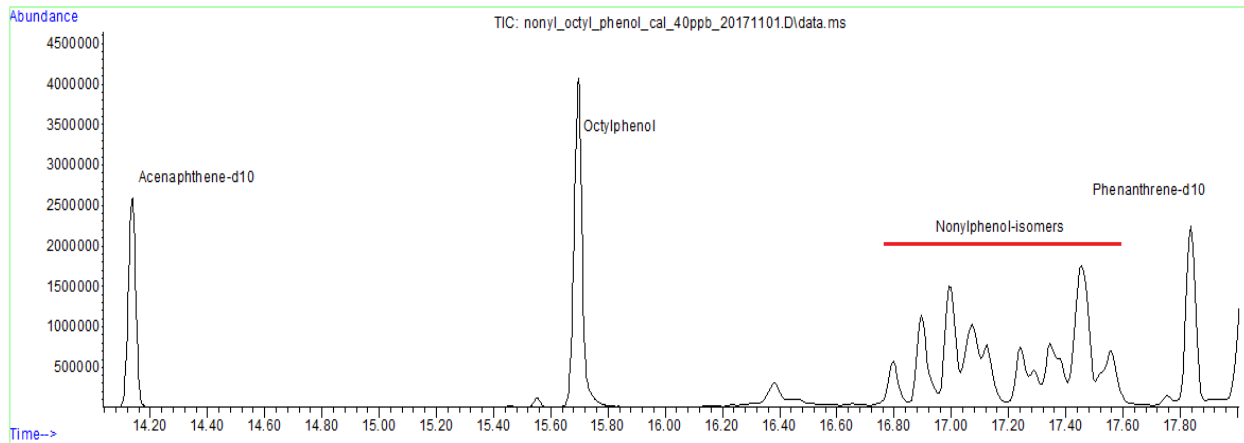


Şekil 3.16. Oktil fenol için kalibrasyon eğrisi

Çizelge 3.1. Analitlere ait kalibrasyonlardan elde edilen parametreler

Mikrokirlenici adı		RT dk	Ana iyon	Yan iyonlar	Bağlı olduğu iç standart	Kalibrasyon aralığı, ppb	R ² değeri	LOD ppt	LOQ ppt
Vekil (surrogate) standart	2-Fluorofenol	6,530	64	63,92, 112	-	0,2 - 25	0,997	-	
	Nitrobenzen D5	10,542	82	54, 52, 128	-	0,2 - 20	0,998	-	
	2-Fluorobifenil	14,750	172	170, 171, 173	Asenaften-d10	0,05 - 25	0,999	-	
	2,4,6-Tribromofenol	18,133	330	61, 62, 332	Asenaften -d10	0,2 - 25	0,998	-	
	p-Terfenil-d14	23,610	244	122, 243, 245	Krisen-d12	0,05 - 25	0,999	-	
Naftalin	12,109	128	51, 129, 127	Naftalen-D8	0,05 - 25	0,999	1,06	3,55	
Antrasen	19,816	178	170, 176, 179	Fenantiren-d10	0,05 - 25	0,999	2,7	9,0	
Klorpirifos	21,812	97	29, 197, 199	-	0,05 - 10	0,999	36,67	122,25	
Fluoranten	22,522	202	201, 200, 203	Fenantiren-d10	0,05 - 25	0,999	2,28	7,61	
Klorfenvinfos	22,610	267	81, 269, 323	-	0,05 - 10	0,999	32,19	10,30	
Benzil bütıl fitalat -BBP	24,983	149	65, 91, 206	Krisen-d12	0,05 - 25	0,999	1,44	4,81	
Dioktilfitalat/Di-(2-etilhekzil) fitalat- DEHP	26,526	149	57, 279, 167	Krisen-d12	0,05 - 40	0,990	4,48	14,94	
Di-n-oktil fitalat-DNOP	27,906	149	43, 57, 279	Perilen-d12	0,05 - 5	0,999	0,15	0,49	
Benzo[b]fluoranten	28,295	252	126, 250, 253	Perilen-d12	0,05 - 50	0,999	1,53	5,10	
Benzo[k]fluoranten	28,349	252	253, 250, 126	Perilen-d12	0,05 - 40	0,999	1,94	6,45	
Benzo(a)piren	28,932	252	253, 250, 126	Perilen-d12	0,05 - 10	0,993	2,12	7,06	
İndeno[1,2,3-cd]piren	31,030	276	274, 138, 277	Perilen-d12	0,05 - 5	0,998	9,63	32,11	
Benzo[g,h,i]perilen	31,440	276	277, 138, 137	Perilen-d12	0,05 - 25	0,999	0,43	1,44	
Atrazin	7,077	200	173, 58, 215	-	0,05 - 10	0,999	1,59	5,32	
Oktil fenol	16,103	107	41, 57, 136	Asenaften-d10	0,05 - 20	0,999	4,03	13,43	

Nonil fenol maddesi diğer mikrokirleticilerden farklı olarak 12 izomere sahiptir. Bu 12 izomerin toplamı nihai NF konsantrasyonunu vermektedir (Şekil 3.17). Her bir izomerin kalibrasyon noktaları konsantrasyonları, ASTM D 7065 metodunda belirtildiği gibi izomerlerin pik yükseklikleri toplanarak her bir izomerin toplam pik değerine katkı oranları aracılığıyla belirlenmiştir. Belirlenen oranlara göre toplam konsantrasyon paylaştırılmıştır ve izomerlerin kalibrasyon aralığı belirlenmiştir. Çizelge 3.2’de nonilfenol izomerlerine ait RT, kalibrasyon aralığı vd. verilmiştir.



Şekil 3.17. Nonil fenol ve oktil fenole ait kromatogram

Çizelge 3.2. Nonil fenol izomerlerine ait kalibrasyon parametreleri

Mikrokirletici adı	RT	Ana iyon	Yan iyonlar	Bağlı olduğu iç standart	Kalibrasyon aralığı, ppb	R ² değeri	LOD ppt	LOQ ppt
NP isomer-1	16,604	91	94, 80	Fenantiren-d10	0,2-0,61	0,998	14,69	48,95
NP isomer-2	16,805	135	136,1,95,137	Fenantiren-d10	0,05-1,94	0,997	10,42	34,75
NP isomer-3	17,312	135	41, 107, 121	Fenantiren-d10	0,5-6,48	0,999	4,84	16,13
NP isomer-4	17,478	149	121, 191, 107	Fenantiren-d10	0,002-1,78	0,998	2,90	9,66
NP isomer-5	17,492	135	95, 137, 136	Fenantiren-d10	0,024-4,79	0,997	6,02	20,08
NP isomer-6	17,547	149	191, 91	Fenantiren-d10	0,002-1,19	0,998	2,76	9,22
NP isomer-7	17,658	135	136, 107, 121	Fenantiren-d10	0,002-3,95	0,995	8,52	28,41
NP isomer-8	17,707	121	91, 163, 107	Fenantiren-d10	0,001-1,116	0,997	11,32	37,74
NP isomer-9	17,762	149	95, 177, 107	Fenantiren-d10	0,003-2,261	0,999	3,27	10,91
NP isomer-10	17,797	121	163, 164	Fenantiren-d10	0,003-2,37	0,999	7,45	24,84
NP isomer-11	17,859	135	41	Fenantiren-d10	0,045-8,986	0,998	14,29	47,62
NP isomer-12	17,866	41	80, 94, 189	Fenantiren-d10	0,0043-3,432	0,999	27,91	93,02
Nonil fenol	-	-	-	-	0,83-38,9	-	114,4	381,3

Metot kurma aşamasında tüm mikrokirleticileri içeren 3 farklı konsantrasyona sahip çözeltiler ile her mikrokirleticinin ayrı ayrı, gerçek numunelerde ise ekstraksiyon öncesi

numunelere eklenen vekil çözeltiler vasıtasıyla geri kazanımlar belirlenmiştir ve geri kazanım oranları Eşitlik 3.1. ile hesaplanmıştır. Geri kazanım değerleri incelendiğinde ise numunelerde benzo[b]fluroanten, benzo[k]fluroanten ve fluoranten için standart metotlarda önerilen %70 ile 120 aralığından daha yüksek değerler elde edilmiştir. Diğer mikrokirleticilerin bu aralık içerisinde kaldığı görülmektedir.

$$\% \text{ Geri Kazanım Oranı} = 100 * \frac{\text{Okunan miktar}}{\text{Eklenen miktar}} \quad \text{Eşitlik 3.1.}$$

Tekrarlanabilirlik çalışmalarında, aynı konsantrasyona sahip 3-6 örneğin eş zamanlı ekstraksiyonu yapılmıştır ve elde edilen kantitatif sonuçların standart sapmaları ile %RSD olarak Eşitlik 3.2.'ye göre hesaplanmıştır (Çizelge 3.3.). Tekrarlanabilirlik çalışmasından elde edilen sonuçların bağlı standart sapma değerleri %10'dan daha azdır.

$$\%RSD = 100 * \frac{\text{Standart sapma}}{\text{Ortalama}} \quad \text{Eşitlik 3.2.}$$

Çizelge 3.3. Mikrokirleticilerin geri kazanım oranları ve standart sapmalar

Analit adı	Geri kazanım (%)	%RSD
Atrazin	93	5.9
Klorfenvinfos	85	6.1
Klorpirifos	87	5.8
Naftalin	116	1.7
Antrasen	114	2.4
Fluoranten	128	4.2
Benzo(b)fluoranten	137	5.3
Benzo(k)fluoranten	129	5.6
Benzo(a)piren	124	3.7
İndeno(1,2,3-cd)piren	90	3.3
Benzo(g,h,i)piren	89	5.1
Di-(2-etilhekzil)ftalat-DEHP	99	4.6
Nonil fenol	122	7.4
4-tert oktil fenol	115	5.3

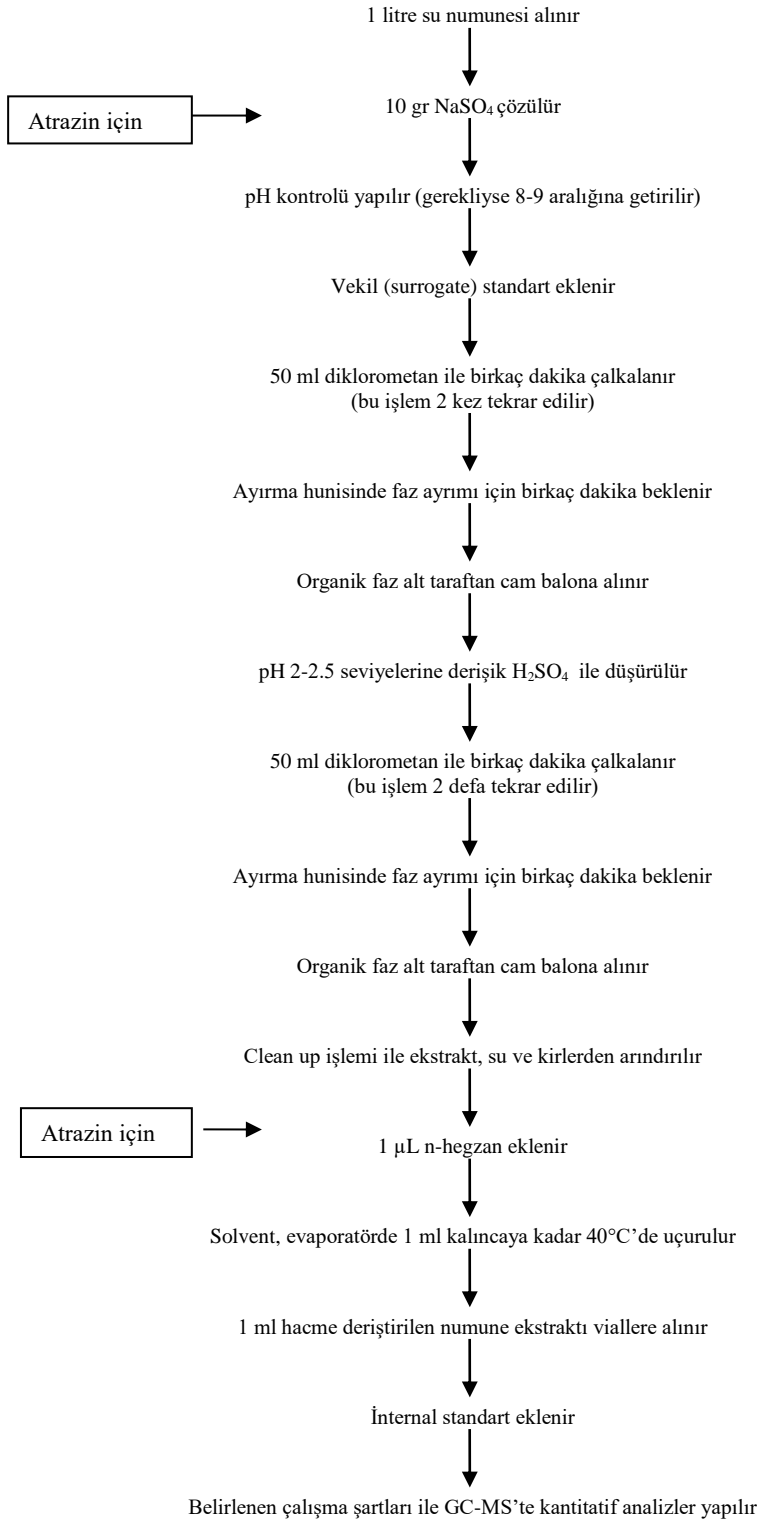
3.2.1.2. Numune ön işlemi

Yarıuçucu mikrokirleticilerin ön işleminde EPA 3510C (EPA, 1996a) ve ASTM D 7065 (ASTM, 2011) metodu birleştirilerek sıvı sıvı ekstraksiyon metodu kullanılmıştır.

ASTM metodunda oktil fenol ve nonil fenolün numuneden solvente alınabilmesi için asidik şartların gerektiği belirtilmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon iki aşamalı yapılarak numuneden önce yarı uçucular daha sonra fenoller alınmıştır.

1000 ml numune 1,5 L ayırma hunisi içine aktarılır, 50 µL vekil standart ve içine 50 mL dikorometan ilave edilir ve 2 dk kuvvetlice çalkalanır. İlk çalkalama ile dikorometan, aşırı basınç oluşturacağından ayırma hunisinin ara ara kapağı açılarak havalandırılmalıdır. Ekstraksiyon sonrası 5 dk fazların ayrılması için beklenir. Eğer iki faz arasında keskin bir ayırım gözlemlenmiyor ise numunelere seyreltme işlemi uygulanır. Faz ayrımı gerçekleşmiş ise organik faz 250 ml'lik cam balonlara alınır. Çalkalama işlemi 2 defa tekrar edilir. Su numunesi daha sonra asidik ortamda ($\text{pH} \leq 2$) olmak üzere 2 defa daha yukarıda anlatıldığı gibi ekstrakte edilir ve tüm ekstrakt (organik faz) cam balon içinde biriktirilir.

Clean-up işlemi için EPA – 3630C silika jel metodu (EPA, 1996b) kullanılmıştır. Metoda göre cam kolona önce cam yünü ardından 5-6 cm silika jel, 5-6 cm Na_2SO_4 ilave edilir. Hazırlanan kolon, kullanılan solventle şartlandırılır. Ekstraksiyonu yapılan numune ekstraktı, yavaşça bu kolondan geçirilerek su ve kirlere arındırılır. Numune kolondan geçişi bittikten sonra ekstrakt balonuna 10 ml kadar solvent ilave edilerek kolondan geçirilir. Böylece cam malzemelerde ve kolon içerisinde kalan analitler de balon içinde toplanır. Balon döner buharlaştırıcıya takılır, su banyosu 40 °C'ye ayarlanır ve 160 rpm'de vakum uygulanarak 1 ml kalana kadar deriştirilir. Balon döner buharlaştırıcıdan çıkarılır ve 10 dk kadar soğuması beklenir. 1 ml kalan özüt TFE kapaklı, sızdırmaz bir vial içine alınarak analiz edilir. Ekstraksiyon işlemi çeker ocak altında gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon adımlarının detayları Şekil 3.18'te verilmiştir.



Şekil 3.18. Yarı uçucu su numuneleri analizi için ön işlem aşamaları

3.2.1.3. GC-MS metot çalışma şartları

Yarı uçucu mikrokirletici analizlerinde Agilent marka gaz kromatografi kütle spektrofotometresi (GC-MS) kullanılmıştır. Numune oto sampler aracılığı ile kapiler GC kolonuna (HP-5MS 30m×0.25mm×0.25µm) 1 µL olarak enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta (%99.999) He gazı kullanılmıştır, gazın akış oranı 1.2 ml/dk' dır.

Kütle spektrometresinde, iyon kaynağının (EI) çalışma sıcaklığı 230 °C iken, quadropole sıcaklığı 150 °C ve EI voltajı 1723 eV'dur. Yarı uçucuların GC-MS ile analizinde, EPA-8270 D metodu (EPA, 1998) bazı analitlerin daha iyi ayrılmasını sağlamak üzere modifiye edilerek kullanılmıştır. Metot başlangıç sıcaklığı 40 °C olup bu sıcaklıkta 4 dk sabit kaldıktan sonra kolonun sıcaklığı dakikada 10 °C artarak 320 °C'ye ulaşmaktadır. Bu sıcaklıkta 2 dk sabit kaldıktan sonra analiz süresi 34 dk olarak tamamlanmaktadır.

Atrazinin analizinde, K.Vitanov ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan yöntem referans alınmıştır (K. Vitanov ve ark., 2003). Kolonun başlangıç sıcaklığı 120 °C olup bu sıcaklıkta 1 dk sabit kaldıktan sonra sırasıyla dakikada 10 °C artarak 190 °C'ye, 4 °C artarak 240 °C'ye, 45 °C artarak 295 °C'ye ulaşmış ve analiz 17,056 dk'da tamamlanmıştır.

Fenolik bileşikler ASTM D 7065 metodu (ASTM, 2011) ile analiz edilmiş olup kolon 50 °C başlangıç sıcaklığında 2 dk kaldıktan sonra dakikada 10 °C artarak 320 °C'ye ulaşmış, bu sıcaklıkta da 5 dk kaldıktan sonra analiz süresi 34 dakikada tamamlanmıştır.

Tez kapsamında incelenen tüm gruplara ait GC-MS çalışma metot bilgisi Çizelge 3.4'de verilmiştir. Port girişinin sıcaklığı 250 °C, dedektör sıcaklığı 300 °C dir. Numuneler GC-MS/SİM-SCAN modunda çalışılmıştır.

3.2.1.4. Metal ve ağır metal tayini

Analiz için hazırlanan sıvı numuneler asitlendirildikten sonra analiz edilene kadar 4 °C’de saklanmıştır. Numunelerdeki metal ölçümü için TS EN ISO 17294-1/2 metodu esas alınmaktadır. Numuneler 0,45 µm membran fitreden süzöldükten sonra ekstraksiyon işlemi için 1ml numune basınca dayanıklı teflon kaba konularak üzerine 9 ml analitik saflıkta nitrikasit eklenmiş ve 15 dk mikrodalga fırında çözündürme işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan numuneler tekrar 0,45 µm membran fitreden süzülerek gerekli ise seyrelme işlemi yapıldıktan sonra Perkin Elmer Elan DRC-e marka ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry) cihazı kullanılarak metal ve ağır metal içerikleri belirlenmiştir. Na, Mg, Ca, Cr, Ni, Cu, As, Cd, Pb, Hg metalleri analiz edilmiştir.

3.2.1.5. Klasik kirleticilerin analizi

Numunelerin KOİ konsantrasyonları standart metoda göre (APHA, 2005) analiz edilerek belirlenmiştir. UV taramaları 200-700 nm dalga boyu aralığında DR 5000 cihazıyla, iletkenlik ve pH ölçümleri WTW Multi 340i ile yapılmıştır.

3.2.2. Deneysel arıtma şartları

3.2.2.1. Fenton oksidasyonu

Fenton reaksiyonu, H₂O₂ ve homojen katalizör olarak görev yapan Fe(II) iyonları arasındaki elektron transferine dayanan bir katalitik oksidasyon yöntemidir. Fenton reaktifinin etkinliği, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi H₂O₂ ve Fe(II) iyonlarının karışımı ile Eşitlik 3.3’de verilen hidroksil radikali üretimine dayanmaktadır (Fenton, 1984).



Tez kapsamında Fenton deneyleri 2L’lik beherlerde 1 L numune hacmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2. Ozonlama

Ozon oda koşullarında renksiz ve keskin kokulu bir gazdır. Sudaki çözünürlüğü 570 mg/L olup gaz ve sıvı formda oldukça reaktif ve yükseltgeyici bir maddedir. Ozon oksidasyonunda, moleküler ozon ve ozonun parçalanma ürünü olan $\cdot\text{OH}$ oluşumuyla iki farklı şekilde suda yükseltgeyici etki göstermektedir. Asidik ortamda etkili olan tür moleküler ozon iken yüksek pH şartlarında radikal oluşumları baskındır. Ozon molekülünün sulu çözeltilerde dipol, elektrofilik ve nükleofilik olarak reaksiyona katılacağından bahsedilmektedir (Bailey, 1958). Moleküler ozon reaksiyonları son derece seçicidir ve doymamış aromatik ve alifatik bileşiklerin yanı sıra spesifik fonksiyonel gruplarla sınırlıdır (Langlais ve ark., 1991).

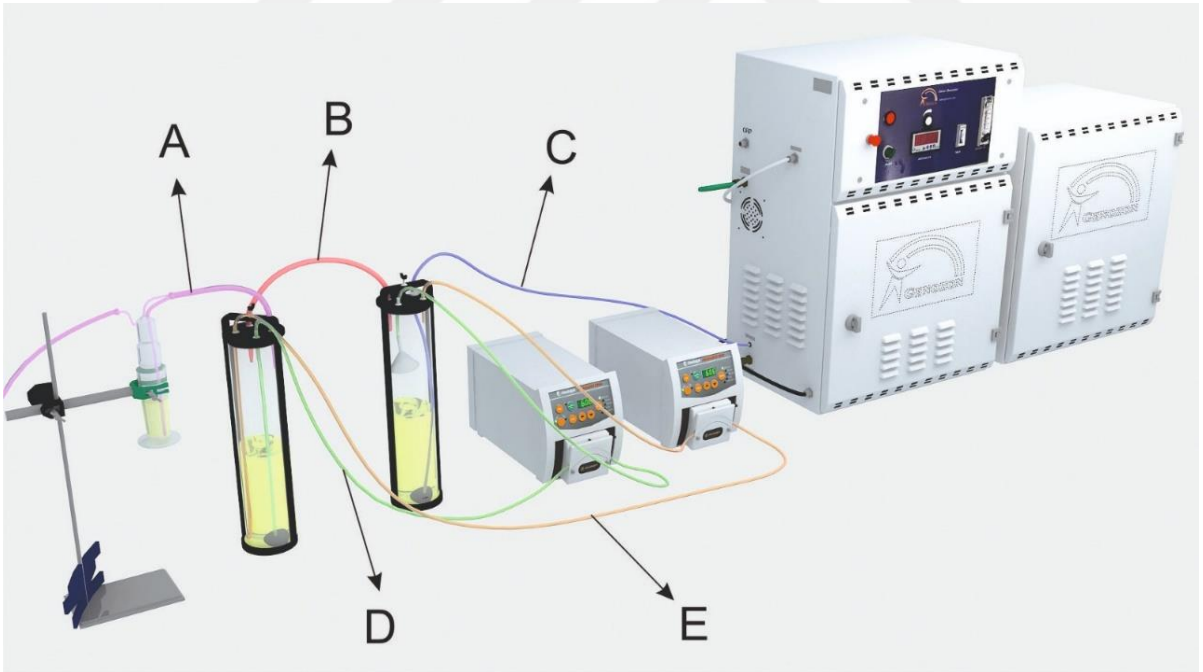
Tez kapsamında kullanılan ozon cihazı iki bölümden oluşmaktadır. Oksijen konsantratörünün bulunduğu ilk bölümde havanın oksijeni azot gazından ayrıştırılarak oksijen konsantrasyonu artırılmaktadır. Daha sonra oksijen yüksek voltajlı elektrik alanına sahip ikinci bölüme girerek ozon elde edilmektedir. Ozonun çözünürlüğü artan sıcaklıkla azalmaktadır bu nedenle sisteme soğuk su giriş ve çıkışı eklenerek üretilen ozon miktarının artışı sağlanmıştır.

Ozon gerek gaz halinde gerekse sulu çözeltilinde kararsız olup süratle bozunur. Dolayısıyla üretilen ozonun tamamının su içerisinde çözünmesi mümkün değildir bu nedenle sistemde kullanılan net ozon miktarı; cihazın ürettiği ozon miktarı ve sistemde reaksiyona girmeden atılan ozon miktarı arasındaki farktan belirlenmiştir. Ozon jenaratörünün kapasitesi 13g/sa olup, oksidasyona girmeyen ozon %10 luk KI çözeltili içerisinde tutulup titrimetrik olarak ölçülmüştür.

Sızıntı suyunun ozonlama aşamasında köpürme problemi meydana gelmektedir. Bu konu üzerine yapılan bazı çalışmalarda kimyasal ilavesiyle oluşan köpük yok edilmektedir (Tizaoui ve ark., 2007). Fakat bu tez çalışmasında ek maliyet ve eklenen kimyasal maddenin de oluşturacağı kirlilik konsantrasyonu dikkate alınmıştır. Bu nedenle iki adet kesikli reaktör kullanılarak oluşan köpüğün peristaltik pompa aracılığı ile sirkülasyonu sağlanmıştır. Arıtma sisteminin görüntüsü Şekil 3.19 a'da, şematik gösterimi Şekil 3.19 b'de verilmiştir.



(a)



(b)

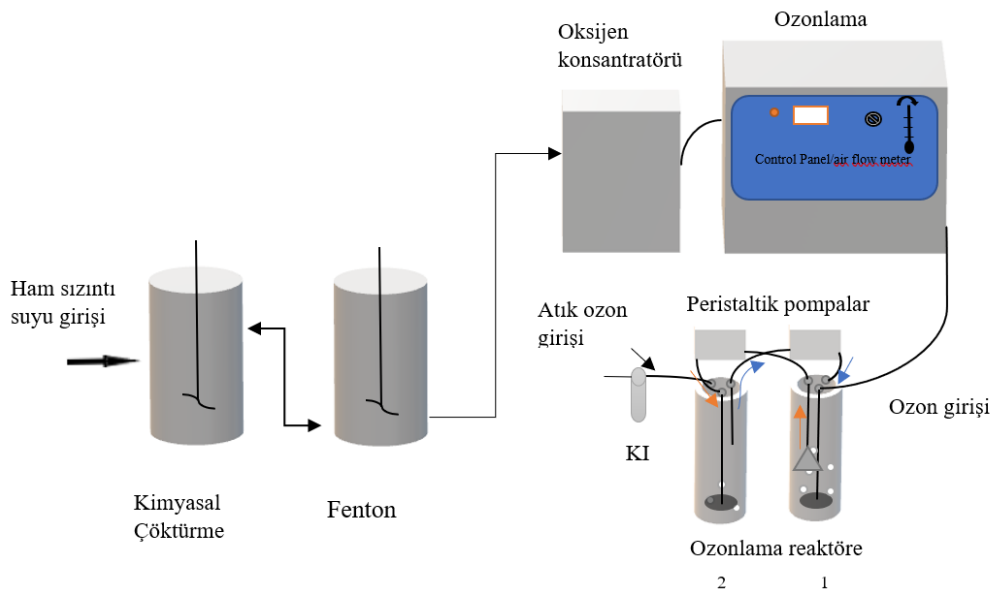
Şekil 3.19. Ozonlama sistemi görüntüsü (a) ve şematik gösterimi (b) (A: atık ozonunun KI yıkama şişesine girişi, B: reaktörler arası direkt köpük geçişi, C: ozon girişi, D: birinci reaktörden huni ile toplanan ozonu ikinci reaktöre veren boru, E: İkinci reaktörde biriken sızıntı suyunun sürekli sirkülasyonunun sağlayan boru)

3.2.2.3. Kombine arıtım

Kombine arıtma prosesi kimyasal çöktürme, Fenton oksidasyonu ve ozon oksidasyonununun oluşmaktadır. Fenton ve ozonlama proseslerinin arıtma mekanizmaları ayrı başlıklar altında incelendiği için burada sadece kimyasal çöktürme prosesinin giderim mekanizmasından kısaca bahsedilmiştir.

Atık sularda bulunan koloidal parçacıklar tipik olarak negatif yüzeyle sahiptir. Etraflarında bulunan çift katmanlı tabakanın varlığı ve sonuç olarak ortaya çıkan zeta potansiyelleri nedeniyle bu maddeler stabilize durumdadırlar. Ortama eklenen kimyasallar ile kolloid kararlılığının bozulması ve kolloidlerin çökerek ortamdan ayrılması amaçlanır (Nieuwenhuijzen, 2002). Aynı işleme askıda partiküller de uzaklaştırılır. Pıhtılaştırıcı dozajından sonra, koloidal partikülün elektrostatik yükü dengeleştirilir ve diğer parçacıklarla çarpışarak çökmesi hızlanır. Yüksek dozda pıhtılaştırıcı ilave edilirse, dağıntı katmandaki iyonların konsantrasyonu, zeta potansiyelinin pozitif bir yüke kayacağı bir seviyeye yükselebilir. Bu durumda, parçacıklar pozitif olarak yüklenecek ve tekrar süspansiyon halinde stabil olan kolloidler oluşacaktır (Tchobanoglous ve ark., 2003).

Kimyasal çöktürme ve Fenton için KOİ parametresi üzerinden optimum dozlar belirlenmiştir. Daha sonra kimyasal çöktürme ve Fenton için optimum dozlarda mikrokirletici giderimleri, ozonlama sisteminde ise farklı pH ve reaksiyon sürelerinin mikrokirletici giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.20’de kombine arıtma sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.20. Kombine arıtma sistemi şematik gösterimi

3.2.2.4. Süperkritik su oksidasyonu (SKSO)

Oksitleyici olarak H_2O_2 ve O_2 kullanılan, belirli bir basınç ve sıcaklıkta ($374^\circ C$, 221 bar) su için kritik şartları oluşturarak maddelerin homojen oksidasyonunu içeren sistem süperkritik su oksidasyonu yada hidrotermal oksidasyon olarak bilinmektedir (Ding ve ark., 1996). Süperkritik koşullarda suyun yoğunluk, vizkosite ve ısı kapasitesi, difüzivite, iyon mobilitesi ve çözücülük gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklik gösterir. Bunun anlamı daha iyi karışım ve yüksek kütle transferidir (Ahlers ve ark., 2004). Süperkritik su polar olmayan, yoğun gaz gibi davranır ve çözme özellikleri, düşük polariteli organik çözücülere benzemektedir (Thomason ve Modell, 1984). Suyun bazı özelliklerinin basınç ve sıcaklıkla değişimi Şekil 3.21’de verilmiştir.

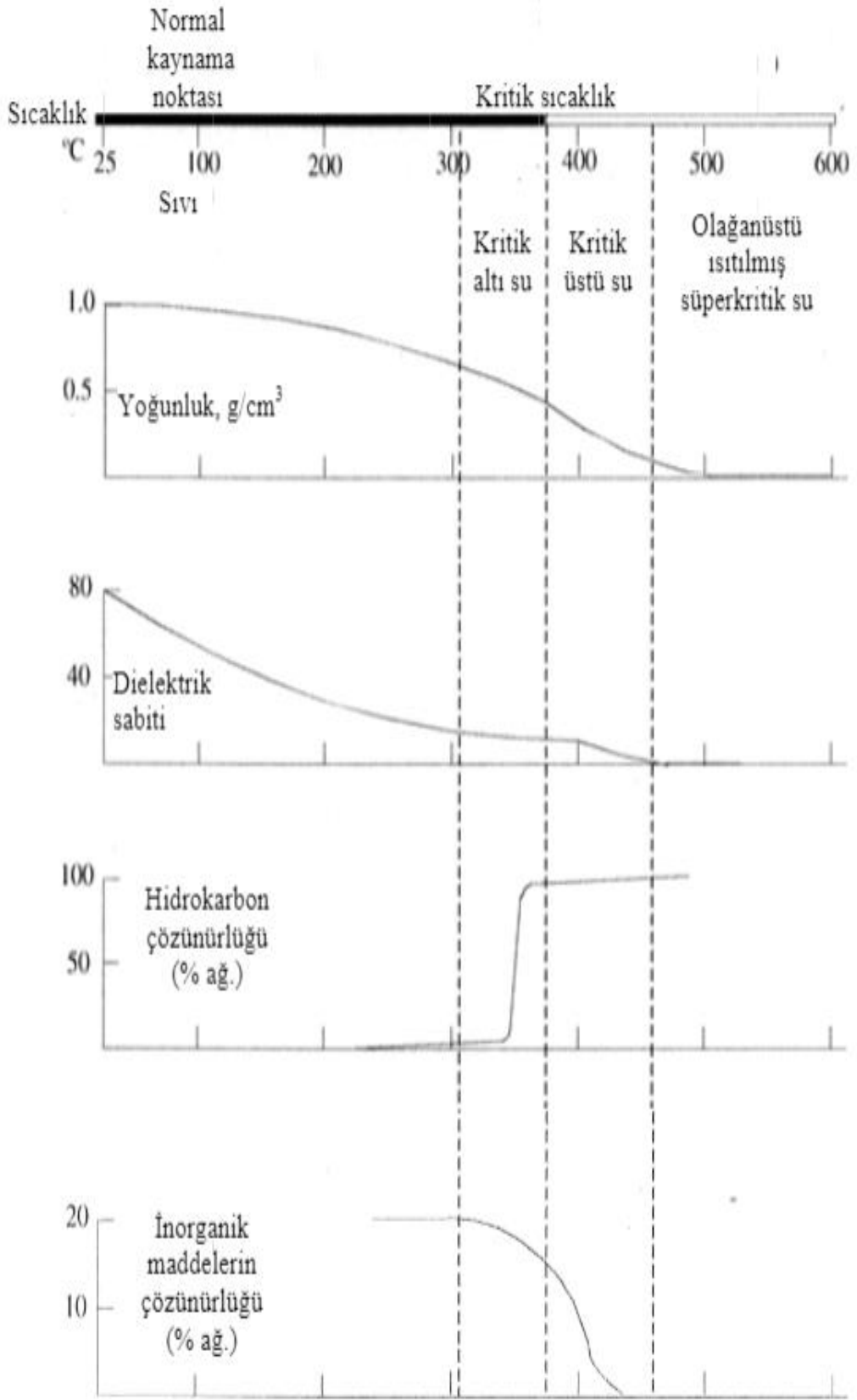
SKSO tehlikeli kimyasal maddeler içeren atık suların karbondioksit (CO_2), azot oksitler (NO_x) ve su (H_2O) gibi zararsız yan ürünler verecek şekilde ayrışması esasına dayanır. Reaksiyonun kontrolü basınç ve sıcaklık ayarlamasıyla kolaylıkla sağlanabildiği için, reaksiyon hızı ve gidişatı kontrol altındadır.

SKSO başlıca 4 adımdan oluşmaktadır. 1-reaktiflerin basınçlandırılması 2-reaksiyon 3-tuz ayırma 4-basınç düşürme ve sıcaklık kontrolü. Basınç ve ön ısıtma süreçlerinden dolayı SKSO prosesinin enerji tüketimi oldukça fazladır fakat yüksek basınç ve sıcaklığa sahip olan ürünlerden elde edilen enerji, ön ısıtmada hatta enerji eldesinde kullanılarak prosesin entegrasyonu sağlanmış olur (Cocero ve ark., 2002).

Kütle transfer sınırlaması olmaksızın homojen reaksiyon olması, reaksiyonun hızlı olması ve kolay olması avantajlarıdır. Bununla beraber zor işletme şartları ve reaktörün yapımında kullanılan malzemelerin korozyon ve tuz birikimine dayanıklılığı üzerine çalışmalar hala devam etmektedir (Kritzer ve Dinjus, 2001).

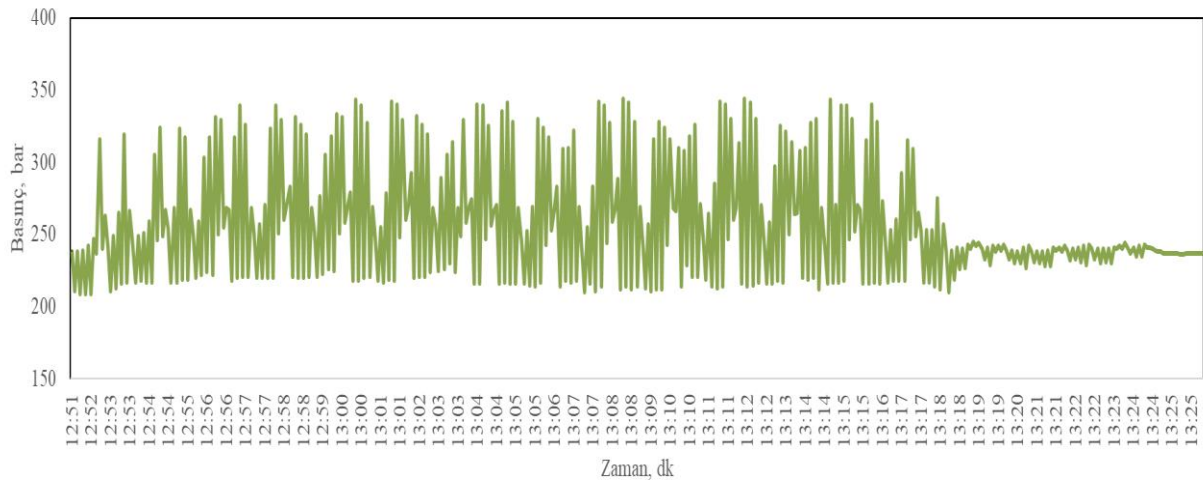
Sıcaklık ve basınç değişimiyle suyun yoğunluğu değişeceği için sistemde kalma süresi eşitlik 3.4 ile hesaplanmaktadır. Eşitlikte varolan p : basınç, V_r : hacim, τ : reaktörde kalma süresi, ρ_0 : akışkanın çalışma sıcaklığında yoğunluğu, ρ : normal şartlar altında akışkanın yoğunluğunu ifade etmektedir.

$$\tau = \frac{V_r}{V(p,T)} = \frac{V_r}{V(p_0,T_0)} \frac{\rho(p,T)}{\rho(p_0,T_0)} = \frac{V_r \rho}{V_0 \rho_0} \quad \text{Eşitlik 3.4.}$$



Şekil 3.21. 250 bar basınçtaki suyun özellikleri (Modell, 1985)

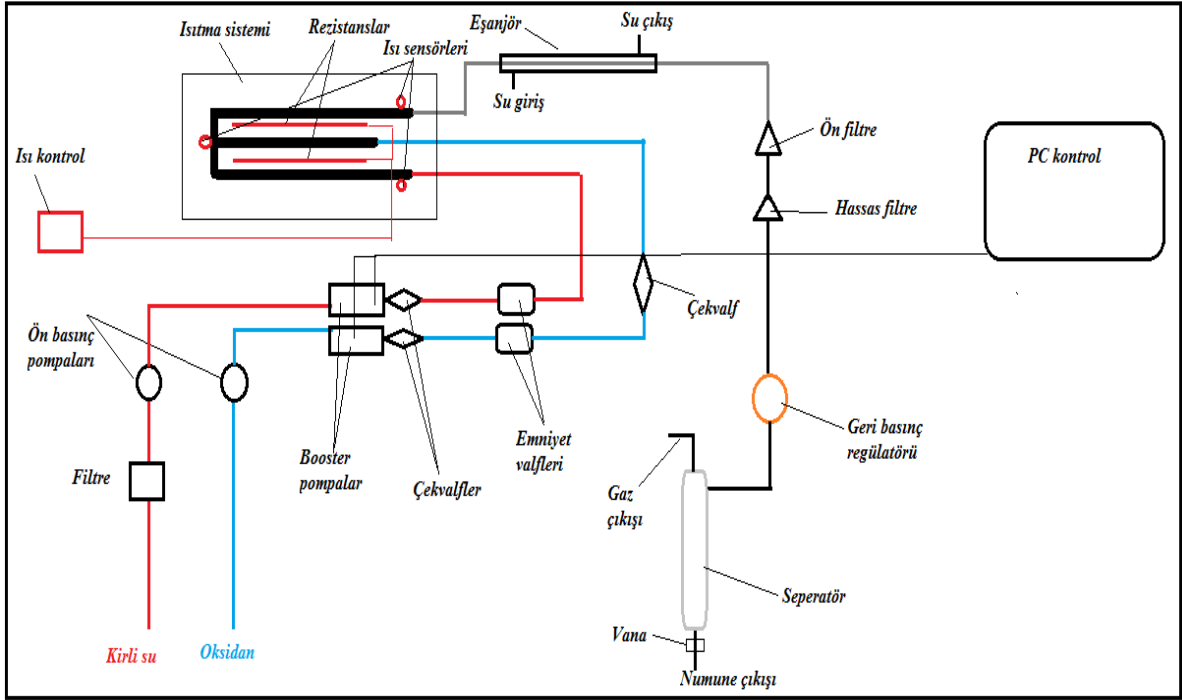
Tez kapsamında tasarlanan labratuvar ölçekli sistem 250 ml/dk besleme kapasitesine sahiptir. Sistem oksidan ve atık su tankları, iki adet yüksek basınç pompası, filtre, ön ısıtıcı kısım, reaktör, ısı değiştirici, geri basınç regülatöründen oluşmaktadır. Reaktör, boru tipi sürekli akışlı bir reaktördür. Reaktörün basınç ve sıcaklığı bilgisayar bağlantılı bir arayüz ile saniyelik olarak kaydedilmektedir. Reaktörün sıcaklığı iç kısmına yerleştirilen 3 adet sıcaklık sensörü ile ölçülmektedir. Sisteme ayrı ayrı hatlardan yüksek basınç pompalarıyla sürekli beslenen atıksu ve oksidan çözeltilerinin, ön ısıtma kısmında çalışma sıcaklığına ulaşması sağlanmaktadır. Çalışma boyunca basınç değişimine ait grafik Şekil 3.22’de verilmiştir. Basınç değişimine ait standart sapma ± 40 bar sıcaklık için ± 5 °C’dir.



Şekil 3.22. SKSO sistemi çalışma süresince basınç değişimi

Ön ısıtmadan gelen her iki akım, reaktör girişinde bir T bağlantısıyla birleştirildikten sonra reaktöre girmektedir.

Reaktörden çıkan akım bir ısı değiştiriciye girmekte ve sıcaklığının hızlı bir şekilde oda koşullarına düşürülmesi sağlanmaktadır. Soğumuş akışkan, 0,5 µm gözenek çaplı metal bir filtreden geçirildikten sonra, basıncı geri basınç regülatörüyle atmosfer basıncına düşürülmektedir. Ayrıca, sistem içindeki basınç hem pompa üzerindeki basınç göstergesi ile, hem de GBR (geri basınç regülatörü)’den önce yerleştirilmiş bir basınç transmitteri ile izlenmektedir. GBR’den çıkan akım bir separatör yardımıyla gaz ve sıvı ürünlere ayrılmaktadır. Sistemin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 3.23 ve Şekil 3.24’de verilmiştir.



Şekil 3.23. SKSO sisteminin şematik gösterimi



Şekil 3.24. SKSO sisteminin görüntüsü

3.2.2.5. Design expert programı

Tez kapsamında Design Expert (versiyon 11) programı ile ozonlama, Fenton, SKSO ve kombine arıtım için oluşturulan deney setleri, bağımsız değişken ve aralıkları aşağıda verilmiştir.

Fenton oksidasyonunun uygulandığı deneylerde Fe(II) dozu, H₂O₂ dozu, pH ve reaksiyon süresi olmak üzere dört bağımsız değişken ile 30 deney belirlenmiştir (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. Design Expert programı ile oluşturulan Fenton prosesine ait deney seti

DN	Fe(II) mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	pH
1	1530	15300	2,6
2	510	5100	3,0
3	510	5100	3,0
4	2550	25500	3,0
5	510	25500	3,0
6	2550	5100	3,0
7	2550	5100	3,0
8	2550	25500	3,0
9	510	25500	3,0
10	1530	15300	4,0
11	1530	875	4,0
12	1530	15300	4,0
13	1530	15300	4,0
14	1530	15300	4,0
15	1530	15300	4,0
16	87,5	15300	4,0
17	1530	15300	4,0
18	1530	15300	4,0
19	1530	15300	4,0
20	1530	29725	4,0
21	2972,5	15300	4,0
22	510	25500	5,0
23	2550	5100	5,0
24	2550	25500	5,0
25	2550	5100	5,0
26	2550	25500	5,0
27	510	5100	5,0
28	510	5100	5,0
29	510	25500	5,0
30	1530	15300	5,4

Ozonun, sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Bu nedenle ozon oksidasyonu için pH ve süre olmak üzere iki farklı değişken için 11 farklı arıtma koşullarında deneysel çalışmalar sürdürülmüştür (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Design Expert programı ile oluşturulan ozonlama prosesine ait deney seti

DN	Ozonlama süresi, dk	pH
1	80	7,8
2	80	11,5
3	31	5,1
4	80	7,8
5	130	5,1
6	80	7,8
7	130	10,5
8	80	4
9	31	10,5
10	10	7,8
11	150	7,8

SKSO sisteminde ise çalışma iki bölüm üzerine kurgulanmıştır. İlk olarak oksidan dozu sabit tutularak sıcaklık, basınç ve süre bağımsız değişkenleri kullanılarak yarı kritik, kritik ve kritik üst şartlarda çalışılmıştır. İkinci aşamada ise sabit sıcaklık ve basınçta (kritik şartlar) değişken oksidan dozu ve reaksiyon süresinin giderim üzerine etkileri gözlenmiştir (Çizelge 3.7).

Çizelge 3.7. Design Expert programı ile oluşturulan SKSO prosesine ait deney setleri

1. Arıtma şartları				2. Arıtma şartları	
DN	Basınç, MPa	Sıcaklık, °C	Zaman, dk	Zaman, dk	DOD
1	22,5	375	2	6,92	1,25
2	15,0	300	5	2,03	1,25
3	15,0	450	5	6,08	2,00
4	10,0	375	10	4,05	1,25
5	22,5	250	10	6,08	0,50
6	22,5	375	10	2,03	1,25
7	22,5	375	10	2,03	1,25
8	35,0	375	10	1,19	1,25
9	22,5	501	10	2,03	0,50
10	22,5	375	10	4,05	2,31
11	30,0	450	15	4,05	0,19
12	15,0	300	15	2,03	1,25
13	15,0	450	15	2,03	2,00
14	22,5	375	18		

(DOD: organik madde eşdeğerine karşılık gelen oksijen oranıdır)

Kombine arıtımda; kimyasal çöktürme için 13, Fenton için 20 deney planlanmıştır. Optimizasyon KOİ parametresi dikkate alınarak yapılmıştır. Kimyasal çöktürme için bağımsız değişkenler Fe(III) dozu ve pH iken Fenton için Fe(II), H₂O₂ dozu ve pH bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme ve Fenton deneyleri için belirlenen optimum dozlar kullanılarak 15 L sızıntı suyunun ön arıtımı gerçekleştirilmiştir. Son olarak ön arıtımı yapılan numunelere farklı pH ve sürelerde (2 değişkenli) 11 adet ozonlama deneyi yapılmıştır (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8. Design Expert programı ile oluşturulan kombine arıtma prosesine ait deney setleri

Optimum Kimyasal Çöktürme şartları	Optimum Fenton Oksidasyonu şartları	Ozonlama	
		Zaman, dk	pH
pH: 5,5, FeCl ₃ : 3,445 g/L	pH: 3, H ₂ O ₂ :7,84 g/L, FeSO ₄ .7H ₂ O: 1,579 g/L	50	3,0
		20	9,0
		92	6,5
		50	10
		80	4,0
		20	4,0
		50	6,5
		80	9,0
		8	6,5
		50	6,5
		50	6,5

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Çizelge 4.1’de bu teze konu olan kirleticilerin literatürde ve tez çalışmasındaki bulunma konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. İncelenen kirleticiler genel olarak literatürle uyumlu olup, fitalat ve fenolik bileşikler sahadan alınan bazı sızıntı suyu numunelerinde daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. İncelenen mikrokirleticilerin ve klasik kirleticilerin sızıntı suyundaki konsantrasyonları

Mikrokirletici adı	Aralık değer, µg/L (Literatür)	Bu çalışma µg/L
4-Nonil fenol(4NF)	<0,1-19,11	6,09-38,2
4-tert-Oktil fenol(4- <i>t</i> -OF)	<0,01-1,76	2,66-5,48
Di-(2-etilhekzil)fitalat (DEHP)	<0,05-180	12,46- 241,94
Butil benzil fitalat (BBP)	<0,05-360	0-2,2
Di-n-oktil fitalat (DnOP)	<0,05-16,2	0-180,2
Naftalin (NAF)	<0,01-12,27	0,17-15,33
Antrasen (ANT)	<0,01-18,7	0,044-0,35
Floranten (FL)	<0,01-0,84	0,07-0,2
Benzo(b,k)floranten (BbkF)	<0,01-0,41	0-0,67
Benzo(a)piren (B(a)P)	<0,01-0,92	0,15-0,85
Benzo[g,h,i]perilen (B(ghi)P)	<0,01-0,12	0-0,113
Indeno[1,2,3-cd]piren (I(1,2,3-cd)P)	<0,01-0,09	0-0,42
Atrazin (ATR)	0,16	0,77
Klorpirifos (KP)	-	0,35-1,36
Klorfenvinfos (KF)	1,13,	0-0,42
As	0,02	0,56-0,82
Cu	0,45	0,18- 9,3
Ni	0,26-1,2	0,79-1,12
Cd	0,002-0,13	<0,000
Pb	0,001-0,8	0,156
KOİ (mg/L)	2000-40000	6528-55000
pH	7,8-8,6	7,46-9,12
EC (µS/cm)	-	16,3-37
NH ₄ -N (mg/L)	56-2675	1580-2510
NO ₃ ⁻ (mg/L)	-	7,72-17,62
PO ₄ ³⁻ P (mg/L)	-	5,96-13,7

4.1. Fenton Oksidasyonu

Dizayn Expert programı merkezi kompozit tasarımında, Fenton prosesi için kullanılan arıtma değişkenleri Fe(II) dozu, H₂O₂ dozu, pH ve reaksiyon süresidir. Arıtma değişkenleri aralıkları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Fenton prosesi için bağımsız değişken ve aralıkları

Değişkenler	Kod	Kodlanan değişkenlerin gerçek değerleri			
		Min.	-1	1	Mak.
Fe(II)dozu (mg/L)	A	87,5	510	2550	2972,5
H ₂ O ₂ dozu (mg/L)	B	875	5100	25500	29725
pH	C	2,6	3	5	5,4
Zaman (dk)	D	5,5	20	90	105

Söz konusu arıtma şartlarından renk ve KOİ giderimi için elde edilen sonuçlar (cevap), ANOVA testinde model ile uyum gösterip, renk liner, KOİ giderimi ise quadratik dağılım göstermiştir (Şekil 4.1, Çizelge 4.3). Sızıntı suyundan; Fenton prosesi çalışma şartlarının tümünde renk %95’in üstünde, KOİ %20 ile 77 arasında giderilmiştir. Xu ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada sabit pH ve düşük H₂O₂/ Fe(II)dozunda KOİ gideriminin % 30, artan Fe(II) dozu ile %67 seviyelerine yükseldiği belirtilmiştir (Xu ve ark., 2018). Ancak Brink ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada 1,65 g/L’yi aşan Fe(II) dozlarında arıtma veriminin düşeceğini belirtmişlerdir (Brink ve ark., 2017). Bu kapsamda bu çalışmada da, en yüksek Fe(II) (2,97 g/L) dozuna sahip DN: 18’de arıtım verimi (%29,6) düşüktür.

Fenton prosesi için deneysel tasarım programından elde edilen istatistiksel analiz sonuçlarının tamamı Çizelge 4.3’te verilmiştir. Bazı kirletici parametreler Fenton arıtımına karşı dirençli olup, konsantrasyonlarında herhangi bir değişim gözlenmediği için ANOVA testine tabi tutulmamıştır.

ANOVA analizleri sonucunda elde edilen p değerlerine göre, pH nın tek başına ve pH-zaman ve Fe(II)-zamanın ikili etkilerinin arıtmada önemli değişkenler olduğu görülmektedir. Buna karşılık, pH 5’i aştığında; H₂O₂’in parçalanma hızının artması, demir iyonlarının demir oksihidroksitlere dönüşerek etkisiz hale getirilmesi, karbonat ve bikarbonatın [•]OH üzerindeki artan süpürme etkisi veya [•]OH radikalının azalan oksidasyon potansiyeli nedeniyle KOİ giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Fenton prosesinde maksimum [•]OH radikalleri oluşumunu sağlamak için H₂O₂/Fe(II) oranına ayarlanarak, peroksitein [•]OH radikalleri üzerindeki süpürücü etkisinin önlenebileceği vurgulanmaktadır (Cortez ve ark., 2011).

Ghanbarzadeh Lak ve ark. (2012), Li ve ark. (2010), and Zhang ve ark. (2009) tarafından önerilen H₂O₂/ Fe(II)oranı 1-10 arasında olsa da (Zhang ve ark., 2009; Li ve ark., 2010; Ghanbarzadeh Lak ve ark., 2012), sızıntı suyu arıtımına bu oranın etkisini araştıran bir başka çalışmada sızıntı suyunun dirençli maddeler ve süpürme etkisi olan çoğu bileşenleri içermesi sebebiyle optimum oranın 150 olduğu belirtilmiştir (Subramaniam ve ark., 2017).

Çizelge 4.3. Fenton prosesi için ANOVA cevap fonksiyonları sonuçları

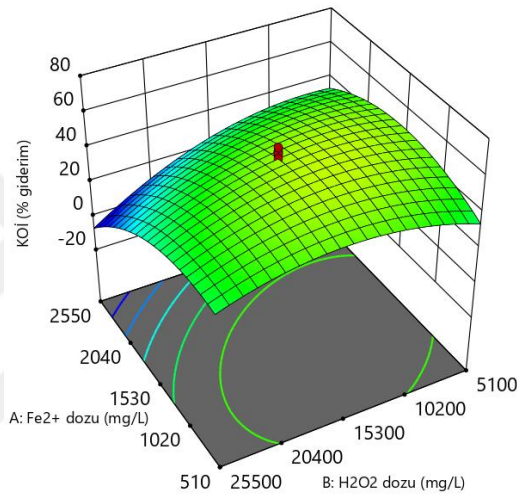
Parametre		Model	A-Fe(II) (g/L)	B- H ₂ O ₂ (g/L)	C-pH	D-Zaman (dk)	Model ilişkisi ve dağılımı	
KOİ	F- değeri	5,40	8,01	3,55	12,12	0,6722	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0110	0,0222	0,0962	0,0083	0,4360		
UV 272	F- değeri	4,66	3,88	8,96	0,4552	7,65	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0067	0,0612	0,0065	0,5066	0,0110		
UV 620	F- değeri	5,23	0,0563	6,89	5,65	4,81	Önemli	Liner ya da 2FI
	P-değeri	0,0012	0,8151	0,0172	0,0288	0,0417		
DEHP	F- değeri	3,42	2,17	3,38	4,57	1,77	Önemli	2FI
	P-değeri	0,0102	0,1572	0,0815	0,0456	0,1993		
KLP	F- değeri	2,89	3,81	0,8837	6,23	0,6282	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0430	0,0623	0,3562	0,0195	0,4355		
KLF	F- değeri	5,13	0,9301	4,94	1,37	0,3622	Önemli	2FI
	P-değeri	0,0011	0,3470	0,0385	0,2570	0,5544		
ATR	F- değeri	4,35	6,21	4,52	7,27	0,0016	Önemli	2FI
	P-değeri	0,0033	0,0227	0,0477	0,0148	0,9686		
NF	F- değeri	2,80	1,98	2,74	4,13	2,35	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0477	0,1722	0,1104	0,0529	0,1378		
OF	F- değeri	2,74	8,03	0,2842	1,76	1,37	Önemli	2FI
	P-değeri	0,0282	0,0106	0,6001	0,2006	0,2569		
UV 254	F- değeri	1,79	0,6546	3,62	2,31	2,41	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,1601	0,4342	0,0815	0,1545	0,1468		
UV 436	F- değeri	2,39	0,9718	7,59	1,75	2,18	Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,0799	0,3345	0,0113	0,1994	0,1538		
UV 525	F- değeri	2,52	3,10	7,41	0,1922	1,30	Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,0701	0,0921	0,0125	0,6654	0,2660		
BBP	F- değeri	1,57	0,1504	0,0180	5,27	0,8416	Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,2132	0,7015	0,8943	0,0304	0,3677		
DNOP	F- değeri	1,62	0,0772	0,2179	5,19	1,00	Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,1999	0,7835	0,6447	0,0315	0,3265		

Çalışmadaki deneysel sette bu oran 0,35 ile 106 kat aralığında olup ANOVA analizlerinden de doz artışının, pH ve reaksiyon süresine göre giderim verimi üzerine daha az katkısı olduğu gözlenmiştir.

Öte yandan, yüksek reaktif maliyeti, fazla çamur oluşumu sorunu ve kalıntı demirin giderilmesi için ek işlem gerekliliği nedeniyle uygulamada çok fazla demir kullanmak uygun bulunmamaktadır. Bu nedenle, minimum işletim problemleri veren, aynı zamanda giderim

verimini en üst seviyeye çıkarabilen optimum oksidan dozu kullanımı arzu edilen durumdur (Ramteke ve Gogate, 2015).

Fenton prosesi arıtmada tekil olarak veya çoklu olarak gerçek ölçekli kombine sistemlerde kullanıldığı durumda, alıcı ortama deşarj edilmeden önce pH ayarlaması gerekliliği söz konusudur. Renk analizleri için arıtma sonrasında tüm deneylerde pH 8'e getirilerek numuneler çökelmeye bırakılmıştır. Artan pH ile kalıntı Fe(III) iyonlarının çökmesiyle birlikte renk %80 ile 98 arasında giderilmiştir. Kocakaplan ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada sızıntı suyundan Fenton prosesi ile %90 oranında renk giderimi sağlandığını belirtmişlerdir (Kocakaplan ve ark., 2016).



Şekil 4.1. H₂O₂ ve Fe(II) dozuna karşı KOİ giderim verimindeki değişim

Çizelge 4.4'de ham sızıntı suyu ve Fenton prosesi ile arıtılmış çıkış sularının mikrokirletici konsantrasyonları verilmiştir. Buna göre, ham sızıntı suyunda fitalat esterlerin ve fenolik yüzey aktif maddelerin yüksek konsantrasyonda bulunduğu görülmektedir. DEHP ve DNOP'nin konsantrasyonları sırasıyla 241 µg/L ve 180 µg/L, fenolik bileşiklerden OF ve NF ise sırasıyla 12 µg/L ve 2,7 µg/L olarak tespit edilmiştir. PAH ve pestisit grubu mikrokirleticilerin konsantrasyonları daha düşük seviyelerde olup, genellikle 1 µg/L'nin altında bulunmuştur. B(k)F ise ham sızıntı suyu ve Fenton oksidasyonu deney setlerinin tamamında tespit edilememiştir.

Çizelge 4.4. Sızıntı suyunun Fenton oksidasyonu ile arıtılması için farklı deney koşullarında elde edilen mikrokirletici konsantrasyonları

DN	H ₂ O ₂ dozu (g/L)	Fe(II)dozu (g/L)	Reaksiyon süresi (dk)	pH	NAF, ppb	ANT, ppt	FL, ppt	B(b)F, ppt	B(k)F, ppb	B(a)P, ppt	I [1,2,3-cd]P, ppt	B[g,h,i]P, ppt	KP, ppb	KF, ppb	BBP, ppb	DEHP, ppb	DNOP, ppb	NF, ppb	OF, ppb
LOQ, ppt					0,015	117	9,6	197	210	635	207	36	155	261	144	13	80	13	80
	Ham Sızıntı Suyu				0,77	213,3	44,3	47,5	TE	723,3	213,9	<LOQ	1,10	<LOQ	2,20	241,10	180,24	12,10	2,66
1	15,3	1,53	55	2,6	0,43	222,8	42,8	48,3	TE	703,7	217,9	<LOQ	0,95	<LOQ	1,00	3,05	13,34	4,45	1,04
2	25,5	2,55	20	3,0	0,33	223,4	41,7	47,8	TE	677,0	207,9	<LOQ	0,02	<LOQ	1,23	3,03	1,21	4,61	0,07
3	5,10	0,51	90	3,0	0,00	248,6	41,3	48,4	TE	707,9	208,4	<LOQ	0,42	<LOQ	1,16	3,04	8,83	5,87	0,95
4	5,10	2,55	20	3,0	2,34	243,2	41,7	47,8	TE	684,2	210,7	<LOQ	0,12	<LOQ	1,04	5,62	1,85	3,64	0,37
5	25,5	0,51	90	3,0	0,00	255,1	41,3	50,3	TE	699,1	208,7	<LOQ	0,44	<LOQ	1,10	3,04	1,82	5,86	1,21
6	5,10	2,55	90	3,0	0,00	226,2	43,7	49,6	TE	691,9	207,5	<LOQ	0,13	<LOQ	1,38	3,04	7,28	2,54	0,34
7	25,5	0,51	20	3,0	0,00	246,5	44,5	48,1	TE	693,3	210,0	<LOQ	0,12	<LOQ	1,23	9,54	3,86	6,88	1,07
8	5,10	0,51	20	3,0	0,35	226,2	44,1	48,0	TE	685,5	209,5	<LOQ	0,59	<LOQ	1,00	6,17	1,10	4,15	0,73
9	25,5	2,55	90	3,0	0,00	232,6	45,2	47,6	TE	681,8	222,3	<LOQ	0,06	<LOQ	1,18	6,34	3,24	4,18	0,57
10 ^a	15,3	1,53	55	4,0	0,00	219,3	44,9	47,7	TE	693,7	210,1	<LOQ	0,09	<LOQ	1,39	7,75	4,77	4,85	0,59
11	15,3	1,53	5,5	4,0	0,04	227,4	42,2	47,8	TE	689,3	207,6	<LOQ	0,13	<LOQ	1,00	6,06	4,06	1,25	0,61
12	15,3	0,09	55	4,0	0,00	254,0	44,0	50,1	TE	684,0	207,4	<LOQ	0,44	<LOQ	1,06	9,27	2,21	2,22	0,55
13 ^a	15,3	1,53	55	4,0	0,18	222,5	42,3	48,5	TE	680,2	210,6	<LOQ	0,12	<LOQ	1,00	3,29	2,98	2,23	0,13
14	15,3	1,53	105	4,0	1,29	322,1	43,8	48,4	TE	688,9	207,3	<LOQ	0,60	<LOQ	1,24	10,66	5,08	1,23	0,25
15 ^a	15,3	1,53	55	4,0	0,10	247,9	41,3	47,3	TE	681,2	207,6	<LOQ	0,02	<LOQ	1,09	4,54	2,60	2,55	0,56
16	0,88	1,53	55	4,0	0,00	241,1	57,7	47,9	TE	672,0	208,4	<LOQ	0,21	<LOQ	1,02	3,11	1,77	2,43	0,22
17	15,3	2,97	55	4,0	0,00	216,9	42,5	50,0	TE	684,2	207,7	<LOQ	0,04	<LOQ	1,00	4,84	1,32	1,59	0,04
18	29,7	1,53	55	4,0	0,00	212,3	43,0	47,6	TE	686,5	207,6	<LOQ	0,15	<LOQ	1,05	6,40	1,10	8,89	0,14
19 ^a	15,3	1,53	55	4,0	0,14	264,7	41,7	47,5	TE	726,5	209,2	<LOQ	0,10	<LOQ	1,20	6,08	3,94	4,30	0,49
20 ^a	15,3	1,53	55	4,0	0,27	249,9	42,9	49,0	TE	760,6	220,0	<LOQ	0,20	<LOQ	1,11	7,54	3,26	3,16	0,18
21 ^a	15,3	1,53	55	4,0	0,02	213,0	41,6	47,3	TE	671,6	211,5	<LOQ	0,09	<LOQ	1,00	4,15	1,05	4,30	0,83
22	5,10	0,51	20	5,0	0,00	238,8	46,2	48,5	TE	686,9	207,2	<LOQ	0,22	<LOQ	1,12	10,57	1,76	9,15	2,37
23	5,10	2,55	20	5,0	0,13	209,1	42,0	46,9	TE	685,2	207,7	<LOQ	0,07	<LOQ	1,04	8,32	0,82	2,32	0,16
24	25,5	2,55	20	5,0	0,00	217,4	41,8	47,6	TE	691,5	208,3	<LOQ	0,08	<LOQ	1,02	10,14	1,95	3,73	0,25
25	5,10	0,51	90	5,0	0,01	211,5	41,2	48,3	TE	686,7	207,2	<LOQ	0,09	<LOQ	1,00	3,68	0,86	0,48	0,00
26	25,50	0,51	90	5,0	0,04	209,4	41,9	47,9	TE	689,0	207,4	<LOQ	0,08	<LOQ	0,99	8,02	2,59	1,08	0,01
27	25,5	0,51	20	5,0	0,25	207,5	41,8	48,8	TE	677,7	207,9	<LOQ	0,01	<LOQ	1,00	3,75	0,97	3,74	0,39
28	5,10	2,55	90	5,0	0,00	207,0	41,3	46,9	TE	683,5	208,1	<LOQ	0,07	<LOQ	0,99	5,26	0,88	0,39	0,13
29	25,5	2,55	90	5,0	0,00	216,8	43,4	48,5	TE	671,4	208,0	<LOQ	0,05	<LOQ	1,00	73,03	1,64	4,12	0,69
30	15,30	1,53	55	5,4	0,00	215,3	42,5	49,7	TE	691,9	207,5	<LOQ	0,10	<LOQ	1,00	6,76	1,62	0,60	0,35

^aOrta nokta deneyleri, TE: tespit edilemedi

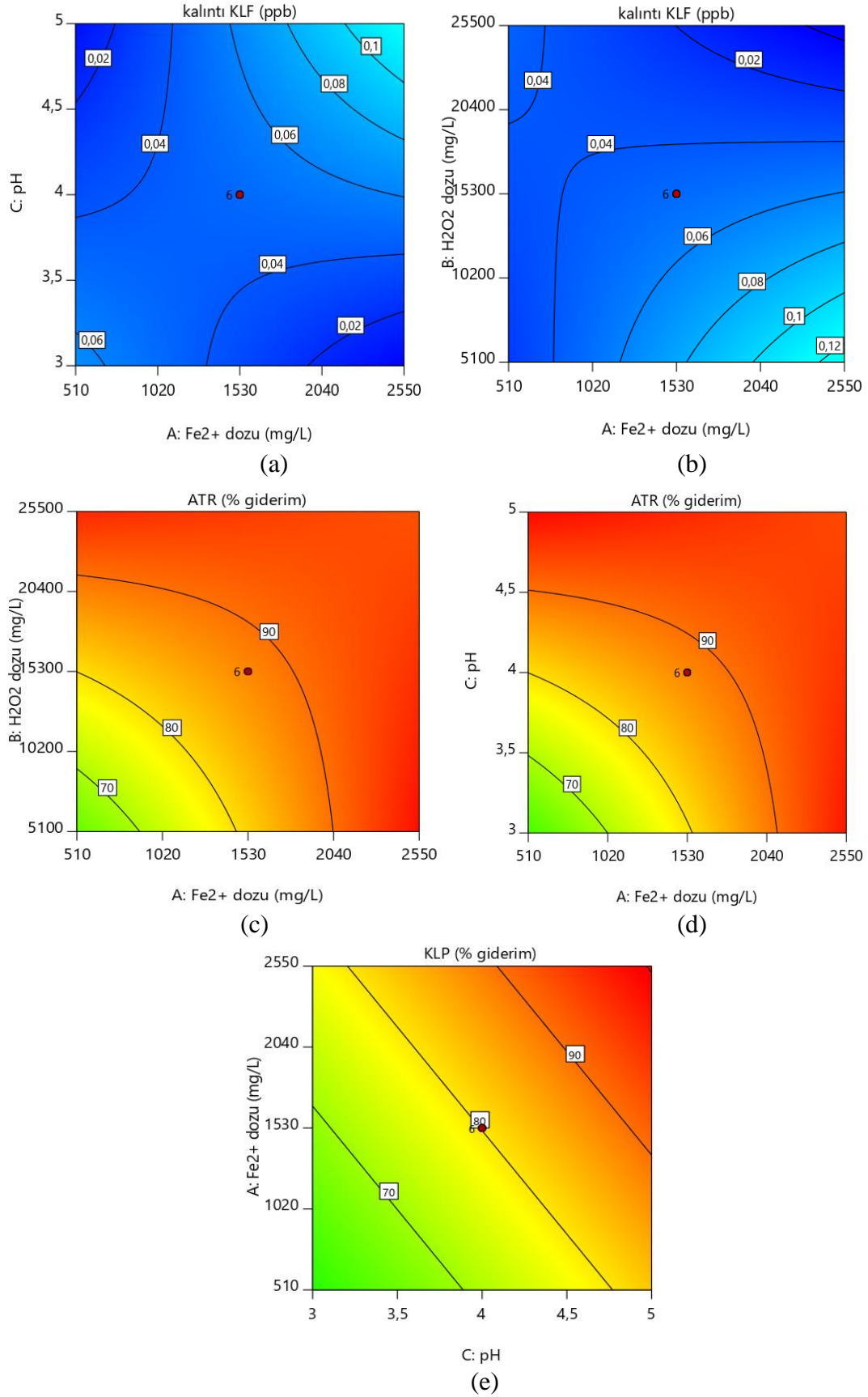
<LOQ: belirlenebilir konsantrasyonun altında kalan değerler

Fenton oksidasyonunun bu çalışmadaki deney koşullarında PAH grubu mikrokirleticilerin gideriminde etkili olmadığı görülmüştür. Sadece 2 halkalı naftalin için %4 ile 100 arasında giderim verimi gözlemlenirken (Şekil 4.2), 3 ve daha yüksek halkaya sahip PAH türlerinde önemli bir giderim olmamıştır (Çizelge 4.4). Naftalinin yüksek uçuculuğu nedeniyle, Fenton oksidasyonunda H₂O₂ bozunması esnasında oluşan kabarcıkların giderime katkı yaptığı düşünülmektedir. Literatürde ise naftalinin Fenton prosesiyle giderimi hakkında yapılan çalışmalardan birinde %92 (Ramteke ve Gogate, 2015), diğer bir çalışmada ise %84 oranında giderim elde edilmiştir (Şekil 4.2). Elde edilen bulgular halka sayısı arttıkça PAH'ların kimyasal oksidasyona direnç gösterdiklerini ve giderim verimlerinin düşük seviyelerde kaldığını göstermektedir. Bu durum diğer bilimsel çalışmalar ile de uyumludur (Li ve ark., 2016b). Ayrıca, nispeten yüksek pH ve düşük oksidan dozunda elde edilen giderim verimleri; halka sayısı fazla olan PAH'ların, kimyasal çökeltme esnasında oluşan partiküllere adsorpsiyon yoluyla tutunma mekanizmasının oksidasyondan daha etkili olduğu düşüncesini desteklemektedir.



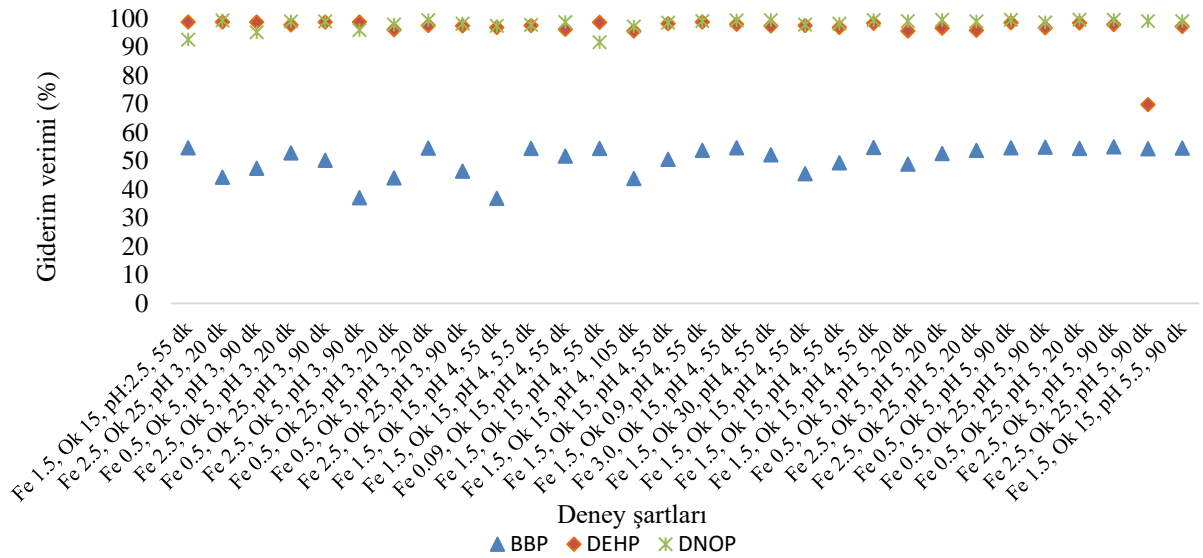
Şekil 4.2. PAH türü mikrokirleticilerin Fenton prosesiyle giderim verimleri

Pestisit grubu mikrokirleticilerden klorfeninfosun konsantrasyonu ham sızıntı suyunda LOQ değerinin altında (0,096) tespit edilmiş olup, Fenton prosesiyle giderimi belirlenememiştir. Diğer pestisitlerden klorpirifosun giderimleri %14 ile 99 arasında değişirken, atrazin %73 ile 99 arasında giderilmiştir. Sanchis ve arkadaşları (2014) atrazin ve klorfeninfosun 180 dk reaksiyon süresiyle %100 oranında mineralize olduğundan bahsetmişlerdir. Oliveria ve arkadaşlarının (2014) yaptığı çalışmada da klorfeninfos için



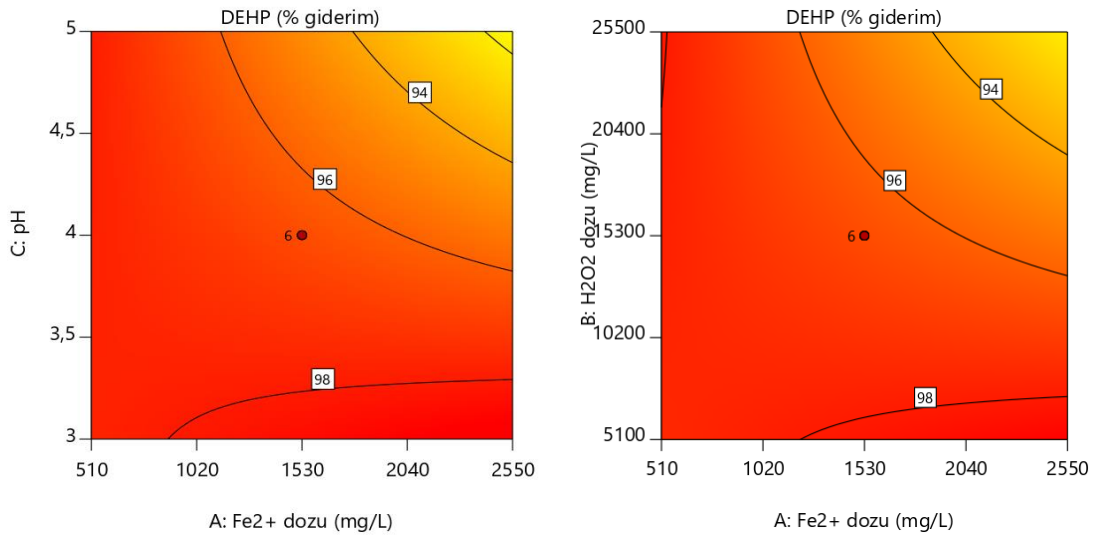
Şekil 4.4. Fenton prosesiyle pestisit türü mikrokirlenitçilerin giderimi üzerine değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA testi grafikleri KF giderimi üzerine pH ve Fe(II) dozunun etkisi (a), KF giderimi üzerine H₂O₂ ve Fe(II) dozunun etkisi(b), ATR giderimi üzerine H₂O₂ ve Fe(II) dozunun etkisi(c), ATR giderimi üzerine pH ve Fe(II) dozunun etkisi(d), KP üzerine pH ve Fe(II) dozunun etkisi (e)

Fitalat esterlerin Fenton oksidasyonu ile parçalanabildikleri ve giderim verimlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5). Fitalatlardan DNOP ve DEHP'nin giderim verimleri tüm oksidasyon şartlarında oldukça yüksek olup %90 ile 99 aralığında bulunmuştur. BBP'nin giderim verimi ise incelenen diğer iki fitalat türüne kıyasla daha düşük olup, %35 ile 55 arasında kalmıştır. Yapılan bazı çalışmalar; uzun zincirli ftalik maddelerin Fenton prosesiyle gideriminin daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır (He ve ark., 2015). Çizelge 2.4'te görüldüğü gibi moleküler yapıları bakımından karşılaştırıldığında; BBP, DEHP ve DNOP'ye göre daha kısa zincire sahiptir. Ancak, BBP yapısında bulunan aromatik benzil yapısı oksidasyona daha dirençli olmasının giderim veriminin daha düşük olmasına sebep olduğu söylenebilir. DEHP ve DNOP yapısındaki uzun alifatik zincirler oksidasyon ortamında daha kolay kırılılabilmektedirler. Daha apolar olan fitalatların giderim veriminin yüksek olması; sızıntı suyu içerisinde bulunan doğal organik madde fraksiyonlarından fluvik asit ve humik asitlerin Fenton prosesi ile arıtımlarının hidrofilik olanlara göre daha iyi olmasıyla açıklanmaktadır (He ve ark., 2015). Benzer olarak Li ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada 6 farklı fitalat türünün Fenton ön arıtımını içeren bir kombine proses ile giderimini incelemiş olup, Fenton prosesi çıkışında giderimlerinin %10 ile 83 arasında olduğunu rapor etmişlerdir.



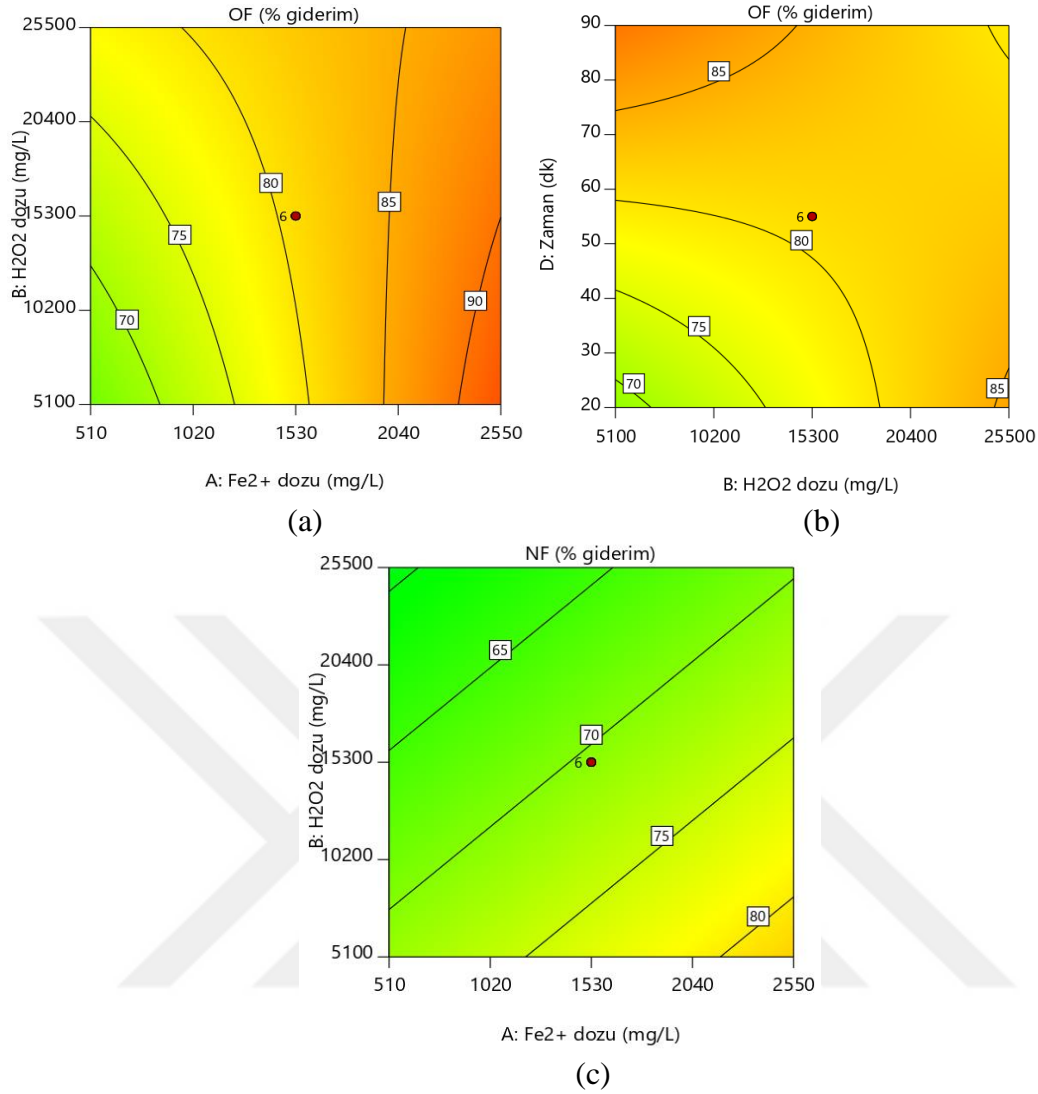
Şekil 4.5. Fitalat türü mikrokirleticilerin Fenton prosesiyle giderim verimleri

ANOVA analizleri sonucunda; fitalat türleri için elde edilen model sadece DEHP ile anlamlı sonuç vermiş olup, 2FI dağılımı göstermiştir (Şekil 4.6a pH ve Fe(II) Şekil 4.6b H₂O₂ ve Fe(II) nin DEHP giderimi üzerine etkisi). Elde edilen p değerleri incelendiğinde ise giderim verimini etkileyen en önemli değişkeninin pH olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Bununla birlikte Fe(II) ve H₂O₂ konsantrasyonları ortalama değerlerde iken giderim verimleri yükselmiş, konsantrasyon arttıkça verimlerde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu durum, yüksek reaktif konsantrasyonlarının süpürme etkisi ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.6. Fenton prosesiyle DEHP giderimi üzerine değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA testi grafikleri; (a) DEHP giderimi üzerine pH ve Fe(II) dozunun etkisi, (b) DEHP giderimi üzerine H₂O₂ ve Fe(II) dozunun etkisi

Farklı koşullarda yapılan OF ve NF arıtma deneylerinin büyük bir kısmında NF, OF'ye göre daha az giderilmiş olup sırasıyla %24 - %96 ve %11 - %99 arasında giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.7.). Her iki mikrokirletici için de Fe(II) dozunun 0,5 g/L, H₂O₂ dozunun 1,5 g/L, pH'nın 5 ve reaksiyon zamanının 20 dk olduğu arıtma şartlarında en düşük giderimler elde edilmiştir. Buna göre yüzey aktif maddeler olan OF ve NF için oksidasyonun temel giderim mekanizması olduğu ve hidroksil radikali oluşumunu artıran faktörlerin etkili olduğu söylenebilir. Bununla birlikte Fe(II) ve H₂O₂ dozunun ikili etkisi incelendiğinde, yüksek Fe(II) dozunda giderim artarken, yüksek H₂O₂ dozunda giderim aynı seviyede artmamıştır (Şekil 4.8). Reaksiyon ortamında Fe(II) iyonları, Fe(III)'e okside olarak etkinliği azalmaktadır. Yüksek Fe(II) dozlarında etkinlik azalması minimize edilerek oksidasyon veriminin artması muhtemeldir. En yüksek OF ve NF giderim verimleri H₂O₂/Fe(II) oranı 2 civarında iken elde edilmiştir (Şekil 4.8). Literatürde Fenton prosesiyle



Şekil 4.8. Fenton prosesiyle yüzey aktif madde grubundan fenolik mikrokirleticilerin giderimi üzerine değişkenlerin ikili etkileri (a) OF giderimi üzerine H₂O₂ ve Fe(II) dozunun etkisi, (b) OF giderimi üzerine H₂O₂ ve pH' nın etkisi

Çizelge 4.5’de, ham sızıntı suyu ve Fenton prosesine ait bazı çalışma şartlarındaki ağır metal analiz sonuçları verilmiştir. Ham sızıntı suyunda Hg, Cd, Pb iyonları tespit edilememiş; Ni, Cr, Cu ve As konsantrasyonları sırasıyla 9,5 mg/L, 3,5 mg/L, 83,5 mg/L ve 14,3 mg/L olarak tespit edilmiştir. Sızıntı suyunda Ni ve Cu, literatürde bulunan diğer bazı çalışmalar ile benzerlik gösterecek şekilde yüksek seviyelerde tespit edilmiştir (He ve ark., 2015). En yüksek giderim verimi %73 ile Arsenik (As) için elde edilirken, Cu ve Cr için sırası ile %53 ve %33 giderim verimleri elde edilmiştir. Nikel (Ni) iyonu için ise herhangi bir giderim gözlemlenmemiştir. Metallerin Fenton oksidasyonu esnasında reaksiyon vermemelerine

rağmen, arıtım sonrasında pH'nın 7-8 civarında ayarlanması sonucu oluşan metal hidroksit çökelekleri metallerin bir kısmının giderilebilmesine imkan vermektedir (Kim ve Huh, 1997). Literatürde Fenton reaksiyonu uygulanarak ağır metallerin gideriminin incelendiği bir çalışmada; en yüksek giderim veriminin %60 ile Cr için elde edildiği ifade edilmiştir. Biyolojik ve kimyasal arıtımın kombine edildiği bir sızıntı suyu arıtma sisteminde Fenton prosesi sonrasında, bu çalışmada elde edilen giderim verimlerine benzer olarak Cu, Cr ve Ni'nin giderim oranlarının %30'u geçmediği tespit edilmiştir (Wu ve ark., 2011).

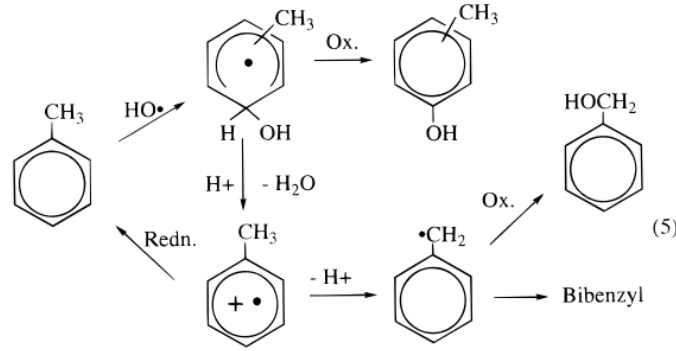
Çizelge 4.5. Fenton prosesi ile ağır metal giderimleri

Fe (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pH	Zaman (dk)	Hg	Cd	Pb	Ni	Cr	Cu	As
				ppb				ppm		
Ham sızıntı suyu				0,000	0,000	0,000	9,5	3,5	83,5	14,3
				Giderim verimi (%)						
0,51	5,10	3,0	90					<5	<5	56
2,55	25,5	3,0	20					<5	36	72
0,51	25,5	3,0	90	-	-	-	-	<5	13	73
2,55	5,10	3,0	90					33	35,5	63
1,53	15,3	5,5	55					16	53,5	67

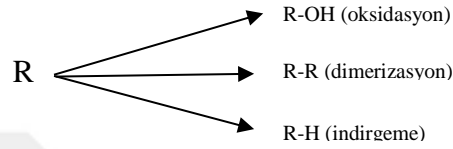
4.1.1. Fenton oksidasyonu ile oluşan ara ürünler

Walling (1998) aromatiklerin Fenton ve Fenton benzeri prosesler ile oksidasyonunun oldukça karmaşık bir mekanizmaya sahip olduğunu belirtmiştir. Ancak aromatiklerin Fe(III) ya da Cu²⁺ katalizörlüğünde hidroksisikloheksadienil radikalının oluşumunun ardından fenole oksitlenebileceğini ya da hidroksisikloheksadienil radikalının, tersinir asit katalizli dehidrasyona uğrayarak bir katyona dönüşebileceğini bildirmiştir. Ayrıca bu oluşumun, Fe(II) ile başlangıç materyaline geri döndürülebilir olduğu veya alkilaromatiklerle, dimerize olabildiği veya daha da oksitlenebilen benzilik radikali vermek için yan zincir parçalanması geçirdiğini belirtmiştir (Şekil 4.9.).

DeneySEL şartlar tam olarak belirtilmediği sürece, Fenton tipi prosesler ile oluşan oksidasyon ürünlerini tartışmanın riskli bir iş olduğundan bahsedilmektedir. H₂O₂ içeren Fenton sistemlerinde hidroksil radikallerinin ara madde olduğunun kanıtlanması, 'OH'dan ziyade ara radikal FeO²⁺ veya FeOH³⁺ içeren alternatif bir yorumlamanın uzun zamandır mevcut olması nedeniyle karmaşıktır (Bray ve Gorin, 1932). Şekil 4.10.'da ise Fenton prosesi ile aromatiklerin bozunmasında oluşabilecek yan ürünlerin yapısı verilmiştir.



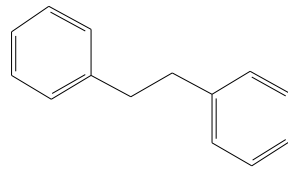
Şekil 4.9. Aromatiklerin Fenton prosesiyle parçalanma mekanizması (Walling, 1998)



Şekil 4.10. Fenton prosesi ardından oluşabilecek yan ürünlerin yapısı (Sawyer ve ark., 1996; Walling, 1998)

Aromatiklerin oksijenlenmiş parçalanma ürünlerinin türevlendirme yapılmadan, GC/MS'de tamamının tespit edilemeyeceği belirtilmektedir. Bu kapsamda özellikle fenollerin belirlenebilmesi için ekstraksiyon metodu, ASTM D 6055'e göre modifiye edilmiştir.

Walling'ın (1998) ortaya koyduğu parçalanma mekanizması üzerine; Fenton prosesi yan ürünleri kalitatif olarak incelendiğinde, sadece DN:1 (pik yüksekliği: $1,2 \cdot 10^4$) ve DN:6'da (pik yüksekliği: 6465) bibenzile rastlanmıştır (Şekil 4.11.).



Şekil 4.11. Bibenzilin molekül yapısı

Bunun dışında çalışma kapsamında incelenen başta oktil fenol, nonil fenol olmak üzere birçok aromatik bileşiğin parçalanma yan ürünlerinin fenol tabanlı maddeler olabileceği düşünülmektedir. Bunun üzerine tüm deney şartlarında elde edilen toplam fenollerin pik yükseklikleri (alanları) Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen verilere göre orta nokta deneylerinde fenol kökenli maddeler, ham sızıntı suyunda olduğundan daha az tespit edilmiştir. Söz konusu şartlarda fenollerin daha ileri oksidasyon ürünlerine dönüştüğü düşünülmektedir.

En fazla fenol oluşumu ise Fe(II) ve H₂O₂'nin en yüksek konsantrasyonda uygulandığı DN: 17'de gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuca göre, tez kapsamında incelenen ve incelenmeyen (Dibenz[a,h]anthracene, 5,12-diphenyl-, 1-Acenaphthenol, Naphthalene, 2-(phenylmethyl)-) aromatik yapıli maddelerin yüksek oksidan dozu ve süresinde daha fazla parçalanarak ara ürünlere dönüştüğünden bahsetmek mümkündür.

Çizelge 4.6. Fenolik kökenli maddelerin kalitatif analiz sonuçları

DN	Çalışma Şartları				∑ Fenol kökenli maddeler	*
	H ₂ O ₂ (g/L)	Fe (II) (g/L)	Zaman (dk)	pH	Pik yüksekliği	
-	Ham sızıntı suyu				8,42.10 ⁵	-
1	15,3	1,53	55	2,6	4,63.10 ⁶	450
2	25,5	2,55	20	3,0	6,52.10 ⁶	674
3	5,10	0,51	90	3,0	4,02.10 ⁶	377
4	5,10	2,55	20	3,0	5,88.10 ⁵	-30
5	25,5	0,51	90	3,0	6,94.10 ⁶	724
6	5,10	2,55	90	3,0	1,02.10 ⁶	21
7	25,5	0,51	20	3,0	2,12.10 ⁶	152
8	5,10	0,51	20	3,0	1,50.10 ⁵	-82
9	25,5	2,55	90	3,0	2,28.10 ⁶	171
^a 10	15,3	1,53	55	4,0	4,84.10 ⁵	-43
11	15,3	1,53	5,5	4,0	1,23.10 ⁶	46
12	15,3	0,09	55	4,0	3,10.10 ⁶	268
^a 13	15,3	1,53	55	4,0	2,46.10 ⁵	-71
14	15,3	1,53	105	4,0	1,58.10 ⁷	1776
^a 15	15,3	1,53	55	4,0	2,93.10 ⁶	248
16	0,88	1,53	55	4,0	1,42.10 ⁶	69
17	15,3	2,97	55	4,0	2,89.10 ⁷	3332
18	29,7	1,53	55	4,0	3,27.10 ⁵	-61
^a 19	15,3	1,53	55	4,0	5,13.10 ⁵	-39
^a 20	15,3	1,53	55	4,0	9,86.10 ⁴	-88
^a 21	15,3	1,53	55	4,0	2,35.10 ⁵	-72
22	5,10	0,51	20	5,0	7,86.10 ⁵	-7
23	5,10	2,55	20	5,0	1,12.10 ⁶	33
24	25,5	2,55	20	5,0	1,34.10 ⁵	-84
25	5,10	0,51	90	5,0	8,83.10 ⁵	5
26	25,50	0,51	90	5,0	9,57.10 ⁵	14
27	25,5	0,51	20	5,0	1,00.10 ⁷	1088
28	5,10	2,55	90	5,0	1,38.10 ⁶	64
29	25,5	2,55	90	5,0	1,50.10 ⁶	78
30	15,30	1,53	55	5,4	1,01.10 ⁶	20

*Aritma çıkışlarında ve ham sızıntı suyunda tespit edilen toplam fenolik kökenli maddelerin % değişimi

^aOrta nokta deneyleri

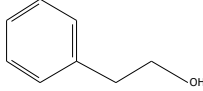
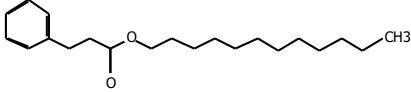
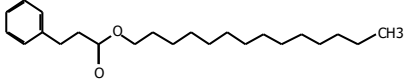
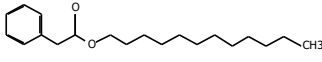
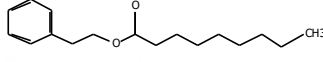
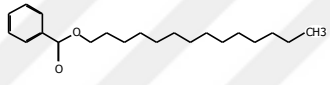
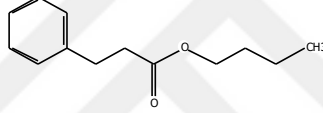
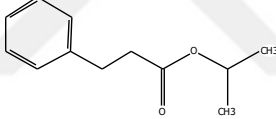
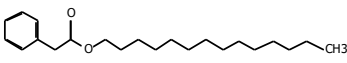
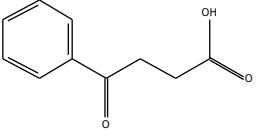
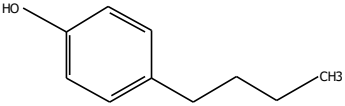
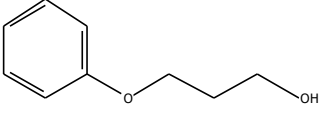
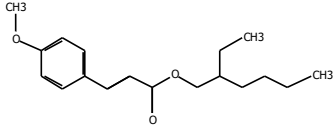
Fenolün Fenton prosesiyle bozunmasını inceleyen bir çalışmada, H_2O_2 'nin yarı stokiyometrik oranlarda eklenmesi durumunda, benzen dioller, difenileter dioller, bifenil trioller ve difenil eter trioller gibi yoğunlaşmış ara ürünlerin oluştuğundan bahsedilmektedir. Ayrıca floranten ve piren poliollerinin de fenollerin yoğunlaşma ürünleri olabileceği belirtilmektedir (Poerschmann ve Trommler, 2009).

Yapılan çalışmada $H_2O_2/Fe(II)$ oranı en düşük 5:1 dir. Bu çalışmada ise en düşük oran 0,35 olup deney setinin üçte ikisinde sitokiyometrik oran 6:1 dir. Kalitatif analiz sonuçlarına göre bahsi geçen yoğunlaşma ara ürünlerinden sadece benzen diol kökenli maddelere ham sızıntı suyunda daha yüksek oranda rastlanılmış olup, çalışma şartlarının büyük çoğunluğunda ise tespit edilememiştir. Bu ise ham sızıntı suyunda tespit edilen benzen diol kökenli maddelerin, daha küçük molekül ağırlığa sahip son ürünlere oksitlendiğini göstermektedir.

Ham sızıntı suyunda yüksek konsantrasyonda belirlenen fitalik maddelerin Fenton prosesiyle gideriminin oldukça iyi olduğu ortaya koyulmuştu. Ancak, literatürde fitalik maddelerin Fenton prosesi arıtımı ile oluşan/oluşabilecek yan ürünleri içeren çalışma/çalışmalar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.7 ve 4.8'de kalitatif olarak belirlenen muhtemel yan ürünler verilmiştir. Ham sızıntı suyunda çizelgede belirlenen maddelerin herhangi birine rastlanmamıştır. Pek çok çalışma şartında belirlenen muhtemel ara ürünlerin, fitalik asit kökenli maddelerin sahip olduğu uzun zincirlerin oksitlenmesiyle ya da H^+ kaybederek benzen halkasından ayrılması ile oluştuğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra uzun zincirlerin kırılarak daha basit yapılı ve düşük molekül ağırlıklı aromatik maddelere ve hatta fenol bileşiğine dönüşmesi de mümkündür.

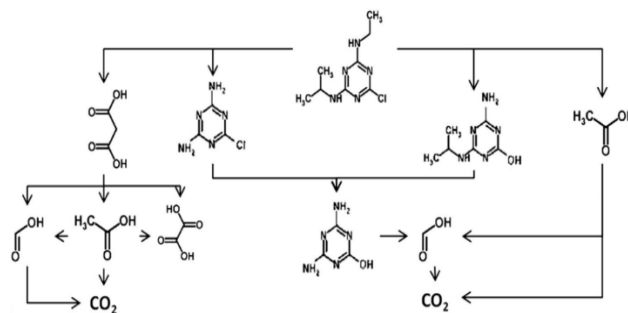
Çizelge 4.7. Fenton oksidasyonu sonrasında sızıntı suyuunda fitalat esterlerinin muhtemel yan ürünleri olarak tespit edilen bazı bileşikler

Maddenin ismi	Molekül yapısı
Phenylethyl Alcohol	
Benzenepropanoic acid, dodecyl ester	
Benzenepropanoic acid, tetradecyl ester	
Benzeneacetic acid, dodecyl ester	
Nonanoic acid, 2-phenylethyl ester	
Benzoic acid, tetradecyl ester	
n-Butyl-.beta.-phenylpropionate	
Benzenepropanoic acid 1-methylethyl ester	
Benzeneacetic acid, tetradecyl ester	
Benzenebutanoic acid, .gamma.-oxo-	
Phenol, 4-butyl-	
1-Propanol, 3-phenoxy-	
2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	

Çizelge 4.8. Fenton oksidasyonu sonrasında sızıntı suyunda fitalat esterlerin muhtemel yan ürünleri olarak tespit edilen bazı bileşikler

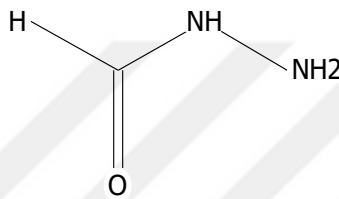
Maddenin ismi	Molekül yapısı
1-Cyclohexene-1-carboxylic acid	
Heptanoic acid, phenylmethyl ester	
1-Hexadecanol	
n-Decanoic acid	
Pentanoic acid	
Formic acid, decyl ester	
Nonanoic acid, 9-oxo-, methyl ester	
Dodecyl acrylate	

Şekil 4.12’de atrazin için Fenton prosesiyle parçalanma mekanizması ve ara ürünleri verilmiştir. Sanchis ve arkadaşları (2009) Fenton işlemi sonrasında, atrazinin amin kökenli atrazin ara ürünlerine dönüştüğünü belirtse de, Chan ve arkadaşları (2004) amin kökenli parçalanma ürünlerinin, nihai olarak $\cdot\text{OH}$ ile siyanürik asite kadar parçalanabildiğini belirtmişlerdir (Chan ve ark., 2004).



Şekil 4.12. Fenton prosesiyle atrazinin parçalanma mekanizması (Sanchis ve ark., 2014)

Yapılan çalışmada, amin kökenli atrazin ara ürünlerine rastlanmazken sadece DN: 2'de siyanürik asit tespit edilmiştir. Sanchis ve arkadaşları (2014) oksidan dozu stokiyometrik oranın %60'ının altında kullanıldığı durumda nihai parçalanma ürünlerinin asetik asit, bu oranın üstündeki oksidan dozlarında ise formik asit olduğunu belirtilmişlerdir (Sanchis ve ark., 2014). Yapılan kalitatif analiz sonucunda; DN:3 (Stokiyometrik oran: 6:1), DN:14 (6:1), DN:17 (3:1) ve DN: 23 (1,2:1)'te formik asit hidrazit yapısına rastlanırken (Şekil 4.13) asetik asit yapısına rastlanmamıştır. Bunun sebebi ise asetik asitin uçucu olması sebebiyle ortamdaki uzaklaşmış olması veya deneylerde stokiyometrik oranın üstündeki oranlarda oksidan dozu kullanılması olabilir.



Şekil 4.13. Formik asit hidrazit molekül yapısı

4.2. Ozon Oksidasyonu

Ozonun oksidasyon potansiyelini etkileyen iki önemli parametrenin sonuçlar üzerine olan etkileri merkezi kompozit deney tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Deney tasarımında kullanılan değişkenler ve aralıkları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

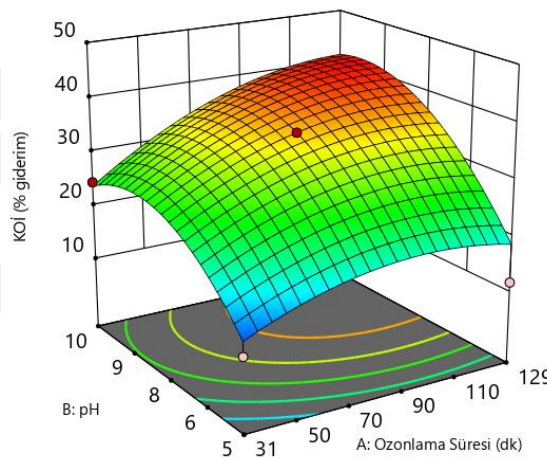
Çizelge 4.9. Ozon oksidasyonu için bağımsız değişkenler ve aralıkları

Değişkenler	Kod	Kodlanan değişkenlerin gerçek değerleri			
		Min.	-1	1	Max.
pH	A	4	30,5	10,4	11,5
Reaksiyon süresi (dk)	B	10	5,1	130	150

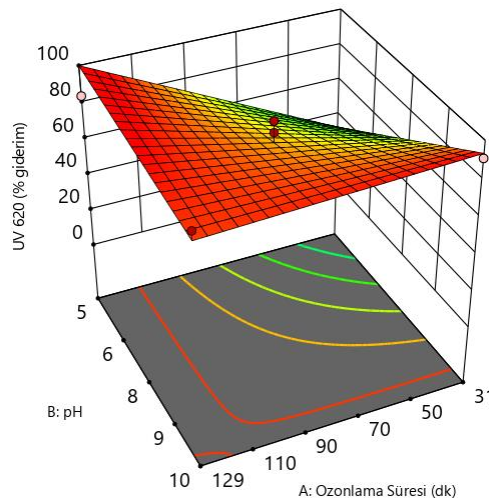
Söz konusu arıtma şartlarından renk ve KOİ giderimi için elde edilen sonuçlar (cevap), ANOVA testinde model ile anlamlı bir uyum ($p < 0,05$) göstermiş, KOİ giderimi quadratik, renk gideriminin ise 2FI dağılımına uyduğu görülmüştür (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15). Ozon, renk oluşumuna sebep olan maddeler için oldukça etkili bir yöntem olmasına rağmen organik madde gideriminde yüksek giderim verimlerine ulaşmak mümkün olmamaktadır (Shabani ve

ark., 2015). Sızıntı suyunun yoğun koyu kahverengi/siyah rengi bu proses ile %99 seviyelerinde, KOİ ise %10 ile 42 arasında giderilmiştir. Beklendiği gibi artan pH ve ozonlama süresi ile KOİ gideriminde artış gözlemlenmiştir. Oksidasyon etkinliğinin, sızıntı suyu için 80 dakika sonrasında önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, ozonla kolayca okside olan organik bileşiklerin azalmasına dayandırılmaktadır (Xu ve ark., 2018). Elde edilen sonuçlara benzer olarak, Goi ve arkadaşları (2009) ozonlama prosesi ile sızıntı suyundan KOİ'yi %25 ile 41 arasında giderebildiklerini bildirmişlerdir (Goi ve ark., 2009).

ANOVA analizleri sonucunda elde edilen p değerleri dikkate alındığında, KOİ giderimi üzerine reaksiyon süresinin pH'ya, renk gideriminde ise pH'nın reaksiyon süresine göre etkisi daha fazladır (Çizelge 4.11). KOİ ve renk giderimi üzerine pH ve ozonlama süresinin ikili etkisini gösteren yüzey yanıt grafikleri sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Ozonlama prosesinde KOİ giderimi üzerine pH ve ozonlama süresinin etkisi



Şekil 4.15. Ozonlama prosesinde renk giderimi üzerine pH ve ozonlama süresinin etkisi

Çizelge 4.10'da ham sızıntı suyu ve ozonlama prosesi çıkış numunelerinin mikrokirletici konsantrasyonları verilmiştir. Ham sızıntı suyunda DEHP ve fenollerin yüksek olduğu görülmektedir. PAH grubu mikrokirleticiler 1 µg/L'nin altında tespit edilirken, BBP ve B(k)F'e rastlanmamıştır. Pestisit grubundan KP ve KF' nin konsantrasyonları ise sırasıyla 1,36 µg/L ve 0,22 µg/L'dir.

Ayrıca çizelgede ekstraksiyon işlemi geri kazanım oranlarının belirlenmesi için kullanılan surrogate standartların (2-florobifenil, 2,4,6 tribromofenol için) geri kazanım oranları verilmiştir. Elde edilen geri kazanımlar EPA tarafından önerilen aralıkta (%70-%120) bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Ozonlama prosesi ile farklı artıma şartlarında mikrokirleticilerin değişimi

DN	Ozonlama süresi (dk)	pH	Geri kazanım oranları (%) 2-Florobifenil, 2,4,6 Tribromofenol	NAF, ppt	ANT, ppt	FL, ppt	B(b)F, ppt	B(k)F, ppt	B(a)P, ppt	I [1,2,3- cd]P, ppt	B[g,h,i]P, ppt	KP, ppt	KF, ppt	BBP, ppb	DEHP, ppb	DNOP, ppb	NF ppb	OF, ppb
LOQ, ppt			-	15,00	12,00	9,60	200,00	210,00	500,00	200,00	36,00	0,15 ¹	200,00	0,14	0,013	0,08	0,013	0,08
	Ham Sızıntı Suyu		161	166,94	250,00	205,91	676,83	TE	696,67	418,34	102,36	1,36	221,17	TE	17,80	1,63	10,67	5,14
1	80	4	108	<LOQ	<LOQ	67,17	684,44	TE	673,97	431,84	121,07	0,17	<LOQ	TE	17,27	1,21	7,89	6,03
2	31	5	71	TE	<LOQ	104,49	671,92	TE	688,18	417,77	101,73	0,94	<LOQ	TE	69,86*	0,83	5,22	3,55
3	129	5	82	16,60	<LOQ	55,52	666,39	TE	686,76	416,11	99,85	0,17	<LOQ	TE	6,04	0,79	7,57	4,34
4	10	7,8	154	53,50	<LOQ	24,02	667,16	TE	685,92	416,32	99,00	0,28	<LOQ	TE	7,33	0,65	0,07	2,66
5 ^a	80	7,8	132	5,50	<LOQ	28,68	684,50	TE	685,65	415,05	98,94	0,39	<LOQ	TE	9,37	0,81	0,18	1,59
6 ^a	80	7,8	111	73,90	<LOQ	43,33	766,30	TE	686,53	418,01	99,04	0,58	<LOQ	TE	13,13	1,22	0,18	1,35
7 ^a	80	7,8	111	49,70	<LOQ	34,13	761,00	TE	686,25	419,00	99,55	0,76	<LOQ	TE	11,25	1,02	0,12	1,12
8	150	7,8	110	29,00	<LOQ	22,06	663,02	TE	684,43	416,20	98,88	<LOQ	<LOQ	TE	10,23	0,66	0,10	1,82
9	31	10,4	99	23,26	<LOQ	23,79	682,20	TE	684,64	416,19	100,11	0,25	<LOQ	TE	58,83*	0,84	0,00	1,00
10	129	10,4	108	18,08	<LOQ	31,94	668,71	TE	685,22	416,82	100,03	0,48	<LOQ	TE	12,13	1,34	0,05	0,79
11	80	11,5	70	19,28	<LOQ	23,98	667,51	TE	688,77	416,70	102,37	<LOQ	<LOQ	TE	5,23	0,59	0,36	1,64

TE: Tespit edilemedi

¹LOQ: belirlenebilir sınır değer

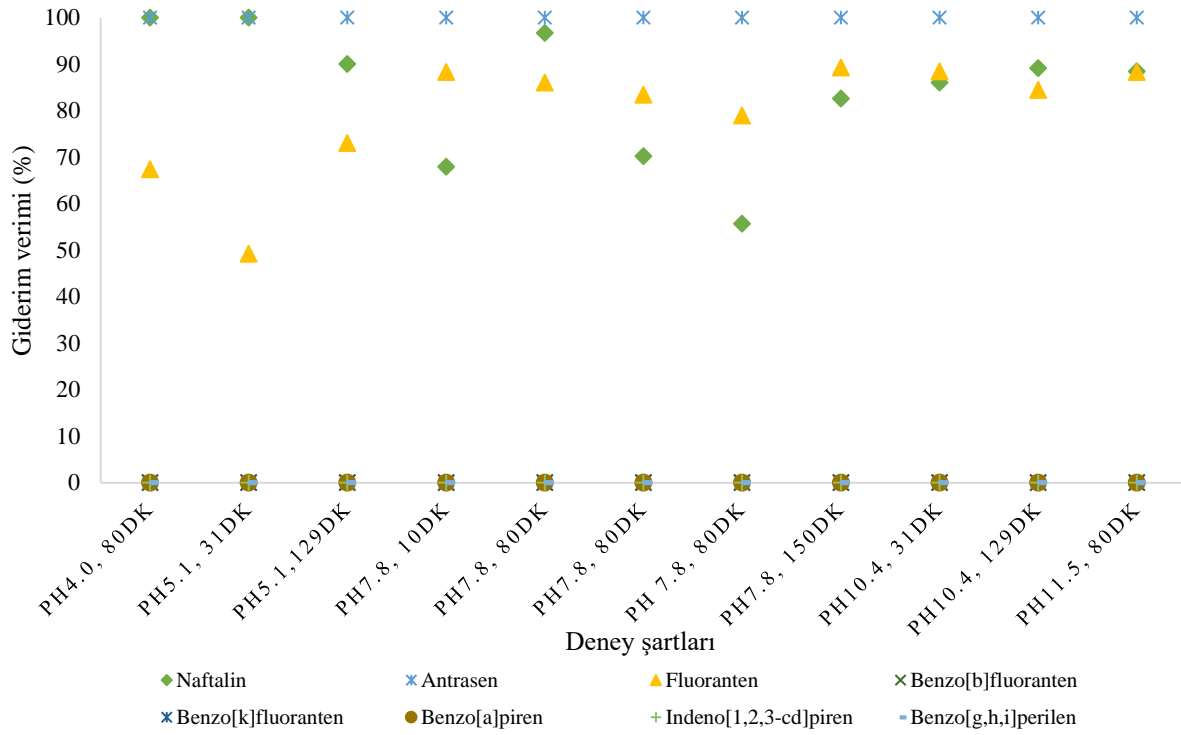
^aOrta nokta deneyleri

*kalibrasyon üst noktasını aşan değerler

Çift karbon bağı içeren bileşikler, özel fonksiyonel gruplar ve negatif yük taşıyan atomlar moleküler ozonlamaya eğilimli gruplardır. Bu nedenle aromatik bileşiklerde aromatik halkaların kırılması ya da yan zincirlerin kaybı moleküler ozonlamayla yapılabilmektedir (Langlais ve ark., 1991). Her ne kadar PAH'ların gideriminde ana mekanizmanın moleküler ozonlama olduğu bazı çalışmalar tarafından ortaya koyulmuş olsa da (Trapido ve ark., 1995), her iki mekanizmanın (moleküler ozon ve OH radikalleri), pH 2 ile pH 12 arasında eşzamanlı olarak gerçekleştiğinden de bahsedilmektedir (Miller ve Olejnik, 2004).

Ozonlama ile PAH grubu mikrokirleticilerden 2 halkalı naftalin ve 3 halkalı antrasen ve fluorantenin giderimleri gözlemlenirken 4 ve daha yüksek benzen halkasına sahip PAH türlerinden B(b)F, B(k)F, I(1,2,3-cd)P, B(g,h,i)P B(a)P'de herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Buna göre ozonun dörtten az halkaya sahip PAH'ların giderimi için seçici ve bu PAH türlerine karşı daha reaktif olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç benzer çalışmalarla da uyum içerisindedir (Bernal-Martínez ve ark., 2005).

Elde edilen sonuçlara göre naftalinin giderim verimi %55 ile 100 arasında değişmiştir. Asidik şartlarda daha yüksek giderim gerçekleştiği gözlenmiştir. Antrasenin ozonlama ile bozunması oldukça yüksek olup reaksiyon hız sabitinin pH ve sıcaklık değişkenlerinden çok az etkilendiği yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Trapido ve ark., 1995). Benzer şekilde antrasen, tüm arıtma şartlarında LOQ değeri altına kadar düşmüş ve ozonlama ile %100 oranında giderilmiştir. Fluorentende ise giderim verimi asidik şartlarda %70 iken, nötral ve bazik arıtma şartlarında %90 seviyelerine kadar yükselmiştir. Ayrıca genellikle artan ozonlama zamanı ile giderim verimi artmıştır (Şekil 4.15.). Literatürde de belirtildiği gibi PAH türlerinin ozonlama prosesine karşı verdikleri tepkiler benzer değildir. Moleküler ozonla reaksiyon seçici olup organikler son ürün olarak karboksilik asitlere kadar parçalanmaktadır (Hoigne ve Bader, 1983). Beltran ve arkadaşlarına (1995) göre PAH'ların parçalanmasında her iki mekanizmasında katkısının bileşiğin moleküler yapısına bağlı olduğu bildirilmiştir. Aynı halka sayısına sahip olmalarına rağmen, pH 9'da krisen için bozunmanın %75'i, benzo (a) piren parçalanmasının ise sadece % 25'inin moleküler ozonlama ile gerçekleştiği belirlenmiştir (Carrère ve ark., 2006). Aynı şekilde, florenin hem doğrudan hem de hidroksil radikal reaksiyonları tarafından parçalandığı, fenantren ve asenaftenin ise sadece ozon ile doğrudan reaksiyonlar verdiği bildirilmiştir (Beltran ve ark., 1995). Yapılan diğer bir çalışmada ise ozonlama ile florenin pH'ya bağlı olmaksızın (pH <10) yüksek giderimi gözlemlenirken, B(a)P asit ve nötr pH'larda oldukça yüksek verime ulaşmıştır (Miller ve Olejnik, 2004).



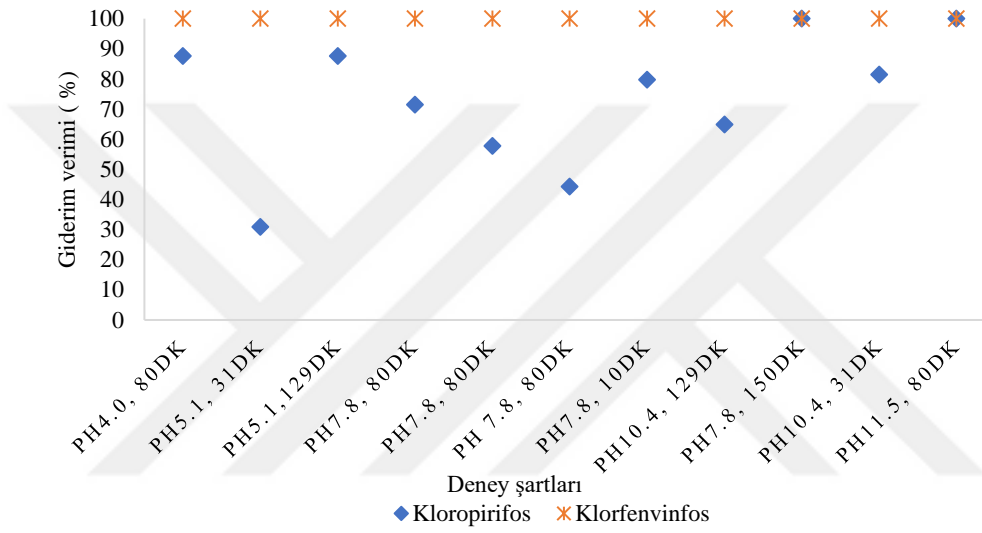
Şekil 4.15. Ozonlama süresi ve pH değişimiyle PAH grubu mikrokirleticilerin giderimi

Pestisit grubu mikrokirleticilerden klorpirifosun gideriminde, pH değişiminden ziyade ozonlama süresinin daha etkin olduğu görülmektedir. Asidik şartlarda pH 5,1 iken, 30 dk ozonlama süresinde en düşük giderim verimi gözlenmiştir (%30). Nötral pH'ya sahip arıtma şartlarında ise; 10 dk ozonlama süresinde pH 7,8 iken giderim verimi %80 civarındadır. Aynı pH'da 150 dk ozonlama süresinde ise klorpirifos konsantrasyonu LOQ değerinin altına kadar giderilmiştir (Şekil 4.16.). Düşük konsantrasyonlarda bulunan bu kirleticinin, giderimlerinin arıtma değişkenleri ile olan ilişkisinden bahsetmek mümkün değildir. Yapılan bazı çalışmalarda nötral pH'da ozonlama prosesiyle %77 ile 83 seviyelerinde giderimlerinin olduğu belirtilmektedir (Meijers ve ark., 1995; Ormad ve ark., 2008). Ozonlama ile klorlu pestisitlerin büyük bir çoğunluğunun •OH radikalleri yoluyla giderildiği belirlenmiştir (Hoigné ve Bader, 1976; Hoigne ve Bader, 1983). Şekil 4.16'da reaksiyon süresi ve pH'nın yüksek olduğu durumlarda klorpirifosun tamamının giderildiği görülmektedir.

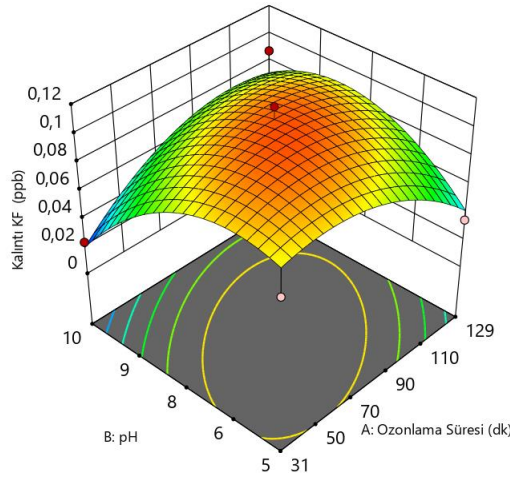
Ham sızıntı suyunda klorfenvinfos konsantrasyonu 221 ng/L ile klorpirifos'a göre yaklaşık 200 kat daha fazla bulunmaktadır. Buna rağmen bütün oksidasyon koşullarında belirlenebilirlik sınırının altına kadar düşerek yaklaşık %100 giderim verimi elde edilmiştir. Yang ve arkadaşları (2017); ozonlama ile toplam pestisit miktarının %40 oranında azaldığını,

buna karşılık klorfeninfosun ise tüm arıtma şartlarında %100 giderildiğini belirtmişlerdir (Yang ve ark., 2017).

ANOVA analizleri sonucunda; incelenen pestisit türlerinden sadece klorfeninfosun ile model arasında anlamlı bir ilişki bulunup, quadratik dağılım gözlemlenmiştir. Elde edilen p değerlerine ($p < 0,05$ olmalı) göre klorfeninfosun ozonlama ile arıtımı için elde edilen modelde AB, A^2 ve B^2 faktörlerinin giderim verimi ile arasındaki istatistiksel ilişki diğer değişken/değişkenlere göre daha anlamlı olmaktadır (Çizelge 4.11). Buna göre pH ve oksidasyon sürelerinin ikili etkisi (Şekil 4.17), tekil etkilerinden daha anlamlı olmaktadır.



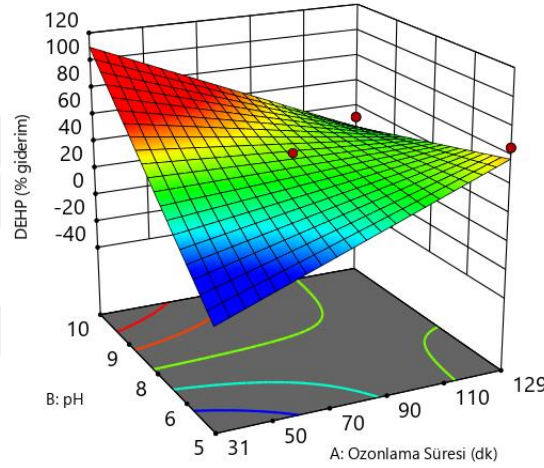
Şekil 4.16. Ozonlama süresi ve pH değişimiyle pestisit grubu mikrokirleticilerin giderimi



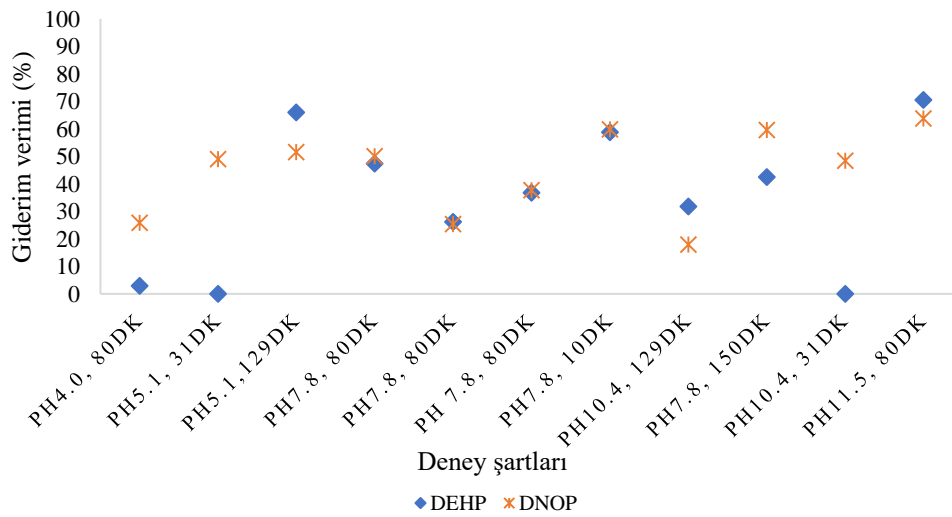
Şekil 4.17. Ozonlama prosesi ile klorfeninfosun giderimi üzerine pH ve reaksiyon süresinin ikili etkisi

Fitalatların ozonlama prosesiyle giderimi incelendiğinde; DEHP ve DNOP'nin sırasıyla %3-%70 ve %25-%65 aralığında giderildikleri tespit edilmiştir. DEHP'nin giderimi

asidik şartlarda düşük olup artan ozonlama süresiyle %70 seviyelerine kadar yükselmiştir. Yüksek pH şartlarında reaksiyon süresi kısa iken bile %70 giderim verimi elde edilebilmektedir. Literatürde, bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, bazı şartlarda artan $\cdot\text{OH}$ radikalleri aracılığıyla DEHP bozunmasının artışından (Hammad Khan ve Jung, 2008) ve nötr pH'larda %50 civarında DEHP giderimi olduğundan bahsedilmiştir (Zarean ve ark., 2015). DNOP ve DEHP değişimi tüm arıtma şartlarında benzerlik göstermiştir. Bazı arıtma şartlarında DEHP ham sızıntı suyundan daha yüksek değerlerde gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin analiz aşamasında kullanılan pilastik malzemelerin içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



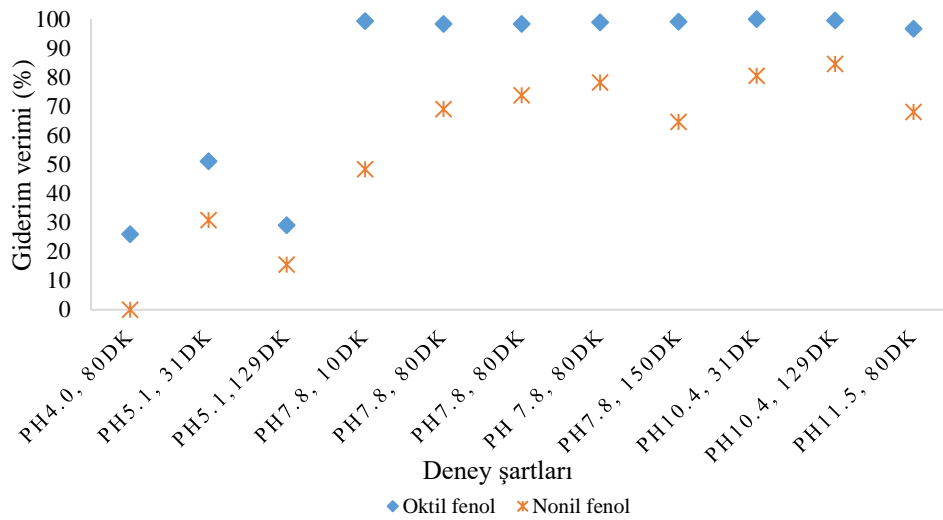
Şekil 4.18. Ozonlama prosesin ile DEHP giderimi üzerine pH ve reaksiyon süresinin ikili etkisi



Şekil 4.19. Ozonlama zamanı ve pH değişimiyle fitalat grubu mikrokirleticilerin giderimi

Fenol grubu mikrokirleticiler ise nötr ve bazik şartlarda oldukça yüksek giderim verimi göstermiştir. Fitalat grubu mikrokirleticilere benzer olarak NF ve OF bileşikleri arıtma şartlarına benzer tepkiyi vermişlerdir. OF asidik şartlarda %30 ile 50 arasında giderilirken, nötr ve bazik pH' larda % 95 üzerinde giderilmiştir. NF ise asidik pH'larda %10 - %30 aralığında giderilirken, bazik şartlarda giderim seviyesi % 80' lere yükselmiştir (Şekil 4.20). Şekil 4.20' de görüldüğü gibi fenolik bileşiklerin gideriminde ozonlama süresinin aksine pH'nın önemli bir bağımsız değişken olduğu gözlenmiştir. Bu durum, oksidasyonun $\cdot\text{OH}$ radikallerinin baskın olduğu alifatik parçalanma yoluyla gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

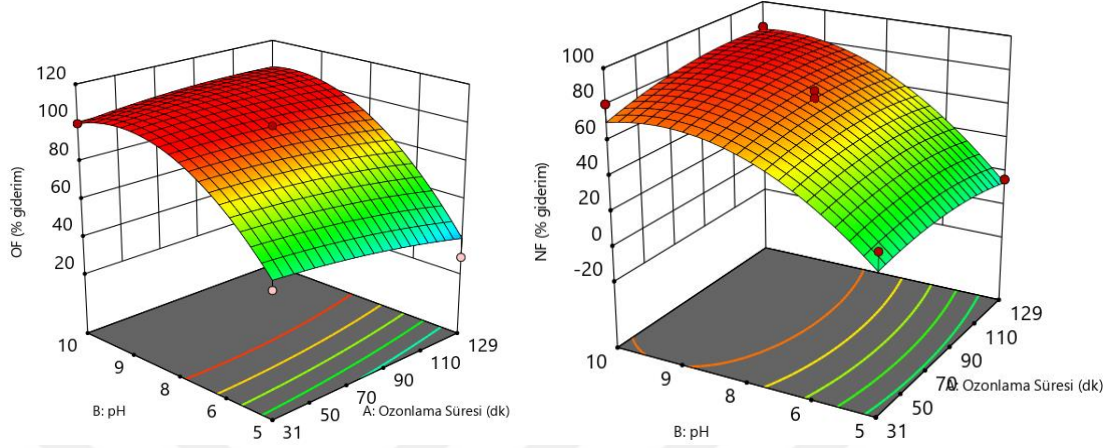
Elde edilen sonuçlar nötr ve bazik pH şartlarında da endokrin bozucu kimyasallar üzerine ozonlamanın etkisinin yüksek olduğunu vurgulayan çalışmalarla (Wu ve ark., 2012) uyumludur. Ning ve ark. (2007) direkt olmayan ozonlamanın OF ve NF giderimine % 50 katkı sağladığını (pH:7'de) ve artan pH ile bozunma hızının arttığını belirtmişlerdir (Ning ve ark., 2007). Yapılan çalışmalarda temiz suda NF ve OF %100 giderilirken (Choi ve ark., 2006; Lv ve ark., 2016), arıtma çamurunda ozon içerikli kombine ileri oksidasyon prosesiyle %68 seviyesinde giderilmiştir (de Leon-Condes ve ark., 2016). Konvansiyonel sistemlerde dahi OF ve NF'ün giderimini rapor eden çalışmalar bulunmaktadır. Pek çok çalışma koagülasyon sedimentasyon ve filtrasyon ünitelerinde bu maddelerin giderimini yüksek log Kow değerleri ile ilişkilendirmiştir (Pereira ve ark., 2011; Lv ve ark., 2016).



Şekil 4.20. Ozonlama zamanı ve pH değişimiyle fenol grubu mikrokirleticilerin giderimi

ANOVA analizleri sonucunda fenol yapılı yüzey aktif maddelerden OF ve NF'nin elde edilen model ile önemli seviyede uyumlu olduğu bulunmuş olup arıtmada reaksiyon süresinin (ozon dozu) daha önemli olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.11). Sabit pH

şartlarında reaksiyon süresinin artırılması giderim verimini düşük seviyede etkilerken, sabit sürede ortam pH'sının artırılması giderim verimini önemli miktarda artırmıştır. Bu durum Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b'de verilen yüzey yanıt grafiklerinde görülmektedir.



Şekil 4.21. Fenol grubu mikrokirleticilerin giderimi üzerine ozonlama süresi ve pH şartlarının ikili etkisi (a) OF giderimi, (b) NF giderimi

Çizelge 4.11. Ozon oksidasyonu ile sızıntı suyundan mikrokirleticilerin giderimi için ANOVA sonuçları

Parametre		Model	A-pH	B-Reaksiyon süresi (dk)	AB	A ²	B ²	Model ilişkisi ve dağılımı	
								Önemli	Dağılımı
KOİ	F- değeri	6.82	4.88	16.66	0.9934	1.88	9.19	Önemli	Kvadratik
	P- değeri	0.0433	0.0916	0.0151	0.3753	0.2419	0.0387		
UV 620	F- değeri	5.54	7.17	4.49	4.94			Önemli	2FI
	P- değeri	0.0290	0.0316	0.0718	0.0616				
İletkenlik	F- değeri	9.71	14.48	0.0069	1.14	3.43	27.87	Önemli	Kvadratik
	P- değeri	0.0234	0.0190	0.3449	0.1377	0.0062	0.9377		
FL	F- değeri	5.2	0.6825	9.82				Önemli	Liner
	P- değeri	0.0349	0.4327	0.0139					
KLF	F- değeri	6.36	0.0214	2.76	8.45	8.87	17.18	Önemli	Kvadratik
	P- değeri	0.0317	0.8895	0.1576	0.0335	0.0308	0.0090		
DEHP	F- değeri	6.73	0.1325	15.95	15.67			Önemli	2FI
	P- değeri	0.0331	0.7308	0.0104	0.0108				
NF	F- değeri	20.68	0.1819	75.54	0.9913	1.88	26.66	Önemli	Kvadratik
	P- değeri	0.0024	0.6875	0.0003	0.3651	0.2290	0.0036		
OF	F- değeri	27.23	0.9951	952.74	1.80	0.4364	39.10	Önemli	Kvadratik
	P- değeri	0.0012	0.3643	0.0002	0.2378	0.5381	0.0015		
ANT	F- değeri	3,92	7,08	1,14	2,33	2,07	8,68	Önemli değil	Kvadratik
	P- değeri	0,0801	0,0448	0,3346	0,1876	0,2100	0,0320		
KP	F- değeri	1,88	1,53	0,6633	3,46			Önemli değil	2FI
	P- değeri	0,2206	0,2566	0,4422	0,1051				
B(b)F	F- değeri	2,21	0,0881	0,0183	0,0181	8,18	5,87	Önemli değil	Kvadratik
	P- değeri	0,2024	0,7785	0,8976	0,8983	0,0354	0,0599		
B(a)P	F- değeri	1,06	0,0708	2,06				Önemli değil	Liner
	P- değeri	0,3893	0,7969	0,1894					
I(1,2,3-cd)P	F- değeri	1,51	0,0107	3,60	0,0760	0,6700	2,16	Önemli değil	Kvadratik
	P- değeri	0,3305	0,9216	0,1164	0,7939	0,4503	0,2013		

*bazı parametreler model ile anlamlı ya da anlamsız ilişki vermediği için tabloya eklenmemiştir

Ham sızıntı suyunda Hg, Cd, Pb tespit edilebilir limit değerinin altında olup Ni, As ve Cr konsantrasyonları sırasıyla 4, 1,15 ve 8,5 ppm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.12). As ozonlama prosesiyle %6 ile 89 oranında giderilmiştir. Asidik şartlarda en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara benzer olarak arseniğin ozon oksidasyonu ile çok kısa reaksiyon sürelerinde dahi özellikle asidik pH'larda (pH 1 ve 2) %90 üzerinde giderildiği rapor edilmiştir (Otgon ve ark., 2017).

Çizelge 4.12. Ozonlama prosenin ağır metal giderimi üzerine etkisi

pH	Zaman (dk)	Hg	Cd	Pb	Ni	Cr	As
		ppm					
Ham sızıntı suyu		<0,000	<0,000	<0,000	4	1,15	8,5
		Yüzde giderim (%)					
80	7,8				<5		22
80	11,5				38		6
31	5,1				19		24
80	7,8				5		30
129	5,1				<5		20
80	7,8	-	-	-	<5	<5	14
129	10,4				30		20
80	4,0				<5		89
31	10,4				-		84
10	7,8				27		24
150	7,8				6		63

4.2.1. Ozonlama ile oluşan ara ürünler

Ozonun yükseltgen özelliği ve yüksek reaktivitesi aracılığıyla oksidasyon sağlanır. Ozonun sudaki etki mekanizması pH başta olmak üzere pek çok parametreye bağlıdır. Asidik ortamda moleküler halde etki eden ozonun, daha yüksek pH değerlerinde hidroksil radikal formları baskındır. Her iki mekanizma sonucu oluşan yan ürünler birbirinden farklıdır. Ayrıca oluşacak yan ürünlerin türleri ve dağılımı, su kirleticilerinin niteliğine bağlıdır (Glaze, 1986).

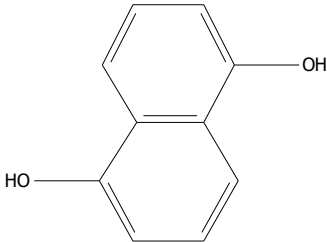
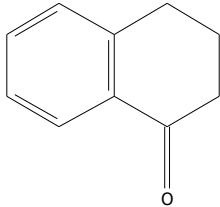
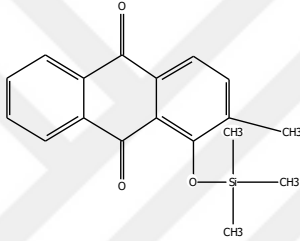
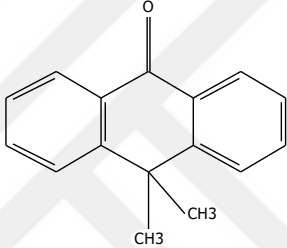
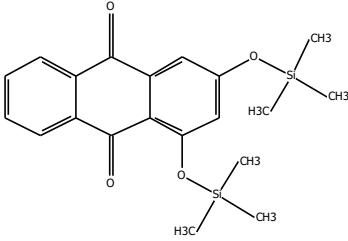
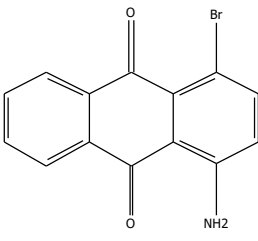
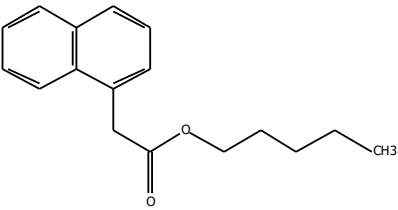
Karmaşık içeriğe sahip sızıntı suyunda mikrokirleticilerin oksidasyonu ile oluşan ara ürünlerinin tür ve miktarları sentetik suda yapılan çalışmalarda elde edilenlerden farklı olabileceği düşünülmektedir. Ozonlama sonrası numunelerde tespit edilen naftalin ve antrasene ait muhtemel parçalanma ürünleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. Ozonun aromatiklere

karşı daha reaktif olması göz önüne alınırsa ozonlama çıkışı numunelerin büyük çoğunluğunda naftalin ve antrasenin diol ve quinonları tespit edilmiştir. Yüksek pH'da hem moleküler ozon hem de $\cdot\text{OH}$ radikallerinin etkisiyle naftalinin parçalanma ürünlerinden birinin naftalin diol olduğu görülmektedir.

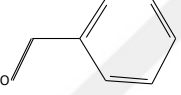
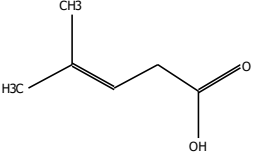
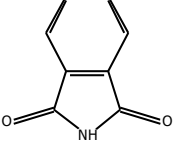
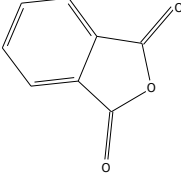
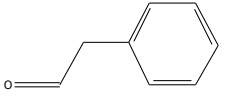
Asidik şartlarda naftalin daha iyi giderildiği için uzun reaksiyon sürelerinde bu mikrokirleticilerin daha düşük molekül ağırlığına sahip son ürünlere dönüştüğü düşünülmektedir (Çizelge 4.10). Mallakin ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada; antrasenin oksidasyon ile antraquinon, hidroksi antraquinon ve nihai olarak benzaldehit, benzoik asit ve fenole kadar parçalandığını belirtmişlerdir. Yao ve arkadaşları ise ozon/B(a)A stokiometrik mol oranının 8,2 olduğu durumda B(a)A'nin dihidroksi naftalin, 2-karboksi benzaldehit, 2-hidroksi benzoik asit ve 2-fitalik'e dönüşebildiğini, düşük dozlarda ise daha yüksek aromatikliğe sahip ara ürünlerin varlığını tespit etmişlerdir (Yao ve ark., 1998). Naftalinin aromatik parçalanma ürünlerinin büyük bir kısmını ftalik asit, alifatik parçalanma ürünlerinin ise asetik asitten oluştuğunu belirten çalışmalar da bulunmaktadır (W. F. Kampschmidt ve P. Wibaut, 2010).

Fitalik maddelerin ozonlanması; aromatik ve alifatik bölgelerde reaksiyon gerçekleşmesi üzerine 2 ana mekanizmada gerçekleşmektedir. Junk ve arkadaşları (2010) ozonlama ile DEP'in reaksiyon ürünleri olarak ftalik asit, ftalik anhidrit, malonik asit, süksinik asit ve glutarik asite dönüştüğünü bildirmişlerdir (Jung ve ark., 2009). Çizelge 4.14'te verilen ftalik anhidrit, fitalamid ve yan zincirlerin kopmasıyla oluşabilecek pentanoik asit, 4-metil-3-pentenoik asitin parçalanma ürünleri olduğu düşünülmektedir. Siyanürük asitin ise atrazinin oksidasyon ürünü olduğu bilinmektedir.

Çizelge 4.13.Ham sızıntı suyunda tespit edilen bazı bileşiklerin ozonlama sonrası muhtemel parçalanma ürünleri

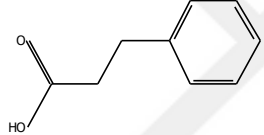
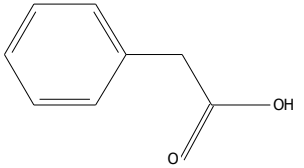
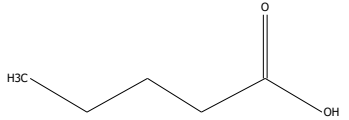
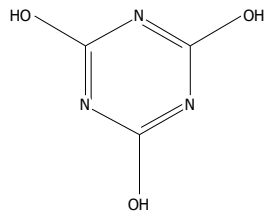
DN: 11 1,5-Naphthalenediol 	DN: 4, 5, 6, 7, 9 1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro- 
DN: 9 1-Hydroxy-2-methylantraquinone, TMS derivative 	DN: 6 9(10H)-anthracenone, 10,10-dimethyl- 
DN: 6 1,3-Dihydroxyanthraquinone , O,O'-bis(trimethylsilyl)- 	DN: 5 9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-bromo- 
DN: 4, DN: 5, 6, 7 DN:3 1-Naphthaleneacetic acid, pentyl ester 	

Çizelge 4.14. Ozonlama prosesiyle oluşan düşük molekül ağırlıklı nihai ara ürünler ve bunlara ait pik alanları

Parçalanma ürünleri	DN: 1	DN: 2	DN: 3	DN:4	DN: 5, 6, 7*	DN: 8	DN: 9	DN: 10	DN: 11	Ham Su
Pik Alanları										
Benzaldehyde										
	2,34.10 ⁶	1,07.10 ⁶	5,97.10 ⁵	1,04.10 ⁶	6,16.10 ⁵	9,35.10 ⁴	6,49.10 ⁵	2,99.10 ⁵	2,1.10 ⁵	6180
4-methyl-3-Pentenoic acid										
	-	-	-	2,14. 10 ⁵	9,66.10 ⁵	1,53.10 ⁶	5,58.10 ⁵	1,57.10 ⁵	5,89.10 ⁵	-
Phthalimide										
	7,19.10 ⁴	1,46.10 ⁵	3,27.10 ⁵	2,82.10 ⁴	-	-	-	232	-	-
Phthalic anhydride										
	-	6,30.10 ⁴	9,15.10 ⁴	-	-	3692	-	-	-	-
Benzeneacetaldehyde										
	-	-		1,67.10 ⁵	-	-	914	-	-	-

Çizelge 4.14'ün devamı

Pik Alanları

Hydrocinnamic acid		$4,89 \cdot 10^7$	$1,95 \cdot 10^8$	$4,22 \cdot 10^7$	$3,65 \cdot 10^4$	-	-	-	6875	$1,9 \cdot 10^5$	-
Benzoic acid		$4,73 \cdot 10^7$	-	$1,49 \cdot 10^7$	-	-	-	-	-	$3,12 \cdot 10^5$	-
Pentanoic acid		$1,73 \cdot 10^5$	-	-	-	$4,48 \cdot 10^5$	-	-	$4,11 \cdot 10^4$	$2,65 \cdot 10^5$	-
Cyanuric acid		-	-	-	-	-	-	-	-	2520	-

*Orta nokta deneyleri

4.3. Süperkritik Su Oksidasyonu (SKSO) ile Arıtım Sonuçları

4.3.1. Sabit oksidan dozunda kritik altı, süperkritik ve kritik üstü şartların etkisi

Süperkritik su ile kirleticilerin oksidasyonunda (SKSO) basınç, sıcaklık, oksidan dozu, reaksiyon süresi önemli parametrelerdir (Gong ve Duan, 2010).

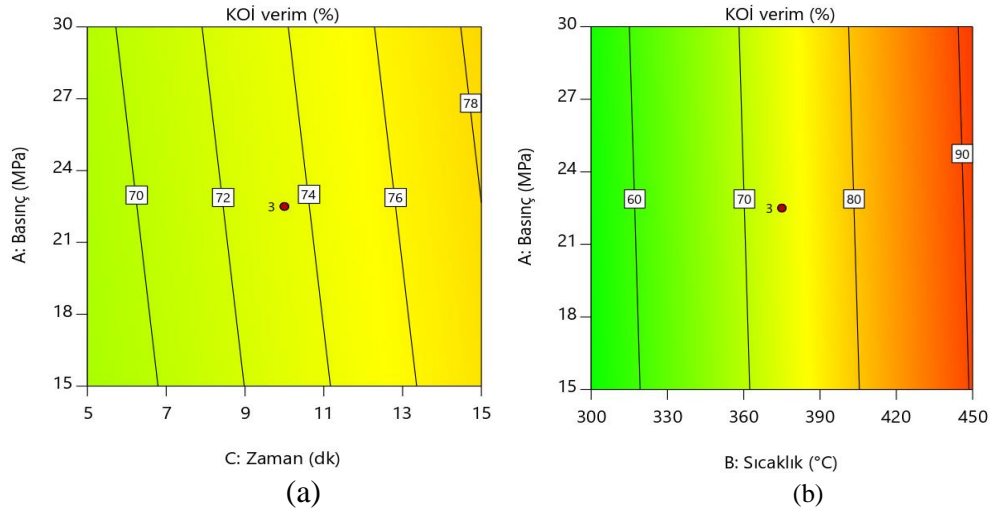
Çalışmanın ilk bölümünde oksidan dozu sabit tutularak (0.45 DOD) sıcaklık, basınç ve bekleme süresinin arıtma verimine olan etkisi araştırılmıştır. Çizelge 4.15’de birinci arıtma şartları için bağımsız değişkenler ve aralıkları verilmiştir.

Çizelge 4.15. SKSO’da Box-Behnken deney tasarımı için bağımsız değişkenler ve aralıkları

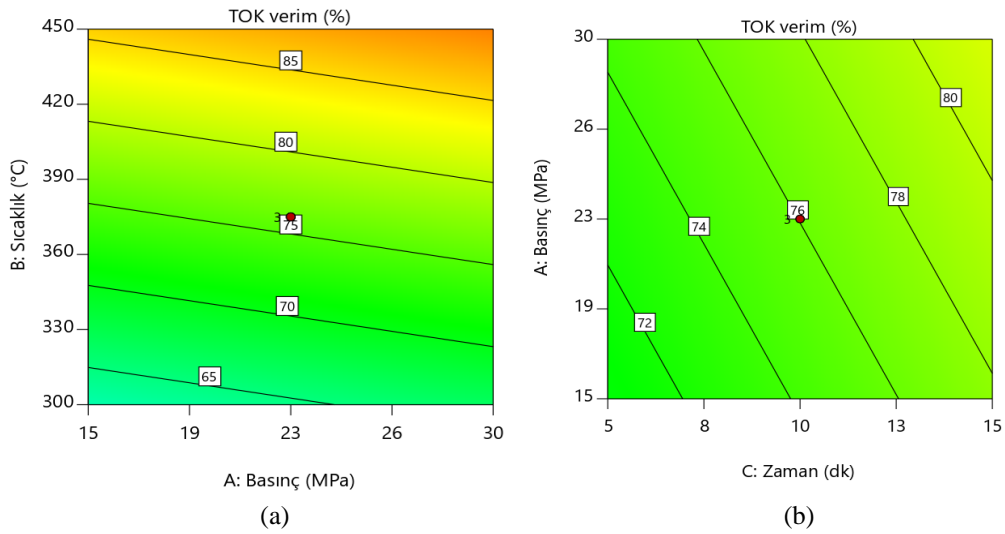
Değişkenler	Kod	Kodlanan değişkenlerin gerçek değerleri			
		Min	-1	1	Max
Basınç, MPa	A	10	15	30	35
Sıcaklık, °C	B	250	300	450	500
Zaman, dk	C	1,6	5	15	18

Belirlenen çalışma şartlarında organik madde kirliliğinin göstergesi olan TOK giderimi %45 ile 95 arasında, KOİ giderimi ise %55 ile 98 arasında değişmiştir. Değişkenlerin giderim verimleri üzerine etkisi ANOVA testi sonuçları ile istatistiksel olarak incelenmiştir (Çizelge 4.16). ANOVA testinden elde edilen sonuçlara göre hem KOİ, hem de TOK ile model arasında istatistiksel olarak anlamlı ve liner bir ilişki bulunmuştur (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23). Literatüre benzer şekilde arıtma değişkenlerinden sıcaklığın KOİ giderimi üzerine etkisinin basınca göre daha yüksek olduğu (Krajnc ve Levec, 1996; Oshima ve ark., 1998) elde edilen p-değeri ve F-değerinden anlaşılmaktadır. Reaksiyon süresi ise diğer iki parametreye göre arıtma üzerine en az etkisi olan parametredir ($p>0,005$). Buna göre, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresi 5 dakikadan 15 dk’ya artarken KOİ giderim verimi %68’den %78’e kadar artmış, sıcaklık 300 °C’den 450 °C’ye artarken verim %55’ten %90’a kadar artmıştır. Kesikli sistem ile karşılaştırıldığında sürekli sistemde (Civan ve ark., 2015) daha kısa reaksiyon sürelerine rağmen benzer giderim verimleri elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi 450 °C, 30 MPa ve 15 dk çalışma şartlarında %98 olarak elde edilirken, basınç ve reaksiyon süresinin önemli derecede düştüğü arıtma şartında (450°C, 15 MPa, 5 dk) bile %94,5 verim elde edilmiştir. Bu şartlarda TOK için giderim verimleri sırasıyla %95,5 ve %87’dir. Sızıntı suyu üzerine literatürde bulunan birkaç çalışmada da benzer sonuçlar elde

edilmiş olup KOİ gideriminde %98 giderim elde edilirken (Civan ve ark., 2015) başka bir çalışmada karbon miktarına karşılık gelen oksidan dozunun 0,4 olduğu durumda bile organiklerin hızla parçalanarak % 94,5 TOK giderimi sağlandığı ve arıtma çıkışında inorganik karbon, karbonat ve bikarbonatın karbon içeren ana maddeler olduğu ifade edilmiştir (Gong ve ark., 2015).



Şekil 4.22. Bağımsız değişkenlerin KOİ giderimine ikili etkisi (a) basınç ve zamanın etkisi, (b) basınç ve sıcaklığın etkisi



Şekil 4.23. SKSO ile TOK giderimi ANOVA grafikleri (a) TOK giderimi üzerine basınç ve sıcaklığın etkisi, (b) TOK giderimi üzerine basınç ve zamanın etkisi

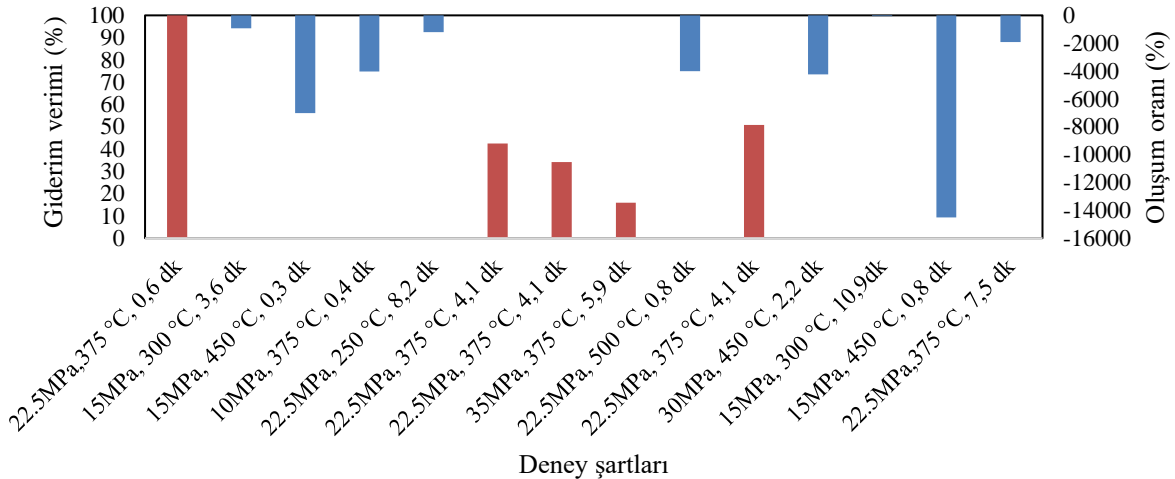
Çizelge 4.16. SKSO ile KOİ ve TOK giderimi için ANOVA sonuçları

	KOİ			TOK		
	F-değeri	p-değeri	Model uyumu	F-değeri	p-değeri	Model uyumu
Model	4.82	0.0184	Önemli	5.62	0.0121	Önemli
A-Basınç	0.0056	0.9195		0.3992	0.5393	
B-Sıcaklık	13.45	0.0029		14.81	0.0023	
C-Zaman	1.00	0.3533		1.65	0.2231	

SKSO prosesi, su kirliliğinin en temel göstergesi olarak kabul edilen KOİ ve TOK gideriminde oldukça başarılı bir sistem olmasına rağmen mikrokirleticilerin giderimine etkisi üzerine yapılmış çalışma oldukça azdır. Literatürdeki çalışmaların genellikle sentetik olarak hazırlanmış numuneler üzerine odaklanması nedeniyle sızıntı sularının kompleks yapısının arıtma mekanizmasına etkisi bu çalışma ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 4.17’de GC-MS analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen verilere göre sızıntı suyunda PAH grubundan B(b)F tespit edilemezken ANT, FL, I(1,2,3-cd)P, B(g,h,i)P, B(a)P, ve B(k)F 110 ng/L ile 320 ng/L aralığında tespit edilmiştir. NAF ise 1,24 µg/L konsantrasyonundadır.

SKSO sistemi ile NAF sadece DN:1’de %100 giderilirken diğer arıtma şartlarının büyük bölümünde artmıştır. Şekil 4.26’ya bakıldığında özellikle yarı kritik şartlar olan DN: 2, DN:3, DN:4 ve DN:13’te naftalin oluşumunun daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Arıtma kritik şartlarda ve düşük bekleme süresine sahip DN:1’de %100 iken, orta nokta deneyinde (22.5, 375°C, 10 dk) ortalama %52 civarındadır. Elde edilen sonuçlara göre naftalin gideriminin düşük bekleme süresi ve kritik şartlarda (22.5, 375°C) optimum olduğu söylenebilir.



Şekil 4.26. Naftalin gideriminin/oluşumunun SKSO bağımsız değişkenleri ile değişimi

Çizelge 4.17. SKSO arıtımının mikrokirleticiler üzerine etkisi

Basınç (Mpa)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Gerçek kalma süresi (dk)	NAF, ppb	ANT, ppb	FL, ppb	B(b)F, ppb	B(k)F, ppb	B(a)P, ppb	I [1,2,3-cd]P, ppt	B[g,h,i]P, ppt	ATR, ppb	KP, ppb	KF, ppb	BBP, ppb	DEHP, ppb	DNOP, ppb	NF, ppb	OF, ppb
Ham Su				1,24	0,15	0,32	TE	0,11	0,15	266,7	112,6	0,77	0,35	0,42	1,43	121,9**	66,88*	6,09	5,48
22,5	375	2	0,6	0,00	2,20*	0,07	TE	0,13	0,16	266,0	102,5	0,00	0,48*	0,37	1,03	164,79*	6,79	3,24	0,39
15,0	300	5	3,6	12,65*	1,23*	0,11	TE	0,09	0,11	262,8	100,7	0,00	<LOQ	0,37	1,03	4,710	5,25	1,13	0,33
15,0	450	5	0,3	88,25**	2,44*	0,28	TE	0,12	0,14	265,7	101,6	0,09	<LOQ	0,39	1,02	13,43	5,13	0,97	0,31
10,0	375	10	0,4	51,20*	2,10*	0,26	TE	0,12	0,13	265,8	100,9	0,01	0,26	0,37	1,01	7,320	6,16	2,09	0,29
22,5	250	10	8,2	16,04*	0,09	1,02*	TE	0,09	0,20	268,3	200,3	0,08	0,30	0,18	0,94	12,32	31,32	3,96	0,42
¹ 22,5	375	10	4,1	0,71	0,48*	0,10	TE	0,09	0,12	263,1	105,0	0,00	<LOQ	0,36	1,00	39,32	5,74	1,81	0,57
¹ 22,5	375	10	4,1	0,82	0,41*	0,08	TE	0,09	0,11	263,5	102,6	0,00	<LOQ	0,38	1,01	22,74	6,44	0,74	0,21
35,0	375	10	5,9	1,04	0,05	0,10	TE	0,07	0,20	263,7	197,9	0,00	<LOQ	0,00	0,92	9,030	14,59	0,41	0,11
22,5	501	10	0,8	50,92*	0,14	0,57*	TE	0,09	0,20	268,5	199,7	0,00	0,60*	0,06	0,93	0,00	79,10*	4,89	1,11
¹ 22,5	375	10	4,1	0,61	0,25*	0,08	TE	0,09	0,11	263,3	101,6	0,00	<LOQ	0,36	k.d. ²	17,50	7,60	0,73	0,21
30,0	450	15	2,2	53,65**	0,61*	1,69*	TE	0,46	0,23	290,6	284,9	0,49	<LOQ	0,03	0,92	41,41	45,22	2,77	0,31
15,0	300	15	10,9	1,87	0,98*	0,32	TE	0,14	0,18	264,6	107,9	0,00	<LOQ	0,36	1,00	8,72	7,03	0,89	0,77
15,0	450	15	0,8	181,01*	1,23*	2,69*	TE	0,08	0,28*	320,2*	440,6*	0,16	<LOQ	0,38	0,92	5,73	26,01	5,28	0,25
22,5	375	18	7,5	24,99**	0,52*	0,16	TE	0,10	0,13	267,8	100,8	0,06	0,24	0,37	1,01	64,41**	6,17	1,26	1,11

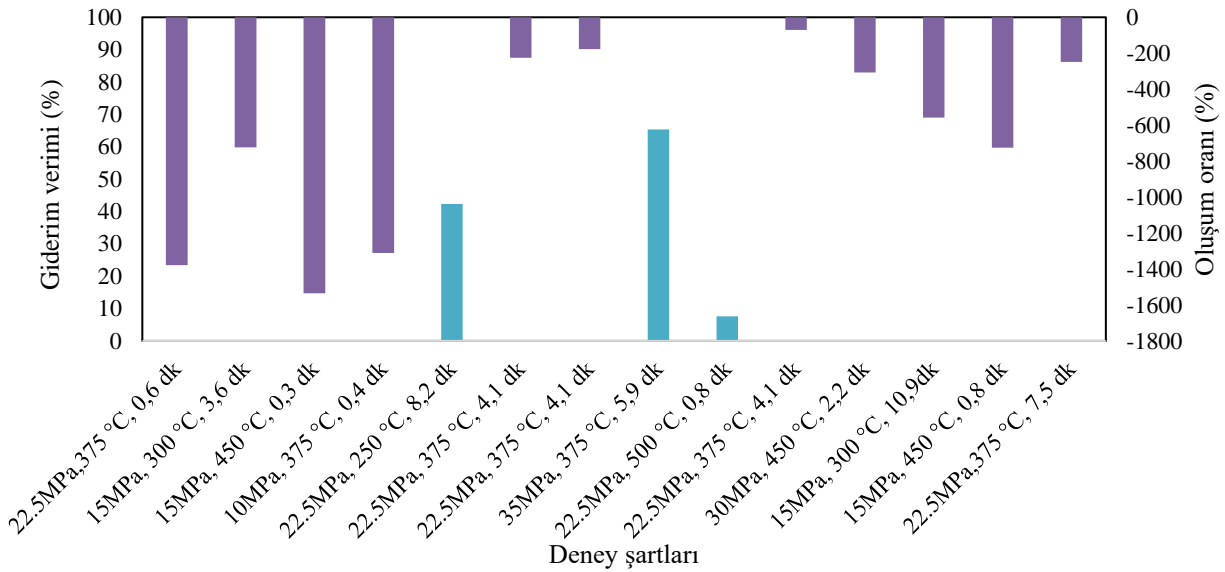
*Ham sudan yüksek okunan değerler

**Kalibrasyon üst noktasından yüksek

TE: Tespit edilemedi

¹Orta nokta deneyi²kullanılmayan data: pik olarak değerlendirilemeyecek data

Antrasen ise DN:5, DN:8 ve DN:9'da sırasıyla %42, %65, %8 oranında giderilmiştir. Genellikle antrasenin oluşumu kritik sıcaklık ve basınca sahip arıtma şartlarında daha az iken kritik altı basınçlarda oldukça yüksektir (Şekil4.27.).

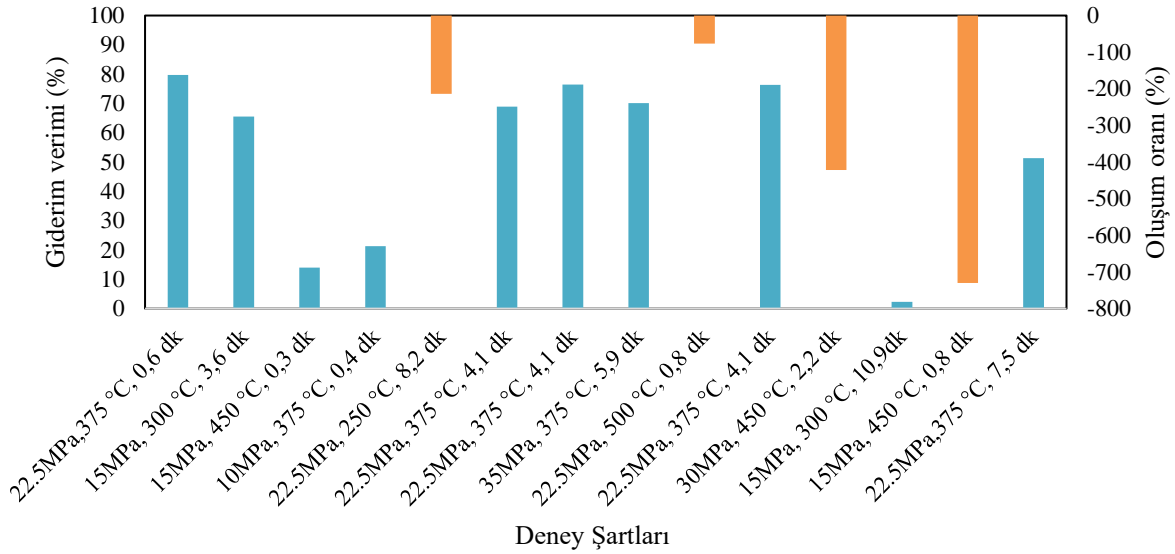


Şekil 4.27. Antrasen gideriminin/oluşumunun SKSO bağımsız değişkenleri ile değişimi

Naftalin ve antrasenin aksine fluoranten bazı çalışma şartları dışında (DN:5, DN:9, DN:11, DN:13) %5 ile 80 arasında giderilmiştir (Şekil 4.28.). Daha yüksek halkaya sahip PAH türlerinde ise hemen hemen tüm arıtma şartlarında herhangi bir giderim gözlenmezken 15 MPa basınç, 450 °C sıcaklık ve 15 dk reaksiyon süresine sahip çalışma şartında tüm PAH türlerinde oluşumlar gözlemlenmiştir. Genel olarak kritik altı (yarı kritik) basınçlarda PAH oluşumunun arttığından bahsetmek mümkündür (Çizelge 4.17). Söz konusu artışların sebebi bölüm 4.3.2'de açıklanmıştır.

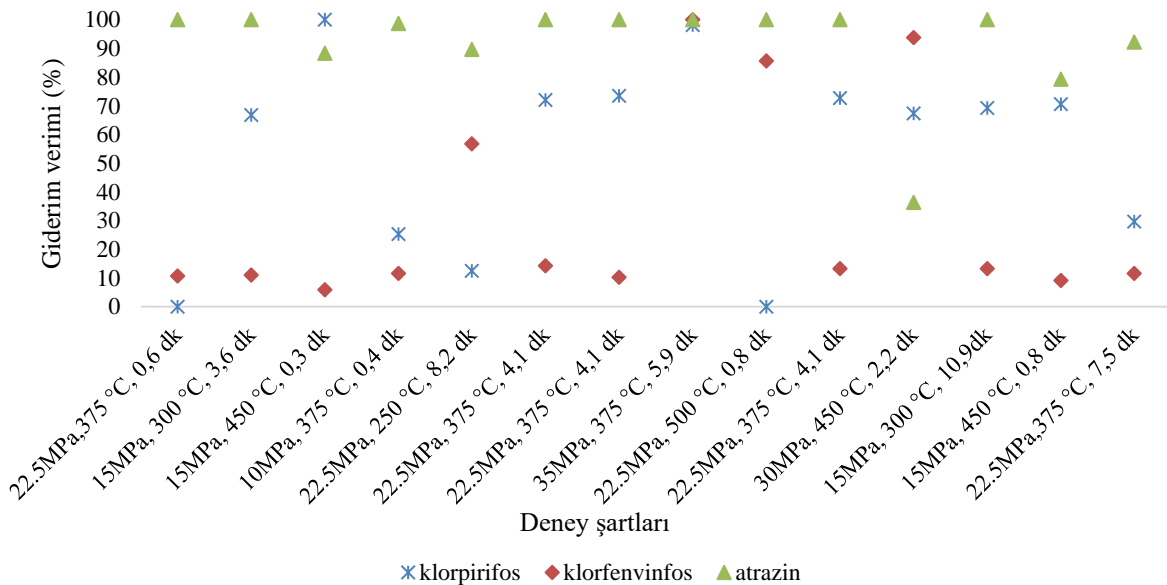
Literatürde evsel ve endüstriyel atıkların ayrı toplandığı iki sahanın sızıntı suyu numunelerinde bulunan NAF, ANT, FL'nin >%95 oranında giderildiklerinden bahsedilmektedir. Ancak çalışmada KOİ değerleri düşüktür ve mikrokirletici konsantrasyonları literatür çalışmasında verilen aralığın çok üstündedir ve çalışmada oksidan madde dozu ve reaksiyon sürelerinden de bahsedilmemiştir (Williams ve Onwudili, 2006). PAH ile kirletilmiş toprak numuneleri üzerine yapılan diğer bazı çalışmalarda da (Dadkhah ve Akgerman, 2002; Kronholm ve ark., 2003) yüksek PAH giderimleri elde edildiği rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan sızıntı suyu numunesinin KOİ değeri yüksek olup (43000 mg/L), KOİ konsantrasyonunun yarısına eşdeğer oksidan dozu kullanılması nedeniyle

daha düşük giderimlerin elde edildiği düşünülmektedir. Ayrıca, düşük oksidan dozu sebebi ile yüksek sıcaklıklarda organik bileşiklerin PAH türlerine dönüşmesi muhtemeldir.



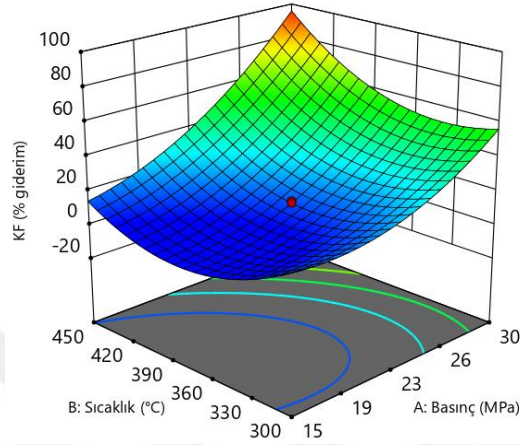
Şekil 4.28. Fluoranten gideriminin/oluşumunun SKSO bağımsız değişkenleri ile değişimi

Pestisit grubu mikrokirleticilerden ATR için giderim verimleri %80 ile 100 (DN: 11 hariç) seviyelerinde olup, yarı kritik ve kritik şartlar için giderim verimleri önemsiz seviyede değişkenlik göstermiştir. KP için arıtma şartlarının büyük çoğunluğunda arıtma verimi %70 seviyelerindedir. KF ise yüksek basınç ve sıcaklık ile DN: 8, DN: 9 ve DN:11'de sırasıyla %100, %86 ve %94 oranlarında giderilmiştir. Diğer arıtma şartlarında ise giderim verimi %20 den düşüktür (Şekil 4.29.).



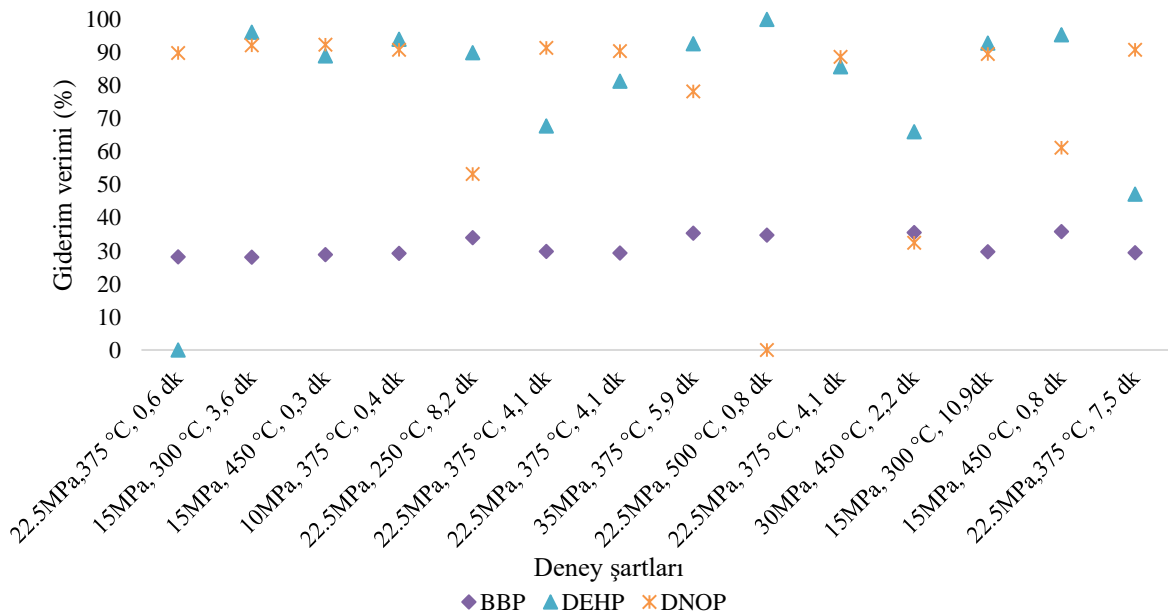
Şekil 4.29. Pestisit türü mikrokirletici giderimlerinin SKSO bağımsız değişkenleri ilişkisi

İncelenen pestisit türleri için bağımsız değişkenlerin mikrokirletici türlerinin giderimi ile ilişkilerinin incelendiği ANOVA analizlerine göre yalnızca klorfeninfos giderimi için elde edilen model anlamlı olup, quadratik dağılım göstermiştir. Çizelge 4.18’de verilen p değerlerine göre KF gideriminde basıncın etkisi (p: 0,0004), sıcaklık ve reaksiyon süresine göre daha önemli bir artıma değişkenidir (Şekil 4.30).



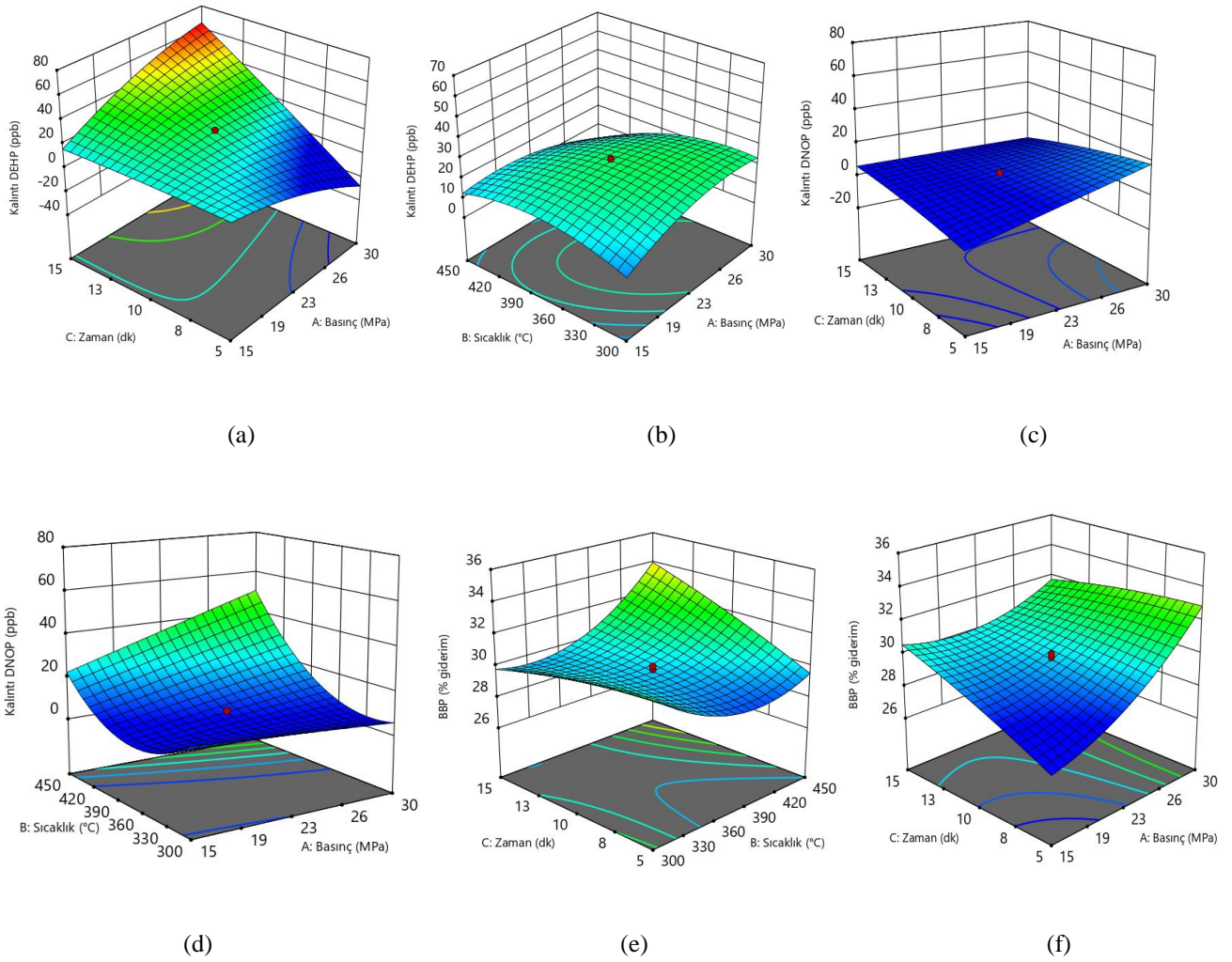
Şekil 4.30. SKSO prosesiyle klorfeninfosun giderimi üzerine değişkenlerin etkisini gösteren ANOVA testi grafiği

Fitalat türlerinden DEHP %65 ile 100, DNOP %30 ile 92, BBP %28 ile 35 aralığında giderilmişlerdir (Şekil 4.31). OF %80-96 arasında giderilirken, NF yüksek sıcaklığa sahip DN: 9 ve DN:13’de sırasıyla %20 ve %13 seviyelerinde kalırken, diğer artıma şartlarında %35 ile 96 aralığında giderilmiştir (Şekil 4.33).

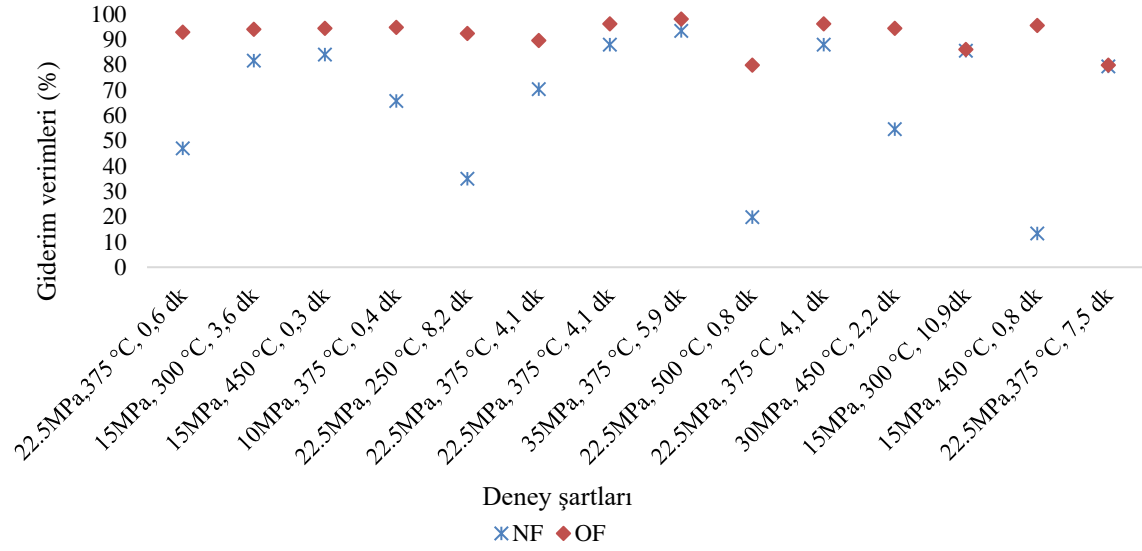


Şekil 4.31. Fitalat türü mikrokirletici giderimlerinin SKSO bağımsız değişkenleri ilişkisi

Yüzey yanıt yöntemi kullanılarak fitalat türü mikrokirleticilerin üçü içinde quadratik dağılım gösteren modeller elde edilmiştir (Şekil 4.32a - Şekil 4.32f). ANOVA analizi sonucunda; incelenen fitalat türlerinden her üçünün de elde edilen model ile uyumunun önemli ve anlamlı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.18). DEHP için C, B^2 (p: 0,0097), DNOP için B, B^2 (p: 0,0025) ve BBP için A, B^2 (p: 0,0034) değişkenlerinin önemli olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sıcaklığın fitalat türü mikrokirleticilerin gideriminde önemli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32. SKSO prosesiyle fitalat türü mikrokirleticilerin giderimi üzerine değişkenlerin ikili etkisini gösteren yüzey yanıt grafikleri (a)DEHP giderimi üzerine basınç ve sürenin etkisi, (b) DEHP giderimi üzerine basınç ve sıcaklığın etkisi, (c) DNOP giderimi üzerine basınç ve sürenin etkisi, (d) DNOP giderimi üzerine basınç ve sıcaklığın etkisi, (e) BBP giderimi üzerine süre ve sıcaklığın etkisi, (f) BBP giderimi üzerine basınç ve sürenin etkisi



Şekil 4.33. Fenol türü mikrokirletici giderimlerinin SKSO bağımsız değişkenleri ile ilişkisi

Çizelge 4.18. SKSO prosesi ile sızıntı suyu arıtımında kirleticiler için elde edilen ANOVA sonuçları

Parametre		Model	A- Basınç (Mpa)	B- Sıcaklık (°C)	C- Zaman (dk)	Model ilişkisi ve dağılımı	
KOİ	F- değeri	4,79	0,0106	13,43	0,9265	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0184	0,9195	0,0029	0,3533		
TOK	F- değeri	5,40	0,3005	14,50	1,40	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0139	0,5936	0,0025	0,2589		
Mg	F- değeri	5,77	0,6604	14,21	2,45	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0111	0,4322	0,0027	0,1432		
Ca	F- değeri	3,89	0,0075	9,06	2,61	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0373	0,9325	0,0109	0,1319		
As	F- değeri	10,86	3,92	23,51	5,15	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0010	0,0712	0,0004	0,0424		
Ni	F- değeri	3,70	0,3004	8,92	1,80	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0463	0,5946	0,0124	0,2062		
NAF	F- değeri	4,34	4,88	8,03	1,35	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0333	0,0517	0,0177	0,2715		
ANT	F- değeri	5,65	10,01	1,51	4,77	Önemli	Liner
	P-değeri	0,0159	0,0101	0,2470	0,0538		
KF	F- değeri	29,75	125,93	8,84	0,0133	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0026	0,0004	0,0410	0,9137		
BBP	F- değeri	14,96	34,04	2,43	3,77	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0096	0,0043	0,1939	0,1241		
DEHP	F- değeri	26,59	0,4274	7,98	42,86	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0104	0,5599	0,0665	0,0072		
DNOP	F- değeri	11,06	4,72	23,17	0,0504	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0169	0,0956	0,0086	0,8333		
FL	F- değeri	1,81	0,2523	0,2470	1,30	Önemli değil	2FI
	P-değeri	0,2279	0,6308	0,6344	0,2910		
B[k]F	F- değeri	1,66	0,0166	1,75	1,06	Önemli değil	2FI
	P-değeri	0,2601	0,9012	0,2271	0,3375		
B[b]F	F- değeri	3,90	3,49	0,7458	0,7462	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,1013	0,1353	0,4365	0,4364		
I[1,2,3-cd]P	F- değeri	3,50	0,5798	1,15	1,41	Önemli değil	2FI
	P-değeri	0,0631	0,4713	0,3201	0,2741		
B[a]P	F- değeri	2,46	2,02	1,06	0,0432	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,1999	0,2286	0,3621	0,8455		
B[g,h,i]P	F- değeri	2,52	0,2147	0,6140	0,5968	Önemli değil	2FI
	P-değeri	0,1258	0,6572	0,4590	0,4651		
NF	F- değeri	4,03	0,0256	1,89	1,12	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,0962	0,8807	0,2416	0,3490		
OF	F- değeri	1,26	0,1298	0,9042	1,06	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,4419	0,7369	0,3955	0,3612		
ATR	F- değeri	1,60	0,0418	0,5768	2,92	Önemli değil	2FI
	P-değeri	0,2743	0,8438	0,4724	0,1312		

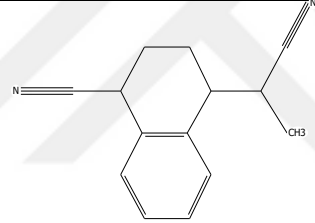
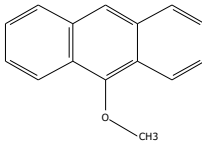
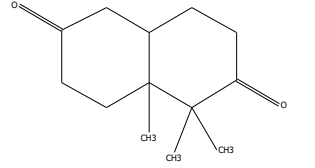
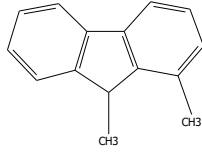
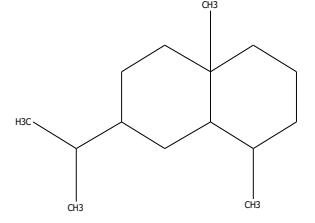
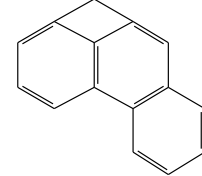
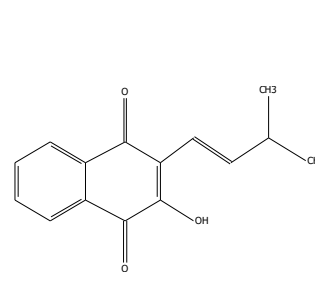
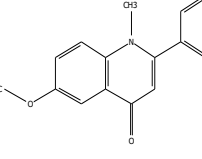
4.3.2. Süperkritik su oksidasyonu ile oluşan nihai ürünler ve mikrokirletici artışları

Proses çıkışında bazı arıtma şartlarında, PAH grubu mikrokirleticilerden NAF, ANT, FL konsantrasyonlarında önemli artışlar saptanmıştır (Çizelge 4.17). Bu nedenle; arıtma mekanizmasını anlamak için arıtma sonrası oluşabilecek muhtemel dönüşüm ürünlerinin belirlenmesi önem arz etmektedir.

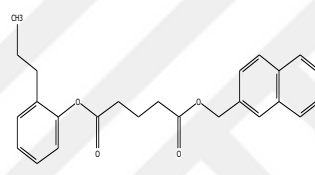
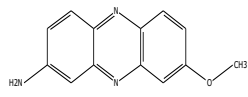
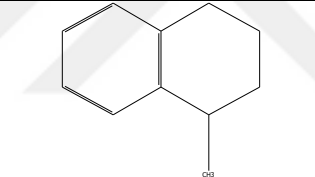
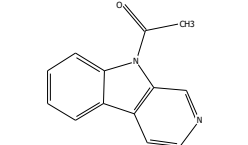
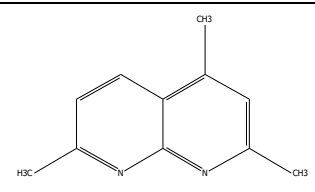
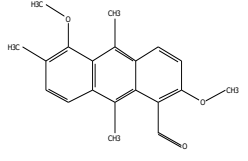
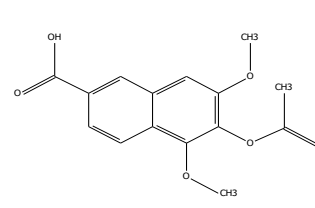
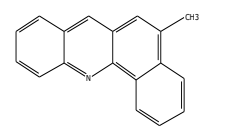
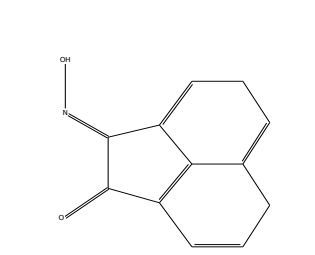
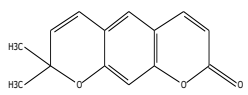
PAH konsantrasyonlarının artışında iki muhtemel sebep olabileceği düşünülmektedir. Bunlardan birincisinin sızıntı suyunda bulunan bazı yüksek molekül ağırlığına sahip mikrokirleticilerin oksidasyon sonucu tez kapsamında incelenen mikrokirleticilere dönüşmüş olması (Çizelge 4.19), ikincisi ise bazı daha basit yapıları organik bileşiklerin yetersiz oksidan dozunda organik madde sentez mekanizmalarının etkisi ile PAH vb. türlere dönüşmesi.

SKSO arıtma şartlarında naftalin konsantrasyonu 10 ile 145 kat artarken (Şekil 4.26) antrasen 1 ile 15 (Şekil 4.27) kat artmıştır. Naftalin antrasene göre on kat daha fazla artış göstermiştir. Naftalin PAH grubu kirleticilerin en az sayıda benzen halkasına sahip üyesidir. Dolayısıyla artışa numune içerisinde incelenmeyen ya da incelenen kirleticilerin dönüşümleri/parçalanmalarının neden olduğu tahmin edilmektedir. Literatürde fenantirenin süperkritik şartlarda termal parçalanma ile naftaline dönüşebileceği belirtilmektedir (Şekil 4.34) (Onwudili ve Williams, 2007). Sabit oksidan dozunda oksidasyon için diğer parametrelerin tek başına yetersiz kaldığı, hatta süperkritik şartlarda eklenen oksidan miktarının tamamen kullanılmasından sonra ortamda diğer başka reaksiyonların gerçekleşebileceğini belirten bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda; piroliz, hidroliz, sentez, buhar reformu ve diğer reaksiyonların süper kritik sentez (SKS) kimyasında rol aldığı belirtilmektedir (Yu ve ark., 1993; Calzavara ve ark., 2005; Kruse ve Dinjus, 2007b; 2007a). Oksidansız ortamda SKS şartlarında arıtma çamurlarının gazifikasyonu üzerine yapılan bir çalışmada; arıtma öncesi çamurda sadece 2 halkalı naftalin tespit edilirken, artan sıcaklık ve reaksiyon süreleri ile 5-6 halkalı aromatik bileşiklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Naftalin konsantrasyonunun % 41'den, % 86'ya kadar azaldığı belirtilmiştir (Xu ve ark., 2013). Benzer sonuç, McGrath ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. Çalışmaya göre selülozun düşük sıcaklıktaki pirolizinde PAH verimleri incelenmiş ve 400 °C'den yüksek sıcaklıklarda, kısa reaksiyon süresinde dahi (2 ila 18 s) 2-4 halkalı PAH'ların oluştuğu gözlemlenmiştir (McGrath ve ark., 2003). Elde edilen sonuçlar oksidansız ortamda 2 halkalı PAH'ların, termal olarak parçalanmadan ziyade yüksek halkalı PAH'ların sentezi için kullanıldığını göstermektedir.

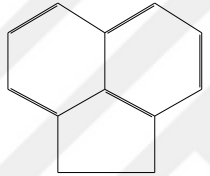
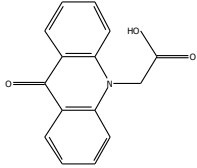
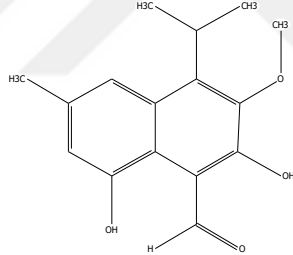
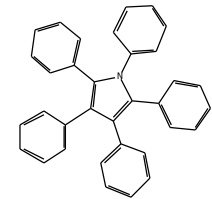
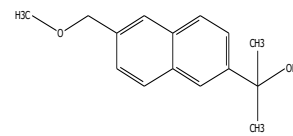
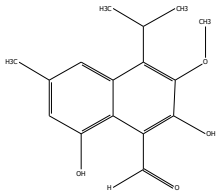
Çizelge 4.19. Sızıntı suyunun SKSO ile arıtımı sonrasında naftalin, floranten ve antrasenin artmasına sebep olabilecek ham sızıntı suyundaki bileşikler

Madde	RT	YO	Pik alanları	Kimyasal yapısı	Muhtemel reaksiyon	Madde	RT	YO	Pik alanları	Kimyasal yapısı	Muhtemel reaksiyon
Naftalin için						Antrasen ve flouranten için					
2-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]propanenitrile	21	80,9	4,75.10 ⁴		Bağ kapanması ve radikallerin ayrılması	Anthracene, 9-methoxy-	15,64	62,2	2,559.10 ⁴		Radikallerin ayrılması
2,6-Naphthalenedione, octahydro-1,1,8a-trimethyl-, trans-	18,79	73,5	1,21.10 ⁴		Çift bağ oluşturma, radikallerin ayrılması	9H-Fluorene, 1,9-dimethyl-	16,11	61	2027		
Naphthalene, decahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4a.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]-	17,47	69,7	1,29.10 ⁴		Çift bağ oluşturma ve radikallerin ayrılması	6H-Cyclobuta[jk]phenanthrene	20,59	55,1	3305		Halka birleşmesi
1,4-Naphthalenedione, 2-hydroxy-3-(3-methyl-1-butenyl)-	25,03	66,9	2,25.10 ⁴		Radikal ayrılması	6-Methoxy-1-methyl-2-phenyl-4(1H)-quinolinone (eduline)	21,27	62,6	563		Halka kapanması, elektrofilik yer değiştirme, radikal ayrılması

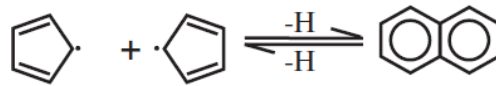
Çizelge 4.19'un devamı

Glutaric acid, naphth-2-ylmethyl 2-propylphenyl ester	13,87	66,6	4506		Bağ kırılması	Phenazine, 2-amino-8-methoxy-	21,61	57,8	1246		Elektrofilik yer değiştirme
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-	13,80	65,9	8726		Çift bağ oluşturma, radikal ayrılması	Norharmane, N-acetyl-	21,89	65,1	7545		Elektrofilik yer değiştirme, halka kapanması
1,8-Naphthyridine, 2,4,7-trimethyl-	17,19	65	1,40.10 ⁴		Elektrofilik yer değiştirme, radikal ayrılması	1-Formyl-2,5-dimethoxy-6,9,10-trimethyl-anthracene	22,58	51,9	9287		Radikal ayrılması
2-Naphthoic acid, 6-hydroxy-5,7-dimethoxy-, acetate	25,68	62,2	1699		Bağ kırılması	Benz[c]acridine, 5-methyl-	23,48	75,4	2,789.10 ⁴		Elektrofilik yer değiştirme, halka açılması, radikal ayrılması
Acenaphthenedione, monooxime	20,87	60,2	3577		Bağ kırılması	2H,8H-Benzo[1,2-b:5,4-b']dipyran-2-one, 8,8-dimethyl-	24,23	74,4	4,596.10 ⁴		Elektrofilik yer değiştirme, radikal ayrılması

Çizelge 4.19'un devamı

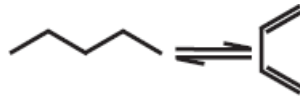
Acenaphthene	14,80	56,4	5345		Termal bağ kırılması, halka açılması	10(9H)-Acridineacetic acid, 9-oxo-	32,4	55			Elektrofilik yerdeğiştirme, radikallerin ayrılması
1-Naphthalenecarboxaldehyde, 2,8-dihydroxy-3-methoxy-6-methyl-4-(1-methylethyl)-	25,33	55,8	4833		Radikallerin ayrılması	1H-pyrrole, 1,2,3,4,5-pentaphenyl-	31,0462	52	408		Benzen halkalarının önce ayrılması sonra uygun pozisyonlarla birleşmesi
2-Naphthalenemethano 1, .alpha,..alpha.-dimethyl-6-methoxymethyl-	21,53	54,8	1,40E+04		Radikallerin ayrılması	(2S,4aR,8aR)-4a,8-Dimethyl-2-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	25,32	54,6	9553		Radikallerin ayrılması

Literatürde SKS şartlarında PAH'ların artışları 2 mekanizma ile açıklanmıştır. Araştırmacılardan bir kısmı; artışları piroliz sırasında siklopentadienlerin yeniden birleşmesini içeren birkaç reaksiyon yoluyla açıklamasına karşın (Şekil 4.35a) (Böhm ve ark., 1998), bazı araştırmacılar (Williams ve Taylor, 1993; Ledesma ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2007) Şekil 4.35b'de gösterildiği gibi, PAH'ların oluşumunu alkanların dehidrojenasyonunu ve siklizasyonunu içeren Diels-Alder reaksiyon mekanizması ile açıklamışlardır.

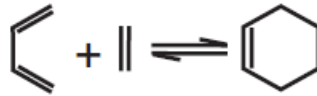


(a)

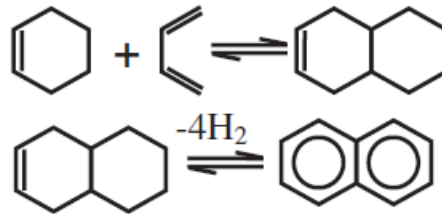
Alkanların alkenlere / dienlere dehidrojenasyonu



Siklizasyon



PAH'lar için örnek oluşum yolu



(b)

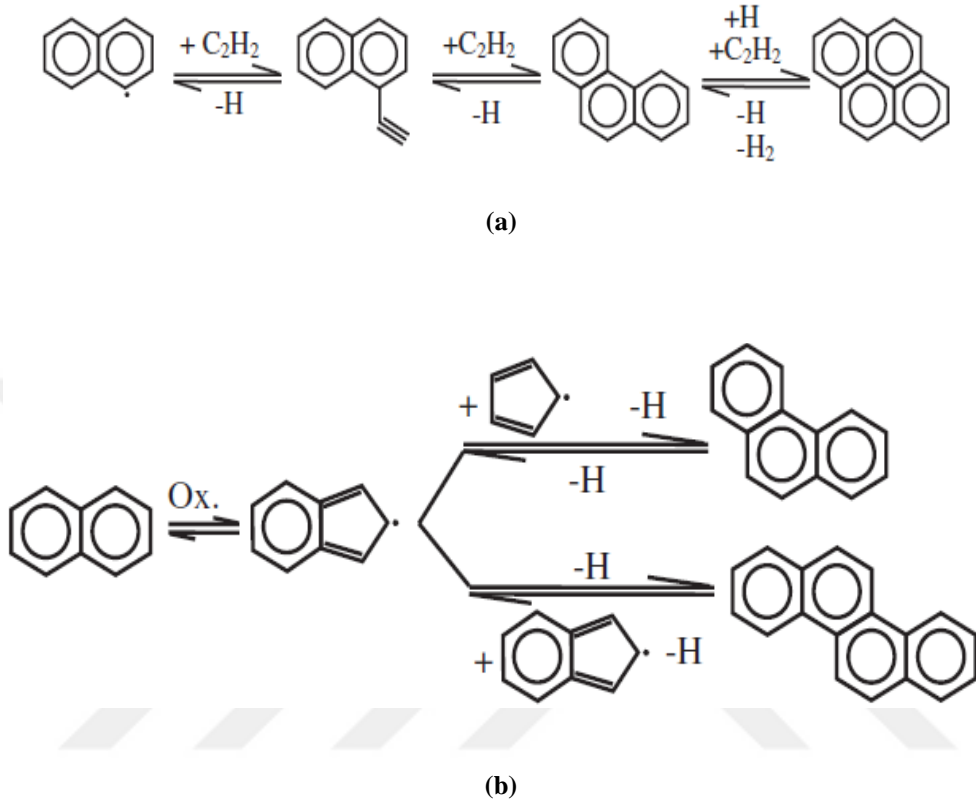
Şekil 4.35. PAH'ların oluşum mekanizması

(a) PAH'ların oluşumu siklopentadienlerin yeniden birleşmesi ((Williams ve Taylor, 1993; Ledesma ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2007)'dan (Xu ve ark., 2013) uyarlamıştır)

(b) Alifatik yapılardan PAH'ların oluşumu için Diels-Alder reaksiyonu ((Williams ve Taylor, 1993; Ledesma ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2007)'dan (Xu ve ark., 2013) uyarlamıştır)

Ayrıca, yapılan diğer bazı çalışmalar ise, yüksek halkalı PAH'ların, H ayrılması/katılması ve C₂H₂ ilavesi yoluyla (Şekil 4.36a) (Böhm ve ark., 1998) veya naftalin

oluşturma işlemine benzer bir siklopentadienil kombinasyonu geçirerek büyüme gösterebileceğini bildirmiştir (Şekil 4.36b) (Richter ve Howard, 2000).

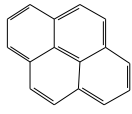
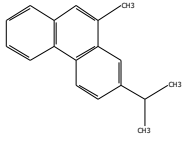
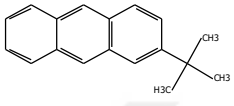

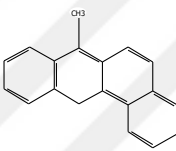
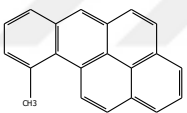
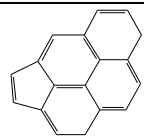
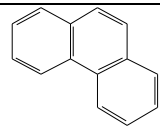
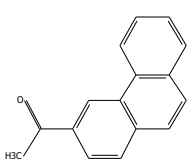
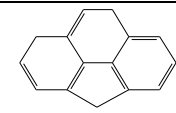
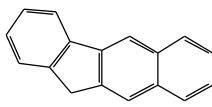


Şekil 4.36. 2-halkalı PAH'lardan yüksek halkalı PAH oluşumunun reaksiyon yolları ((Williams ve Taylor, 1993; Böhm ve ark., 1998; Ledesma ve ark., 2000; Richter ve Howard, 2000; Onwudili ve Williams, 2007)'dan (Xu ve ark., 2013) uyarlamıştır.))

Yapılan çalışmada numunelerin NIST kütüphane eşleşmeleri ile kalitatif analizinde, arıtılmış numunelerde kantitatif olarak ölçülen PAH'ların dışında diğer önemli PAH kökenli aromatik bileşiklerin varlığı tespit edilmiştir. Özellikle yüksek sıcaklığa sahip arıtma şartlarında piren, krisen ve fluoranten'e rastlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar, PAH'lardaki artışların, yüksek molekül ağırlıklı aromatiklerin oksidasyon yan ürünü olarak oluşmasından ziyade pek çok çalışmada bahsi geçen birleşme reaksiyon mekanizması ile oluştuğunu destekler niteliktedir. Çizelge 4.20'de bazı arıtma şartlarında oluşan PAH'lar verilmiştir. Ham sızıntı suyu kütüphane tarama sonuçlarında ise antrasen kökenli ve naftalin kökenli aromatlara rastlanmaktadır. PAH grubundan naftalin artışında ise hem oksidasyon hem de birleşme reaksiyonlarının varlığından bahsedilebilir.

Çizelge 4.20. SKSO prosesi bazı arıtma şartlarında oluşan PAH'lar

Maddenin adı	Molekül yapısı	Kütüphane pik eşleşme yüzdesi	Molekül formülü
Pyrene		67 ¹ , 81.5 ²	C ₁₆ H ₁₀
2-Isopropyl-10-methylphenanthrene		69.8 ¹	C ₁₈ H ₁₈
Anthracene, 2-(1,1-dimethylethyl)-		69.1 ¹	C ₁₈ H ₁₈
Chrysene		84.6 ¹	C ₁₈ H ₁₂
Benz[a]anthracene, 7-methyl-		52.7 ¹	C ₁₉ H ₁₄
10-Methylbenzo(a)pyrene		55.7 ²	C ₂₁ H ₁₄
Cyclopenta[cd]pyrene		61.5 ²	C ₁₈ H ₁₀
Phenanthrene		92 ²	C ₁₄ H ₁₀
3-Acetylphenanthrene		91 ²	C ₁₆ H ₁₂ O
4H-Cyclopenta[def]phenanthrene		62 ²	C ₁₅ H ₁₀
11H-Benzo[b]fluorene		79 ²	C ₁₇ H ₁₂

¹230 bar, 500°C, 10dk, ²150 bar, 450°C, 15dk

EK-1’de GC tarama (SCAN) modunda tüm çalışma şartlarına ait numunelerin ftalik kökenli madde içeriği verilmiştir. Çizelge 4.35’te bu ftalik maddelerin toplamı ve nihai dönüşüm ürünlerinden aldehit amid ve azinlerin toplam alanları verilmiştir. Elde edilen kısmi minerilizasyon ürünleri oranlarından, yarı kritik şartlarda (DN:2, DN:3, DN:12) fitalatların daha kısa zincirli ürünlere dönüştüğü anlaşılmaktadır. Bazı çalışma şartlarında (DN: 1 ve DN: 11) ham sızıntı suyundan daha yüksek fitalat içeriği gözlemlenirken, diğer şartlarda giderim verimleri %43,7 ile 97,5 arasında değişmiştir.

Kalitatif analizde ham sızıntı suyunda kantitatif olarak incelenen fitalatların dışında diizobütül fitalat, butil sikloheksil fitalat, diisooktil fitalat, dietil fitalat ve pek çok ftalik asit ester türlerine rastlanmıştır. Arıtma çıkışları ile karşılaştırıldığında ham sızıntı suyunda ftalik aldehit, ftalazin ve ftalamid gruplarına rastlanmazken, arıtma çıkışında özellikle yüksek sıcaklıkta önemli miktarda (pik alanı) aldehit azin ve amid grubu ftalik madde artışı gözlemlenmiştir. Ham su içerisinde bulunan kompleks yapılu ftalik asit türlerinin termal ve oksidatif kırılma ile daha kısa zincirli fitalatlara dönüşmüş olması muhtemeldir. Literatürde dibutil fitalat oksidasyonunun, aromatik halkadan ziyade alifatik zincir kopması vasıtasıyla gerçekleştiği belirtilmektedir (Li ve ark., 2016a), benzer şekilde DNOP’un biyolojik parçalanma sonucu baskın parçalanma ürününün ftalik asit olduğu (Zhang ve ark., 2018), anaerobik proses ile parçalanmasında ise daha kısa zincirli fitalatlara dönüştüğü hem ester gruplarının hem de fitalat halkasının önemli oranda mineralize olduğundan bahsedilmektedir (Jianlong ve ark., 2000). Kirlenmiş topraktan fitalatların süperkritik su ekstraksiyonu ile %80-90 oranında giderildiği belirtilmiştir (Chang ve ark., 2011). Ayrıca ftalik asit aynı zamanda PAH parçalanma ürünü olduğu için artan ftalik asitin tamamının ftalik kökenli maddeler olduğundan bahsetmek yanıltıcı olacaktır.

Çizelge 4.21 incelendiğinde fitalat türü bileşiklerin toplam pik alanları bazı çalışma şartlarında artmıştır. Bunun sebebi bu maddelerin de PAH’lara benzer oluşma reaksiyonları ile oluşabileceğini göstermektedir. Literatürde fitalatlar normal basınç altında katalizör varlığında ftalik anhidrit ile n-oktanolun esterifikasyonu ile ya da katalizörsüz ortamda yüksek sıcaklıkta üretiltiği belirtilmektedir (Ishikawa ve ark., 1997).

Çizelge 4.21. Ham su ve artılmış numunelerin ftalik madde durumları ve minerilizasyon ürünleri

DN	Basınç (Mpa)	Sıcaklık, °C	Zaman (dk)	Gerçek kalma süresi, dk	Toplam ftalik madde pik alanı	Aldehit, azid ve amin kökenli ftalik maddelere kısmi minerilizasyon (KM)	Kısmi minerilizasyon (KM) oranı, %	Tam minerilizasyon oranı, %
	Ham sızıntı suyu				1,23.10 ⁷	-	-	-
1	22,5	375	1,6	0,6	9,59.10 ⁷	6,84.10 ⁴	13,7	-679,6
2	15	300	5	3,6	4,98.10 ⁵	1,23.10 ⁶	53,3	96,5
3	15	450	5	0,3	2,31.10 ⁶	1,43.10 ⁶	54,1	91,2
4	10	375	10	3,8	2,65.10 ⁶	4,74.10 ⁵	9,4	90,1
5	22,5	250	10	0,7	5,02.10 ⁶	7,85.10 ⁴	4,6	63,0
6	22,5	375	10	0,4	1,72.10 ⁶	6,14.10 ⁵	19,6	86,6
7	22,5	375	10	8,2	3,13.10 ⁶	7,81.10 ⁴	12,0	79,5
8	35	375	10	4,1	6,50.10 ⁵	3,31.10 ⁴	3,6	95,3
9	22,5	500	10	4,1	9,14.10 ⁵	-	0,0	92,8
10	22,5	375	10	5,9	1,51.10 ⁶	2,05.10 ⁵	1,1	87,7
11	30	450	15	0,8	1,83.10 ⁷	1,27.10 ⁴	3,6	-47,0
12	15	300	15	4,1	3,51.10 ⁵	2,82.10 ⁶	28,9	97,2
13	15	450	15	2,2	9,74.10 ⁶	2,39.10 ⁵	5,3	43,7
14	22,5	375	18	0,6	4,49.10 ⁶	6,84.10 ⁴	13,7	65,4

*Tablodaki tüm değerler her numunenin okunan internal standart pik alanına (krisen d12) göre düzeltilerek yarı kantitatif analizi yapılmıştır.

Kütüphane taramasında ham su ve arıtma çıkışlarında elde edilen diğer ürünler hekzanoik asit, oktanoik asit, hidrosinamik asit, heptanoik asit, pentanoik asit, nonanoik asit, sikloheksankarboksilik asit, benzoik asit ve butanoik asittir. Bazı arıtma çıkışlarında bahsi geçen asitlerde artış gözlemlenmiştir. Organik maddelerin bir diğer parçalanma ürünü olan benzaldehit ham sızıntı suyunda bulunmazken tüm arıtma çıkışlarında önemli seviyede tespit edilmiştir (Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Farklı şartlarda oluşan benzaldehit bileşiklerinin GC tarama metodundaki response değerleri

Basınç (Mpa)	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Gerçek kalma süresi (dk)	Benzaldehit pik alanı
Ham sızıntı suyu				-
22,5	375	1,6	0,6	8,86E.10 ⁶
15	300	5	3,6	4,82E.10 ⁶
15	450	5	0,3	2,28.10 ⁷
10	375	10	0,4	1,89E.10 ⁷
22,5	250	10	8,2	2,94E.10 ⁷
22,5	375	10	4,1	1,05E.10 ⁷
22,5	375	10	4,1	7,37E.10 ⁶
35	375	10	5,9	3,91E+05
22,5	500	10	0,8	6,82E.10 ⁶
22,5	375	10	4,1	9,79E.10 ⁶
30	450	15	2,2	3,45E.10 ⁷
15	300	15	10,9	3,45E.10 ⁷
15	450	15	0,8	4,18E.10 ⁷
22,5	375	18	7,5	-

Çizelge 4.23’de SKSO sistemi ile ağır metal ve mineral madde giderimleri verilmiştir. Çözünmüş haldeki inorganik maddelerin (Cd, Cr, Pb, Ca, Mg vd.) süperkritik su ortamında çözünmez forma geçerek ortamdan ayrılması beklenmektedir (Modell, 1985). Sızıntı suyunun inorganik maddeleri oldukça yüksek konsantrasyonda içermesi reaktör tıkanmalarına sebebiyet vermektedir. Bu durum, çözünmüş inorganik maddelerin süperkritik su şartlarında çözünmez katılara dönüşmesi sonucu oluşmaktadır.

Sızıntı suyunda Ca ve Mg konsantrasyonları sırasıyla 1903 mg/L ve 49 mg/L dir. Tüm arıtma şartlarında Mg %90 ile 99 arasında Ca ise %39 ile 87 arasında giderilmiştir. Ağır metallere Ni %47 ile %77, As %75 ile 98 aralığında giderilmiştir. Cr ve Cu konsantrasyonlarında önemli seviyede artışlar gözlemlenmiştir. SKSO reaktörü C 316 paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Bu artışların malzeme içerisinde bulunan Ni ya da çeliğin bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için Ni yerine kullanılan Cr’dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Zou ve diğ. (2014), Cr ve Ni artışının, yüksek basınç ve sıcaklık etkisiyle korozyondan kaynaklandığını belirtmektedirler (Zou ve ark., 2014),

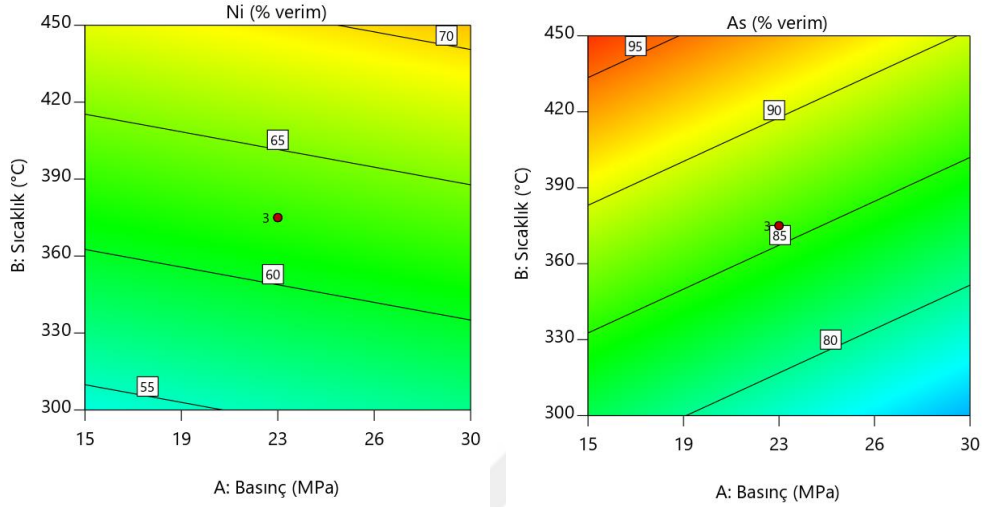
Çizelge 4.23. Sızıntı suyunun SKSO sistemi ile arıtılmasında ağır metal konsantrasyonu ve giderim verimindeki değişimler

Basınç, MPa	Sıcaklık, °C	Zaman, dk	Mg, ppm	% GV	Ca, ppm	% GV	Cr, ppb	% GV	Ni, ppb	% GV	Cu, ppm	% GV	As, ppb	% GV
Ham sızıntı suyu			190,3		49,2		0,8		1115		0,18		823	
22,5	375	1,6	207,7	89	67,2	-37	0,2	76	482	57	84,3		195	76
15	300	5	75,6	96	27,5	44	13,9	↗	526	53	8,4		202	75
15	450	5	161,2	99	12,3	75	0,6	26	391	65	13,8		27	97
10	375	10	22,4	99	17,7	64	0,5	40	412	63	24,2		33	96
22,5	250	10	186,6	90	67,5	↗	2,3	↗	5652	↗	4,4		137	83
22,5	375	10	45,2	98	17,0	66	0,2	76	280	75	122,2		185	78
22,5	375	10	57,7	97	29,9	39	28,8	↗	590	47	11,0		52	94
35	375	10	7,9	100	9,5	81	1,4	↗	397	64	33,8		128	84
22,5	500	10	26,6	99	13,9	72	0,8	↗	316	72	22,6		25	97
22,5	375	10	62,0	97	25,4	48	16,7	↗	365	67	8,1		97	88
30	450	15	3,9	100	6,5	87	1,2	↗	307	72	1,2		14	98
15	300	15	78,5	96	28,2	43	1,5	↗	615	45	21,2		178	78
15	450	15	15,6	99	6,6	87	1,4	↗	253	77	3,1		15	98
22,5	375	18	75,1	96	23,3	53	1,9	↗	320	71	32,7		84	90

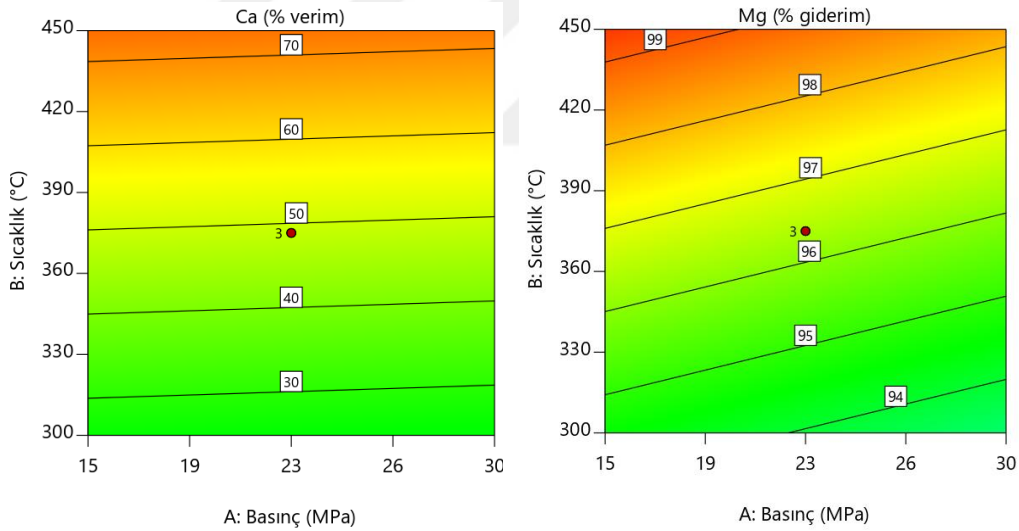
%GV: Giderim verimi

ANOVA analizleri sonucunda ağır metallere As ve Ni’in minerallerden Ca ve Mg’un model ile ilişkisi anlamlı olup liner dağılım göstermişlerdir. Şekil 4.37’de ağır metal

Şekil 4.38’de minerallerin bağımsız değişkenlerle ilişkisi verilmiştir. Ayrıca tüm bu kirleticilerin giderimi için en önemli parametrenin sıcaklık olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.37. Ni ve As'nin giderimlerinin bağımsız değişkenlerle ilişkisi

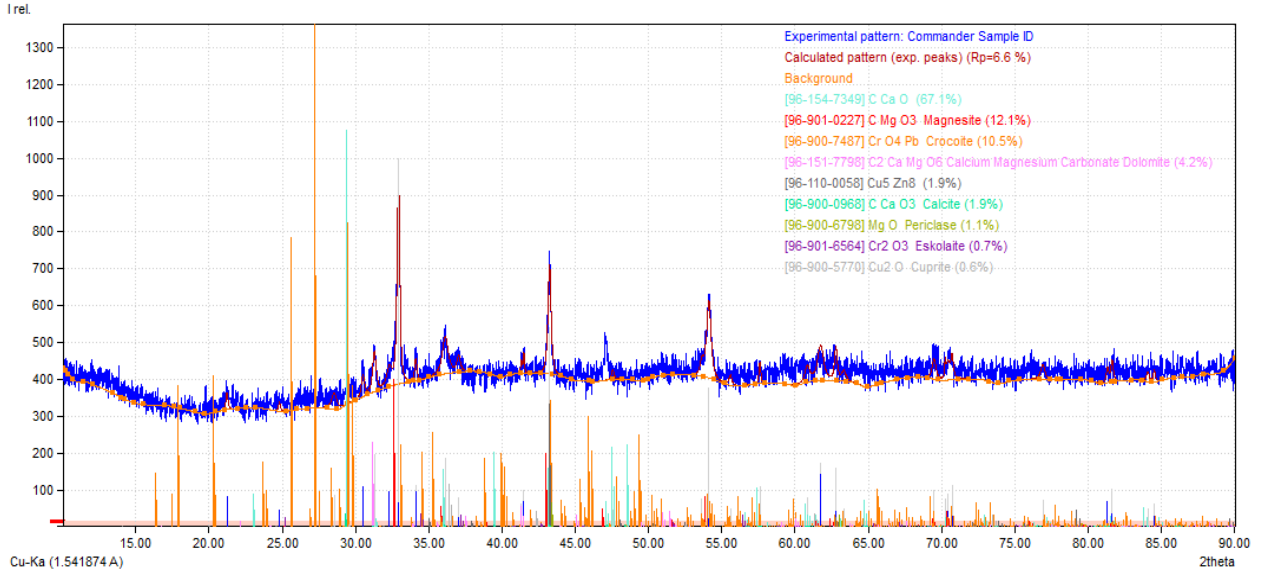


Şekil 4.38. Mineral giderimlerinin bağımsız değişkenlerle ilişkisi

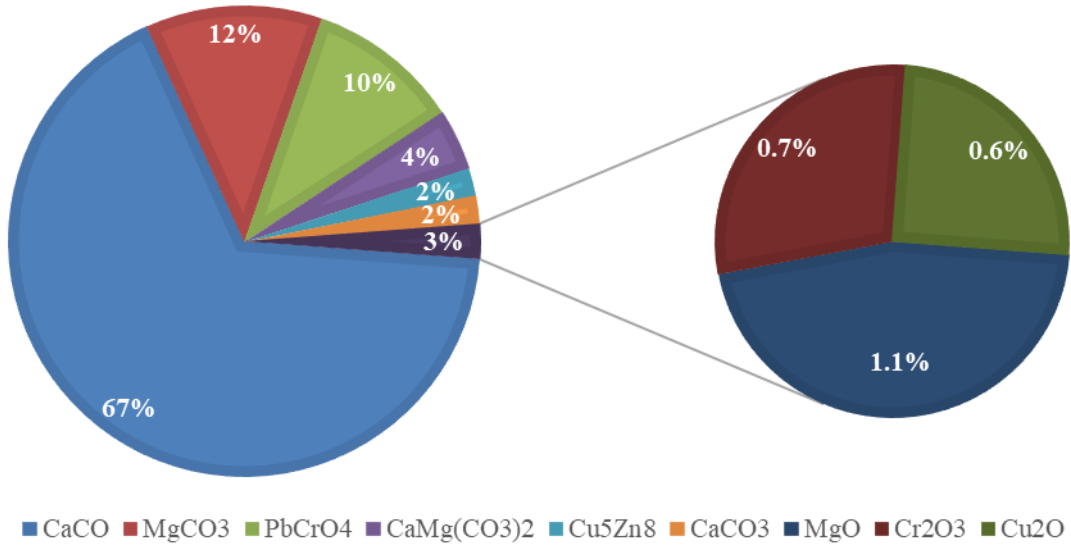
4.3.3. Süperkritik su oksidasyonu şartlarında oluşan yanma külü içerikleri

Şekil 4.39’da sızıntı suyunun SKSO ile arıtmında oluşan yanma külünün içeriğini gösteren XRD-kırınım deseni, Şekil 4.40’da ise bu bileşiklerin yüzde dağılımı verilmiştir. Sonuçlar sızıntı suyundaki ağır metal ve mineral madde konsantrasyonları ile benzer şekilde yüksek Ca ve Mg oranlarını vermektedir. Bu durum, yüksek sıcaklık ve basınç altında Ca ve

Mg'un karbonat (CO_3) formunda çöktüğünü, ağır metallerin ise oksitler şeklinde çöktüğünü göstermektedir. Katı formda oluşan ürünlerin 400°C 'de Cu_2O , HCrO_2 , and CaCO_3 , 500°C 'de ise CuO , Cr_2O_3 , PbCrO_4 , ve CaCO_3 olduğu belirtilmiştir (Chi ve ark., 2018).



Şekil 4.39. SKSO'da oluşan yanma külü için elde edilen XRD kırınım deseni



Şekil 4.40. Sızıntı suyu arıtımında SKŞ altında oluşan yanma külünde bulunan bileşiklerin yüzde dağılımı

4.3.4. Süperkritik şartlarda farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinin etkisi

Çalışmanın ikinci bölümünde süperkritik şartlarda değişken oksidan dozu ve reaksiyon süresinin mikrokirletici ve KOİ giderimi üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Reaktör bu bölümde kesikli çalıştırılmış olup oksidan ve sızıntı suyu karıştırılarak sisteme beslenmiştir. Zaman ve oksidan dozu değişkenlerinin çalışma aralıkları Çizelge 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.24. SKSO sistemi 1. arıtma şartları için bağımsız değişken ve aralıkları

Değişkenler	Kod	Kodlanan değişkenlerin gerçek değerleri			
		Min.	-1	1	Max.
DOD	A	0,19	0,5	2,0	2,3
Zaman (dk)	B	3	5	15	17

1. Arıtma şartlarında sıcaklık artışıyla %92 seviyelerine ulaşan KOİ giderimi 2. Arıtma şartlarında en yüksek oksidan dozunda maksimum verime ulaşmış olup %88 oranında giderilmiştir. ANOVA analizleri reaksiyon süresi ile giderim verimi arasındaki istatistiksel ilişkinin, oksidan dozu ile giderim verimi arasındaki ilişkiye göre daha anlamlı olduğunu ortaya koymuştur (Çizelge 4.25).

İncelenen mikrokirleticilerden B(k)F ve B(g,h,i)P, BBP, DNOP sızıntı suyunda tespit edilemezken I(1,2,3-cd)P tespit edilebilir limitin altında kalmıştır. DEHP, NAF, NF ve OF konsantrasyonları sırasıyla 12,5 µg/L, 15,3 µg/L, 38,2 µg/L, 4,01 µg/L olarak bulunmuştur (Çizelge 4.26.).

Naftalin, antrasen ve fluoranten artışı 1. çalışma şartlarına göre oldukça düşük seviyelerde olup sadece reaksiyon süresinin yüksek olduğu DN: 1 ve DN: 3’te konsantrasyon artışı gözlemlenmiştir. Oksidan dozunun birinci deney setinde 0,45 iken, bu sette 2,3 oranına kadar çıkmasının reaksiyon ortamında oksidatif parçalanmanın daha baskın olması ile PAH sentezini engellediği düşünülmektedir. Bu çalışma şartlarında naftalin %62 ile 97, antrasen %10 ile 90, fluoranten %12 ile 87 arasında giderilmiştir (Şekil 4.41). Elde edilen ANOVA analizine göre NAF, ANT ve FL ile model uyumu önemli bulunmuş olup, üç PAH türü de quadratik dağılım göstermiştir (Çizelge 4.25, Şekil 4.42). Optimum arıtma şartlarınının 4 dakikayı aşmayan reaksiyon süresi ve karbon içeriğine karşılık gelen eşdeğer oksijen oranının 1,25 (C/O) olduğu düşünülmektedir.

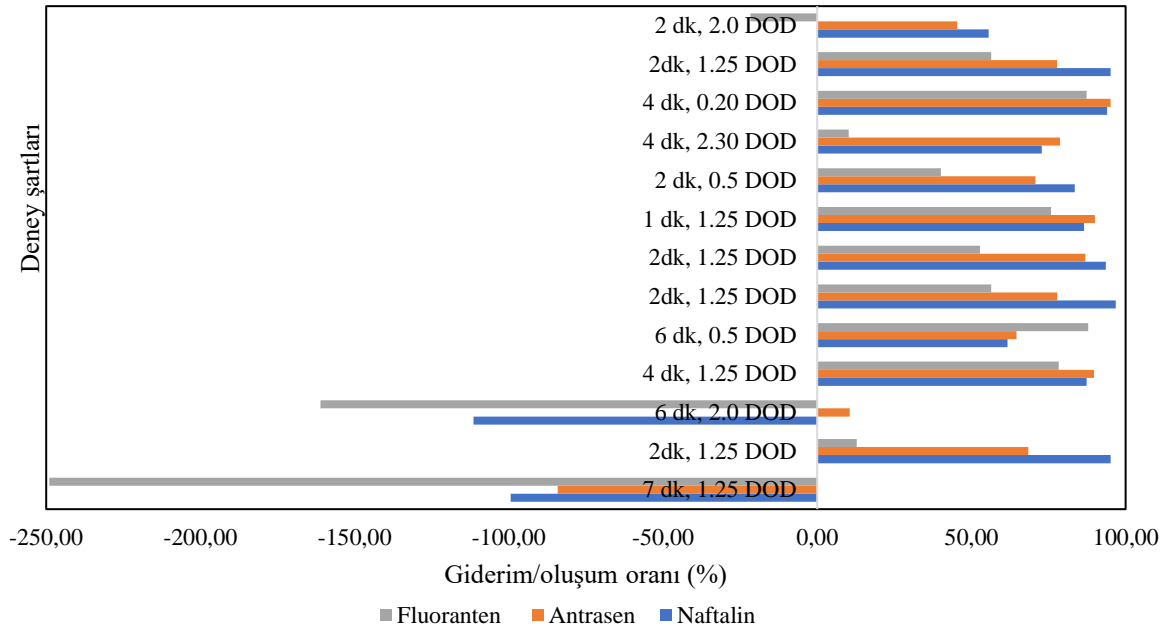
Çizelge 4.25. SKSO prosesi ile sızıntı suyu arıtımında kirleticiler için elde edilen ANOVA sonuçları (2. Arıtma şartları)

Parametre		Model	A- Zaman (dk)	B- DOD	AB	A ²	B ²	Model ilişkisi ve dağılımı	
KOİ	F- değeri	4,71	1,43	7,98				Önemli	Liner
	P-değeri	0,0399	0,2619	0,0199					
NAF	F- değeri	16,69	45,36	9,61	7,61	12,37	0,2959	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0009	0,0003	0,0173	0,0282	0,0098	0,6034		
ANT	F- değeri	5,22	13,84	1,53	0,2400	6,47	0,0095	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0258	0,0074	0,2556	0,6392	0,0385	0,9251		
FL	F- değeri	5,84	11,88	6,36	2,53	5,46	0,0325	Önemli	Kvadratik
	P-değeri	0,0193	0,0107	0,0397	0,1559	0,0521	0,8620		
DEHP	F- değeri	1,47	0,8684	0,0212	3,15	0,1046	3,24	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,3098	0,3824	0,8884	0,1190	0,7559	0,1150		
B[(b)F	F- değeri	3,65	7,29	0,0145				Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,0644	0,0223	0,9064					
NF	F- değeri	2,39	4,36	0,7415	0,0342	5,17	0,7163	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,1430	0,0751	0,4177	0,8586	0,0571	0,4254		
OF	F- değeri	3,18	2,54	3,82				Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,0852	0,1419	0,0791					
Pb	F- değeri	1,20	1,05	0,3360	0,1450	1,56	0,5884	Önemli değil	Kvadratik
	P-değeri	0,3970	0,3386	0,5803	0,7147	0,2513	0,4681		
Cr	F- değeri	1,14	0,5167	1,77				Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,3575	0,4887	0,2132					
Cu	F- değeri	2,43	2,43	0,0111	4,83			Önemli değil	2FI
	P-değeri	0,1326	0,1532	0,9184	0,0555				
As	F- değeri	1,22	2,37	0,0666				Önemli değil	Liner
	P-değeri	0,3356	0,1544	0,8016					

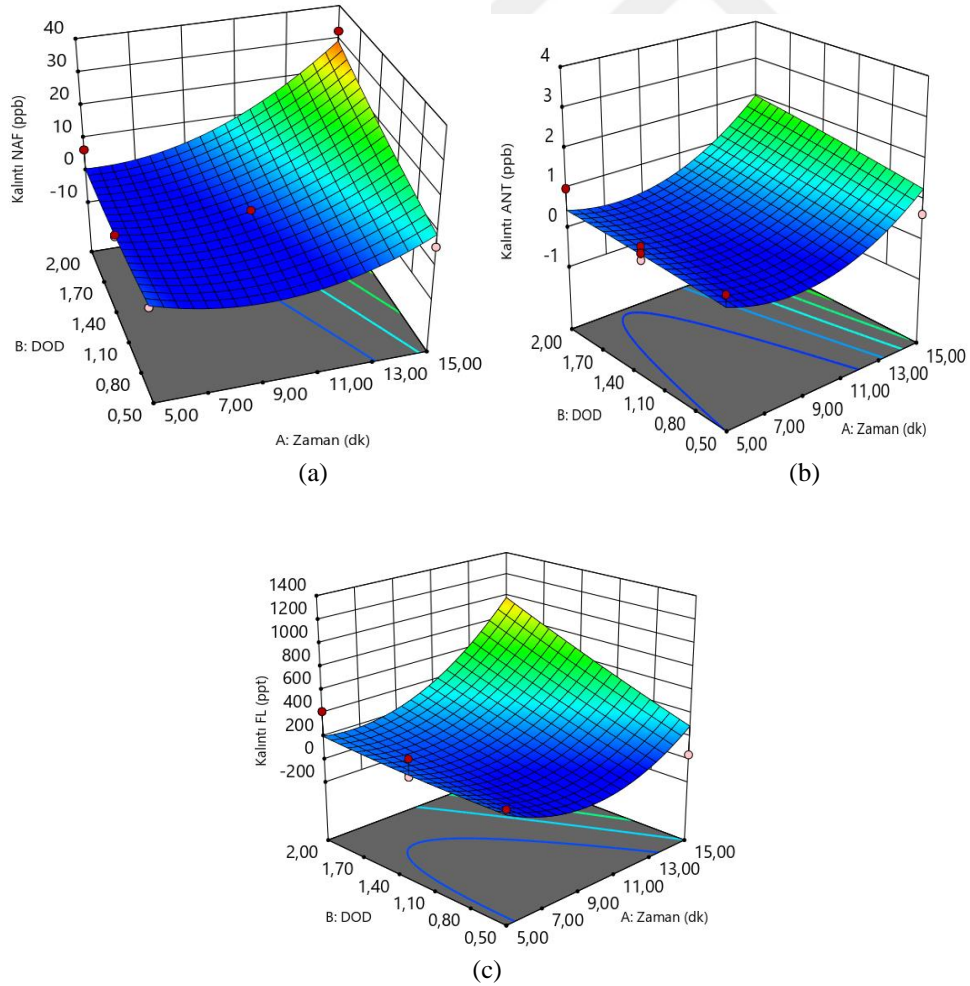
Çizelge 4.26. Süperkritik şartlarda farklı oksidan ve reaksiyon süresinin mikrokirletici giderimi üzerine etkisi

DN	Zaman, dk	Gerçek kalma süresi, dk	DOD	NAF, ppb	ANT, ppb	FL, ppt	B(b)F, ppt	B(k)F, ppt	B(a)P, ppt	I (1,2,3- cd)P, ppt	B(g,h,i)P, ppt	KP, ppt	KF, ppt	BBP, ppt	DEHP, ppb	DNOP, ppb	NF, ppb	OF, ppb
LOQ, ppt			-	0,008	0,12	9,6	17,6	210,0	274,0	200,0	19,2	383,0	261,0	144,0	0,013	0,08		
Ham sızıntı suyu			-	15,33	1,85	347,4	644,4	TE	846,7	<LOQ	TE	1316,3	300,8	TE	12,46	TE	38,2	4,01
1	17	6,92	1,25	30,58	3,40	1212,2	868,6	TE	883,9	<LOQ	TE	423,3	<LOQ	TE	10,85	TE	19,1	2,04
^a 2	5	2,03	1,25	0,74	0,58	302,8	616,4	TE	866,8	<LOQ	TE	613,9	<LOQ	TE	10,09	TE	10,5	2,02
3	15	6,08	2,00	32,42	1,65	907,0	763,4	TE	855,9	<LOQ	TE	466,8	<LOQ	TE	12,99	TE	15,2	0,89
4	10	4,05	1,25	1,94	0,19	75,2	609,2	TE	860,9	<LOQ	TE	536,7	<LOQ	TE	7,01	TE	2,7	0,21
5	15	6,08	0,50	5,87	0,65	42,3	613,3	TE	859,3	<LOQ	TE	744,6	<LOQ	TE	10,41	TE	20,5	3,14
^a 6	5	2,03	1,25	0,49	0,41	151,4	605,1	TE	862,1	<LOQ	TE	241,7	<LOQ	TE	10,82	TE	0,7	0,07
^a 7	5	2,03	1,25	0,99	0,24	164,1	646,9	TE	846,3	<LOQ	TE	295,5	<LOQ	TE	11,56	TE	2,4	0,11
8	3	1,19	1,25	2,07	0,18	84,0	614	TE	861,1	<LOQ	TE	528,6	<LOQ	TE	16,82	TE	5,3	1,01
9	5	2,03	0,50	2,53	0,54	207,9	612,1	TE	859,7	<LOQ	TE	572,4	<LOQ	TE	83,17	TE	17,0	1,84
10	10	4,05	2,31	4,17	0,39	311,8	609	TE	864,0	<LOQ	TE	360,0	<LOQ	TE	76,48	TE	0,7	0,17
11	10	4,05	0,19	0,92	0,09	43,8	698,9	TE	861,7	<LOQ	TE	304,1	<LOQ	TE	12,47	TE	1,9	1,04
^a 12	5	2,03	1,25	0,74	0,41	151,4	690,2	TE	858,5	<LOQ	TE	383,7	<LOQ	TE	10,82	TE	39,0	0,73
13	5	2,03	2,00	6,80	1,01	422,6	611,7	TE	849,1	<LOQ	TE	516,2	<LOQ	TE	6,88	TE	9,5	0,92

^aorta nokta deneyleri
TE: Tespit edilemedi
<LOQ: tespit sınırının altında



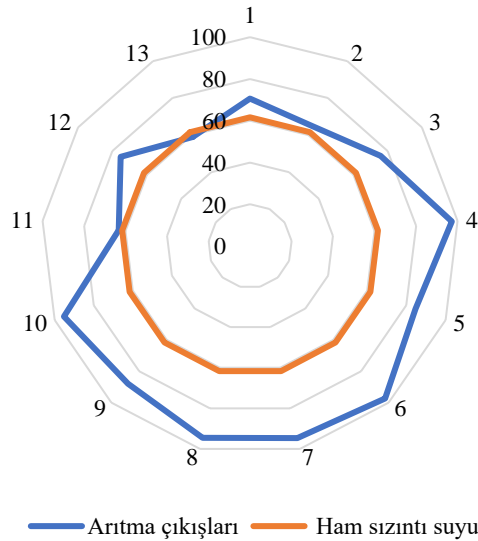
Şekil 4.41. Farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinin 2 ve 3 halkalı PAH'ların giderimi üzerine etkisi



Şekil 4.42. NAF, ANT, FL için reaksiyon süresi ve DOD değerinin ikili etkisini gösteren yüzey yanıt grafikleri (a) Kalıntı NAF, (b) Kalıntı ANT, (c) Kalıntı FL

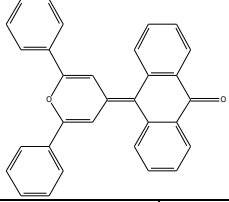
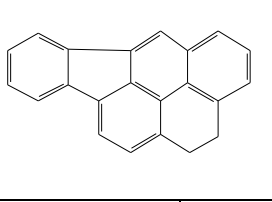
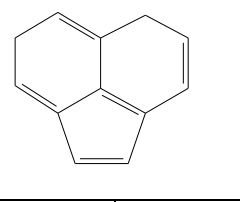
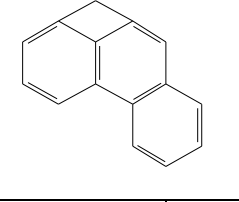
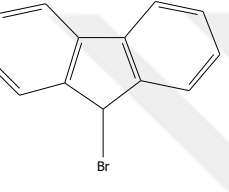
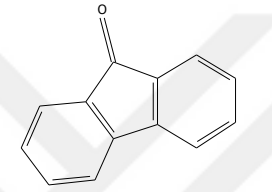
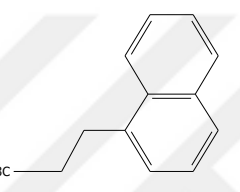
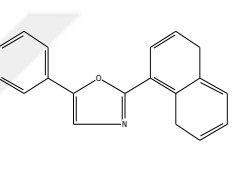
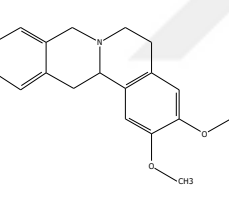
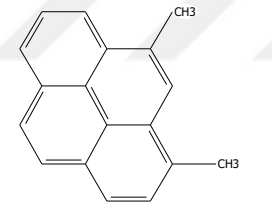
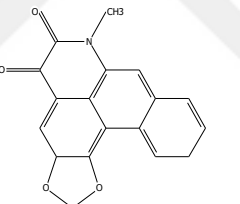
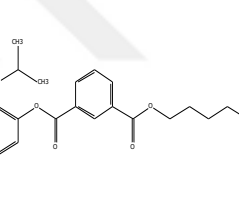
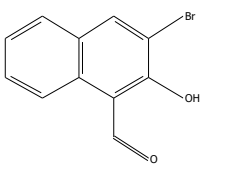
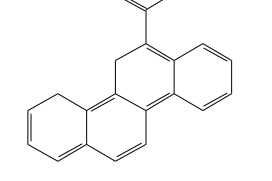
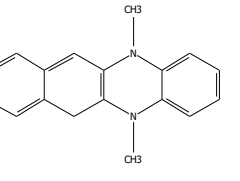
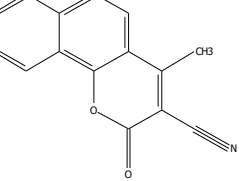
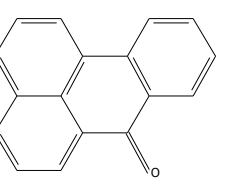
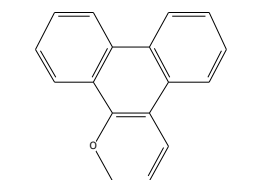
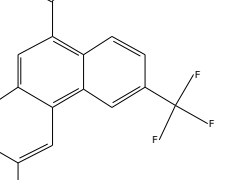
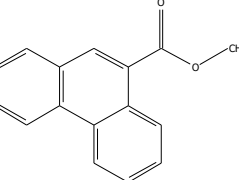
Çizelge 4.27’de sızıntı suyunda bulunan diğer aromatik ve ftalik yapıllı maddeler verilmiştir. Sızıntı suyunda antrasen dışında antrasene çeşitli radikallerin bağlı olduğu antrasen kökenli maddelerin varlığı tespit edilmiştir. Bu kapsamda oluşan dönüşüm ürünlerinin sadece antrasenden oluşmadığı dikkate alınmıştır. Ham sızıntı suyunda ve arıtma çıkışlarında bu bileşiklerin ve dönüşüm ürünlerinin toplam pik alanları belirlenerek yüzde dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Ham sızıntı suyunda antrasen oluşumuna sebep olabilecek bileşikler %60 oranında var olup tüm arıtma çıkışları bu oran üzerinden değerlendirilmiştir (Şekil 4.43). Çizelge 4.28’de antrasen ve naftalinin SKSO parçalanma ürünleri verilmiştir. Antrasenin başlıca oksidasyon dönüşüm ürünü, tüm arıtma şartlarında 9,10 antraquinon iken bazı çalışma şartlarında (DN: 3, DN: 4, DN: 6, DN: 9) ise antrasen karboksaldehittir. Özellikle düşük oksidan dozu içeren DN: 5 ve DN: 11’de antrasen kökenli maddelerin toplam pik alanları ham sızıntı suyunda bulunanın yarısına düşmüştür.

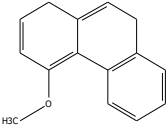
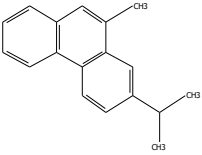
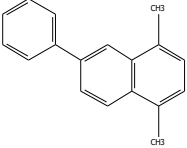
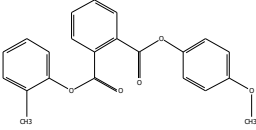
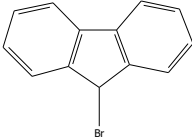
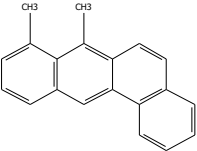
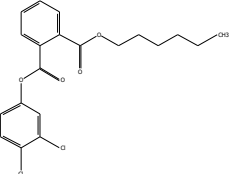
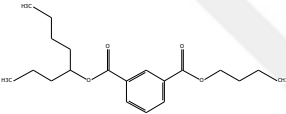
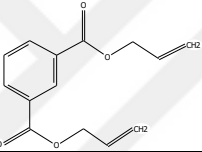
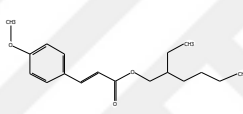
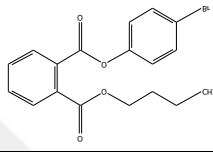
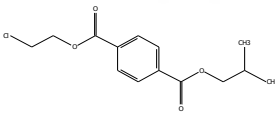
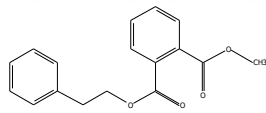
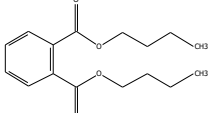
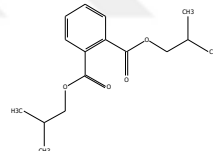
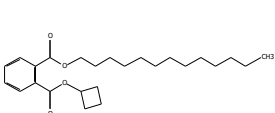
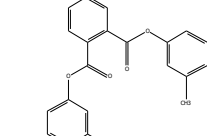
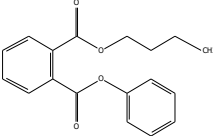
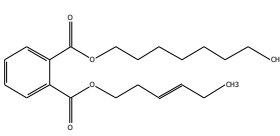
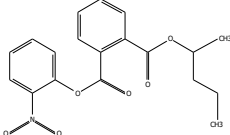
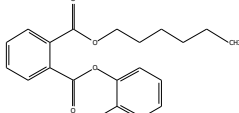
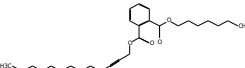
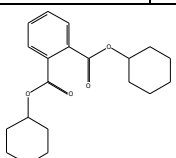
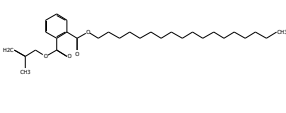
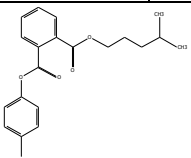
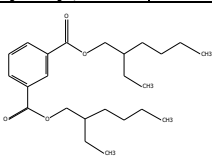
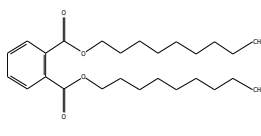
1. arıtma şartları ile kıyaslandığında 2. arıtma şartlarında sızıntı suyunda oksidan miktarı arttıkça PAH oluşumunun kontrol altına alınabileceği gözlemlenmiştir. Aynı zamanda DN: 1 ve DN: 3’te uzun reaksiyon sürelerinde PAH artışlarının muhtemel olduğu belirlenmiştir. Ancak 1. arıtma şartlarında özellikle yüksek sıcaklıkta oluşan 4 ve daha fazla benzen halkasına sahip PAH’ların süperkritik şartlarda gerçekleşmediği gözlenmiştir.



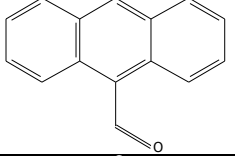
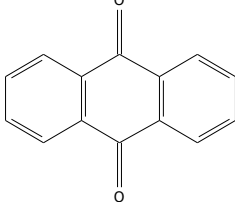
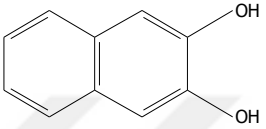
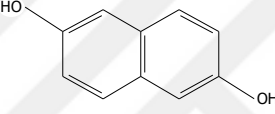
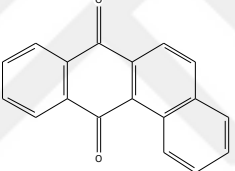
Şekil 4.43. SKSO 2. arıtma şartlarında antrasen/antrasen kökenli aromatiklerin 9,10 antraquinon ve aldehit ve türevlerine parçalanma oranları

Çizelge 4.27. SKS şartları 2. arıtma şartları ham sızıntı suyu numunesinde bulunan aromatik ve ftalik kökenli bileşikler

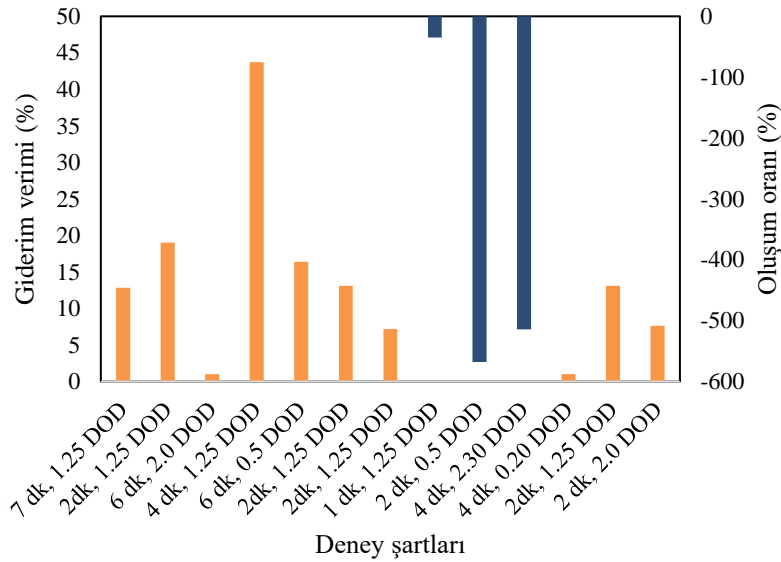
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
9,10-Dihidro-9-oxo-10-(2,6-diphenyl-4H-pyran-4-ylidene)anthracene	4363	1,2-Dihydroindeno[1,2,3-cd]pyrene	6083	Acenaphthylene	2,176E+04	6H-Cyclobuta[jk]phenanthrene	9426
							
9H-Fluorene, 9-bromo-	1,314E+05	9H-Fluoren-9-one	3,033E+06	Naphthalene, 1-propyl-	1,611E+04	Oxazole, 2-(1-naphthalenyl)-5-phenyl-	9010
							
6H-Dibenzo[a,g]quinoline, 5,8,13,13a-tetrahydro-2,3-dimethoxy-, (+/-)-	4932	Pyrene, 1,9-dimethyl-	3723	5H-Benzo[g]-1,3-benzodioxolo[6,5,4-de]quinoline-5,6(7H)-dione, 7-methyl-	4267	Isophthalic acid, hexyl 2-isopropoxyphenyl ester	4092
							
Naphthaldehyde, 3-bromo-2-hydroxy-	8619	6-Acetylchrysene	1603	benzo[b]phenazine, 5,12-dihydro-5,12-dimethyl-	1,369E+04	2H-Naphtho[1,2-b]pyrane-3-carbonitrile, 4-methyl-2-oxo-	7,864E+04
							
7H-Benz[de]anthracen-7-one	3,125E+04	2H-Phenanthro[9,10-b]pyran	3,163E+04	6-Trifluoromethyl-3-methylphenanthrene 9-carboxylic acid	2299	Methyl 9-phenanthroate	1,498E+04
							

Phenanthrene, 4-methoxy-	1,614E+04	2-Isopropyl-10-methylphenanthrene	2,883E+04	1,4-Dimethyl-6-phenyl-naphthalene	9,062E+04	Phthalic acid, 4-methoxyphenyl 2-methylphenyl ester	1,533E+04
							
9H-Fluorene, 9-bromo-	1,344E+05	Benz(a)anthracene, 7,8-dimethyl-	3447			Phthalic acid, 3,4-dichlorophenyl hexyl ester	6733
							
Isophthalic acid, butyl 4-octyl ester	5,454E+04	Diallyl isophthalate	9054	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	1,947E+04	Phthalic acid, 4-bromophenyl butyl ester	1,227E+05
							
Terephthalic acid, 2-chloroethyl isobutyl ester	4932	Phthalic acid, methyl 2-phenylethyl ester	2,604E+04	Dibutyl phthalate	2,014E+06	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	2,055E+06
							
Phthalic acid, cyclobutyl tridecyl ester	1,413E+05	Phthalic acid, di(3-methylphenyl) ester	4,284E+04	Phthalic acid, butyl phenyl ester	2,031E+04	Phthalic acid, octyl trans-hex-3-enyl ester	1,862E+05
							
Phthalic acid, 2-nitrophenyl 2-pentyl ester	7,24E+04	Phthalic acid, 2-fluorophenyl hexyl ester	7,053E+04	Phthalic acid, heptyl tridec-2-yn-1-yl ester	5,302E+04	Dicyclohexyl phthalate	4,732E+04
							
Phthalic acid, 2-methylallyl octadecyl ester	4419	Phthalic acid, 4-chlorophenyl isohexyl ester	8989	1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	5,781E+04	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	1307
							

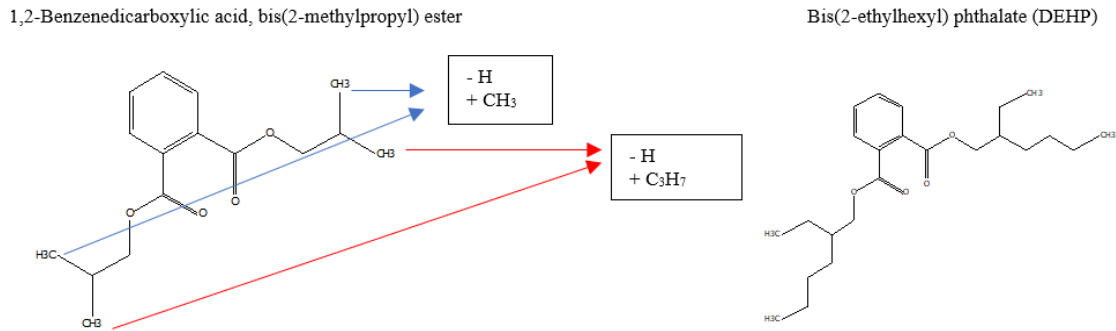
Çizelge 4.28. Antrasen ve naftalin için muhtemel oksidasyon ürünleri

Oluşan yan ürün	Molekül yapısı
9-antrasen karboksaldehit	
9,10-antrasendion	
Naftalendiol	
Dihidroksinaftalin	
Fenantrenquinon	

DEHP giderimi 1. arıtma şartlarına kıyasla düşük olup maksimum giderim 4 dk reaksiyon süresi ve 1,25 DOD'de %45'e ulaşmıştır (Şekil 4.44). Sızıntı suyunda DN: 9, DN:10 ve DN: 11'de DEHP'nin artışının sızıntı suyu içerisinde bulunan 1,2 benzendikarboksilik asit bisester dönüşümü ile oluştuğu düşünülmektedir. Kalitatif olarak belirlenen pik alanlarına göre sadece artış gözlemlenen arıtma çıkış numunelerinde 1,2 benzendikarboksilik asit bisesterin önemli derecede düştüğü görülmüştür. 1,2 benzendikarboksilik asit bisesterin DEHP'e dönüşüm yolu Şekil 4.45'te verilmiştir. Dönüşümün 1,2 benzendikarboksilik asit bisesterin yan dallarına metil (CH₃) ve uzun dallara propil (C₃H₇) eklenmesi ve bu noktalardan H⁺ kaybı aracılığıyla gerçekleştiği düşünülmektedir.

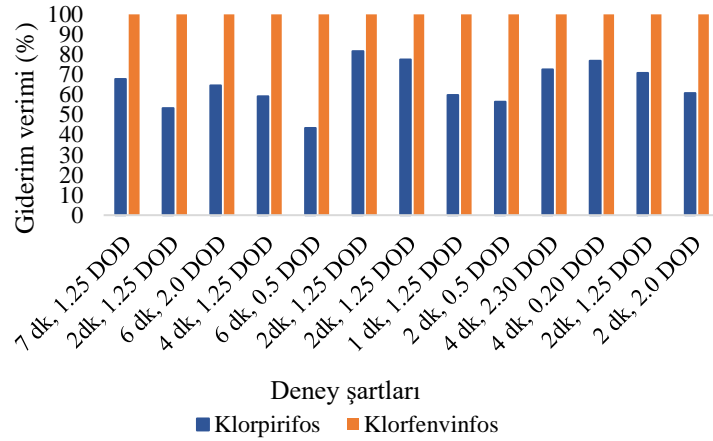


Şekil 4.44. Farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinde işletilen SKSO ile DEHP giderimi



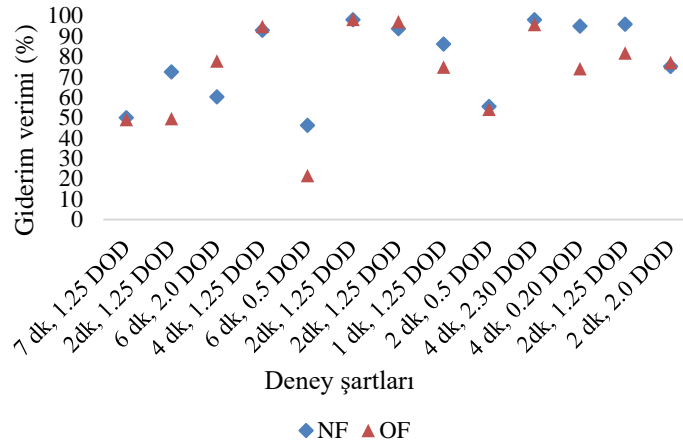
Şekil 4.45. Sızıntı suyunun süperkritik şartlar ile artırımında meydana gelen DEHP artışının muhtemel mekanizması (pathway)

KP giderimi düşük oksidan dozunda (1. arıtma şartlarında) kritik sıcaklık ve basınçta 4 dk reaksiyon süresinde %70 oranında giderilmiştir. Benzer şekilde 2. arıtma şartlarında da giderim verimleri %53 ile 81 arasında değişmiştir. Maksimum giderim ise 2 dk reaksiyon süresi ve 1,25 DOD oranında gerçekleşmiştir. KF ham sızıntı suyunda LOQ değerine çok yakın iken, tüm arıtma çıkışlarında ise LOQ değerinin altında tespit edildiği için tüm deney setinde %100 giderim hesaplanmıştır (Şekil 4.46). Ancak sızıntı suyundan KF'nin SKSO ile gideriminin, 1. arıtma şartlarında elde edilen sonuçları dikkate alarak değerlendirmek daha doğru olacaktır. 2. arıtma şartlarında giderim verimlerinin daha hassas bir şekilde elde edilebilmesi için sızıntı suyuna belirli miktarda KF eklenmesi yapılarak arıtma tabi tutmak daha doğru bir yaklaşım olacaktır.



Şekil 4.46. Farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinde işletilen SKSO ile KP ve KF giderimi

NF ve OF giderim verimleri %50-98 arasında olup her iki bileşik deney şartlarına benzer tepkiler vermiştir (Şekil 4.47).



Şekil 4.47. Farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinde işletilen SKSO ile NF ve OF giderimi

Ağır metal giderimi incelendiğinde ise söz konusu arıtma şartlarında 1. arıtma şartlarının aksine Cr, Ni ve Cu iyonlarında artış görülmemiştir (Çizelge 4.28). Bu durumun oksidanın atıksu ile dışarda karıştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Oksidanın sisteme ayrı pompa ile direkt beslenmesine kıyasla karışım olarak beslenen numunenin pompa içindeki metallerin ve reaktörün korozyonunu azalttığı düşünülmektedir.

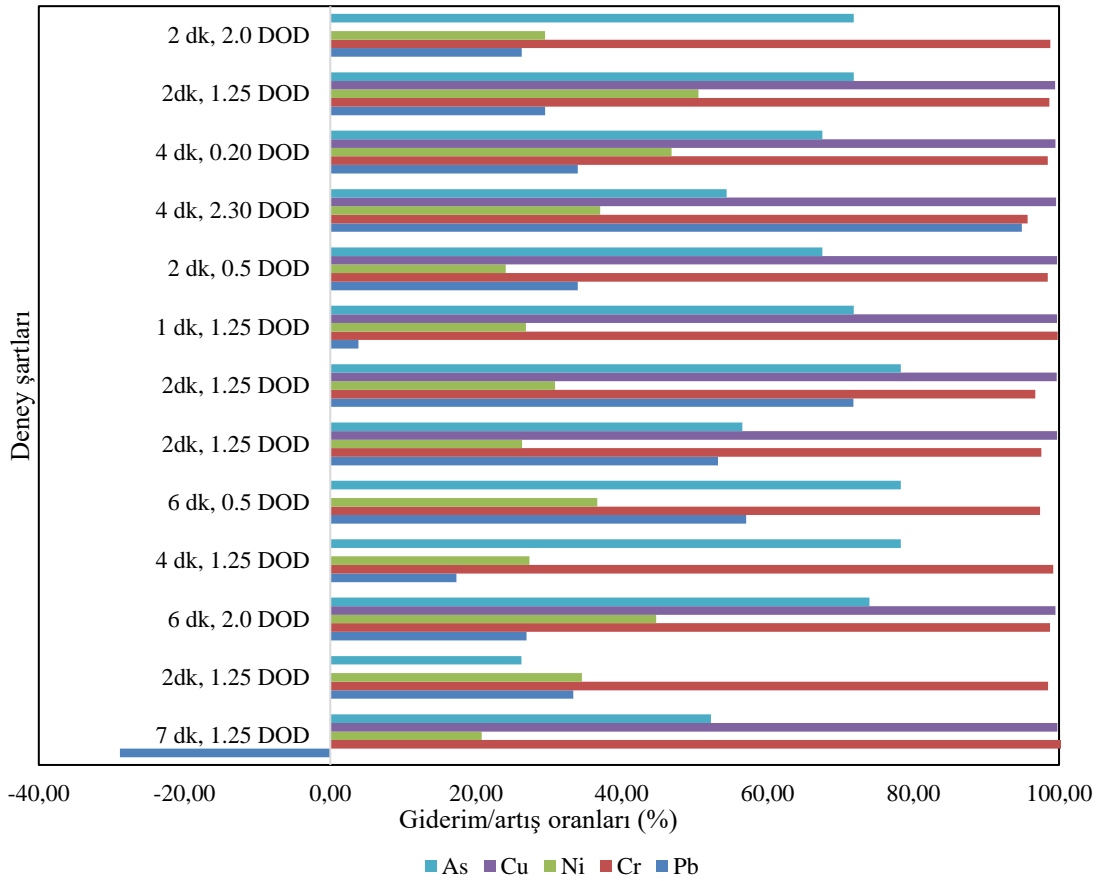
Deney setindeki pek çok arıtma şartlarında Pb giderimi %5 ile 50 arasında kalırken en yüksek DOD oranına sahip DN: 10'da verim %95'e ulaşmıştır. Bunun yanında Cr bütün arıtma şartlarında, Cu bazı arıtma şartları hariç (DN:2, DN:4, DN:5, DN:13) %95'in üzerinde

giderilmiştir. Nikel iyonu %21-%51 aralığında, As ise %26-%78 aralığında giderilmiştir (Şekil 4.48).

Çizelge 4.28. SKSO ile farklı DOD ve reaksiyon sürelerinde tespit edilen ağır metal konsantrasyonları

Zaman, dk	Gerçek kalma süresi, dk	DOD	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
			ppb (µg/L)						
Ham sızıntı suyu					156	2187	794	9365	557
17	6,92	1,25	<0,000	<0,000	201	246	629	8379	266
5	2,03	1,25			104	498	520	9532	411
15	6,08	2,00			114	1600	439	7029	145
10	4,05	1,25			129	1803	577	9643	121
15	6,08	0,50			67*	796	503	9937	121
5	2,03	1,25			73*	402	585	9133	242
5	2,03	1,25			44*	3490	549	9102	121
3	1,19	1,25			150	419	581	9234	157
5	2,03	0,50			103	646	603	9117	181
10	4,05	2,31			8*	857	500	8071	254
10	4,05	0,19			103	331	422	6842	181
5	2,03	1,25			110	1294	393	8546	157
5	2,03	2,00			115	2930	560	10028	157

* 1ppb değerinin altında okunan değerlerdir (100 kat seyreltme yapılmıştır).



Şekil 4.48. Farklı oksidan dozu ve reaksiyon süresinde işletilen reaktörde ağır metallerin giderimi

4.4. Ön Çöktürme, Fenton ve Ozon Oksidasyonlarının Ardışık Olarak İşletildiği Birleşik Arıtım

Tezin bu bölümünde kullanılan numuneler, çöp depolama sahasının depolama yaşı yüksek bölümünde bulunan direnajdan alınmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, yaşlı sızıntı suyunda bulunan mikrokirletici konsantrasyonları, çalışmanın diğer bölümlerinde kullanılan genç sızıntı sularında tespit edilenlere nazaran oldukça yüksektir. Fenton ve ozon oksidasyonlarının PAH türleri üzerinde tekil etkilerinin düşük seviyede kaldığı tespit edilmiştir. Bu yüzden, sızıntı suyunun ardışık sistemle arıtımında hem KOİ'nin kanalizasyon deşarj standartlarına indirilebilmesi hem de numune içerisinde tespit edilen yüksek konsantrasyona sahip PAH'ların giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

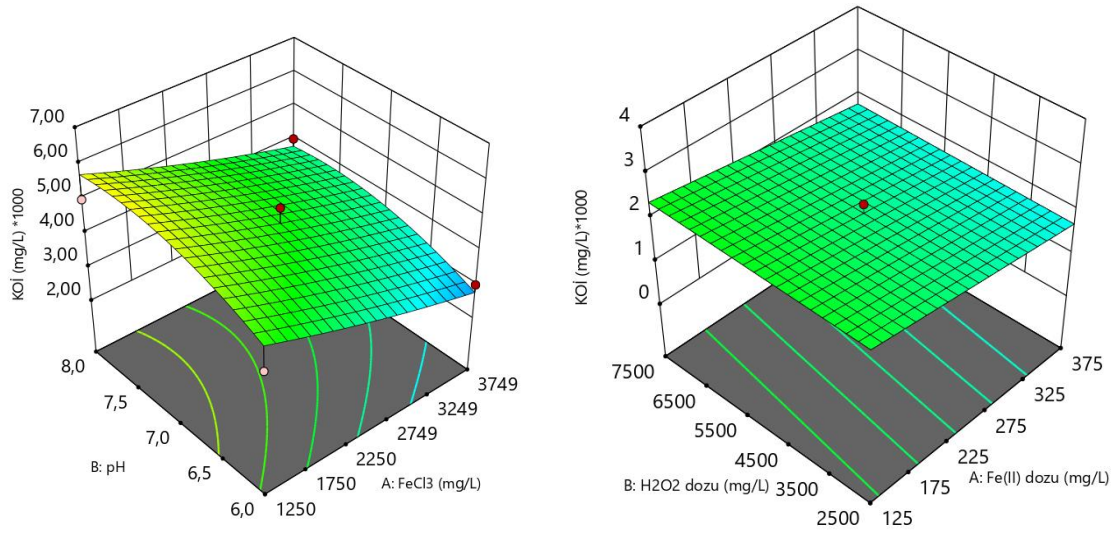
Yapılan çalışmada optimum dozlarda kimyasal çöktürme ve Fenton proseslerinin KOİ giderim verimleri sırasıyla %30, %64'dür. Ozon oksidasyonunun ise KOİ giderimine katkısı, tüm arıtma şartlarında %18 ile 34 arasında değişmiş olup kombine proses ile en yüksek KOİ giderimi %98'dir. ANOVA testinden elde edilen sonuçlara göre kimyasal çöktürme (KÇ) için kullanılan bağımsız değişkenlerin her ikisinin de KOİ gideriminde önemli olduğu ancak pH'

nın daha önemli bir değişken olduğu, Fenton oksidasyonu (FO) prosesinde ise 3 arıtma değişkeninden H₂O₂ ve Fe(II) dozunun arıtmada önemli değişkenler olduğu elde edilen p değerlerinden anlaşılmaktadır (Çizelge 4.44). Elde edilen model her iki arıtma prosesi için istatistiksel olarak önemli olarak bulunmuştur. Ancak model KÇ için quadratik, FO için lineer dağılım göstermiştir (Şekil 4.49). KÇ prosesi genellikle temel arıtma yerine organik yükün azaltılması ve devamındaki proseslerin daha verimli işletilmesini sağlamaktadır (Poznyak ve ark., 2008; Wu ve ark., 2011). Kombine arıtma sisteminde en düşük PAH giderimi KÇ prosesindedir.

Log Kow değeri organiklerin çökelen çamur üzerine adsorplanmasında önemli bir parametredir (Zhou, 2011). Log Kow değeri 2,5 ile 4,0 arasında olan organikler orta derecede adsorplanma eğiliminde iken 4,0 üzerinde olanlar ise daha yüksek adsorplanma eğilimindedirler. Asetenaften ve asetenaftalen için Log Kow değeri sırasıyla 2,4 ve 4,0 iken piren ve fluoranten için 4,0 ten büyüktür. Kimyasal çöktürme ile fluoranten ve pirenin diğer iki bileşiğe göre daha yüksek giderim verimine sahip olmasında yüksek Log Kow değerinin etkili olduğu düşünülmektedir. Fenton oksidasyonu ile giderim verimleri fluoranten hariç incelenen tüm PAH türleri için %70 den büyüktür (Çizelge 4.45). Wu ve arkadaşları (2016) tarafından Fenton prosesinin de içerisinde bulunduğu birleşik arıtma sisteminde 5,5 saatlik reaksiyon süresiyle incelenen tüm PAH türlerinin %100 oranında giderildiği belirtilmiştir.

Çizelge 4.44. Kimyasal çöktürme ve Fenton prosesleri ile KOİ giderimi için ANOVA sonuçları

	Kimyasal çöktürme				Fenton oksidasyonu		
	F-değeri	p-değeri			F-değeri	p-değeri	
Model	7.07	0.0116	önemli	Model	10.14	0.0006	önemli
A-FeCl ₃	15.76	0.0054		A-FeSO ₄	4.37	0.0528	
B-pH	7.54	0.0287		B-pH	0.0992	0.7569	
				C- H ₂ O ₂	25.95	0.0001	
Lack of Fit	5.89	0.0598	önemli değil	Lack of Fit	1,71	0,2882	önemli değil



Şekil 4.49. Kimyasal çöktürme ve Fenton proseslerinde kalıntı KOİ üzerine bağımsız değişkenlerin etkisi

Çizelge 4.45. Kimyasal çöktürme ve Fenton oksidasyonundan sonra kirletici seviyelerindeki değişim

Mikrokirletici	Ham sızıntı suyu	KÇ		FO		
		Kalıntı	Giderim %	Kalıntı	Giderim ¹ %	Toplam giderim %
Kalıntı konsantrasyonu ppb						
Asenaftilen	58.47	47.60	19	12.62	73.4	78
Asenaften	25.40	16.56	35	4.96	70.0	80
Fluoren	16.93	11.49	32	7.67	33	55
Fenantiren	12.52	11.71	6	1.16	90	91
Fluoranten	10.09	6.12	39	0.97	84	90
Piren	13.54	4.40	68	0.13 ²	99	99
KOİ, ppm	6384	4480	30	2280	50	64
BOİ, ppm	450	200	55	40	72	91

¹ Kimyasal çöktürme ve Fenton oksidasyonu arasında hesaplanan değerler

² Kalibrasyon noktası altında okunan değerler (<0.4 ppb)

Fenton oksidasyonundan sonra uygulanan ozon oksidasyonu ile mikrokirletici giderim verimi %32 oranında artmıştır. Asenaftalen konsantrasyonunda DN: 2 ve DN: 9'da ozonlama sonrası artış tespit edilmiştir; ancak EPA metoduna göre kromatografik analizlerde %80-120 oranındaki belirsizliklerin ve değişimlerin güvenli sonuç olarak değerlendirilebileceğinden bahsedilmiştir. Dolayısıyla söz konusu arıtma şartlarında asenaftenin artışı belirsizlik sınırları içerisinde kalmaktadır. Fenton prosesi çıkışında oldukça yüksek giderim verimleri elde edilmiş olup ozonlamanın etkisi sadece floren için belirlenebilmiştir (Çizelge 4.46).

Çizelge 4.46. Farklı pH ve zamanlarda ozonlama prosesiyle elde edilen PAH giderim verimleri (13 g/sa ozon dozu)

Süre, dk	pH	Asenaftilen		Asenaften		Fluoren		Fenantiren		Fluoranten		Piren (%)		KOİ (%)
		(%)	ppb	(%)	ppb	(%)	ppb	(%)	ppb	(%)	ppb	(%)	ppb	
KÇ+FO ile arıtma		78 ¹	12.6	80 ¹	5.0	55 ¹	7.7	91 ¹	1.2	90 ¹	1.0	99 ¹	0.13	64 ¹
50	3.0	77	13.3	83	4.4	83	4.7	92	1.0	92	0.9	100	n.d.	81
20	4.0	63	21.4	83	4.2	83	4.2	86	1.0	86	1.7	99	0.1	81
80	4.0	78	12.6	85	3.9	81	3.3	92	0.9	91	1.0	99	0.1	90.4
8	6.5	79	12.4	84	4.0	76	4.1	89	1.4	90	1.0	97	0.4	81
92	6.5	80	12.0	85	3.9	88	2.1	84	2.0	89	1.1	96	0.6	98
50	6.5	79	12.0	85	3.9	88	2.1	91	1.1	91	1.0	99	0.1	93
50	6.5	80	11.7	85	3.8	87	2.2	93	0.8	91	0.9	100	0.07	89
50	6.5	80	11.9	83	4.2	87	2.2	90	1.2	91	0.9	100	0.09	90
20	9.0	76	13.7	84	4.0	² k.d.		91	1.1	91	0.9	100	0.07	86
80	9.0	79	12.4	83	4.2	85	2.5	91	1.1	91	0.9	96	0.5	90.4
50	10.0	80	11.8	85	3.8	² k.d.		91	1.2	91	0.9	99	0.1	93

KK: kalıntı konsantrasyon

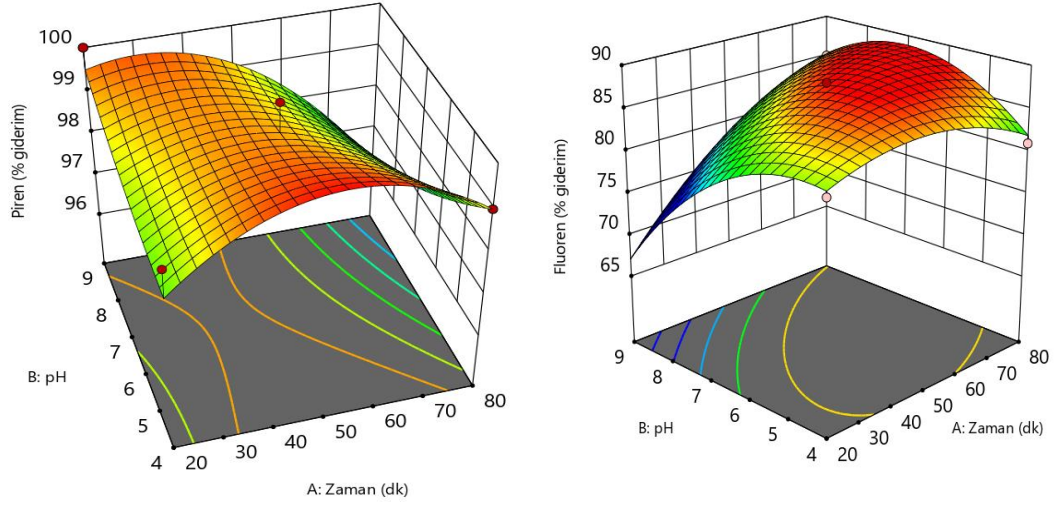
¹ön arıtmadan sonra elde edilen giderim verimleri

²kullanılmayan data

Çizelge 4.47'de ozon oksidasyonu için elde edilen ANOVA sonuçları verilmiştir. Fenton arıtımından sonra uygulanan ozonlamanın asenaftilen, asenaften fenantiren ve fluorantenin giderime önemli bir katkısı gözlemlenmemesi nedeniyle söz konusu kirleticiler ile model arasında ANOVA testinde önemli bir uyum tespit edememiştir.

Çizelge 4.47. KOİ ve organik mikrokirleticilerin giderimi üzerine pH ve ozonlama zamanının etkisi

	pH		Ozonlama süresi (dk)		Model		Model önemi	
	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri		
KOİ	6.25	0.037	19.21	0.002	12.73	0.003	önemli	Lineer
Piren	3.56	0.12	8.96	0.03	10.11	0.012	önemli	Quadratik
Fluoren	13.14	0.0361	62.76	0.0042	23.26	0.0132	önemli	Quadratik
Asenaftilen	2.43	0.16	2.75	0.14	2.43	0.15	önemli değil	2FI
Asenaften	0.03	0.87	1.02	0.35	1.4	0.32	önemli değil	2FI
Fenantiren	0.84	0.13	0.023	0.89	1.34	0.38	önemli değil	Quadratik
Flouranten	0.67	0.44	0.66	0.44	1.29	0.35	önemli değil	2FI



Şekil 4.50. Ozon oksidasyonunda reaksiyon süresi ve pH değerinin PAH giderim verimine etkisi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez kapsamında ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton, ozonlama, süperkritik su oksidasyonu (SKSO) ve ardışık prosesleri içeren birleşik arıtma prosesi ile Konya aslım katı atık depolama sahası sızıntı suyunda klasik kirleticilerden KOİ ve renk, PAH grubundan NAF, ANT, FL, B(b)F, B(k)F, B(a)P, I(1,2,3-cd)P, B(g,h,i)P'nin, pestisit grubundan KP, KF, ATR'nin, fitalat ve yüzey aktif maddelerden BBP, DEHP, DNOP, NF, OF'nin giderimleri incelenmiştir.

Tüm deney setleri Design Expert programı (versiyon 11) ile oluşturulmuştur. Elde edilen deneysel sonuçlar cevap fonksiyonu olarak sisteme girilerek ANOVA testine tabi tutulmuştur. Model ile istatistiksel olarak anlamlı bulunan kirleticilerin giderimine arıtma değişkenlerinin etkisi belirlenmiştir.

KOİ sırasıyla SKSO ile %45-%95 arasında, FO ile %20-%77, OO ile %10-%42 arasında giderilmiştir. SKSO sisteminde elde edilen yüksek giderim verimi, Süperkritik şartlar (SKŞ) altında suyun polar bir çözücüye dönüşerek, içerdiği tüm organiklerin bu şartlarda tamamen çözünür hale gelmesiyle sisteme beslenen oksidan ile parçalanmasına dayanmaktadır. Fenton oksidasyonunda ise oksitleme işleminin yanı sıra çökeltme mekanizmasının da etkin olması ozona göre daha yüksek verime ulaşılmasını sağlamaktadır. Ozon her ne kadar yüksek reaktiviteye sahip bir oksidan olsa da suda çözünürlüğünün düşük olması arıtımda etkinliğini kısıtlamaktadır. Renk giderimi SKSO, OO ve FO ile sırasıyla %95 %95 ve %99'dur.

Elde edilen sonuçlara göre kullanılan tüm prosesler fitalat, pestisit ve yüzey aktif maddelerin gideriminde oldukça etkilidir. İncelenen fitalat grubu kirleticilerinden Di-(2- etilhekzil) fitalat (DEHP) ve di-n-oktil fitalat (DNOP) Fenton ve SKSO prosesleriyle %90 üzerinde, ozon oksidasyonu ile %70 oranında giderilmiştir. Fenton prosesiyle PAH grubu mikrokirleticilerden sadece naftalin %100 oranında giderilmiş olup üç ve daha fazla benzen halkasına sahip PAH türleri için etkili olmamıştır. Ozonlama ise iki ve üç halkalı PAH'lar için oldukça etkili olup naftalin ve antrasen %100, fluoranten %90 giderilmiştir.

SKSO sistemi tek başına sızıntı suyunun KOİ değerini %98 oranında gidermiş olmasına rağmen sızıntı suyunun yüksek kirliliğe sahip içeriği nedeniyle düşük oksidan ve yüksek sıcaklık şartlarında numunelerde PAH artışlarına sebep olmuştur. Süperkritik şartlarda

oksidan dozunun göstergesi olan DOD değeri 1,25 iken naftalinin %97, antrasenin %95 ve fluorantenin ise %87 oranında giderildiği tespit edilmiştir.

Pestisit türleri için tüm ileri oksidasyon prosesleri etkili olup giderim verimleri %100'e ulaşmıştır. FO, OO ve SKSO ile yüzey aktif maddelerden NF sırasıyla %99, %95 ve %98, OF ise %96, %80 ve 98 oranında giderilmişlerdir. Birleşik arıtım ile PAH giderim oranları %83-%100 seviyelerine yükselmiştir.

Oksidasyon ara ürünlerinde Fenton prosesinde ozonla oksidasyona göre daha yüksek molekül ağırlığa sahip ara ürünlere rastlanmıştır. Süperkritik su oksidasyonunda ise benzaldehit miktarı oldukça yüksek olmasının yanı sıra yüksek sıcaklığa sahip arıtma şartlarında ham sızıntı suyunda bulunmayan yüksek halka sayısına sahip krisen, piren, gibi nihai ürünler de tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Süperkritik su oksidasyonu prosesiyle sızıntı sularının arıtımı klasik kirleticilerden KOİ'yi tek başına deşarj standardına indirebilirken (700 mg/L), bu teze konu olan mikrokirleticilerden PAH ve fitalatların gideriminde aynı etki görülmemiştir. Bu kapsamda sentetik sularda yapılan arıtma çalışmalarının aksine, suyun kirlilik seviyesi de dikkate alınarak daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Sızıntı suyunda reaksiyon süresinin arıtma etkisinin ortaya koyulması amacıyla karşılık olarak, bu kirleticilerin ve hatta daha büyük molekül ağırlığına sahip PAH'ların artan süre ile oluşumu söz konusu olduğu için bu konuda daha fazla araştırma yapılmalıdır.

Oksidasyon ara ürünü olarak oluşan metabolitlerin konsantrasyonları, bunların bazı mikrokirletici türlerine tekrar dönüşme mekanizmaları daha ayrıntılı olarak incelenebilir.

Konvansiyonel arıtma prosesleri başta olmak üzere pek çok arıtma yöntemiyle mikrokirletici arıtımı üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Ancak ileri oksidasyon ara ürünlerinin ana maddeden daha toksik olabileceği yönünde düşünceler bulunmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri arıtımında da toksisite testlerine yer verilmelidir.

KAYNAKLAR

- Ahel, M. ve Tepić, N., 2000, Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Municipal Solid Waste Landfill and Underlying Soil, 65 (2), 236-243.
- Ahlers, J., Yamaguchi, T. ve Gmehling, J., 2004, Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the Solubility of High-Boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng–Robinson, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (20), 6569-6576.
- Alvares, A. B., Diaper, C. ve Parsons, S. A., 2001, Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters--a review, *Environ Technol*, 22 (4), 409-427.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. ve Marotta, R., 1999, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Anonim, 2012, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. Türkiye Cumhuriyeti, Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- Anonim, 2014, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Türkiye Cumhuriyeti. 25687.
- Anonim, 2019, PubChem, U.S. National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>:
- APHA, 2005, Standard methods for the examination of water and waste water, 21st edn. Washington, DC, American Public Health Association.
- Argun, M., Alver, A. ve Karataş, M., 2017, Optimization of landfill leachate oxidation at extreme conditions and determination of micropollutants removal, *Desalination and Water Treatment*, 90, 130-138.
- ASTM, 2011, ASTM D7065: Standard Test Method for Determination of Nonylphenol, Bisphenol A, p-tert -Octylphenol, Nonylphenol Monoethoxylate and Nonylphenol Diethoxylate in Environmental Waters by Gas Chromatography Mass Spectrometry.
- Babuponnusami, A. ve Muthukumar, K., 2014, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 557-572.
- Bailey, P. S., 1958, The Reactions Of Ozone With Organic Compounds, *Chemical Reviews*, 58 (5), 925-1010.
- Balabanic, D., Hermosilla, D., Merayo, N., Klemencic, A. K. ve Blanco, A., 2012, Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine-disruptors from paper mill wastewaters, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 47 (10), 1350-1363.
- Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R. ve Oturan, M. A., 2009, Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study, *Water Research*, 43 (7), 1924-1934.
- Beltran, F. J., Ovejero, G., Encinar, J. M. ve Rivas, J., 1995, Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water. 1. Ozonation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (5), 1596-1606.
- Bernal-Martínez, A., Carrère, H., Patureau, D. ve Delgenès, J. P., 2005, Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge, *Process Biochemistry*, 40 (10), 3244-3250.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R. ve Matsuura, T., 2009, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*, 239 (1), 229-246.
- Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theepharaksapan, S. ve Yamamoto, K., 2012, Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated

- membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate, *Bioresource Technology*, 113, 174-180.
- Bourgin, M., Borowska, E., Helbing, J., Hollender, J., Kaiser, H. P., Kienle, C., McArdell, C. S., Simon, E. ve von Gunten, U., 2017, Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water, *Water Res*, 122, 234-245.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H. ve McArdell, C. S., 2018, Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products, *Water Research*, 129, 486-498.
- Box, G. E. P. ve Wilson, K. B., 1951, On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 13 (1), 1-45.
- Böhm, H., Jander, H. ve Tanke, D., 1998, PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: Modeling and experiment, *Symposium (International) on Combustion*, 27 (1), 1605-1612.
- Bray, W. C. ve Gorin, M. H., 1932, FERRYL ION, A COMPOUND OF TETRAVALENT IRON, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (5), 2124-2125.
- Brink, A., Sheridan, C. M. ve Harding, K. G., 2017, The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: A performance and kinetic study, *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 206-215.
- Brown, K. W. ve Thomas, J. C., 1998, A comparison of the convective and diffusive flux of organic contaminants through landfill liner systems, *Waste Management & Research*, 16 (3), 296-301.
- Brunner, G., 2009, Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47 (3), 373-381.
- Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Boissonnet, G. ve Sarrade, S., 2005, Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production, *Energy Conversion and Management*, 46 (4), 615-631.
- Camacho-Muñoz, M., Martín, J., Santos, J., Alonso, E., Aparicio, I., De la Torre, T., Rodriguez, C. ve Malfeito, J., 2012, Effectiveness of three configurations of membrane bioreactors on the removal of priority and emergent organic compounds from wastewater: Comparison with conventional wastewater treatments, 14, 1428-1436.
- Carrère, H., Bernal-Martínez, A., Patureau, D. ve Delgenès, J.-P., 2006, Parameters explaining removal of PAHs from sewage sludge by ozonation, *AIChE Journal*, 52 (10), 3612-3620.
- Catalkaya, E. C. ve Kargi, F., 2008, Advanced Oxidation of Diuron by Photo-Fenton Treatment as a Function of Operating Parameters, *Journal of Environmental Engineering*, 134 (12), 1006-1013.
- Chan, C. Y., Tao, S., Dawson, R. ve Wong, P. K., 2004, Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes, *Environmental Pollution*, 131 (1), 45-54.
- Chandler, K., Deng, F., Dillow, A. K., Liotta, C. L. ve Eckert, C. A., 1997, Alkylation Reactions in Near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (12), 5175-5179.
- Chang, M. S., Shen, J. Y., Yang, S.-H. ve Wu, G. J., 2011, Subcritical water extraction for the remediation of phthalate ester-contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1203-1209.

- Chi, Y., Dong, J., Wang, F. ve Ni, M. J., 2018, Municipal Solid Waste Leachates Destruction and Metals Recovery by Supercritical Water Oxidation AU - Zou, D. A, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40 (5), 473-479.
- Chian, E. S. K. ve DeWalle, F. B., 1977, Evaluation of leachate treatment, *Cincinnati, Ohio*, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, p.
- Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. ve Park, J. K., 2006, Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23 (3), 399-408.
- Chu, W., Chan, K. H., Kwan, C. Y. ve Choi, K. Y., 2007, Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes, *Chemosphere*, 67 (4), 755-761.
- Civan, F., Özaltun, D. H., Kıpçak, E. ve Akgün, M., 2015, The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation, *The Journal of Supercritical Fluids*, 100, 7-14.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. ve Kroiss, H., 2005, The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water Research*, 39 (1), 97-106.
- Cocero, M., Alonso, E., T Sanz, M. ve fdz-polanco, F., 2002, Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation, *Journal of Supercritical Fluids*, 24, 37-46.
- Cominellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I. ve Mantzavinos, D., 2008, Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83 (6), 769-776.
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R. ve Mota, M., 2011, Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments, *J Environ Manage*, 92 (3), 749-755.
- Cunningham, V. L., Buzby, M., Hutchinson, T., Mastrocco, F., Parke, N. ve Roden, N., 2006, Effects of Human Pharmaceuticals on Aquatic Life: Next Steps, *Environmental Science & Technology*, 40 (11), 3456-3462.
- Dadkhah, A. A. ve Akgerman, A., 2002, Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil, *Journal of Hazardous Materials*, B93 (307-320).
- de Leon-Condes, C., Barrera-Díaz, C., Barrios, J., Becerril, E. ve Reyes-Pérez, H., 2016, A coupled ozonation–electrooxidation treatment for removal of bisphenol A, nonylphenol and triclosan from wastewater sludge, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14 (4), 707-716.
- De Luca, A., Dantas, R. F., Simões, A. S. M., Toscano, I. A. S., Lofrano, G., Cruz, A. ve Esplugas, S., 2013, Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments, *Chemical Engineering & Technology*, 36 (12), 2155-2162.
- de Morais, J. L. ve Zamora, P. P., 2005, Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates, *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1), 181-186.
- de Ridder, D. J., Villacorte, L., Verliefde, A. R. D., Verberk, J. Q. J. C., Heijman, S. G. J., Amy, G. L. ve van Dijk, J. C., 2010, Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon, *Water Research*, 44 (10), 3077-3086.
- De, S., Maiti, S., Hazra, T., Debsarkar, A. ve Dutta, A., 2016, Leachate characterization and identification of dominant pollutants using leachate pollution index for an uncontrolled landfill site, *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2 (2), 177-186.

- Derco, J., Dudáš, J., Valičková, M., Šimovičová, K. ve Kecskés, J., 2015, Removal of micropollutants by ozone based processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94, 78-84.
- Ding, Z. Y., Frisch, M. A., Li, L. ve Gloyna, E. F., 1996, Catalytic Oxidation in Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (10), 3257-3279.
- Directive, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities (22.12.2000). L327: 1-72.
- Directive, 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Off. J. Eur. Union. L348: 84-97.
- Directive, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Off. J. Eur. Union. L226: 1–17.
- Djebbar, K. E., Zertal, A., Debbache, N. ve Sehili, T., 2008, Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 88 (4), 1505-1512.
- Englehardt, J., Deng, Y., Polar, J., Meeroff, D. E., Legrenzi, Y. ve Mognol, J., 2006, Options for Managing Municipal Landfill Leachate: Year 1 Development of Iron-Mediated Treatment Processes, *Hinkley Center for Solid and Hazardous Waste Management*.
- EPA, 1996a, EPA METHOD 3510C: SEPARATORY FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION, revision.3. Washington, DC.
- EPA, 1996b, EPA METHOD 3630C: SILICA GEL CLEANUP, revision. 3. Washington, DC.
- EPA, 1998, METHOD 8270D: SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS). Washington, DC.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T. ve Dezotti, M., 2007, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (3), 631-642.
- Fang, C., Chu, Y., Jiang, L., Wang, H., Long, Y. ve Shen, D., 2018, Removal of phthalic acid diesters through a municipal solid waste landfill leachate treatment process, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20 (1), 585-591.
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I. ve Kümmerer, K., 2011, Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, 85 (5), 693-709.
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G. ve Oturan, M. A., 2013, Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- Fent, K., Weston, A. A. ve Caminada, D., 2006, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology*, 76 (2), 122-159.
- Fenton, H. J. H., 1984, Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions* (65), 899-910.
- Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. M. ve Carballa, M., 2012, Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants, *Water Research*, 46 (16), 5434-5444.

- Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Uyar, T. ve Anıl, H., 2001, Organik kimya, Güneş Kitabevi, p.
- Fischer, B. B., Pomati, F. ve Eggen, R. I. L., 2013, The toxicity of chemical pollutants in dynamic natural systems: The challenge of integrating environmental factors and biological complexity, *Science of The Total Environment*, 449, 253-259.
- Gani, K. M. ve Kazmi, A. A., 2016, Comparative assessment of phthalate removal and risk in biological wastewater treatment systems of developing countries and small communities, *Science of The Total Environment*, 569-570, 661-671.
- Gao, D.-W. ve Wen, Z.-D., 2016, Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes, *Science of The Total Environment*, 541, 986-1001.
- Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J. ve Malato, S., 2006, Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (1), 121-130.
- Ghanbarzadeh Lak, M., Sabour, M. R., Amiri, A. ve Rabbani, O., 2012, Application of quadratic regression model for Fenton treatment of municipal landfill leachate, *Waste Management*, 32 (10), 1895-1902.
- Glaze, W. H., 1986, Reaction Products of Ozone: A Review, *Environmental health perspectives*, 69, 151-157.
- Gogate, P. R. ve Pandit, A. B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8 (3), 501-551.
- Goi, A., Veressinina, Y. ve Trapido, M., 2009, Combination of Ozonation and the Fenton Processes for Landfill Leachate Treatment: Evaluation of Treatment Efficiency, *Ozone: Science & Engineering*, 31 (1), 28-36.
- Gong, W. ve Duan, X., 2010, Degradation of landfill leachate using transpiring-wall supercritical water oxidation (SCWO) reactor, *Waste Management*, 30 (11), 2103-2107.
- Gong, Y., Wang, S., Xu, H., Guo, Y. ve Tang, X., 2015, Partial oxidation of landfill leachate in supercritical water: Optimization by response surface methodology, *Waste Management*, 43, 343-352.
- Gopalan, S. ve Savage, P. E., 1995, A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water, *AIChE Journal*, 41, 1864-1873.
- Göbel, A., McCardell, C. S., Joss, A., Siegrist, H. ve Giger, W., 2007, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Science of The Total Environment*, 372 (2), 361-371.
- Grčić, I., Mužic, M., Vujević, D. ve Koprivanac, N., 2009a, Evaluation of atrazine degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ system using factorial experimental design, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2), 476-484.
- Grčić, I., Vujević, D., Šepčić, J. ve Koprivanac, N., 2009b, Minimization of organic content in simulated industrial wastewater by Fenton type processes: A case study, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2), 954-961.
- Haberhauer, G., Pfeiffer, L. ve Gerzabek, M. H., 2000, Influence of Molecular Structure on Sorption of Phenoxyalkanoic Herbicides on Soil and Its Particle Size Fractions, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (8), 3722-3727.
- Halstead, N. T., McMahon, T. A., Johnson, S. A., Raffel, T. R., Romancic, J. M., Crumrine, P. W. ve Rohr, J. R., 2014, Community ecology theory predicts the effects of agrochemical mixtures on aquatic biodiversity and ecosystem properties, *Ecology Letters*, 17 (8), 932-941.

- Hamed, E. ve Sakr, A., 2001, Application of multiple response optimization technique to extended release formulations design, *Journal of Controlled Release*, 73 (2), 329-338.
- Hammad Khan, M. ve Jung, J. Y., 2008, Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase, *Chemosphere*, 72 (4), 690-696.
- Hari Krishna, S., Manohar, B., Divakar, S., Prapulla, S. G. ve Karanth, N. G., 2000, Optimization of isoamyl acetate production by using immobilized lipase from *Mucor miehei* by response surface methodology, *Enzyme and Microbial Technology*, 26 (2), 131-136.
- He, R., Tian, B. H., Zhang, Q. Q. ve Zhang, H. T., 2015, Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process, *Waste Manag*, 38, 232-239.
- Hoigne, J. ve Bader, H., 1983, Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I Non-Dissociating Organic Compounds, *Water Research*, 17, 173-183.
- Hoigné, J. ve Bader, H., 1976, The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, 10 (5), 377-386.
- Hoigné, J., 1997, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, *Water Science and Technology*, 35, 1-8.
- Huang, M., Li, Y. ve Gu, G., 2008, The effects of hydraulic retention time and sludge retention time on the fate of di-(2-ethylhexyl) phthalate in a laboratory-scale anaerobic–anoxic–aerobic activated sludge system, *Bioresource Technology*, 99 (17), 8107-8111.
- Hübner, U., von Gunten, U. ve Jekel, M., 2015, Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review, *Water Research*, 68, 150-170.
- Ikehata, K. ve El-Din, M. G., 2004, Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science & Engineering*, 26 (4), 327-343.
- Ikehata, K. ve Gamal El-Din, M., 2005a, Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part I), *Ozone: Science & Engineering*, 27 (2), 83-114.
- Ikehata, K. ve Gamal El-Din, M., 2005b, Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II), *Ozone: Science & Engineering*, 27 (3), 173-202.
- Ishikawa, T., Natori, Y., Liberis, L. ve Pantelides, C. C., 1997, Modelling and optimisation of an industrial batch process for the production of dioctyl phthalate, *Computers & Chemical Engineering*, 21, S1239-S1244.
- Jabesa, A. ve Ghosh, P., 2016, Removal of diethyl phthalate from water by ozone microbubbles in a pilot plant, *J Environ Manage*, 180, 476-484.
- Jianlong, W., Lujun, C., Hanchang, S. ve Yi, Q., 2000, Microbial degradation of phthalic acid esters under anaerobic digestion of sludge, *Chemosphere*, 41 (8), 1245-1248.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., Mc Ardell, C. S., Ternes, T. ve Siegrist, H., 2005, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Research*, 39 (14), 3139-3152.
- Jung, Y. J., Oh, B. S., Kim, K. S., Koga, M., Shinohara, R. ve Kang, J.-W., 2009, The degradation of diethyl phthalate (DEP) during ozonation: oxidation by-products study, *Journal of Water and Health*, 8 (2), 290-298.

- Jurado, A., Vazquez-Sune, E., Carrera, J., Lopez de Alda, M., Pujades, E. ve Barcelo, D., 2012a, Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context, *Sci Total Environ*, 440, 82-94.
- Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., López de Alda, M., Pujades, E. ve Barceló, D., 2012b, Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context, *Science of The Total Environment*, 440, 82-94.
- K. Vitanov, N., I. Lekova, K. ve I. Dobрева, N., 2003, Monitoring river water in the lower danube for atrazine contamination, p.
- Kalmykova, Y., Bjorklund, K., Stromvall, A. M. ve Blom, L., 2013, Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater, *Water Res*, 47 (3), 1317-1328.
- Kalmykova, Y., Moona, N., Strömvall, A.-M. ve Björklund, K., 2014, Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters, *Water Research*, 56, 246-257.
- Kanarakaju, D., Glass, B. D. ve Oelgemöller, M., 2014, Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, 12 (1), 27-47.
- Katritzky, A. R., Allin, S. M. ve Siskin, M., 1996, Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water, *Accounts of Chemical Research*, 29 (8), 399-406.
- Kenfack, S., Sarria, V., Wethe, J., Cissé, G., Maiga, A. H., Klutse, A. ve Pulgarin, C., 2009, From Laboratory Studies to the Field Applications of Advanced Oxidation Processes: A Case Study of Technology Transfer from Switzerland to Burkina Faso on the Field of Photochemical Detoxification of Biorecalcitrant Chemical Pollutants in Water, p.
- Khadhar, S., Higashi, T., Hamdi, H., Matsuyama, S. ve Charef, A., 2010, Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants, *Journal of Hazardous Materials*, 183 (1), 98-102.
- Kim, J. S., Lee, S. K., Kim, T. H., Kim, Y. J., Kang, D. S., Kwon, S. H. ve Lee, K. S., 2001, Leukoencephalopathy Following CNS Prophylaxis Therapy in Pediatric Leukemia: MR Imaging Findings, *J Korean Radiol Soc*, 45 (4), 425-431.
- Kim, Y.-K. ve Huh, I.-R., 1997, Enhancing Biological Treatability of Landfill Leachate by Chemical Oxidation, *Environmental Engineering Science*, 14 (1), 73-79.
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A. ve Fernández-Alba, A., 2013, Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison, *Water Research*, 47 (2), 833-840.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., 2009, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International*, 35 (2), 402-417.
- Kocakaplan, N., Ertugay, N. ve Malkoç, E., 2016, The removal of COD and color by Fenton oxidation from leachate of Erzurum municipal solid waste landfill, *AIP Conference Proceedings*, 020093.
- Krajnc, M. ve Levec, J., 1996, On the Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water, p.
- Kritzer, P. ve Dinjus, E., 2001, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts, *Chemical Engineering Journal*, 83 (3), 207-214.
- Kronholm, J., Kuosmanen, T., Hartonen, K. ve Riekkola, M.-L., 2003, Destruction of PAHs from soil by using pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation, *Waste Management*, 23 (3), 253-260.

- Kruse, A. ve Dinjus, E., 2007a, Hot compressed water as reaction medium and reactant: 2. Degradation reactions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 41 (3), 361-379.
- Kruse, A. ve Dinjus, E., 2007b, Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 39 (3), 362-380.
- Langlais, B., Reckhow, D. ve R. Brink, D., 1991, *Ozone in Water Treatment*, Lewis Publisher, p.
- Ledesma, E. B., Kalish, M. A., Nelson, P. F., Wornat, M. J. ve Mackie, J. C., 2000, Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar, *Fuel*, 79 (14), 1801-1814.
- Lee, Y. ve von Gunten, U., 2016, Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2 (3), 421-442.
- Levec, J. ve Pintar, A., 2007, Catalytic wet-air oxidation processes: A review, *Catalysis Today*, 124 (3-4), 172-184.
- 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 (11), 2122-2129.
- Li, H., Wan, J., Ma, Y. ve Wang, Y., 2016a, Reaction pathway and oxidation mechanisms of dibutyl phthalate by persulfate activated with zero-valent iron, *Science of The Total Environment*, 562, 889-897.
- Li, J., Zhao, L., Qin, L., Tian, X., Wang, A., Zhou, Y., Meng, L. ve Chen, Y., 2016b, Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes, *Chemosphere*, 146, 442-449.
- Li, L., Chen, P. ve Gloyna, E. F., 1991, Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds, *AIChE Journal*, 37 (11), 1687-1697.
- Liu, J. J., Wang, X. C. ve Fan, B., 2010, Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment, p.
- Liu, Z.-h., Kanjo, Y. ve Mizutani, S., 2009, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review, *Science of The Total Environment*, 407 (2), 731-748.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. ve Wang, X. C., 2014, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641.
- Lv, X., Xiao, S., Zhang, G., Jiang, P. ve Tang, F., 2016, Occurrence and removal of phenolic endocrine disrupting chemicals in the water treatment processes, *Sci Rep*, 6, 22860.
- Mackul'ak, T., Prousek, J. ve Švorc, L. u., 2011, Degradation of atrazine by Fenton and modified Fenton reactions, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 142 (6), 561-567.
- Mantzavinos, D. ve Kalogerakis, N., 2005, Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview, *Environment International*, 31 (2), 289-295.
- Martinen, S. K., Kettunen, R. H. ve Rintala, J. A., 2003, Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates, *Science of The Total Environment*, 301 (1), 1-12.

- McGrath, T. E., Chan, W. G. ve Hajaligol, M. R., 2003, Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66 (1), 51-70.
- Medellin-Castillo, N. A., Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. ve Mendez-Diaz, J. D., 2013, Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂), O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon), *Sci Total Environ*, 442, 26-35.
- Meijers, R. T., Oderwald-Muller, E., Nuhn, P. A. N. M. ve Kruithof, J. C., 1995, Degradation of Pesticides by Ozonation and Advanced Oxidation, *Ozone: Science & Engineering*, 17 (6), 673-686.
- Mendoza-Marín, C., Osorio, P. ve Benítez, N., 2010, Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1), 851-855.
- Miller, J. S. ve Olejnik, D., 2004, Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Solution, *Ozone: Science & Engineering*, 26 (5), 453-464.
- Minok, K., Lee, W. K. ve Lee, C. H., 1997, New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction, *Chemical Engineering Science*, 52 (7), 1201-1214.
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V. ve Joshi, J. B., 1995, Wet Air Oxidation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1), 2-48.
- Modell, M., 1985, Detoxification and Disposal of Hazardous Organic Chemicals by Processing in Supercritical Water, p.
- Mor, S., Khaiwal, R., Dahiya, R. P. ve Chandra, A., 2006, Leachate Characterization and Assessment of Groundwater Pollution Near Municipal Solid Waste Landfill Site, p.
- Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A. ve Rodriguez, J. J., 2011, Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1), 993-1000.
- Nidheesh, P. V. ve Gandhimathi, R., 2012, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299, 1-15.
- Nieuwenhuijzen, A. F., 2002, Scenario Studies into Advanced Particle Removal in the Physical-Chemical Pre-treatment of Wastewater, p.
- Ning, B., Graham, N. J. ve Zhang, Y., 2007, Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone - part II: indirect reaction, *Chemosphere*, 68 (6), 1173-1179.
- Nitoi, I., Oncescu, T. ve Oancea, P., 2013, Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (1), 305-309.
- Oliveira, C., Alves, A. ve Madeira, L. M., 2014, Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent, *Chemical Engineering Journal*, 241, 190-199.
- Oller, I., Malato, S. ve Sanchez-Perez, J. A., 2011, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review, *Sci Total Environ*, 409 (20), 4141-4166.
- Onwudili, J. A. ve Williams, P. T., 2007, Reaction mechanisms for the decomposition of phenanthrene and naphthalene under hydrothermal conditions, *The Journal of Supercritical Fluids*, 39 (3), 399-408.
- Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M. ve Ovelleiro, J. L., 2008, Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere*, 71, 97-106.
- Oshima, Y., Hori, K., Toda, M., Chommanad, T. ve Koda, S., 1998, Phenol oxidation kinetics in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 13 (1), 241-246.

- Otgon, N., Zhang, G. ve Yang, C., 2017, Arsenic removal from waste water by ozone oxidation combined with ferric precipitation, p.
- Oturan, N., Brillas, E. ve Oturan, M. A., 2012, Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode, *Environmental Chemistry Letters*, 10 (2), 165-170.
- Oturan, N., van Hullebusch, E. D., Zhang, H., Mazeas, L., Budzinski, H., Le Menach, K. ve Oturan, M. A., 2015, Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes, *Environ Sci Technol*, 49 (20), 12187-12196.
- Ozaki, N., Takamura, Y., Kojima, K. ve Kindaichi, T., 2015, Loading and removal of PAHs in a wastewater treatment plant in a separated sewer system, *Water Research*, 80, 337-345.
- Öztürk, İ., Onay, T. T., Çalli, B., Mertoğlu, B. ve Yildiz, Ş., 2010, Sızıntı suyu yönetimi İhtisas komisyonu taslak çalışma raporu, *T.C. ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI (Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü)*.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J. ve Esplugas, S., 2004, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (4), 219-256.
- Pereira, R. O., Postigo, C., de Alda, M. L., Daniel, L. A. ve Barceló, D., 2011, Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products, *Chemosphere*, 82 (6), 789-799.
- Poerschmann, J. ve Trommler, U., 2009, Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent—Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation, *Journal of Chromatography A*, 1216 (29), 5570-5579.
- Postacchini, L., Ciarapica, F. E. ve Bevilacqua, M., 2018, Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable chemical alternatives, *Journal of Cleaner Production*, 183, 1021-1033.
- Poznyak, T., Bautista, G. L., Chairez, I., Cordova, R. I. ve Rios, L. E., 2008, Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment, *J Hazard Mater*, 152 (3), 1108-1114.
- Pruden, A., Pei, R., Storteboom, H. ve Carlson, K. H., 2006, Antibiotic Resistance Genes as Emerging Contaminants: Studies in Northern Colorado, *Environmental Science & Technology*, 40 (23), 7445-7450.
- Qiang, Z., Dong, H., Zhu, B., Qu, J. ve Nie, Y., 2013, A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs), *Chemosphere*, 92 (8), 986-992.
- Qiao, M., Qi, W., Liu, H. ve Qu, J., 2014, Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant, *Water Research*, 52, 11-19.
- Ramteke, L. P. ve Gogate, P. R., 2015, Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 247-260.
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. ve Silva, A. M., 2015, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ Int*, 75, 33-51.
- Richter, H. ve Howard, J. B., 2000, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (4), 565-608.

- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G. ve Ocampo-Pérez, R., 2013, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, 93 (7), 1268-1287.
- Rocha, E. M., Mota, F. S., Vilar, V. J. ve Boaventura, R. A., 2013, Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction, *Environ Sci Pollut Res Int*, 20 (9), 5994-6006.
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A. ve Penuela, G. A., 2014, Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review, *Sci Total Environ*, 478, 201-225.
- Russell L., H., Brenton Y.M., J. ve Kolis, J. W., 1998, Organic synthesis in subcritical water Oxidation of alkyl aromatics, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12, 255-260.
- Sánchez-Lafuente, C., Furlanetto, S., Fernández-Arévalo, M., Alvarez-Fuentes, J., Rabasco, A. M., Fauci, M. T., Pinzauti, S. ve Mura, P., 2002, Didanosine extended-release matrix tablets: optimization of formulation variables using statistical experimental design, *International Journal of Pharmaceutics*, 237 (1), 107-118.
- Sanchis, S., Polo, A. M., Tobajas, M., Rodríguez, J. J. ve Mohedano, A. F., 2014, Coupling Fenton and biological oxidation for the removal of nitrochlorinated herbicides from water, *Water Research*, 49, 197-206.
- Sastry, S. V. ve Khan, M. A., 1998, Aqueous based polymeric dispersion: Plackett–Burman design for screening of formulation variables of Atenolol Gastrointestinal Therapeutic System, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 73 (2), 105-112.
- Savage, P. E., 1999, Organic Chemical Reactions in Supercritical Water, *Chemical Reviews*, 99 (2), 603-622.
- Sawyer, D. T., Sobkowiak, A. ve Matsushita, T., 1996, Metal [ML_x; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxygen for the Oxygenation of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry, *Accounts of Chemical Research*, 29 (9), 409-416.
- Schäfer, A. I., Akanyeti, I. ve Semião, A. J. C., 2011, Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens, *Advances in Colloid and Interface Science*, 164 (1), 100-117.
- Schollee, J. E., Bourgin, M., von Gunten, U., McArdell, C. S. ve Hollender, J., 2018, Non-target screening to trace ozonation transformation products in a wastewater treatment train including different post-treatments, *Water Research*, 142, 267-278.
- Serpone, N., Horikoshi, S. ve Emeline, A. V., 2010, Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11 (2), 114-131.
- Shabani, M., Fatehifar, E., Khoshfetrat, A. ve Kahforoushan, D., 2015, Contamination Removal of Landfill Leachate by using Ozone Treatment. The 9th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC 2015). Shiraz, Iran,.
- Shiu, W.-Y. ve Mackay, D., 1997, Henry's Law Constants of Selected Aromatic Hydrocarbons, Alcohols, and Ketones, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42 (1), 27-30.
- Silva, C. P., Otero, M. ve Esteves, V., 2012, Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review, *Environmental Pollution*, 165, 38-58.
- Singh, S. K., Dodge, J., Durrani, M. J. ve Khan, M. A., 1995, Optimization and characterization of controlled release pellets coated with an experimental latex: I. Anionic drug, *International Journal of Pharmaceutics*, 125 (2), 243-255.
- Sirés, I. ve Brillas, E., 2012, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environment International*, 40, 212-229.

- Soon, A. N. ve Hameed, B. H., 2011, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination*, 269 (1), 1-16.
- Stachelin, J. ve Hoigne, J., 1982, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 16 (10), 676-681.
- Stasinakis, A. S., Kordoutis, C. I., Tsiouma, V. C., Gatidou, G. ve Thomaidis, N. S., 2010, Removal of selected endocrine disruptors in activated sludge systems: Effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation, *Bioresource Technology*, 101 (7), 2090-2095.
- Stavbara, S., Hrcic, M. K., Premzic, K., Kolard, M. ve Turka, S. S., 2017, Sub- and supercritical water oxidation of wastewater containing amoxicillin and ciprofloxacin, *The Journal of Supercritical Fluids*, 128, 73-78.
- Stenstrom, M. K., Cardinal, L. ve Libra, J., 1989, Treatment of hazardous substances in wastewater treatment plants, *Environmental Progress*, 8 (2), 107-112.
- Suarez, S., Lema, J. M. ve Omil, F., 2010, Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions, *Water Research*, 44 (10), 3214-3224.
- Subramaniam, R., Gang, D. D., Nie, J., Bajpai, R., Dufreche, S., Baudier, J., Sharp, R. ve Zappi, M. E., 2017, Application of Response Surface Methodology for Optimization of Treatment for an Aged Landfill Leachate Using Fenton's Oxidation Reagent, *Environmental Engineering Science*, 34 (10), 731-739.
- Sun, S., Jia, L., Li, B., Yuan, A., Kong, L., Qi, H., Ma, W., Zhang, A. ve Wu, Y., 2018, The occurrence and fate of PAHs over multiple years in a wastewater treatment plant of Harbin, Northeast China, *Science of The Total Environment*, 624, 491-498.
- Sun, W., Gamez, V. M., Otero-Gonzalez, L., Cho, Y., Ober, C. K. ve Sierra-Alvarez, R., 2013, Biodegradability, Cytotoxicity, and Physicochemical Treatability of Two Novel Perfluorooctane Sulfonate-Free Photoacid Generators, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 64 (2), 187-197.
- Svanström, M., Fröling, M., Modell, M., Peters, W. A. ve Tester, J., 2004, Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge, *Resources, Conservation and Recycling*, 41 (4), 321-338.
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J. ve Nghiem, L. D., 2011, Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties, *Water Research*, 45 (8), 2439-2451.
- Tchobanoglous, G., Franklin, L. M., Burton ve Stensel, H. D., 2003, Adsorption. In: Metcalf & Eddy Inc., Ed., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, New York, p. 1138-1162.
- Ternes, T. A., Joss, A. ve Siegrist, H., 2004, Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment, *Environmental Science & Technology*, 38 (20), 392A-399A.
- Thomason, T. B. ve Modell, M., 1984, Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes, *Hazardous Waste*, 1 (4), 453-467.
- Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L. ve Ghrabi, A., 2007, Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1), 316-324.
- Trapido, M., Veressinina, Y. ve Munter, R., 1995, Ozonation and Advanced Oxidation Processes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solutions - A Kinetic Study, *Environmental Technology*, 16 (8), 729-740.

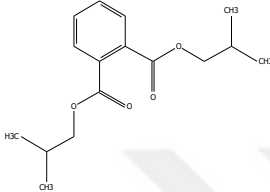
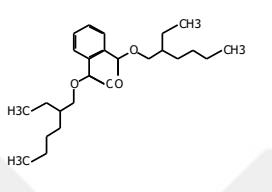
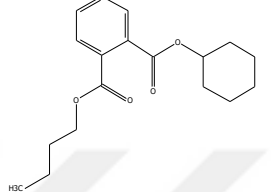
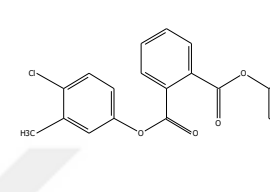
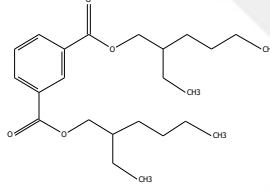
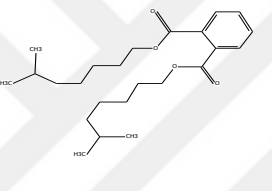
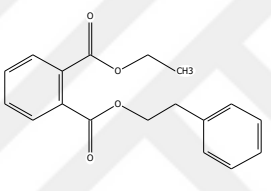
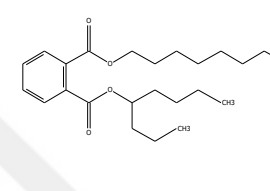
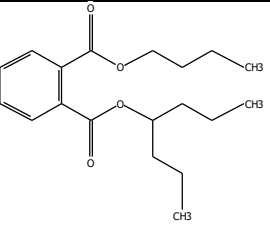
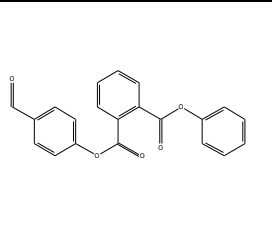
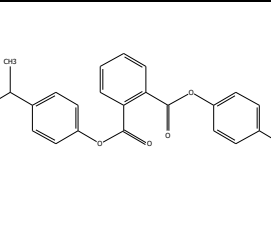
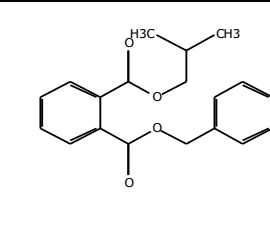
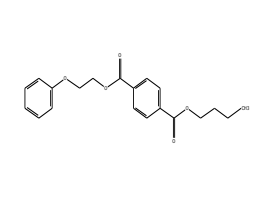
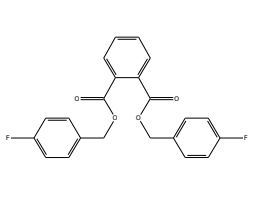
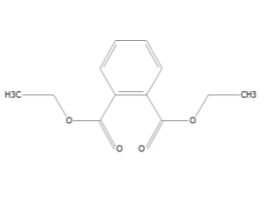
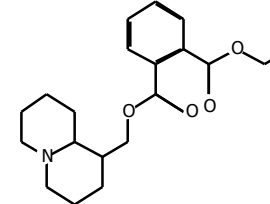
- USEPA, 1995, Manual : ground-water and leachate treatment systems. Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Center for Environmental Research Information.
- Vadillo, V., Sánchez-Oneto, J., Portela, J. R. ve Martínez de la Ossa, E. J., 2014, Chapter 9 - Supercritical Water Oxidation for Wastewater Destruction with Energy Recovery, In: Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications, Eds: Anikeev, V. ve Fan, M., *Boston: Elsevier*, p. 181-190.
- Vallejo, M., Fresnedo San Román, M., Ortiz, I. ve Irabien, A., 2015, Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment, *Chemosphere*, 118, 44-56.
- Van den Brink, P. J., 2008, Ecological Risk Assessment: From Book-Keeping to Chemical Stress Ecology, *Environmental Science & Technology*, 42 (24), 8999-9004.
- Vohra, A. ve Satyanarayana, T., 2002, Statistical optimization of the medium components by response surface methodology to enhance phytase production by *Pichia anomala*, *Process Biochemistry*, 37 (9), 999-1004.
- von Sonntag, C. ve von Gunten, U., 2012, Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment, *London, IWA Publishing*, p.
- W. F. Kampschmidt, L. ve P. Wibaut, J., 2010, On the ozonization and the ozonolysis of naphthalene, 2,3-dimethylnaphthalene, and 1,4-dimethylnaphthalene in connection with the reactivity of the ring system, p.
- Walling, C., 1998, Intermediates in the Reactions of Fenton Type Reagents, *Accounts of Chemical Research*, 31 (4), 155-157.
- Wan, J., Das, S., Mitra Ray, N., Khan, A. ve Chakraborty, T., 2016, Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes, In, Eds, p.
- Williams, P. T. ve Taylor, D. T., 1993, Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons, *Fuel*, 72 (11), 1469-1474.
- Williams, P. T. ve Onwudili, J. A., 2006, Destruction of environmental organic pollutants by supercritical water oxidation, *Environ Technol*, 27 (8), 823-834.
- Wowkonowicz, P. ve Kijeńska, M., 2017, Phthalate release in leachate from municipal landfills of central Poland, *PloS one*, 12 (3), e0174986-e0174986.
- Wu, Q., Shi, H., Adams, C. D., Timmons, T. ve Ma, Y., 2012, Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan, *Sci Total Environ*, 439, 18-25.
- 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 (2), 112-120.
- Xu, Q., Siracusa, G., Di Gregorio, S. ve Yuan, Q., 2018, COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs), *Process Safety and Environmental Protection*, 120, 278-285.
- Xu, Z. R., Zhu, W., Li, M., Zhang, H. W. ve Gong, M., 2013, Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from supercritical water gasification of wet sewage sludge, *Applied Energy*, 102, 476-483.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H. ve Nakasugi, O., 2001, Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates, *Chemosphere*, 42 (4), 415-418.
- Yang, K., Yu, J., Guo, Q., Wang, C., Yang, M., Zhang, Y., Xia, P., Zhang, D. ve Yu, Z., 2017, Comparison of micropollutants' removal performance between pre-ozonation and post-ozonation using a pilot study, *Water Res*, 111, 147-153.
- Yao, J.-J., Huang, Z.-H. ve Masten, S. J., 1998, The ozonation of pyrene: Pathway and product identification, *Water Research*, 32 (10), 3001-3012.

- Yu, D., Aihara, M. ve Antal, M. J., 1993, Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water, *Energy & Fuels*, 7 (5), 574-577.
- Zarean, M., Bina, B., Afshin, E., Pourzamani, H. ve Esteki, F., 2015, Degradation of di-2-ethylhexyl phthalate in aqueous solution by advanced oxidation process, *International Journal of Environmental Health Engineering* |, 4 (3).
- 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 (2), 1306-1312.
- Zhang, K., Liu, Y., Chen, Q., Luo, H., Zhu, Z., Chen, W., Chen, J. ve Mo, Y., 2018, Biochemical pathways and enhanced degradation of di-n-octyl phthalate (DOP) in sequencing batch reactor (SBR) by *Arthrobacter* sp. SLG-4 and *Rhodococcus* sp. SLG-6 isolated from activated sludge, *Biodegradation*, 29 (2), 171-185.
- Zhang, Q., Wang, S., Wang, L. ve Xu, D., 2007, Catalytic Hydrogen Production from Municipal Sludge in Supercritical Water with Partial Oxidation, *Challenges of Power Engineering and Environment*, Berlin, Heidelberg, 1252-1255.
- Zhou, T., 2011, Removal of Organic Micropollutants by Coagulation in Wastewater Treatment, *Delft University of Technology*, Delft University of Technology.
- Zou, D., Chi, Y., Dong, J., Fu, C. ve Ni, M., 2014, Supercritical water oxidation of MSW leachate: Factor analysis and behavior of heavy metals, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33 (4), 1117-1124.

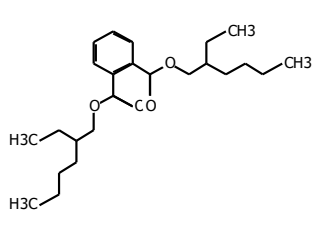
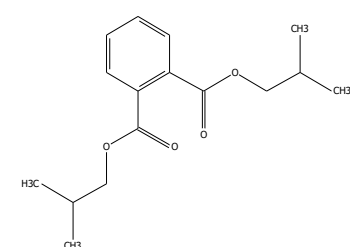
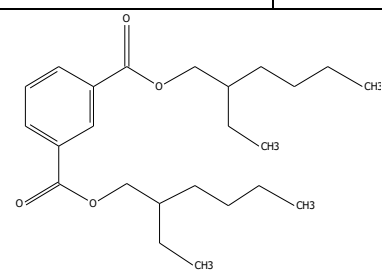
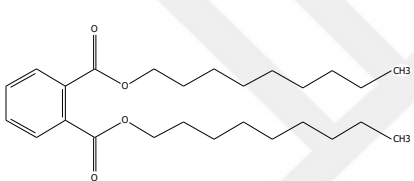
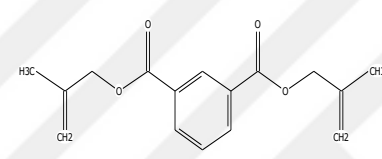
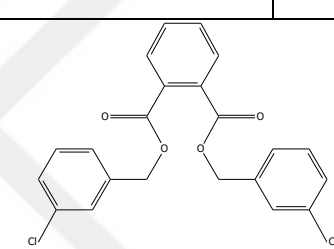
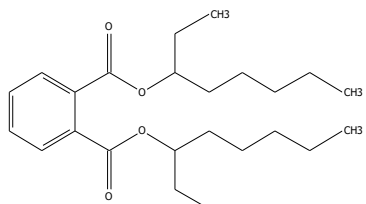
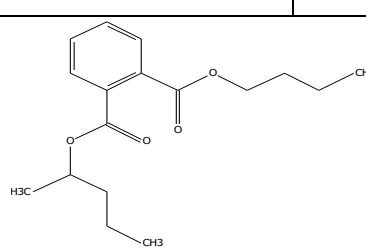
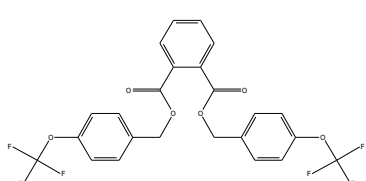
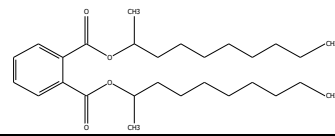
EKLER

EK-1 Süperkritik Su Oksidasyonu prosesindeki arıtma şartlarında kütüphane taraması sonucu elde edilen ftalik maddeler

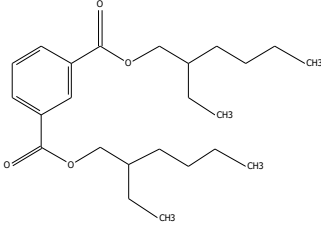
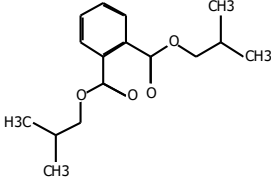
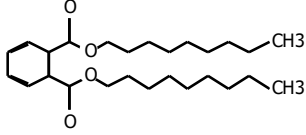
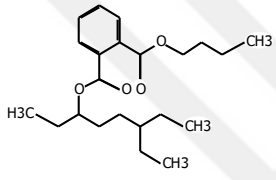
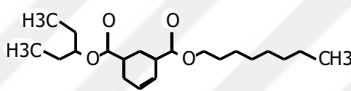
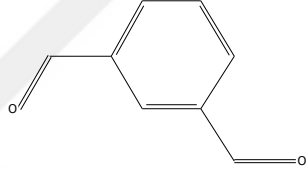
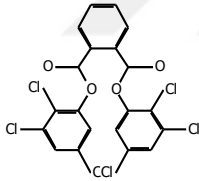
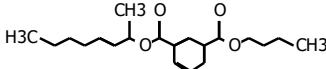
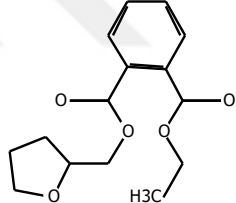
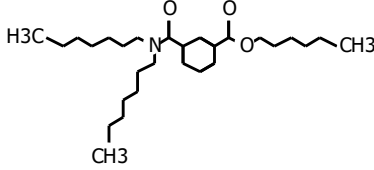
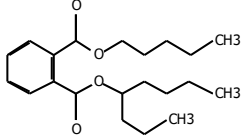
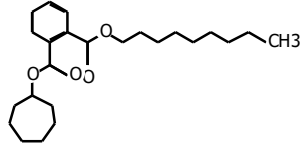
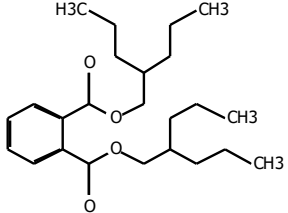
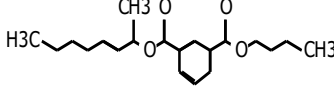
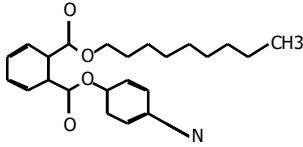
Çizelge 1. Ham sızıntı suyu ve farklı arıtım şartlarında GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Diisobutyl phthalate	4,68E+05	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	1,51E+06	Butyl cyclohexyl phthalate	1,14E+04	Isophthalic acid, 4-chloro-3-methylphenyl hexyl ester	5001
							
D-n-octyl phthalate	7,52E+05	Diisooctyl phthalate	2,70E+05	Diethyl Phthalate	3524	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	2846
							
Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	1,78E+04	Phthalic acid, 4-formylphenyl phenyl ester	5286	Phthalic acid, 4-isopropylphenyl 4-methoxyphenyl ester	3850	Phthalic acid, 3-iodobenzyl isobutyl ester	2174
							
Terephthalic acid, butyl 2-phenoxyethyl ester	3081	Phthalic acid, di(4-fluorobenzyl) ester	4,16E+04	Phthalic acid, ethyl 2-phenylethyl ester	9735	Phthalic acid, ethyl 2H-octahydroquinazoline-1-methyl ester	6328
							

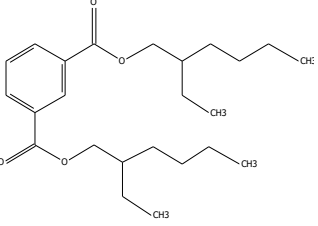
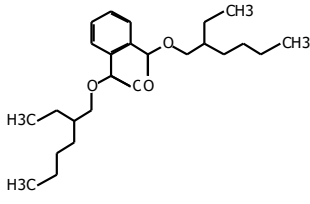
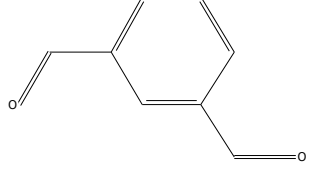
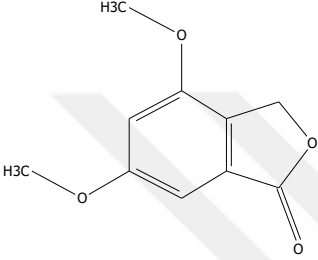
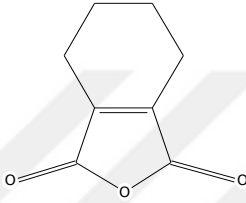
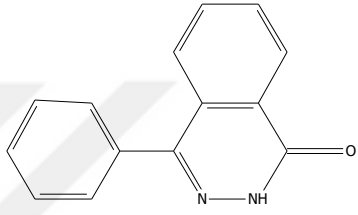
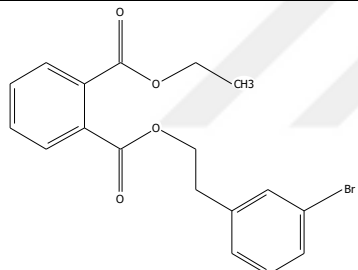
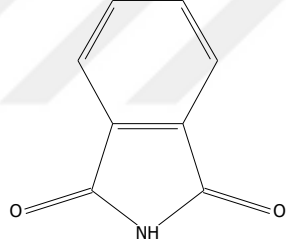
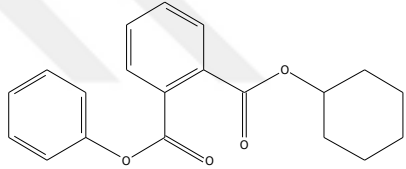
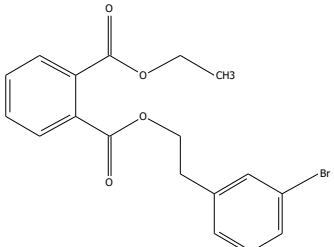
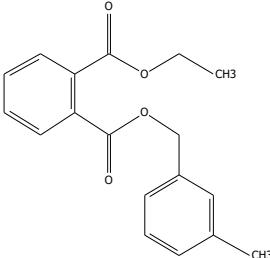
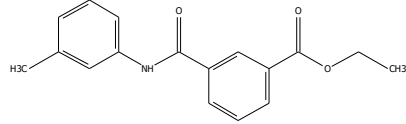
Çizelge 2. 230 bar, 375 °C, 1.6 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	3,90E+06	Diisobutyl phthalate	4,15E+05	D-n-octyl phthalate	1,28E+05
					
Dinonyl phthalate	1,74E+04	Isophthalic acid, di(2-methylprop-2-en-1-yl) ester	2,16E+04	Phthalic acid, di(3-chlorobenzyl) ester	3,00E+04
					
Phthalic acid, di(oct-3-yl) ester	1,26E+04	Phthalic acid, butyl 2-pentyl ester	5,09E+04	Phthalic acid, di(4-trifluoromethoxybenzyl) ester	6621
					
Didecan-2-yl phthalate	1,95E+04				
					

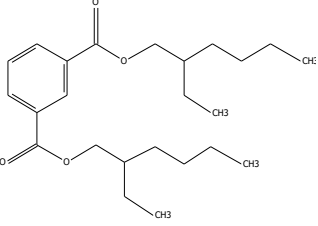
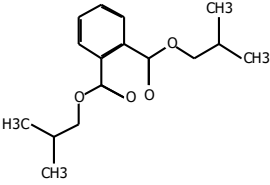
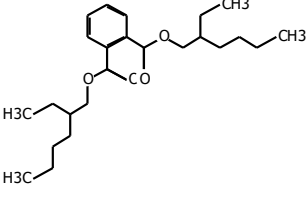
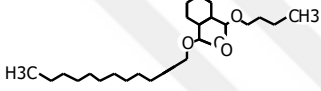
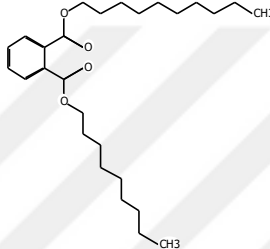
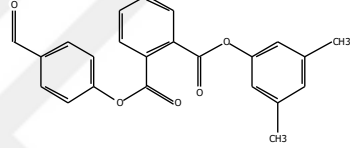
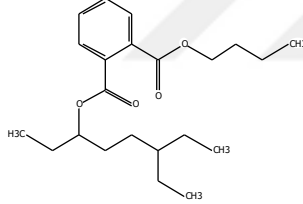
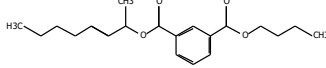
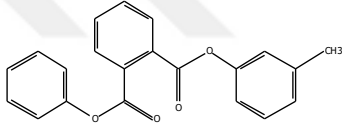
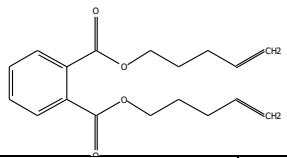
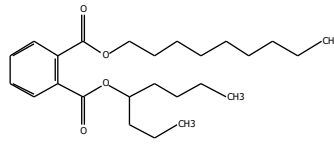
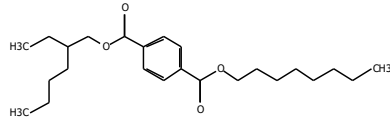
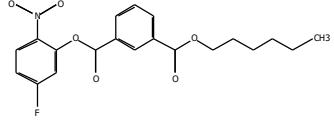
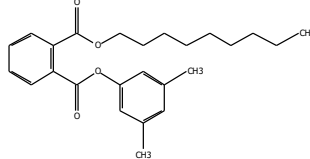
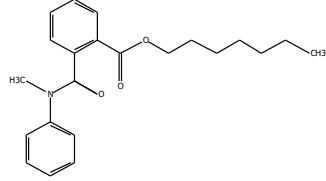
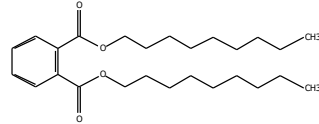
Çizelge 3. 230 bar, 375 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
D-n-octyl phthalate	1,66E+05	Diisobutyl phthalate	8,01E+04	Dinonyl phthalate	1,48E+04
					
Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	1,90E+04	Isophthalic acid, octyl 3-pentyl ester	1,30E+05	Isophthalaldehyde	4,13E+04
					
Phthalic acid, di(2,3,5-trichlorophenyl) ester	3184	Isophthalic acid, butyl 2-isopropylphenyl ester	5364	Phthalic acid, 4-cyanophenyl nonyl ester	6343
					
Isophthalic acid, monoamide, N,N-diheptyl-, hexyl ester	1473	Phthalic acid, 4-octyl pentyl ester	5177	Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	6908
					
Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	4,13E+05	Isophthalic acid, butyl oct-3-en-2-yl ester	5785	Phthalic acid, ethyl furfuryl ester	6345
					

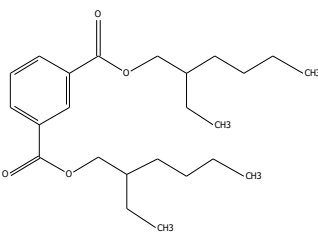
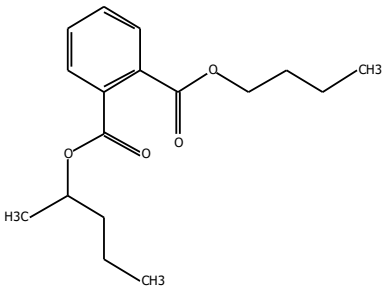
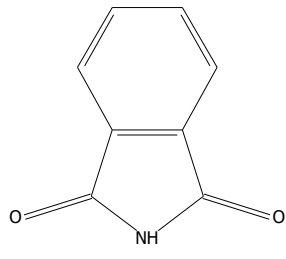
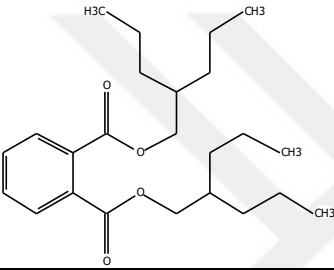
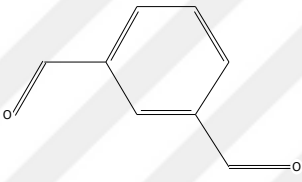
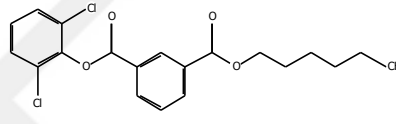
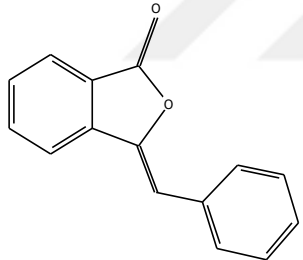
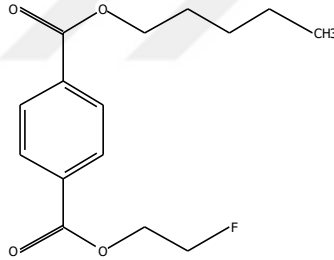
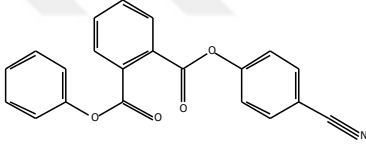
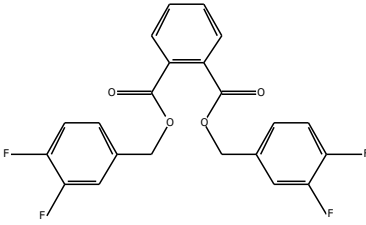
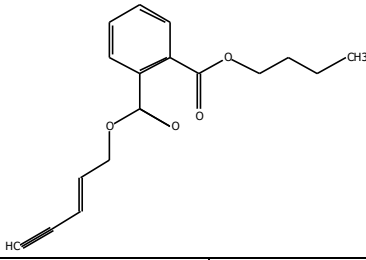
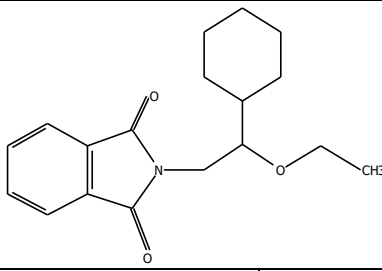
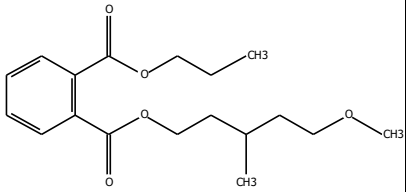
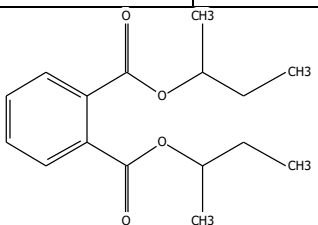
Çizelge 4. 230 bar, 375 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında artılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
D-n-octyl phthalate	1,91E+05	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	9,45E+05	Isophthalaldehyde	6,30E+04
					
Phthalide, 4,6-dimethoxy-	2,39E+04	3,4,5,6-Tetrahydrophtalic anhydride	1,28E+05	1(2H)-Phthalazinone, 4-phenyl-	8252
					
Phthalic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl 2-ethylhexyl ester	3329	Phthalimide	5,85E+04	Phthalic acid, cyclohexyl phenyl ester	7031
					
Phthalic acid, 2-(3-bromophenyl)ethyl ester	3469	Phthalic acid, 3-methylbenzyl ester	5126	Isophthalic acid, monoamide, N-(3-methylphenyl)-, ethyl ester	674
					

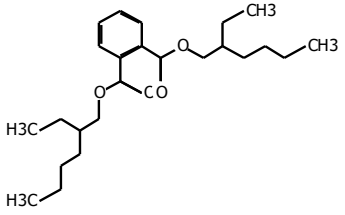
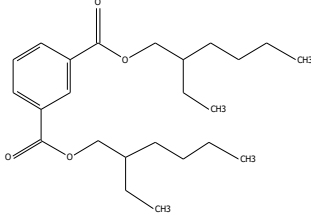
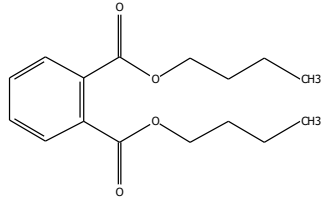
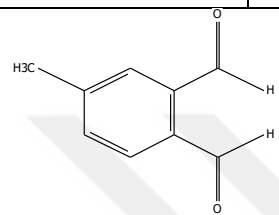
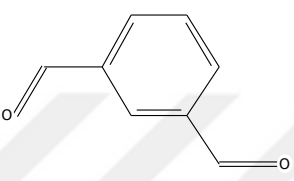
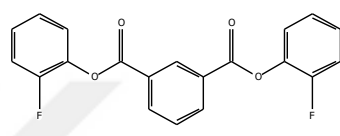
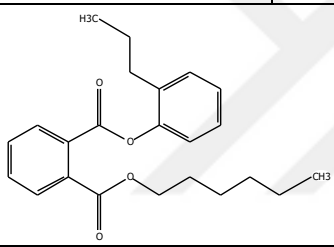
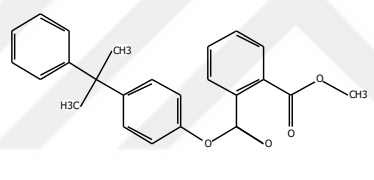
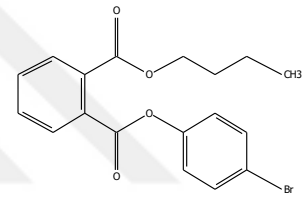
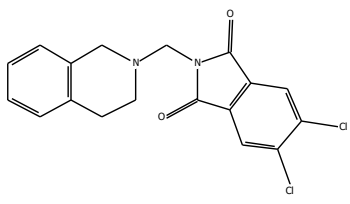
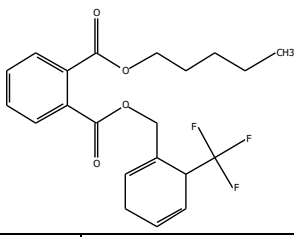
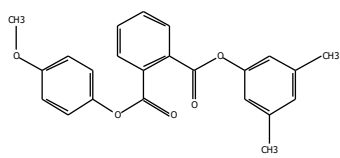
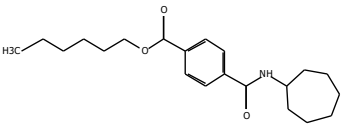
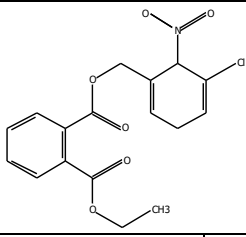
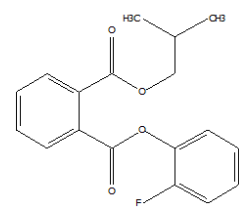
Çizelge 5. 230 bar, 375 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında artılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

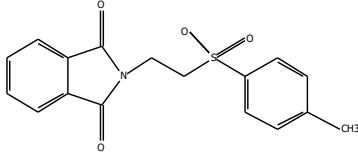
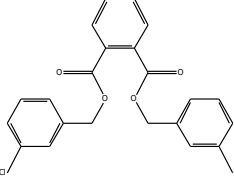
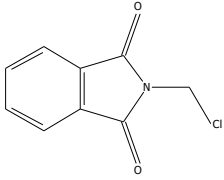
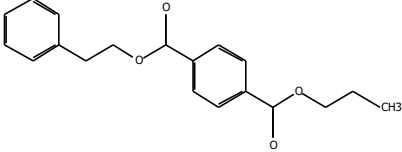
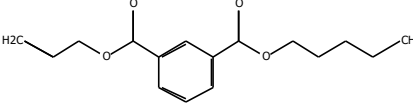
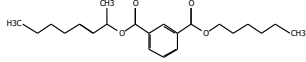
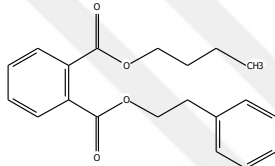
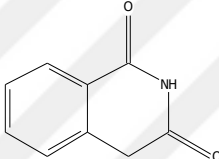
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
D-n-octyl phthalate	4,29E+05	Diisobutyl phthalate	2,44E+04	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	4,44E+05
					
Phthalic acid, butyl tridec-2-yn-1-yl ester	1,01E+04	Phthalic acid, decyl nonyl ester	1,25E+04	Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl 4-formylphenyl ester	4751
					
Phthalic acid, 6-ethyl-3-octyl butyl ester	1,05E+04	Isophthalic acid, butyl oct-3-en-2-yl ester	7771	Phthalic acid, 3-methylphenyl phenyl ester	734
					
Dipent-4-enyl phthalate	4640	Phthalic acid, nonyl 4-octyl ester	3137	Terephthalic acid, 2-ethylhexyl octyl ester	3061
					
Isophthalic acid, hexyl 2-nitro-5-fluorophenyl ester	2768	Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl nonyl ester	6375	Phthalic acid, monoamide, N-methyl-N-phenyl-, heptyl ester	1,04E+04
					
Butyl cyclohexyl phthalate	1,08E+04				
					

Çizelge 6. 150 bar, 300 °C, 5 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

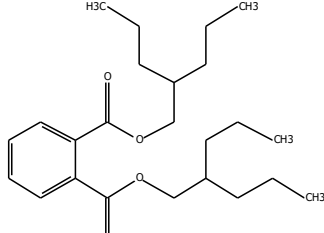
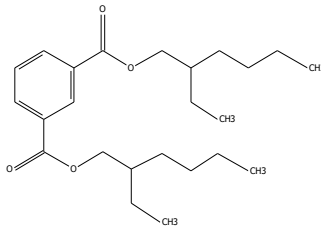
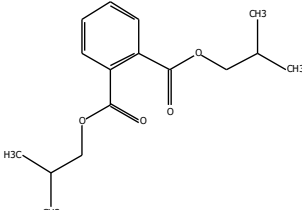
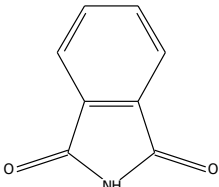
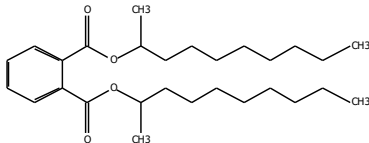
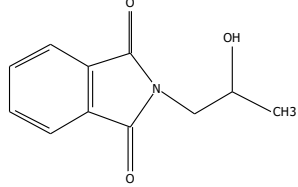
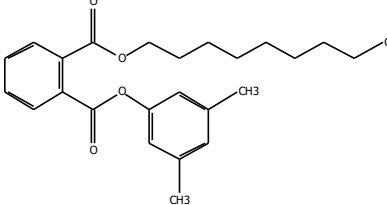
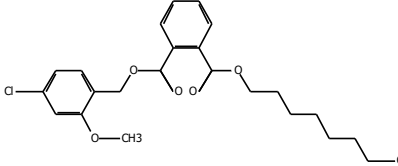
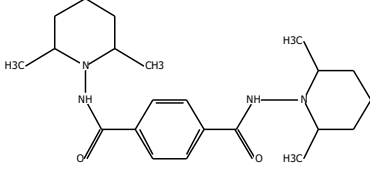
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
D-n-octyl phthalate	2,12E+05	Phthalic acid, butyl 2-pentyl ester	1,17E+05	Phthalimide	2,50E+04
					
Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	6,10E+04	Isophthalaldehyde	2,04E+04	Isophthalic acid, 2,6-dichlorophenyl hexyl ester	1848
					
Benzalphthalide	7171	Terephthalic acid, 2-fluoroethyl pentyl ester	1,59E+04	Phthalic acid, 4-cyanophenyl phenyl ester	5429
					
Phthalic acid, di(3,4-difluorobenzyl) ester	1,28E+04	Phthalic acid, butyl pent-2-en-4-yn-1-yl ester	3,42E+04	2-Ethoxy-2-cyclohexylethylphthalimide	2,63E+04
					
Phthalic acid, 5-methoxy-3-methylpentyl ester	1,26E+04	Di-sec-butyl phthalate	1,38E+05		
					

Çizelge 7. 100 bar, 375 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında artıran atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

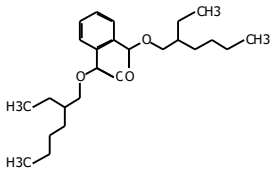
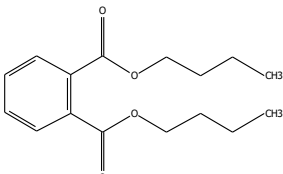
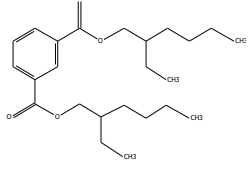
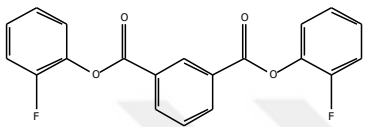
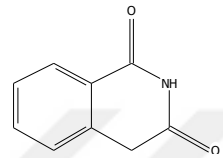
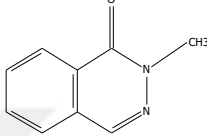
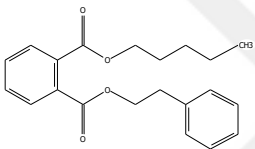
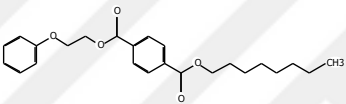
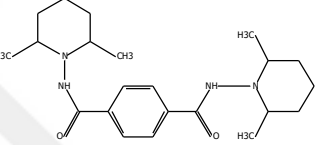
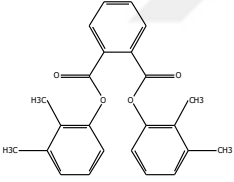
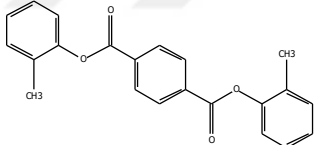
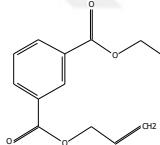
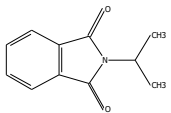
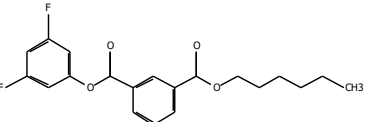
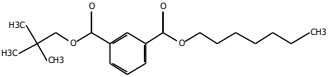
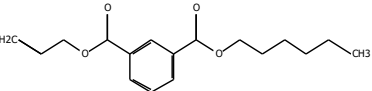
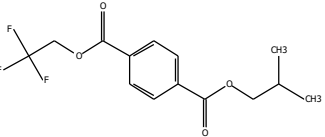
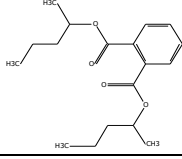
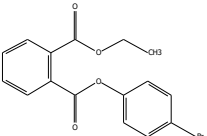
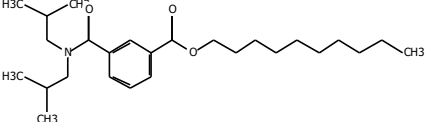
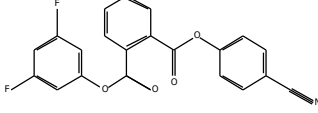
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	9,96E+04	D-n-octyl phthalate	1,50E+05	Dibutyl phthalate	1,78E+05
					
4-ethylphthalaldehyde	5,86E+05	Isophthalaldehyde	1,34E+05	Isophthalic acid, di(2-fluorophenyl) ester	1,94E+04
					
Phthalic acid, hexyl 2-propylphenyl ester	4,15E+04	Phthalic acid, methyl 4-(2-phenylprop-2-yl)phenyl ester	3,36E+04	Phthalic acid, 4-bromophenyl butyl ester	1,11E+04
					
4,5-Dichloro-N-[(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)methyl]phthalimide	4,78E+04	Phthalic acid, pentyl 2-trifluoromethylbenzyl ester	1,57E+04	Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl 4-methoxyphenyl ester	2,23E+04
					
Terephthalic acid, monoamide, N-cycloheptyl-, hexyl ester	4892	Phthalic acid, 3-chloro-2-nitrobenzyl ethyl ester	2,61E+04	Phthalic acid, 2-fluorophenyl isobutyl ester	1528
					
N-[[2-p-Tolylsulfonyl]ethyl]phthalimide	5359	Phthalic acid, di(3-chlorobenzyl) ester	4367	N-(Chloromethyl)phthalimide	1,07E+04
					4

Çizelge 7.' nin devamı					
					
Terephthalic acid, 2-phenylethyl propyl ester	2,29E+04	Isophthalic acid, allyl pentyl ester	2968	Isophthalic acid, hexyl oct-3-en-2-yl ester	2,30E+04
					
Phthalic acid, butyl 2-phenylethyl ester	5,00E+04	Homophthalimide	7,12E+04		
					

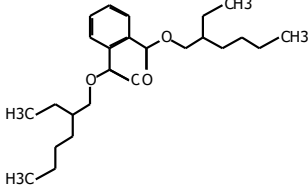
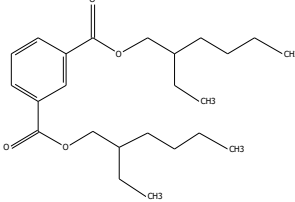
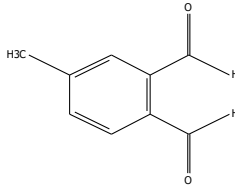
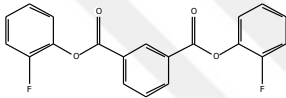
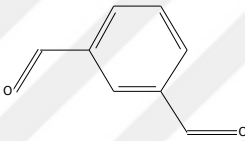
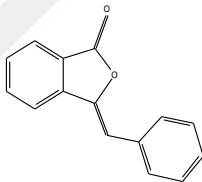
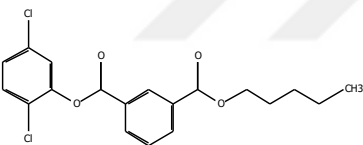
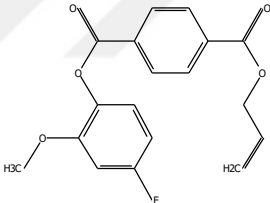
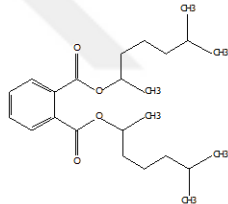
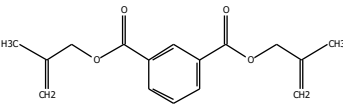
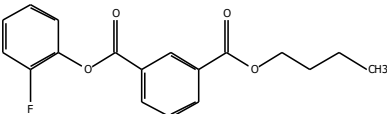
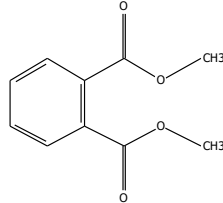
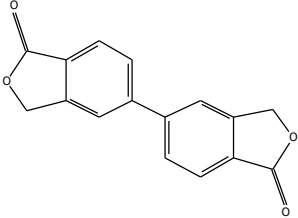
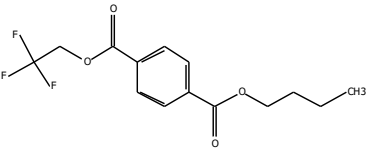
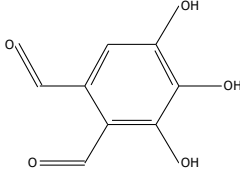
Çizelge 8. 230 bar, 500 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

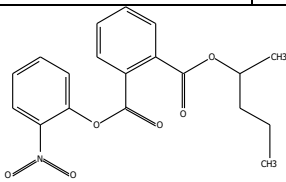
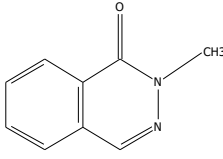
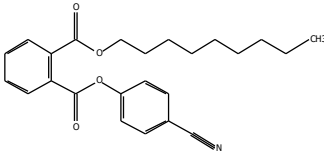
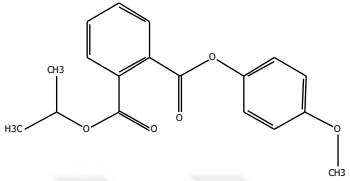
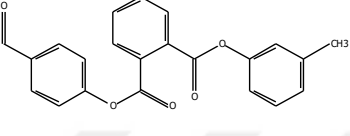
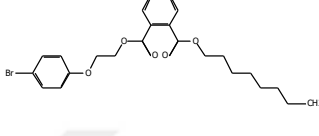
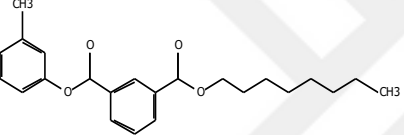
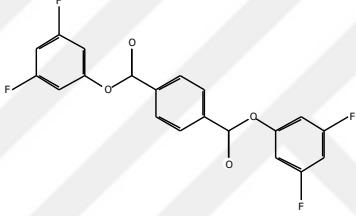
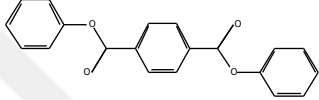
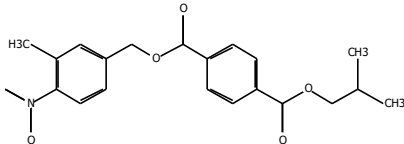
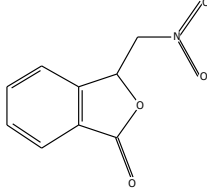
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	1,72E+05	D-n-octyl phthalate	2,12E+05	Diisobutyl phthalate	1,99E+05
					
Phthalimide	1,32E+04	Didecan-2-yl phthalate	1,34E+04	N-(2-Hydroxypropyl)phthalimide	1,00E+04
					
Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl nonyl ester	1,11E+04	Phthalic acid, 4-chloro-2-methoxybenzyl octyl ester	5431	N,N'-Bis[2,6-dimethylpiperidino]terephthalamide	4337
					

Çizelge 9. 230 bar, 375°C, 20 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

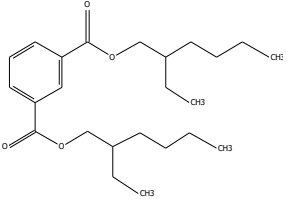
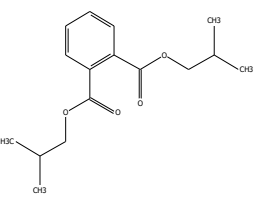
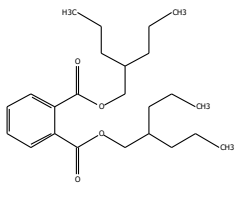
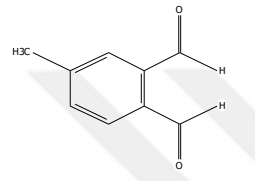
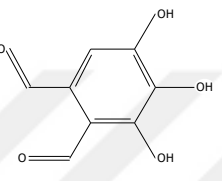
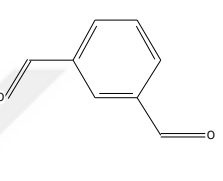
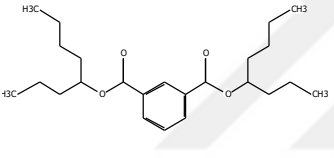
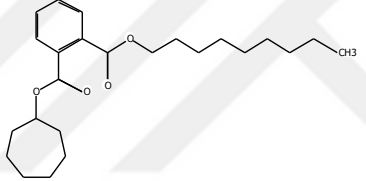
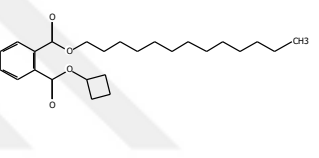
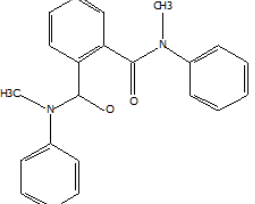
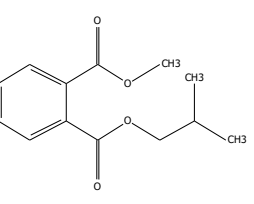
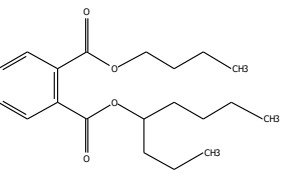
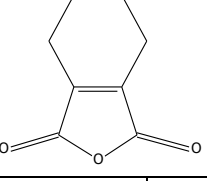
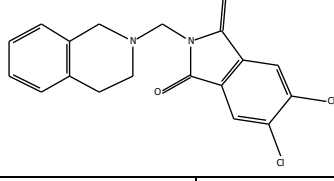
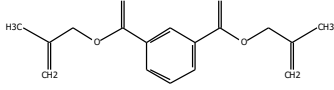
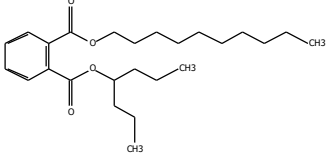
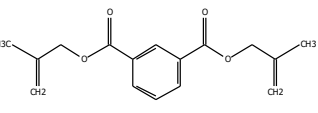
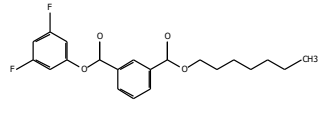
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	3,20E+06	Dibutyl phthalate	2,98E+05	D-n-octyl phthalate	2,01E+05
					
Isophthalic acid, di(2-fluorophenyl) ester	3,10E+05	Homophthalimide	1,49E+05	2-Methyl-1(2H)-phthalazinone	1,51E+04
					
Phthalic acid, pentyl 2-phenylethyl ester	9,51E+04	Terephthalic acid, octyl 2-phenoxyethyl ester	1,54E+04	N,N'-Bis[2,6-dimethylpiperidino]terephthalamide	8,38E+04
					
Phthalic acid, di(2,3-dimethylphenyl) ester	5,01E+04	Terephthalic acid, di(2-methylphenyl) ester	8,41E+04	Diallyl isophthalate	4813
					
Phthalimide, N-isopropyl-	2,20E+04	Isophthalic acid, 3,5-difluorophenyl hexyl ester	2,77E+04	Isophthalic acid, heptyl neopentyl ester	5576
					
Isophthalic acid, allyl hexyl ester	3,76E+04	Terephthalic acid, isobutyl 2,2,2-trifluoroethyl ester	1,70E+04	Phthalic acid, bis(2-pentyl) ester	1,28E+04
					
Phthalic acid, 4-bromophenyl ethyl ester	9584	Isophthalic acid, monoamide, N,N-diisobutyl-, decyl ester	819	Phthalic acid, 4-cyanophenyl 3,5-difluorophenyl ester	7847
					

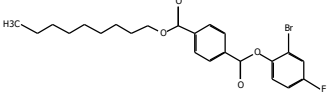
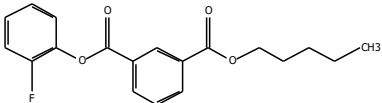
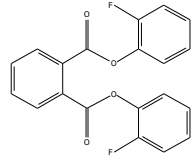
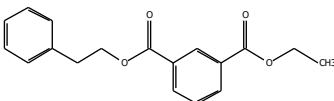
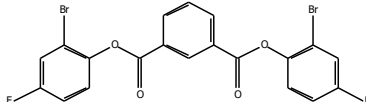
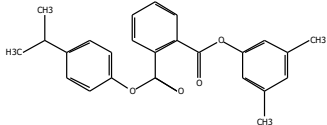
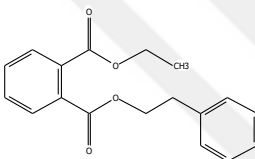
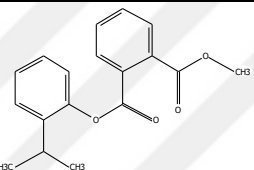
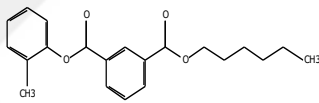
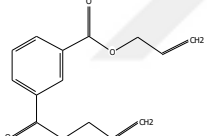
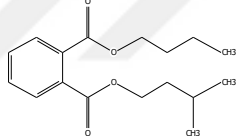
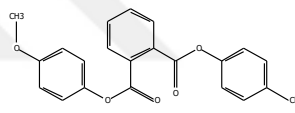
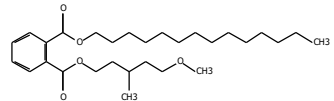
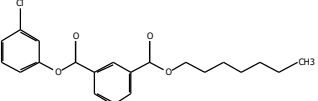
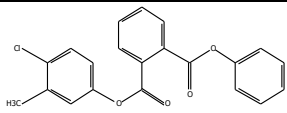
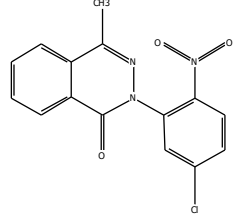
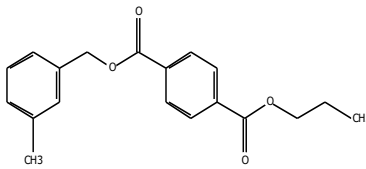
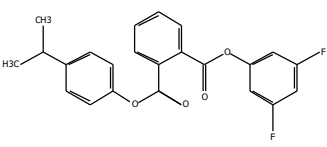
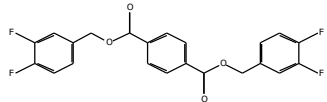
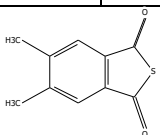
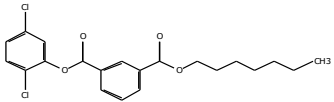
Çizelge 10. 150 bar, 450 °C, 5 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında artırılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

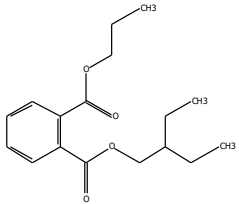
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	3,38E+05	D-n-octyl phthalate	8,27E+04	4-Methylphthalaldehyde	6,68E+05
					
Isophthalic acid, di(2-fluorophenyl) ester	5,90E+04	Isophthalaldehyde	6,48E+04	Benzaldehyde	5,85E+04
					
Isophthalic acid, 2,5-dichlorophenyl pentyl ester	2,62E+04	Terephthalic acid, allyl 4-fluoro-2-methoxyphenyl ester	6670	Phthalic acid, di(6-methylhept-2-yl) ester	5,97E+04
					
Isophthalic acid, di(2-methylprop-2-en-1-yl) ester	8492	Isophthalic acid, butyl 2-fluorophenyl ester	3837	Dimethyl phthalate	4566
					
5,5'-Bipthalide	2,29E+04	Terephthalic acid, butyl 2,2,2-trifluoroethyl ester	7908	3,4,5-Trihydroxyphthalaldehyde	2,27E+04
					

Çizelge 10' nun devamı					
Phthalic acid, 2-nitrophenyl 2-pentyl ester	5,18E+04	2-Methyl-1(2H)-phthalazinone	2,14E+04	Phthalic acid, 4-cyanophenyl nonyl ester	3,90E+04
					
Phthalic acid, 4-methoxyphenyl 2-propyl ester	2,28E+04	Phthalic acid, 4-formylphenyl 3-methylphenyl ester	1,41E+04	Phthalic acid, 2-(4-bromophenoxy)ethyl octyl ester	2724
					
Isophthalic acid, 3-methylphenyl octyl ester	5729	Terephthalic acid, di(3,5-difluorophenyl) ester	2,50E+04	Diphenyl terephthalate	7467
					
Terephthalic acid, isobutyl 4-nitro-3-methylbenzyl ester	2468	3- (Nitromethyl)phthalide	1,58E+04		
					

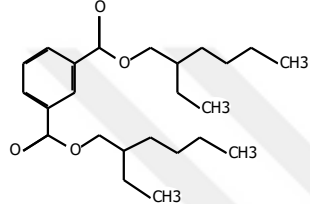
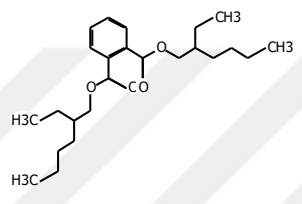
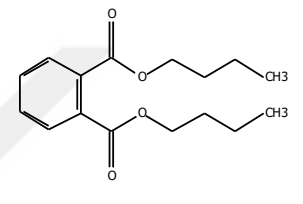
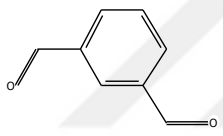
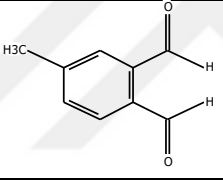
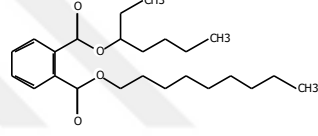
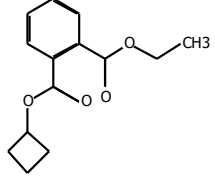
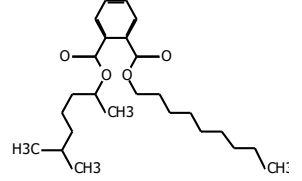
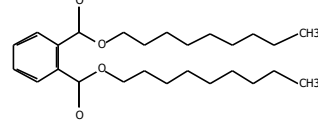
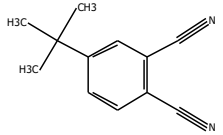
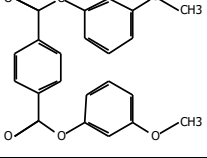
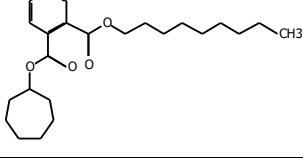
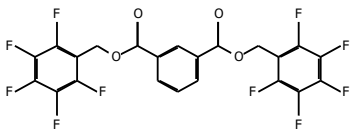
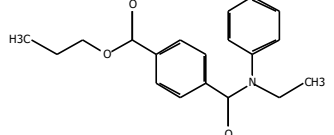
Çizelge 11. 150 bar, 450 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
D-n-octyl phthalate	1,28E+06	Diisobutyl phthalate	2,71E+06	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	1,62E+05
					
4-Methylphthalaldehyde	1,60E+06	3,4,5-Trihydroxyphthalaldehyde	5,69E+04	Isophthalaldehyde	2,19E+05
					
Isophthalic acid, di(4-octyl) ester	9,11E+05	Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	3,57E+04	Phthalic acid, cyclobutyl tridecyl ester	6,03E+04
					
Phthalic acid, diamide, N-N'-dimethyl-N-N'-bis(phenyl)-	5,42E+04	Isobutyl methyl phthalate	4,23E+04	Phthalic acid, butyl 4-octyl ester	1,77E+05
					
3,4,5,6-Tetrahydrophthalic anhydride	5,36E+05	4,5-Dichloro-N-[(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)methyl]phthalimide	2,60E+04	Isophthalic acid, di(2-methylprop-2-en-1-yl) ester	9161
					
Phthalic acid, decyl hept-4-yl ester	2,64E+04	Isophthalic acid, di(2-methylprop-2-en-1-yl) ester	5060	Isophthalic acid, 3,5-difluorophenyl heptyl ester	1,60E+04
					

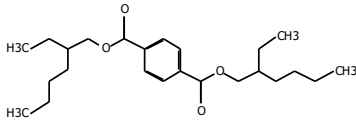
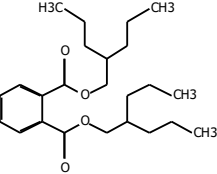
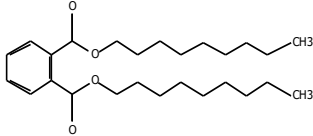
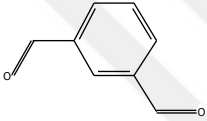
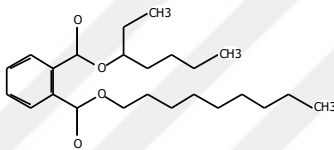
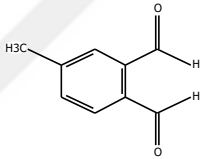
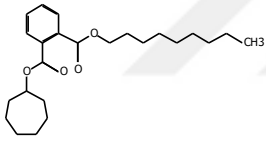
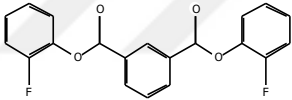
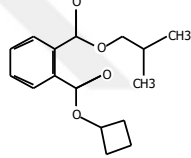
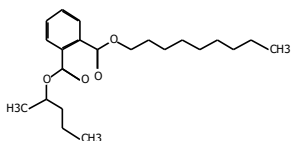
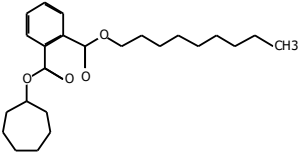
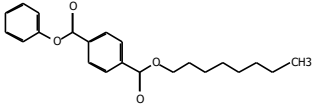
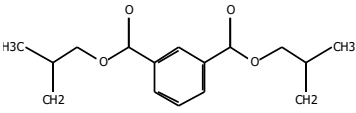
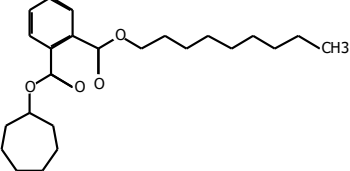
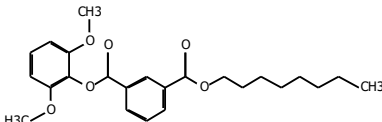
Çizelge 11' in devamı					
Terephthalic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl nonyl ester	5478	Isophthalic acid, 2-fluorophenyl pentyl ester	1,49E+04	Phthalic acid, di(2-fluorophenyl) ester	1,53E+04
					
Isophthalic acid, ethyl phenylethyl ester	5,38E+04	Isophthalic acid, di(2-bromo-4-fluorophenyl) ester	3732	Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl 4-isopropylphenyl ester	9934
					
Phthalic acid, ethyl 2-phenylethyl ester	8,50E+04	Phthalic acid, 2-isopropylphenyl methyl ester	7,77E+04	Isophthalic acid, hexyl 2-methylphenyl ester	1,42E+04
					
Diallyl isophthalate	2,59E+04	Phthalic acid, butyl 3-methylbutyl ester	7,51E+04	Phthalic acid, 4-chlorophenyl 4-methoxyphenyl ester	2943
					
Phthalic acid, 5-methoxy-3-methylpentyl tetradecyl ester	6,12E+04	Isophthalic acid, 3-chlorophenyl heptyl ester	8177	Phthalic acid, 4-chloro-3-methylphenyl phenyl ester	4,42E+04
					
Phthalazin-1(2H)-one, 2-(2-chloro-5-nitrophenyl)-4-methyl-	1082	Terephthalic acid, 3-methylbenzyl propyl ester	1,88E+04	Phthalic acid, 3,5-difluorophenyl 4-isopropylphenyl ester	2926
					
Terephthalic acid, di(3,4-difluorobenzyl) ester	6924	Thiolphthalic anhydride, 4,5-dimethyl-	8361	Isophthalic acid, 2,5-dichlorophenyl heptyl ester	7079
					

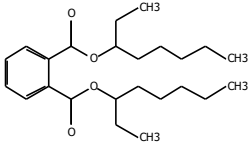
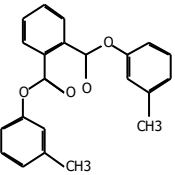
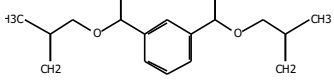
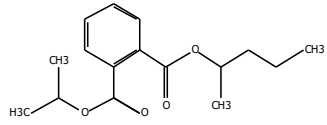
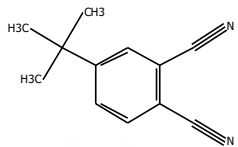
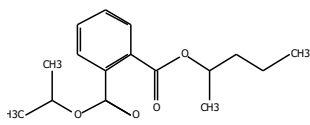
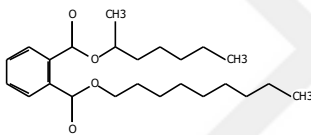
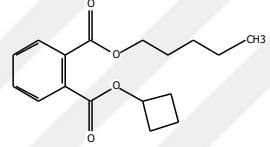
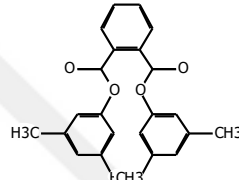
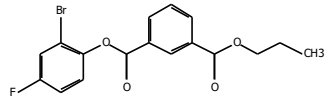
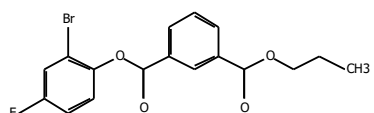
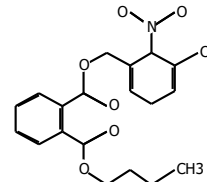
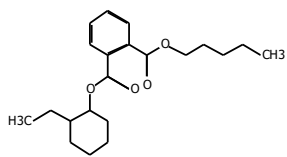
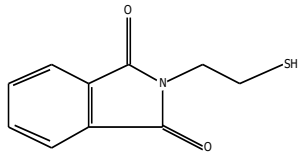
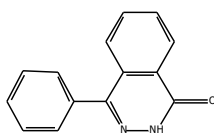
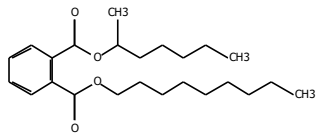
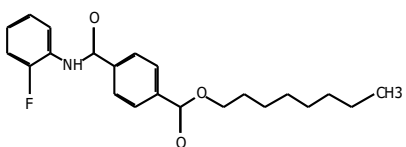
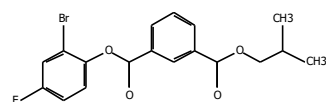
Phthalic acid, 2-ethylbutyl propyl ester	1,30E+05				
					

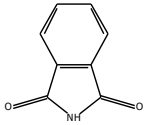
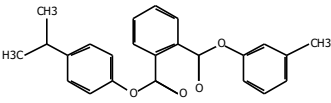
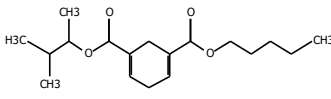
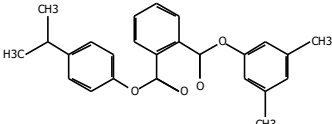
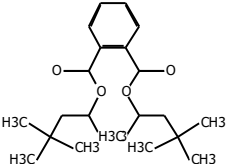
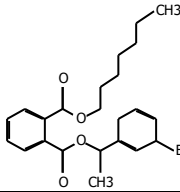
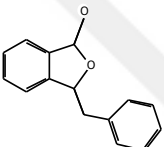
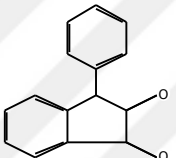
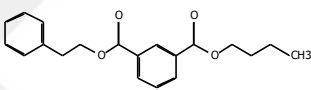
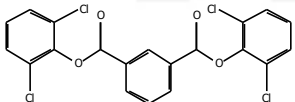
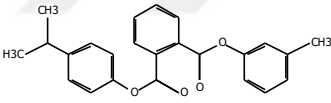
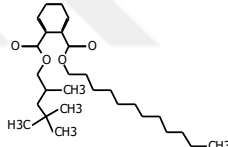
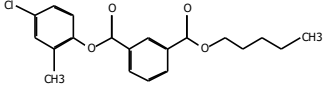
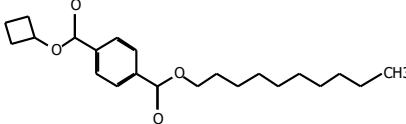
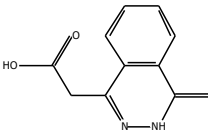
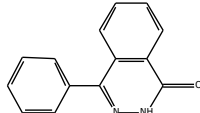
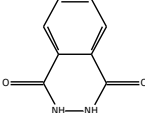
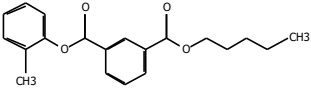
Çizelge 12. 35 MPa, 375 °C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Bis(2-ethylhexyl) isophthalate	9,29E+04	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	4,02E+05	Dibutyl phthalate	5,57E+04
					
Isophthalaldehyde	3,24E+04	4-Methylphthalaldehyde	5,47E+04	Phthalic acid, hept-3-yl nonyl ester	5,47E+04
					
Phthalic acid, cyclobutyl ethyl ester	26630	Phthalic acid, 6-methylhept-2-yl nonyl ester	2,94E+04	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	1,42E+04
					
4-tert-Butylphthalonitrile	7100	Terephthalic acid, di(3-methoxyphenyl) ester	1971	Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	6933
					
Isophthalic acid, di(pentafluorobenzyl) ester	3040	Terephthalic acid, monoamide, N-ethyl-N-phenyl-, propyl ester	2633		
					

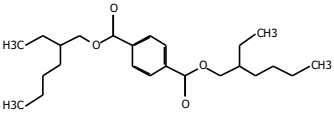
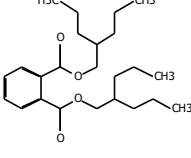
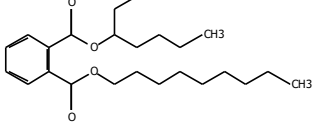
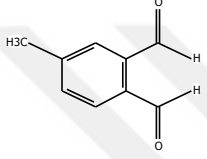
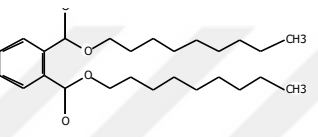
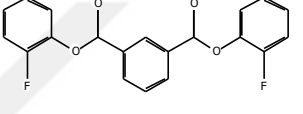
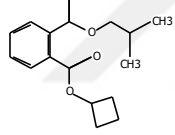
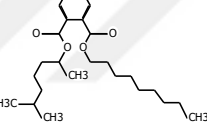
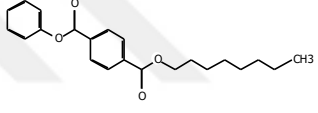
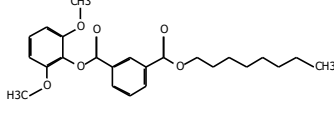
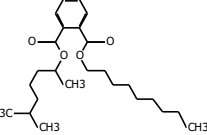
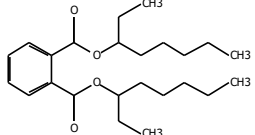
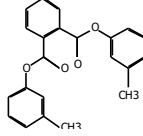
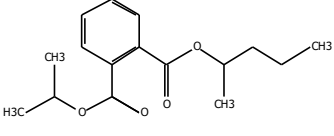
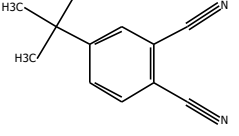
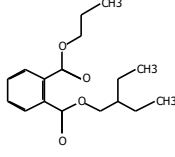
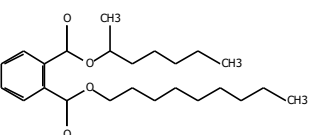
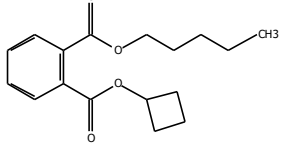
Çizelge 13. 30 MPa, 450 °C, 15 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun GC-MS tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

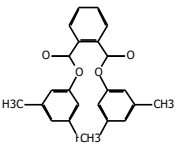
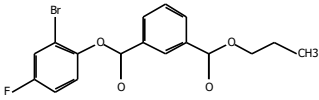
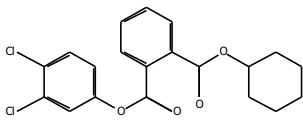
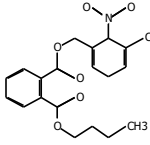
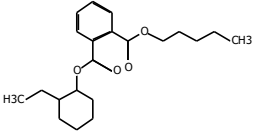
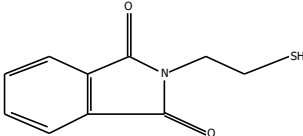
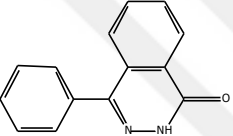
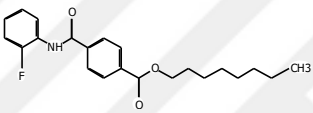
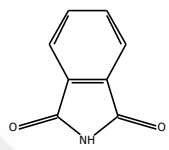
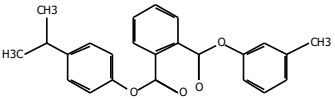
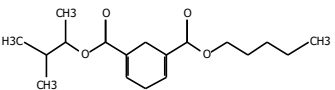
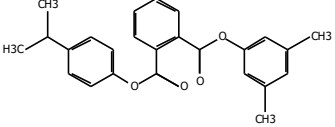
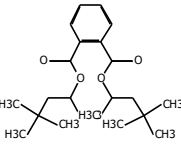
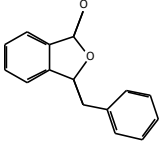
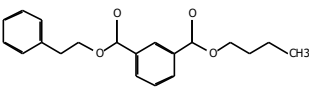
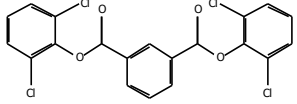
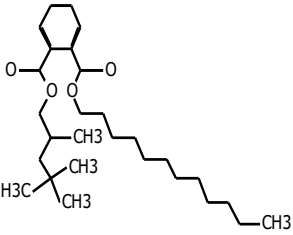
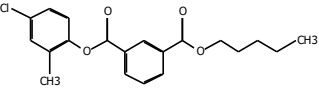
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	4,58E+06	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	8,53E+05	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	3,01E+06
					
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Isophthalaldehyde	4,03E+05	Phthalic acid, hept-3-yl nonyl ester	1,43E+06	4-Methylphthalaldehyde	3,96E+05
					
Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	3,81E+05	Isophthalic acid, di(2-fluorophenyl) ester	1,43E+04	Phthalic acid, cyclobutyl isobutyl ester	1,31E+06
					
Phthalic acid, nonyl 2-pentyl ester	4,85E+04	Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	1,30E+05	Terephthalic acid, phenyl octyl ester	2,18E+04
					
Isophthalic acid, di(2-methylprop-2-en-1-yl) ester	3,04E+04	Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	5,29E+05	Isophthalic acid, 2,6-dimethoxyphenyl octyl ester	1,70E+04
					

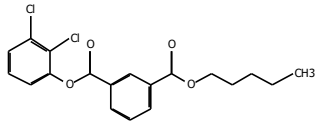
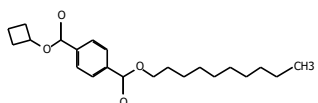
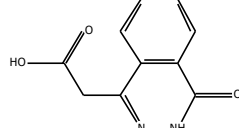
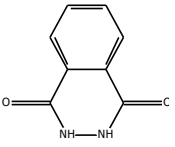
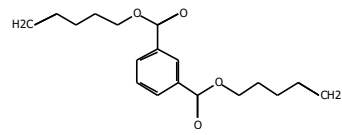
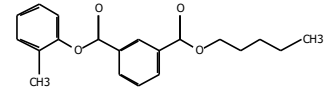
Çizelge 13' ün devamı					
Phthalic acid, di(oct-3-yl) ester	3,34E+05	Phthalic acid, di(3-methylphenyl) ester	2,69E+04	Isophthalic acid, di(2-methylprop-2-en-1-yl) ester	3,01E+04
					
Phthalic acid, 2-pentyl 2-propyl ester	7,20E+04	4-tert-Butylphthalonitrile	1,08E+04	Phthalic acid, 2-ethylbutyl propyl ester	7,20E+04
					
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Phthalic acid, hept-2-yl nonyl ester	7,06E+04	Phthalic acid, cyclobutyl pentyl ester	1,06E+05	Phthalic acid, di(3,5-dimethylphenyl) ester	1,05E+04
					
Isophthalic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl propyl ester	2,49E+04	Phthalic acid, cyclohexyl 3,4-dichlorophenyl ester	2,26E+04	Phthalic acid, butyl 3-chloro-2-nitrobenzyl ester	9,03E+04
					
Phthalic acid, 2-ethylcyclohexyl pentyl ester	7,15E+07	Ethanethiol, 2-phthalimido-	1,30E+04	1(2H)-Phthalazinone, 4-phenyl-	3,84E+04
					
Phthalic acid, hept-2-yl nonyl ester	9497	Terephthalic acid, monoamide, N-(2-fluorophenyl)-, octyl ester	7727	Isophthalic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl isobutyl ester	4,91E+04
					

Çizelge 13' ün devamı					
Phthalimide	1,96E+04	Phthalic acid, 4-isopropylphenyl 3-methylphenyl ester	1,97E+04	Isophthalic acid, 3-methylbut-2-yl pentyl ester	2,05E+04
					
Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl 4-isopropylphenyl ester	6,49E+04	Phthalic acid, di(4,4-dimethylpent-2-yl) ester	4,30E+04	Phthalic acid, 1-(3-bromophenyl)ethyl heptyl ester	2,17E+04
					
Benzalphthalide	3,04E+04	1H-Benzo[d,E]phthalazine, 6-methoxy-1,3-dimethyl-	1,77E+04	Isophthalic acid, butyl phenylethyl ester	4,61E+04
					
Isophthalic acid, di(2,6-dichlorophenyl) ester	2,20E+05	Phthalic acid, di(3-methylphenyl) ester	1,90E+04	Phthalic acid, dodecyl 2,4,4-trimethylpentyl ester	5428
					
Isophthalic acid, 4-chloro-2-methylphenyl pentyl ester	1,73E+04	Terephthalic acid, cyclobutyl decyl ester	1,20E+04	(4-Oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)acetic acid	1,16E+04
					
1(2H)-Phthalazinone, 4-phenyl-	4,97E+04	1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine	8,29E+04	Isophthalic acid, 2-methylphenyl pentyl ester	2,18E+04
					

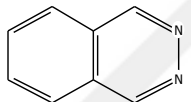
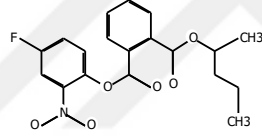
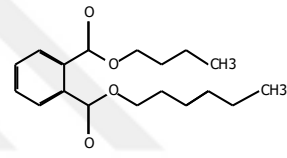
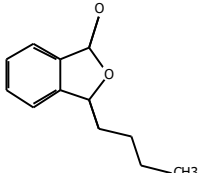
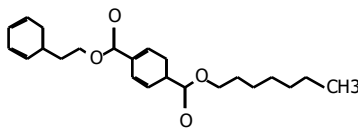
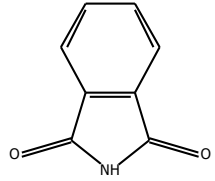
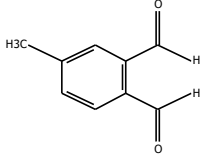
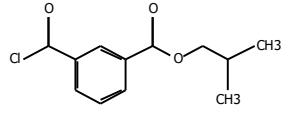
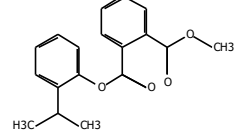
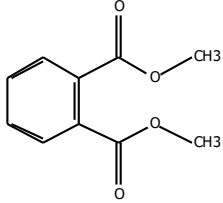
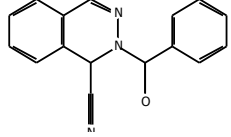
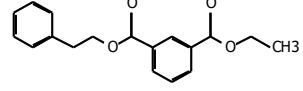
Çizelge 14. 230 bar,500 °C,10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında artırılan atıksuyun tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

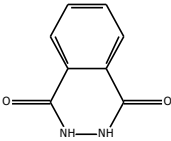
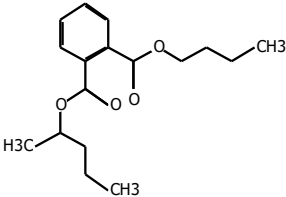
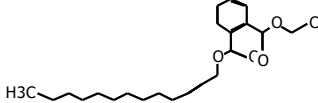
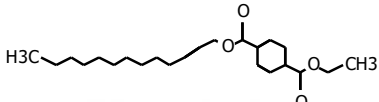
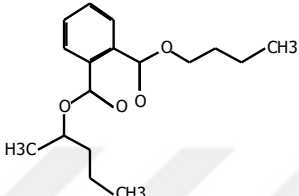
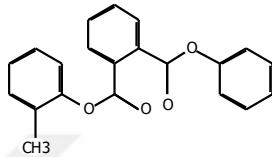
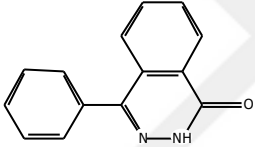
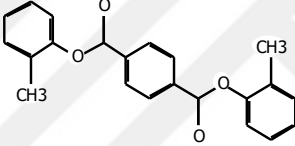
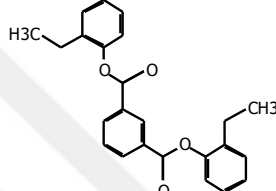
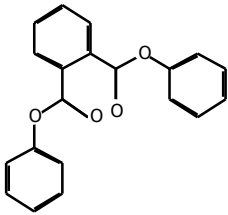
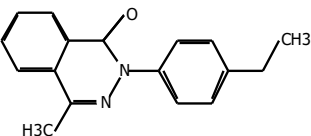
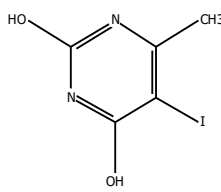
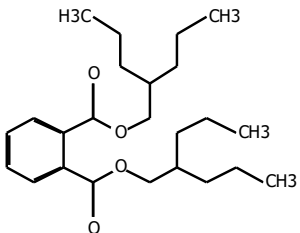
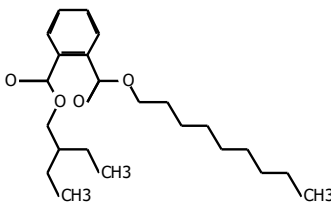
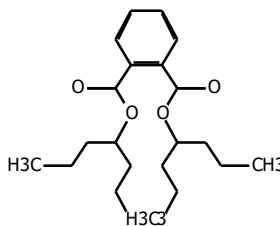
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	4,58E+06	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	8,53E+05	Phthalic acid, hept-3-yl nonyl ester	1,43E+06
					
4-Methylphthalaldehyde	3,96E+05	Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	3,81E+05	Isophthalic acid, di(2-fluorophenyl) ester	1,43E+04
					
Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Phthalic acid, cyclobutyl isobutyl ester	1,31E+06	Phthalic acid, nonyl 2-pentyl ester	4,85E+04	Terephthalic acid, phenyl octyl ester	2,18E+04
					
Isophthalic acid, 2,6-dimethoxyphenyl octyl ester	1,70E+04	Phthalic acid, 6-methylhept-2-yl nonyl ester	4,85E+04	Phthalic acid, di(oct-3-yl) ester	3,34E+05
					
Phthalic acid, di(3-methylphenyl) ester	2,69E+04	Phthalic acid, 2-pentyl 2-propyl ester	7,20E+04	4-tert-Butylphthalonitrile	1,08E+04
					
Phthalic acid, 2-ethylbutyl propyl ester	7,20E+04	Phthalic acid, hept-2-yl nonyl ester	7,06E+04	Phthalic acid, cyclobutyl pentyl ester	1,06E+05
					

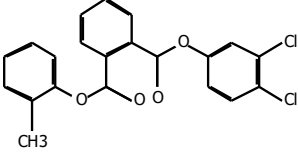
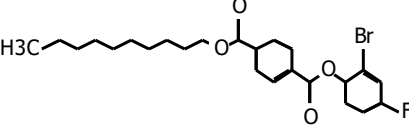
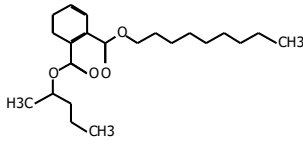
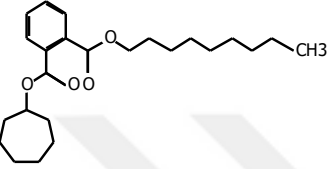
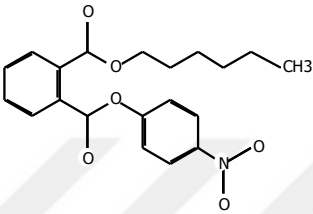
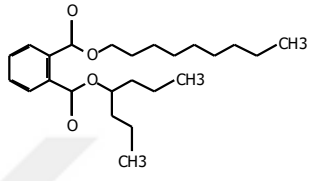
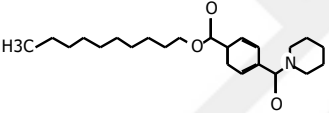
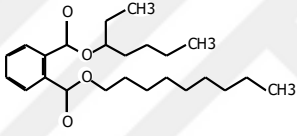
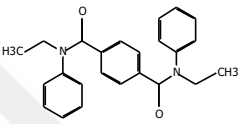
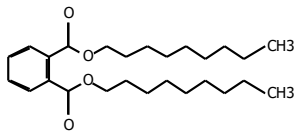
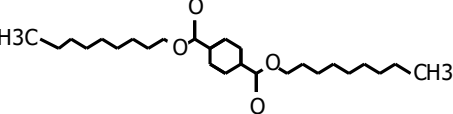
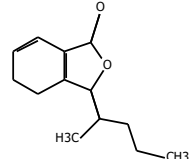
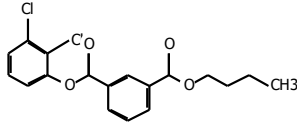
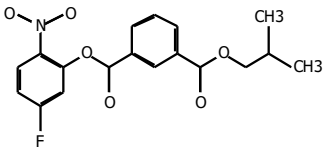
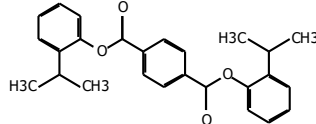
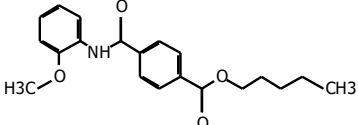
Çizelge14' ün devamı					
Phthalic acid, di(3,5-dimethylphenyl) ester	1,05E+04	Isophthalic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl propyl ester	2,49E+04	Phthalic acid, cyclohexyl 3,4-dichlorophenyl ester	2,26E+04
					
Phthalic acid, butyl 3-chloro-2-nitrobenzyl ester	9,03E+04	Phthalic acid, 2-ethylcyclohexyl pentyl ester	7,15E+07	Ethanethiol, 2-phthalimido-	1,30E+04
					
1(2H)-Phthalazinone, 4-phenyl-	3,84E+04	Terephthalic acid, monoamide, N-(2-fluorophenyl)-, octyl ester	7727	Phthalimide	1,96E+04
					
Phthalic acid, 4-isopropylphenyl 3-methylphenyl ester	1,97E+04	Isophthalic acid, 3-methylbut-2-yl pentyl ester	2,05E+04	Phthalic acid, 3,5-dimethylphenyl 4-isopropylphenyl ester	6,49E+04
					
Phthalic acid, di(4,4-dimethylpent-2-yl) ester	4,30E+04	Benzalphthalide	3,04E+04	Isophthalic acid, butyl phenylethyl ester	4,61E+04
					
Isophthalic acid, di(2,6-dichlorophenyl) ester	2,20E+05	Phthalic acid, dodecyl 2,4,4-trimethylpentyl ester	5428	Isophthalic acid, 4-chloro-2-methylphenyl pentyl ester	1,73E+04
					

Çizelge 14' ün devamı					
Isophthalic acid, 2,3-dichlorophenyl pentyl ester	1,46E+04	Terephthalic acid, cyclobutyl decyl ester	1,20E+04	(4-Oxo-3,4-dihydrophthalazin-1-yl)acetic acid	1,16E+04
					
1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine	8,29E+04	Isophthalic acid, di(pent-4-enyl) ester	1,64E+04	Isophthalic acid, 2-methylphenyl pentyl ester	2,18E+04
					

Çizelge 15. 230 bar, 250°C, 10 dk süperkritik su oksidasyonu koşullarında arıtılan atıksuyun tarama okumalarından elde edilen ftalik madde türleri

Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı	Maddenin adı	Pik alanı
Phthalazine	1,06E+05	Phthalic acid, 4-fluoro-2-nitrophenyl 2-pentyl ester	1,89E+05	Phthalic acid, butyl trans-hex-3-enyl ester	3,34E+04
					
trans-3n-butylidene-phthalide	5,27E+04	Terephthalic acid, heptyl 2-phenylethyl ester	9,70E+04	Phthalimide	7,37E+04
					
4-Methylphthalaldehyde	4,60E+05	Isophthalic acid monochloride, isobutyl ester	1,77E+04	Phthalic acid, 2-isopropylphenyl methyl ester	3,26E+04
					
Dimethyl phthalate	4,95E+04	1-Phthalazinecarbonitrile, 2-benzoyl-1,2-dihydro-	1,97E+05	Isophthalic acid, ethyl phenylethyl ester	5,08E+04
					

Çizelge 15' in devamı					
1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine	4,33E+04	Phthalic acid, butyl 2-pentyl ester	7,20E+05	Phthalic acid, ethyl tridec-2-yn-1-yl ester	5,85E+04
					
Terephthalic acid, tridec-2-yn-1-yl ethyl ester	3,21E+04	Phthalic acid, butyl 2-pentyl ester	7,67E+04	Phthalic acid, 2-methylphenyl phenyl ester	5,99E+04
					
1(2H)-Phthalazinone, 4-phenyl-	4,36E+04	Terephthalic acid, di(2-methylphenyl) ester	6,01E+04	Isophthalic acid, di(2-ethylphenyl) ester	9471
					
1,2-Benzenedicarboxylic acid, diphenyl ester	7657	2-(4-Ethyl-phenyl)-4-methyl-2H-phthalazin-1-one	6,76E+04	Phthalic acid, monoamide, N,N'-diethyl-N,N'-diphenyl-	9822
					
Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	7,85E+05	Phthalic acid, 2-ethylbutyl nonyl ester	2,57E+04	Phthalic acid, di(hept-4-yl) ester	8876
					

Çizelge15' in devamı					
Phthalic acid, 3,4-dichlorophenyl 2-methylphenyl ester	1,06E+04	Terephthalic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl decyl ester	1,86E+04	Phthalic acid, nonyl 2-pentyl ester	1,35E+05
					
Phthalic acid, cycloheptyl nonyl ester	1,44E+05	Phthalic acid, hexyl 4-nitrophenyl ester	1,39E+05	Phthalic acid, hept-4-yl nonyl ester	2,08E+05
					
Terephthalic acid, piperidide, decyl ester	5891	Phthalic acid, hept-3-yl nonyl ester	1,62E+06	Terephthalic acid, diamide, N,N'-ethyl-N,N'-phenyl-	7121
					
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	2,93E+06	Terephthalic acid, dinonyl ester	6,52E+04	3-(1'-methylbutylidene)-4,5-dihydrophthalide	4715
					
Isophthalic acid, butyl 2,3-dichlorophenyl ester	7559	Isophthalic acid, isobutyl 2-nitro-5-fluorophenyl ester	1,08E+04	Terephthalic acid, di(2-isopropylphenyl) ester	5129
					
Terephthalic acid, monoamide, N-(2-methoxyphenyl)-, pentyl ester	2,90E+04				
					

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Havva ATEŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya/Meram 01/06/1987
Telefon : 0(312) 223 8697
Faks : -
e-mail : hates@ktun.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Muhittin Güzel Kılınç Lisesi Meram/KONYA	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu/KONYA	2011
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu/KONYA	2014
Doktora	: Konya Teknik Üniversitesi, Selçuklu/KONYA	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-2018	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2018-Devam	Konya Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

Aygün, A., Doğan, S., Argun, M.E., Ateş, H. 2019, Removal of sulphate from landfill leachate by crystallization, *Environmental Engineering Research*, 24(1), 24-30 (Doi: 10.4491/eer.2017.179).

Ateş, H., Argun, M.E. 2018, Removal of PAHs from leachate using a combination of chemical precipitation and Fenton and ozone oxidation, *Water Science and Technology*, 78(5), 1064-1070 (Doi: 10.2166/wst.2018.378).

Ateş, H., Doğan, S., Berktaş, A. 2017, Comparative Study of Flow Regimes for The Examination of Environmental Flows, *International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences*, 7(3), 499-510.

Ateş, H., Doğan, S., Berktaş, A. 2016, The Effect of River Type Hydroelectric Power Plants on Aquatic Ecosystems the Case Study of Göksu River Eastern Mediterranean. *European Journal of Engineering and Natural Sciences*, 1(1), 39-46.

Aygün, A., Nas, B., Berktaş, A., Ates, H. 2014, Application of sequencing batch biofilm reactor for treatment of sewage wastewater treatment: effect of power failure, *Desalination and Water Treatment*, 52, 6956-6965.