

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL VE YAPAY MALZEMELERLE OLUŞTURULAN
REAKTİF BARIYER SİSTEMİYLE
SIZINTI SUYU KAYNAKLI KİRLİLİK KONTROLÜNÜN İRDELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elifcan ORAL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**EKİM 2015
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOĞAL VE YAPAY MALZEMELERLE OLUŞTURULAN
REAKTİF BARIYER SİSTEMİYLE
SIZINTI SUYU KAYNAKLI KİRLİLİK KONTROLÜNÜN İRDELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Elifcan ORAL
(11210170)**

Tezin Savuma Tarihi : 30 Ekim 2015

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Emre Burcu GÜNGÖR

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi
PYO.MUH.1904.12.001'nolu Proje ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında

Elifcan Oral Tarafından Hazırlanan

**DOĞAL VE YAPAY MALZEMELERLE OLUŞTURULAN
REAKTİF BARIYER SİSTEMİYLE
SIZINTI SUYU KAYNAKLI KİRLİLİK KONTROLÜNÜN
İRDELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 30/10/2015 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : **Doç. Dr. Ayşe KULEYİN**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. E. Burcu GÜNGÖR**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İlknur ŞENTÜRK
Cumhuriyet Üniversitesi

..../..../2015

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

Eşime ve anneme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim dönemim ve tez dönemim boyunca bu tezi tamamlamam için benden yardımlarını, ilgisini ve hoşgörüsünü esirgemeyen ayrıca bilgi birikimi ve deneyimlerini her zaman paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Emre Burcu GÜNGÖR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sayın bölüm hocalarımdan Doç. Dr. Ayşe KULEYİN'e ve Prof. Dr. Feryal AKBAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez dönemim boyunca gerçekleşen laboratuvar ölçüm çalışmalarım ve diğer çalışmalarım her türlü yardımda bulunan ve bilgilerini paylaşan Arş. Gör. Şeyma ATAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım kullanmam gereken sızıntı suyunu temin etmemi sağlayan, Samsun Katı Atık Düzenli Depolama Tesisi işletme müdürü Fatih KUTBAY'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca yanımda olan tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım esnasında maddi destek veren OMÜ, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: PYO.MUH.1904.12.001) teşekkür ederim.

Bugüne gelmemde emeği çok olan, her zaman yanımda bulunan, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili anneme ve eşime teşekkürlerimi sunarım.

Ekim 2015

Elifcan ORAL
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | vii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ÇİZELGELER LİSTESİ..... | xi |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | xiii |
| KISALTMALAR | xiii |
| ÖZET..... | xix |
| ABSTRACT | xxi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Tezin Amacı..... | 2 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1 Yeraltı Suyu Kirliliği Kontrolünde Geçirimli Reaktif Bariyer Sistemleri..... | 3 |
| 2.1.1 Geçirimli Reaktif Bariyer Teknolojisi ve Uygulanması | 4 |
| 2.1.1.1 Geçirimli Reaktif Bariyer Teknolojisi için Saha Karakterizasyonu | 4 |
| 2.1.1.2 Geçirimli Reaktif Bariyer Teknolojisi | 7 |
| 2.1.2 Yeraltı Suyun Arıtımında Kullanılabilen Reaktif Materyaller, Arıtımı Sağlanabilen Kirlleticiler ve Reaksiyon Mekanizmaları | 9 |
| 2.1.2.1 Reaktif Materyal Seçimi | 9 |
| 2.1.2.2 Geçirimli Reaktif Bariyerlerde Gerçekleşen Reaksiyon Mekanizmaları 10 | |
| 2.1.2.3 Geçirimli Reaktif Bariyer Sistemlerde Kullanılan Bazı Reaktif Materyaller ve Arıtılabilen Kirlleticiler..... | 12 |
| 2.2 Geçirimli Reaktif Bariyer Sistemler ve Güncel Uygulamaları | 17 |
| 2.2.1 Geçirimli Reaktif Bariyer Sisteminin Uygulama Aşamaları | 17 |
| 2.2.2 Laboratuvar Ölçekli Bazı Çalışmalardan Örnekler..... | 21 |
| 2.2.3 Sahada Geçekleştirilmiş Çalışmalardan Örnekler ve Gerçek Vakalar..... | 23 |
| 2.3 Çöp Sızıntı Suyu..... | 28 |
| 2.3.1 Sızıntı Sularının Oluşumu ve Özellikleri | 29 |
| 2.3.2 Sızıntı Suyu Karakteristiği ve Yapısı..... | 31 |
| 2.3.3 Sızıntı Suyunda Bulunan Kirleticiler ve Ana Parametreler | 34 |
| 2.3.4 Sızıntı Suyu Miktarı | 36 |
| 2.3.5 Sızıntı Suyu Toplama Sistemleri..... | 38 |
| 2.3.6 Sızıntı Suyu Kontrolü ve Azaltılması | 40 |
| 2.3.7 Sızıntı Suyu Arıtımı | 43 |
| 2.3.8 Yeraltı Sularının Korunmasında Uygulanacak Kontrol ve İzleme İşlemleri | 48 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 51 |
| 3.1 Materyaller | 51 |
| 3.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sızıntı Suyu Örneği | 51 |
| 3.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktif Materyaller | 52 |
| 3.1.2.1 Demir Cürufu | 52 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.2.2 Organik Kompost | 52 |
| 3.1.2.3 Volkanik Cüruf..... | 53 |
| 3.1.2.4 Pomza | 53 |
| 3.1.2.5 Sepiyolit | 54 |
| 3.1.2.6 Aktif Karbon | 54 |
| 3.1.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler | 54 |
| 3.1.3.1 Cihazlar | 54 |
| 3.1.3.2 Kimyasal Maddeler | 55 |
| 3.2 Yöntem | 55 |
| 3.2.1 Kesikli Çalışma | 56 |
| 3.2.1.1 Kinetik Çalışma..... | 56 |
| 3.2.1.2 Katı/Sıvı Oranı Etkisinin Araştırılması | 57 |
| 3.2.2 Sürekli (Kolon) Çalışma..... | 57 |
| 3.3 Ölçüm Parametreleri ve Analizler | 58 |
| 4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME | 61 |
| 4.1 Kesikli Çalışmalar | 61 |
| 4.1.1 Temas Süresinin Kirletici Konsantrasyonuna Etkisi..... | 61 |
| 4.1.1.1 Temas Süresinin Sızıntı Suyu-Reaktif Materyal Etkileşimi Üzerine Etkisi | 62 |
| 4.1.1.2 Temas Süresinin pH ve EC Üzerine Etkisi | 78 |
| 4.1.1.3 Sızıntı Suyu- Reaktif Materyal Etkileşiminin Kinetik Değerlendirilmesi..... | 79 |
| 4.1.2 Katı/Sıvı Oranının Kirletici Konsantrasyonuna Etkisi..... | 82 |
| 4.1.2.1 Katı/Sıvı Oranının Ağır Metal Giderimi Üzerine Etkisi | 82 |
| 4.1.2.2 Katı/Sıvı Oranının KOI Giderimi Üzerine Etkisi..... | 91 |
| 4.1.3 Katı/Sıvı Oranı Değişiminin pH ve EC Üzerine Etkisi..... | 93 |
| 4.2 Sürekli (Kolon) Çalışmalar..... | 94 |
| 4.2.1 Kolon Çalışmasının Kirletici Konsantrasyonuna Etkisi..... | 94 |
| 4.2.1.1 Kolon Çalışmasının Sızıntı Suyu-Reaktif Materyal Etkileşimi Üzerine Etkisi | 94 |
| 4.2.2 Kolon Çalışmasının pH ve EC Üzerine Etkisi | 100 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 101 |
| KAYNAKLAR..... | 105 |
| EKLER..... | 113 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 115 |

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|-----|
| Çizelge 2.1. PRB sistemlerinin avantajları ve dezavantajları | 4 |
| Çizelge 2.2. Geçirimli reaktif bariyer sistemi içinde reaktif materyal kullanımıyla artırılabilen kirleticilerin sınıflandırılması | 15 |
| Çizelge 2.3. Geçirimli reaktif bariyer sistemi içinde reaktif materyal örnekleri ve arıttıkları kirleticiler | 16 |
| Çizelge 2.4. Farklı reaktif materyallerin kullanıldığı geçirimli reaktif bariyer sistemlerde farklı kirleticilerin arıtıldığı örnek çalışmalar | 20 |
| Çizelge 2.5. SRB, ZVI, ZVI+SRB kullanılarak hazırlanan sistemlerin oluşumları .. | 21 |
| Çizelge 2.6. Reaktif materyaller ve içerikleri | 26 |
| Çizelge 2.7. Katı atık depolama alanı yaşına bağlı sızıntı suyu kompozisyonu değişimleri..... | 32 |
| Çizelge 2.8. Örnek sızıntı suyu kompozisyonu değerleri | 36 |
| Çizelge 2.9. Sızıntı sularında bulunan başlıca kirleticiler ve bu kirleticilerin giderilmesinde uygulanan arıtma prosesleri..... | 45 |
| Çizelge 2.10. Sızıntı suyu arıtımında kullanılan işlemlerin etkileri..... | 47 |
| Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sızıntı sularının karakteristik özellikleri..... | 52 |
| Çizelge 4.1. Reaktif materyallerden sızan kirleticilerin ortalama değerleri | 62 |
| Çizelge 4.2. Temas süresine bağlı ortalama pH ve EC değişimleri..... | 79 |
| Çizelge 4.3. Demir cürufu ve organik kompost yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri | 80 |
| Çizelge 4.4. Volkanik cüruf ve pomza yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri..... | 80 |
| Çizelge 4.5. Sepiyolit ve aktif karbon yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri..... | 81 |
| Çizelge 4.6. Katı/Sıvı oranı değişimine bağlı ortalama pH ve EC değişimleri | 93 |
| Çizelge 5.1. Reaktif materyallerin çeşitli kirletici parametreleri ve bazı bileşikleri alıkoyma potansiyeli | 104 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1. Geçirimli reaktif bariyer sistemlerinin kirli sahalarda uygulanişı | 1 |
| Şekil 1.2. Yeraltı suyunun geçirgen reaktif kısma yönlendirilme şekilleri..... | 2 |
| Şekil 2.1. Dış etkenlerden etkilenen YAS akış yönündeki sapmalar..... | 5 |
| Şekil 2.2. Zamanla değişen kirletici konsantrasyonu ile kirletici merkezinin kayması sonucu PRB'de tamamlanamayan arıtım | 6 |
| Şekil 2.3. PRB'lerin tekli ve çoklu farklı geçiş sistemleri..... | 7 |
| Şekil 2.4. Devamlı PRB sistemi | 8 |
| Şekil 2.5. 'Funnel-Gate' sisteminin şematik gösterimi..... | 9 |
| Şekil 2.6. Geçirimli reaktif bariyer içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar..... | 11 |
| Şekil 2.7. Geçirimli reaktif bariyer sistemlerinin uygulama aşamaları | 17 |
| Şekil 2.8. İki kolon reaktördeki zamana bağlı U(VI) konsantrasyon değişimi..... | 22 |
| Şekil 2.9. Sifon sisteminin şematik gösterimi..... | 24 |
| Şekil 2.10. Yaklaşık 305 m genişlikte yayılan Sr-90'ın arıtımı için trench duvar inşaatı | 24 |
| Şekil 2.11. 262 m uzunluğunda PRB duvarının yerleştiği bölgenin gösterimi..... | 25 |
| Şekil 2.12. PRB'nin şematik gösterimi | 26 |
| Şekil 2.13. Duvar perde sistemi | 27 |
| Şekil 2.14. Trench kapı sisteminin şematik gösterimi | 28 |
| Şekil 2.15. Sızıntı suyu oluşumu ve atıklardan sızıntı suyuna kirletici geçişi..... | 29 |
| Şekil 2.16. Sızıntı suyu kompozisyonunu etkileyen faktörler | 33 |
| Şekil 2.17. Bir düzenli depolama tesisi için su dengesi..... | 37 |
| Şekil 2.18. Sızıntı suyu drenaj borularının yerleştirilmesi..... | 39 |
| Şekil 2.19. Sızıntı suyu toplama havuzu..... | 40 |
| Şekil 2.20. Genel olarak sızıntı suyu arıtım sisteminin şematik gösterimi..... | 48 |
| Şekil 2.21. Genel olarak sızıntı suyu arıtım sisteminin şematik gösterimi..... | 48 |
| Şekil 3.1. Kolon çalışması deney düzeneği | 57 |
| Şekil 3.2. Doğal materyallere göre kolonlardan geçen sızıntı suları | 58 |
| Şekil 4.1. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C ₀ değerleri üzerindeki etkisi | 63 |
| Şekil 4.2. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 64 |
| Şekil 4.3. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C ₀ değerleri üzerindeki etkisi | 64 |
| Şekil 4.4. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 64 |
| Şekil 4.5. Demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderim verimi..... | 65 |
| Şekil 4.6. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C ₀ değerleri üzerindeki etkisi | 66 |
| Şekil 4.7. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi..... | 66 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.8. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 67 |
| Şekil 4.9. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 67 |
| Şekil 4.10. Organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderim verimi | 67 |
| Şekil 4.11. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 69 |
| Şekil 4.12. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 69 |
| Şekil 4.13. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 70 |
| Şekil 4.14. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 70 |
| Şekil 4.15. Pomza-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderim verimi | 70 |
| Şekil 4.16. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 71 |
| Şekil 4.17. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 72 |
| Şekil 4.18. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 72 |
| Şekil 4.19. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 72 |
| Şekil 4.20. Volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderim verimi | 73 |
| Şekil 4.21. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 74 |
| Şekil 4.22. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 74 |
| Şekil 4.23. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 75 |
| Şekil 4.24. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 75 |
| Şekil 4.25. Sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderim verimi | 75 |
| Şekil 4.26. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 77 |
| Şekil 4.27. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 77 |
| Şekil 4.28. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi | 77 |
| Şekil 4.29. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi | 78 |
| Şekil 4.30. Aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi | 78 |
| Şekil 4.31. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_s/C_0) potansiyeli | 83 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.32. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli | 84 |
| Şekil 4.33. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 84 |
| Şekil 4.34. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli | 84 |
| Şekil 4.35. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 85 |
| Şekil 4.36. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme potansiyeli | 86 |
| Şekil 4.37. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 86 |
| Şekil 4.38. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal (q) alıkoyma potansiyeli..... | 86 |
| Şekil 4.39. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 87 |
| Şekil 4.40. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal (q) alıkoyma potansiyeli..... | 88 |
| Şekil 4.41. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitın 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 88 |
| Şekil 4.42. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitın 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal (q) alıkoyma potansiyeli..... | 88 |
| Şekil 4.43. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 89 |
| Şekil 4.44. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal (q) alıkoyma potansiyeli..... | 90 |
| Şekil 4.45. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli..... | 90 |
| Şekil 4.46. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal (q) alıkoyma potansiyeli..... | 90 |
| Şekil 4.47. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin KOI giderme (C_e/C_0) potansiyeli | 92 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.48. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin birim KOI alıkoyma (q) potansiyeli | 92 |
| Şekil 4.49. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin KOI giderme (C_e/C_0) potansiyeli | 92 |
| Şekil 4.50. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin birim KOI alıkoyma (q) potansiyeli | 93 |
| Şekil 4.51. Pomza kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 95 |
| Şekil 4.52. Pomza kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 95 |
| Şekil 4.53. Volkanik cüruf kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değişimi | 96 |
| Şekil 4.54. Volkanik cüruf kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 97 |
| Şekil 4.55. Sepiyolit kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 98 |
| Şekil 4.56. Sepiyolit kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 98 |
| Şekil 4.57. Aktif karbon kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 99 |
| Şekil 4.58. Aktif karbon kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi | 99 |
| Şekil 4.59. Reaktif materyallere göre kolon çalışmasında zamana bağlı pH değişimleri | 100 |
| Şekil 4.60. Reaktif materyallere göre kolon çalışmasında zamana bağlı EC (mS/cm) değişimleri | 100 |

KISALTMALAR

| | |
|--------------|--------------------------------------|
| AK | : Aktif Karbon |
| AOX | : Zehirli Organikler |
| EAFS | : Elektrik Ark Ocağı Demir Cürufu |
| BFS | : Yüksek Fırın Demir Cürufu |
| BTEX | : Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen |
| BOFs | : Basit Oksijenli Demir Cürufu |
| BOI | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı |
| CAS | : Chemical Abstract Service |
| COCs | : Klorlu Organik Karbon |
| CT | : Karbon Tetra Klorit |
| CVOCs | : Klorlu Uçucu Organik Karbon |
| d | : dakika |
| DC | : Demir Cürufu |
| DCE | : Dikloraeten |
| EAFs | : Elektrik Ark Ocağı Demir Cürufu |
| EC | : Elektriksel İletkenlik |
| ISSS | : Uluslararası Toprak Bilim Derneği |
| KOI | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| MTBE | : Metil Tersiyer Bütil Eter |
| NAPL | : Suya Karışmayan Sıvılar |
| OK | : Organik Kompost |
| PAH | : Polinükleer Aromatik Hidrokarbon |
| PCE | : Perkloraeten |
| PMZ | : Pomza |
| PRB | : Geçirimli Reaktif Bariyer |
| SE | : Sepiyolit |
| SS | : Sızıntı Suyu |
| TOI | : Teorik oksijen ihtiyacı |
| SRB | : Sülfat İndirgeyeci Bakteri |
| TCE | : Trikloraeten |
| TKN | : Toplam Kjeldahl Azotu |
| TOK | : Toplam Organik Karbon |
| TRM | : Kırmızı Çamur |
| VC | : Volkanik Cüruf |
| VOCs | : Uçuşu organik karbon |
| YAS | : Yeraltı suyu |
| ZVI | : Sıfır Değerlikli Demir |

DOĞAL VE YAPAY MALZEMELERLE OLUŞTURULAN REAKTİF BARIYER SİSTEMİYLE SIZINTI SUYU KAYNAKLI KİRLİLİK KONTROLÜNÜN İRDELENMESİ

ÖZET

Birçok kirletici kaynağın arasında yaşlı depolama sahaları, taban geçirimsizliğinin ve sızıntı suyu drenaj sisteminin bulunmayışı nedeniyle önemli kabul edilmektedir. Sızıntı suyu içerdiği çeşitli sayıda ve türdeki kirleticiler nedeniyle kompleks yapıya sahip bir atık su olarak kabul edilmektedir. Toplanan sızıntı suyunun arıtılması birçok yol ile mümkündür, ancak sızıntı suyunun toprağa sızması durumunda riski azaltmaya yönelik başka giderim ve kontrol yöntemleri uygulanmalıdır. Bunların arasında geçirimli reaktif bariyer sistemleri (PRB) farklı türden birçok sahada uygulanmış olması nedeniyle ümit vaatmektedir. Geçirimli reaktif bariyer sistemler, kirletici bulutunun önünü keserek sahaya yayılmasına engel olan, yer altına yerleştirilerek kirleticiye aynı zamanda süzgeç görevi sağlayan, yerinde (in-situ) arıtım teknolojisidir.

Bu kapsamda yapılan çalışmada birçok doğal materyal ve atıklar/atıklar, geçirimli reaktif bariyer sistemleri için incelenmiştir. Bunlar, pomza, volkanik cüruf, demir cürufu, organik kompost, sepiyolit ve aktif karbondur. Deneyle, laboratuvar ölçekli olarak kesikli ve sürekli (kolon) çalışmalardan oluşmuştur.

Sızıntı suyu (SS) reaktif materyal etkileşimi çalışmalarında zamanın ve katı/sıvı oranının etkisi incelenmiştir. Buna göre reaktif materyallerin giderim potansiyeli, kirletici parametreleri ve reaktif materyal türüne bağlı değişmiştir. Aktif karbon (AK), sepiyolit (SE), volkanik cüruf (VC) ve pomza (PMZ)'nin birçok kirleticiyi sızıntı suyundan giderme potansiyeli olduğu görülmüştür. En yüksek giderim verimini aktif karbon sergilemiş olsa da sepiyolit, volkanik cüruf ve pomzanın da PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , ağır metaller ve organik bileşikleri giderme potansiyeli olduğu düşünülmektedir. Kesikli çalışmalar AK'nın sırasıyla NH_4^+ , KOI, PO_4^{-3} %27, %75, %100, SE'in söz konusu parametreleri sırasıyla %100, %50, %100 ve PMZ'nin sırasıyla KOI ve PO_4^{-3} ; %65 ve %100, VC'nin ise sırasıyla KOI ve PO_4^{-3} ; %70 ve %100 giderdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte kolon çalışmaları sonuçlarına göre, AK'nın yüksek KOI, NH_4^+ ve ağır metal (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) giderimi sağladığı görülmüştür. SE kolonunda yüksek (>%93) ağır metal (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) giderimi elde edilmiştir. VC kolonu performansının zamanla SO_4^{-2} (>%80) ve ağır metaller (>%70) için yüksek seviyede NH_4^+ , Cl^- ve F^- için düşük seviyede olmak üzere arttığı görülürken, KOI ve NH_4^+ giderimi ise zamanla azalmıştır. PMZ kolonunda ise yüksek (>%80) ağır metal giderimi gözlemlenirken, KOI ve NH_4^+ gideriminin ise zamanla çok azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı Suyu; Geçirimli Reaktif Bariyer; Toprak ve Yeraltı Suyu Kirliliği; Doğal ve Yapay Materyaller.

INVESTIGATION OF THE LEACHATE SOURCED POLLUTION CONTROL BY PERMEABLE REACTIVE BARRIERS COMPOSED OF NATURAL AND SYNTHETIC MATERIALS

ABSTRACT

Among the many contaminant sources older landfill sites are particularly important as a proper liner and a leachate and a drainage systems are often missing. Leachate, which is a kind of wastewater, has a very complex composition containing a high variety of contaminants. There are various ways of treating the leachate when it can be collected, however ones leached into the soil other treatment or control methods are needed to be carried out. Among these, the permeable reactive barrier technology seems to promising since it has been used at various at other contaminated sites. Permeable reactive barriers (PRBs) is an in-situ treatment technology, permeable treatment zone designed to intercept and remediate a contaminant plume.

In this scope, the use of natural materials and residues/wastes were evaluated for their potential use as reactive materials in permeable reactive barrier systems. These used materials were, pumice, volcanic slag, organic compost, sepiolite and activated carbon. Experiments carried out were at lab-scale comprising of batch and column studies.

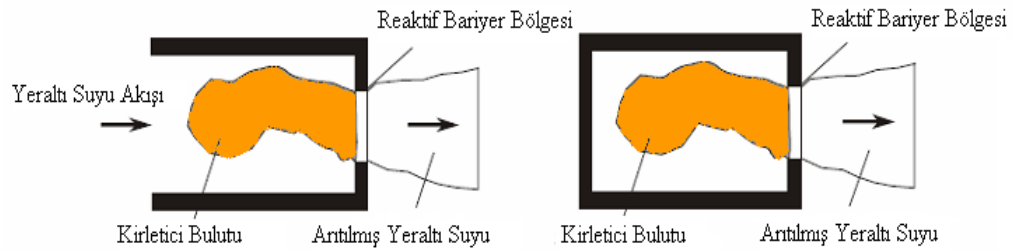
Regarding the leachate reactive materials interaction studies, the influence of time and solid/liquid ratio has been investigated. It has been found out that the potential of reactive materials to remove contaminants from leachate was different for the analysed chemical parameter and the inspected material. Activated carbon (AC), sepiolite (SE), volcanic slag (VS), and pumice (PU) are capable to remove various compounds from landfill leachate. Activated carbon presented the highest removal efficiencies, but sepiolite and volcanic slag seems to have potentials to remove PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , heavy metals and organic compounds. Batch experiments showed that AC removed NH_4^+ , KOI, PO_4^{-3} ; 27%, 75%, 100%, whereas SE removed same parameters 100%, 50%, 100%, respectively and PU removed KOI and PO_4^{-3} ; 65% and 100%, whereas VS removed KOI and PO_4^{-3} ; 70% and 100% respectively. Whereas, column tests results demonstrated that, AC presented high removal efficiencies of COD, NH_4^+ and heavy metals (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}). SE column also had heavy metals (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) removal efficiency. VS column performance over time increased extensively for some parameters such as SO_4^{-2} (>80%), heavy metals (>70%), little for NH_4^+ , Cl^- and F^- , whereas COD removal was decreasing. High removal efficiency (>80%) of heavy metals was observed in PU column whereas over time COD and NH_4^+ removal was decreasing.

Key Words: Leachate; Permeable Reactive Barriers; Soil and Groundwater Remediation; Natural and Synthetic Materials.

1. GİRİŞ

Yeraltı suyu (YAS) ve toprak kirliliği arıtımı ve iyileştirilmesinde arazi içerisinde (in-situ) ve dışında (ex-situ) birçok yöntem kullanılmaktadır. Sık olarak kullanılan bir yöntem suyu yeraltından pompalamak ve yeryüzünde arıtmaktır (pump and treat systems). Hala bu yöntem yararlı olsa da son zamanlarda yöntemin çeşitli sınırlayıcı ve olumsuz yönleri de keşfedilmiştir (EPA,1998). Kirlenmiş yeraltı suyunun arıtımı genel olarak pompa-arıt sistemleri ile birlikte arıtım duvarları (geçirimli bariyer sistemleri) ve yerinde arıtım sistemleri olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır (Koçhan ve diğ., 2009). Bunun yanında yeraltı suyu ve toprak kirliliği arıtım teknolojilerinden en yenilikçi ve gelecek vaadeden arıtım teknolojilerinden biri de kirleticinin önünü kesen ve kirletici bulutunu yeraltında arıtan reaktif materyalle doldurulmuş yerinde arıtım sistemlerden geçirimli reaktif bariyer sistemleri (PRB)'dir.

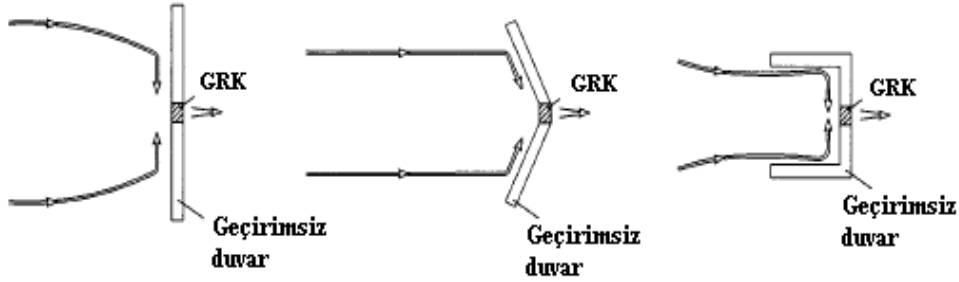
Geçirimli reaktif bariyer sistemlerin prensibi nispeten basittir. Geçirgen bariyer sistemleri kirli yeraltı suyunun akışı (yeraltı suyu üç yönde akar) yönüne dik olacak şekilde yerleştirilen pasif bir arıtım sistemidir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Geçirimli reaktif bariyer sistemlerinin kirli sahalarda uygulanışı (Güngör ve Göksu, 2005)

PRB, insan sağlığını ya da ekolojik reseptörleri korumak amacıyla da kaynağın önünde, kirletici bulutunun ortasında ya da bitiminde kurulabilir. Kirletici bariyerin içerisinde yer alan reaktif materyale doğru hareket eder, bariyer içerisinde meydana gelen reaksiyon sonucunda daha zararsız ve hareket edemeyen hale gelir (ITRC, 2011).

PRB sistemlerinin uygulamaları farklı şekillerde mevcuttur. Sahanın ve kirleticilerin özellikleri gibi faktörler göz önünde bulundurularak inşa edilebilirler (Şekil 1.2).



GRK: Geçirgen Reaktif Kısım (Bariyer)

Şekil 1.2. Yeraltı suyunun geçirgen reaktif kısma yönlendirilme şekilleri (Suthersan, 1999)

Çalışmada sızıntı suyunun kontrolünde kullanılabilecek PRB sistemleri için muhtemel reaktif materyaller belirlenmeye çalışılmıştır. Çöp sızıntı suyu, bilindiği üzere bertaraf edilen atığın bileşimine, depolama sahasının yaşına ve işletilme şekline, mevsimsel farklılıklara bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Çalışmada, çöp sızıntı suyunun seçilme sebebi ülkemizde çok sayıda düzensiz depolama sahasının mevcut olmasıdır. Depolama sahalarında taban geçirimsizliğinin bulunmaması, sızıntı suyunun bir drenaj sistemi ile toplanmaması ve kontrolünün yapılmaması maalesef yeraltı sularının kirlenmesi sorunu beraberinde getirmektedir. Amacımız bu soruna yol açan etkenlerden biri olan sızıntı sularının yer altı suyuna karıştığı noktada PRB sistemini kurarak seçilen doğal materyallerle çöp sızıntı suyunun kirleticilerini tutan bir süzgeç görevi yapmasını sağlamaktır. Çalışmada kullanılan sızıntı suyu örnekleri Samsun Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Katı Atık Düzenli Depolama Sahası'ndan alınmıştır. Reaktif materyaller ise ülkemizin çeşitli bölgelerinden temin edilmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Deponilerde oluşan sızıntı suları, toprak ve yeraltı suyuna karışarak kirlilik oluşturan etken oluşturabilecek kirletici yükü çok yüksek olduğundan çevresel risk oluşturabilecek bir atıksudur. Bu durumu göz önüne alarak yapılan çalışmanın amacı, geçirimli reaktif bariyer teknolojisi ile sızıntı sularının arıtımını sağlayabilecek geçirimli bariyer içine yerleştirilecek en uygun reaktif materyali bulmaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Yeraltı Suyu Kirliliği Kontrolünde Geçirimli Reaktif Bariyer Sistemleri

Geçirimli reaktif bariyerler (PRB) kirletici bulutunun akış istikametine yerleştirilen bir reaktif bölgeden oluşan sistemlerdir. Bu sistem kirletici bulutu reaktif bölgeden geçerken kirleticilerin çevresel koşullarda kabul edilebilir sınırlarına ulaşabilmesini sağlar (EPA, 1998).

PRB sistemleri, kirletici taşınımını engellemeyen tam aksine kirlenmiş yeraltı suyunun geçişine izin veren bir kanal şeklinde tasarlanır. Kirli su PRB'nin reaktif bölgesine hareket ederken kirleticiler hareketsizleştirilir, olduğu yere sabitlenir veya daha az zehirli ve bakterilerce ayrıştırılabilir hale gelir. Bu yüzden PRB kirleticiler için bir bariyer, ancak yeraltı suyu akışı için bir engel değildir (ITRC, 2011).

PRB sistemleri tek başına uygulanabildiği gibi diğer arıtım teknolojileriyle birlikte de kullanılabilir. Bariyer sistemin tamamı reaktif materyalden oluşarak geçirimsiz olabileceği gibi geçirimsiz ve geçirimsiz kombine sistemlerden de oluşabilir. Bu tür sistemlerde en yaygın uygulama 'funnel-gate' sistemleridir (ITRC, 2011), ancak hendek sistemleri de daha da basit olmaları nedeniyle uygulanmaktadır. Funnel-gate sistemlerinde funnel denilen huni biçimindeki yönlendirici geçirimsiz bariyerler yeraltı suyunun reaktif materyalin bulunduğu geçitlere yönlendirir. Bu yüzden geçirimsiz bariyer sistemlerin kirletici bulutunun hareketini toprak ve yeraltı suyunda hareketini sınırlayıcı özelliği de vardır. Bariyerlerin yeraltı suyunu yönlendirici kısımları tamamen geçirimsiz olmakla birlikte reaktif kısımları hedeflenen kirleticiye bağlı olarak geçirimsizlik derecesi değişebilen reaktif materyallerden oluşur. Geçirimsiz bölgede kil (kaolinit, montmorillonit vs.), zeolit (klinoptilolit vs.), fosfat kayaçlar (apatit vs.), sıfır değerlikli demir (zero valent iron), gibi oldukça geçirimsiz nano-materyaller kullanılabildiği gibi aktif karbon, organik materyaller (ağaç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, mısır koçanı, zeytin çekirdekleri-pirina vb.) de kullanılan yöntemler arasındadır. Amaç kirletici bulutunun kontrolsüz

olarak yüzey suyu kaynakları gibi çeşitli reseptörlere doğru hareketini önlemektir (ITRC, 2011).

PRB sistemlerinin de her yöntemin olduğu gibi bir takım avantajları ve dezavantajları vardır (ITRC, 2011). Çizelge 2.1’de bu avantaj ve dezavantajlar verilmiştir.

Çizelge 2.1. PRB sistemlerinin avantajları ve dezavantajları (ITRC, 2011)

| AVANTAJLAR | DEZAVANTAJLAR |
|---|---|
| Enerji kaynağına ihtiyaç duymazlar. | Zaman artışı ile kirletici giderim verimlerindeki değişim tam olarak anlaşılammıştır. |
| Yeniden üretimi ve değişimi için 10-20 yıl geçmesi gerekir. | Yeraltı suyundaki pH değişimleri tam olarak anlaşılammıştır. |
| Pompa sistemlere göre daha ekonomiktir. | Bariyerdeki kimyasal ve/veya biyolojik çökeltme formları tam olarak anlaşılammıştır. |
| Maliyet ilk yatırımında yüksek, ancak işletme esnasında düşüktür. | Yeraltı suyu hidrolik iletkenliğinin modifikasyonu tam olarak anlaşılammıştır. |
| | Bariyer üzerine yağışın etkisi ile sıfır değerlikli demir (ZVI) kullanılan PRB’lerin kullanım ömründeki değişim tam olarak anlaşılammıştır. |
| | Çözünmüş oksijen tüketimi tam olarak anlaşılammıştır. |

2.1.1 Geçirimli Reaktif Bariyer Teknolojisi ve Uygulanması

2.1.1.1 Geçirimli Reaktif Bariyer Teknolojisi için Saha Karakterizasyonu

Yeraltı suyu arıtımında PRB teknolojisi uygulanırken daha çalışmaya başlamadan önce sahanın iyi tanınması, kirleticinin özelliklerin iyi bilinmesi, kirlenmiş sahadaki

kirleticinin hangi özelliğe sahip reaktif maddelerle arıtılabileceğinin araştırılması arıtmanın ve uygulanan PRB teknolojisinin başarılı olması ile doğrudan ilişkilidir.

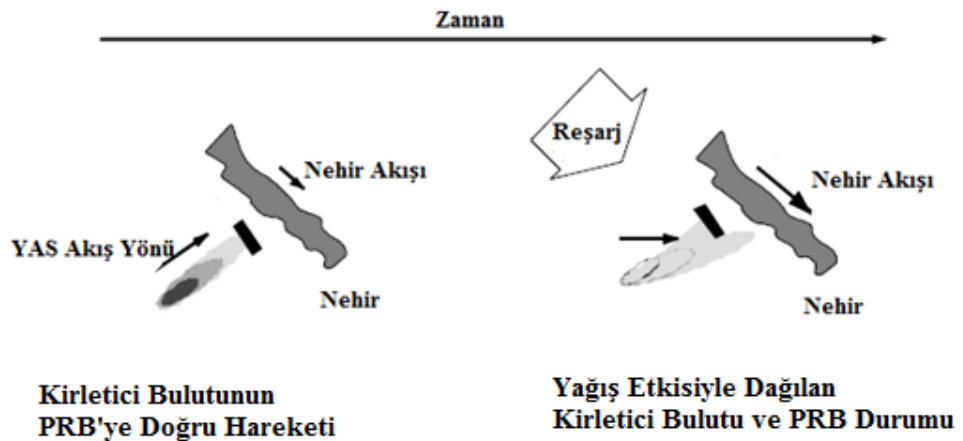
Saha karakterizasyonun yapılması geçirimli bariyer sistemlerin tasarımı ve kurulumu için kritik önem taşır. Saha karakterizasyonunda, yüzey özellikleri ve yapısını değerlendirerek sahanın geçirimli reaktif bariyer sistemine uygunluğu belirlenir. Eğer uygunsa bariyerlerin nasıl yerleştirilebileceği tespit edilir (ITRC, 2011).

Saha karakterizasyonu dört ana başlıkta gerçekleştirilmelidir (ITRC, 2011) :

- Hidrojeolojik karakterizasyon
- Kirletici yükü
- Jeokimyasal karakterizasyon (mümkün olduğunda)
- Mikrobiyolojik değerlendirmeler.

Hidrojeolojik Karakterizasyon

Hidrojeolojik karakterizasyonun yapılması yeraltı suyu akış modelini anlayabilmek için önemlidir. Çünkü yeraltı suyu akışına göre geçirimli reaktif bariyer tasarlanmalıdır. Çünkü kirletici bulutunun arıtımının sağlanması ve dağılmaması için yönünün direk olarak bariyerin reaktif tabakasına doğru olması gerekmektedir. Kirletici bulutunun reaktif bariyerin merkezine yönelmesiyle pasif bir arıtım sistemi sağlanmış olur. Genel hidrojeolojik faktörlerin (yağış vb.) etkisiyle geçirimli reaktif bariyer sistemine yönelecek kirletici bulutunun yönünü değiştirebilir. Bu da bariyerin arıtım performansını olumsuz etkiler (Şekil 2.1).

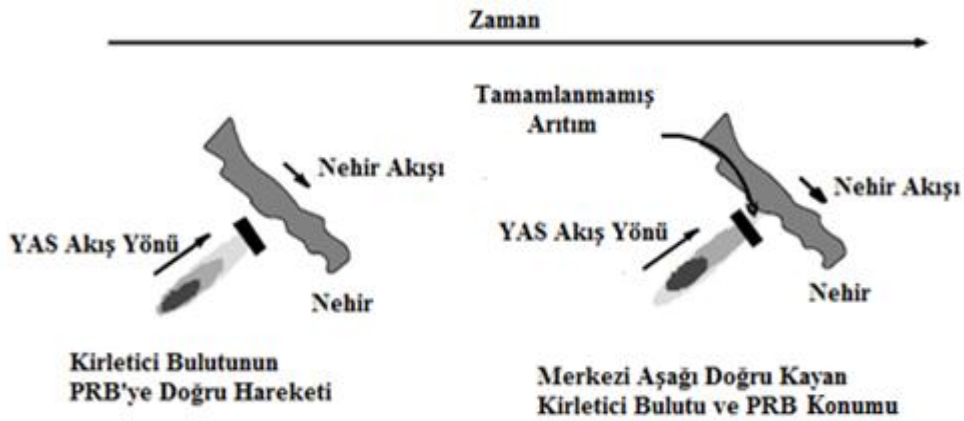


Şekil 2.1. Dış etkenlerden etkilenen yeraltı suyunun akış yönündeki sapmalar (EPA, 1998)

Geçirimli reaktif bariyerlerin bu sebeple sahanın hidrojeolojik karakterizasyonuna göre seçilir. Bunun için, yeraltı suyunun akış özelliklerinin (akış yönü ve hızı) ve toprak özellikleri (porozite ve hidroluk iletkenlik) belirlenmelidir.

Kirletici Karakterizasyonu

Arıtım tekniğinin sahadaki maksimum kirletici konsantrasyonları için yeterli olması gerekmektedir. Bu özellikle geçirimli reaktif bariyer teknolojisi için önemli bir özelliktir. Çünkü bariyer bir kez yerleştirildiğinde reaktif bölgenin kalınlığının, derinliğinin ve genişliğinin değiştirilmesi oldukça zordur (ITRC, 2011). Dolayısıyla PRB'nin kirletici bulutunun önünde, ortasında ya da bitiminde kurulacağını tercih, kirletici davranışına göre hesaplanarak yapılmalıdır. Şekil 2.2'de reaktif bariyer yerleşiminin kirletici davranışının doğru öngörülememesi sonucunda gerçekleşebilecek olumsuzlukları görülmektedir.



Şekil 2.2. Zamanla değişen kirletici konsantrasyonu ile kirletici merkezinin kayması sonucu PRB'de tamamlanamayan arıtım (EPA, 1998)

Jeokimyasal Karakterizasyon

Jeokimyasal karakterizasyon geçirimli reaktif bariyer sistemlerin ömrünün hesaplanabilmesi açısından önemli bir faktördür. Örneğin, bazı jeokimyasal değişiklikler reaktif materyal yüzeyinde gerçekleşen çökelme olayı zamanla reaktif bariyerde geçirimsizliği azaltacak etki göstererek bariyerin ömrünü kısaltacak bir etki yaratmış olur (ITRC, 2011).

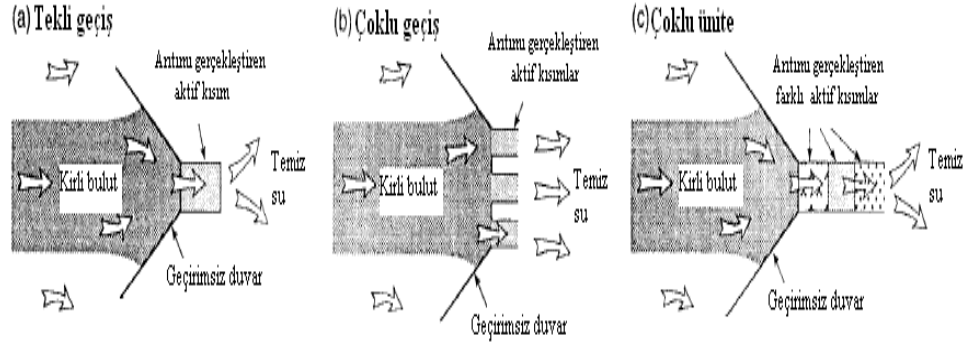
Mikrobiyolojik Karakterizasyon

Doğal mikrobiyal aktiviteden kaynaklı gerçekleşecek reaksiyon sıklıkla kirleticinin doğal davranışını etkiler. Örneğin, sülfat indirgeyici bakteri (SRB) varlığında

gerçekleşen bazı biyolojik reaksiyonların etkisiyle kirletici konsantrasyonu artış gösterebilir (ITRC, 2011).

2.1.1.2 Geçirimli Reaktif Bariyer Teknolojisi

Tüm bu karakterizasyon çalışmalarından sonra geçirimli reaktif bariyer sistemin sahaya yerleştirilmesine geçilebilir. Hedeflenen kirleticilere göre sistemde tek reaktif materyal veya birden fazla reaktif materyal kullanılmaktadır. Bunlar karışım halinde bulunabileceği gibi tek başına seri olarak da uygulanabilir (Şekil 2.3). PRB içerisindeki reaktif bölgenin boyutu, materyalin geçirgenliği uygun bir şekilde belirlenerek sistemin kurulumu sağlanmalıdır (ITRC, 2011).



Şekil 2.3. PRB'lerin tekli ve çoklu farklı geçiş sistemleri (Houlihan, 1999)

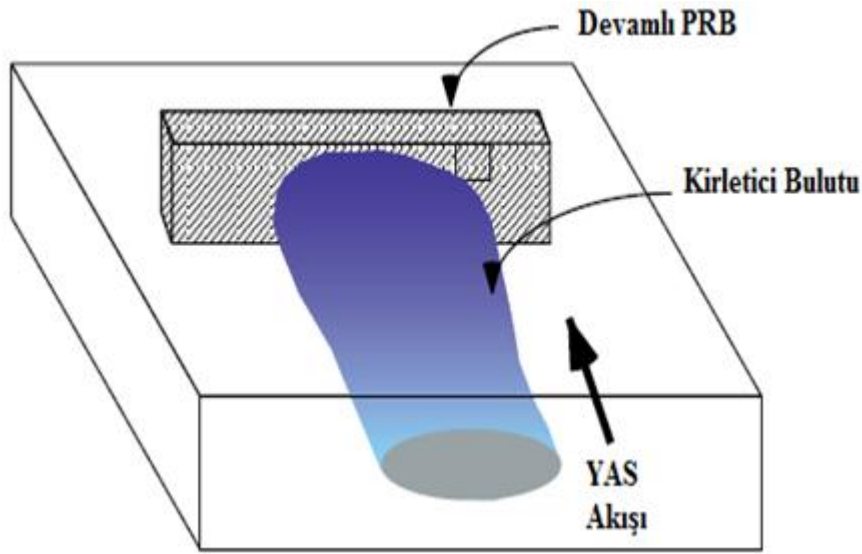
Genel olarak PRB sistemlerinin sahada iki farklı şekilde uygulamakta olduğu, ancak yeni PRB uygulamaların geliştirilmeye devam edildiği bilinmektedir:

- Funnel-Gate Sistem
- Devamlı (Continuous) PRB Sistem

Her iki sistem de kazı yapılarak yerleştirilmektedir. Ancak kazı derinlikleri sınırlıdır bu yüzden yeterince derin bir kazı yapılamamaktadır. Derinlik 15-21 m arasında ya da daha az olmaktadır. Yeni teknolojilerden çamur injeksiyonu, hidrolik kırılma gibi sistemler bu tarz yerleştirilme probleminin üstesinden gelebilmeyi sağlamaktadır (EPA, 1998). Bununla birlikte, her iki sistem tasarlanırken reaktif bölgenin geçirimliliğinin akiferin çevresinin geçirimliliğine eşit ya da daha fazla olması hedeflenmektedir. Böylece kirletici bulutunun reaktif bölgeye girmeden farklı bir yönde hareket etmesi önlenmektedir (EPA, 1998).

Devamlı PRB Sistemi

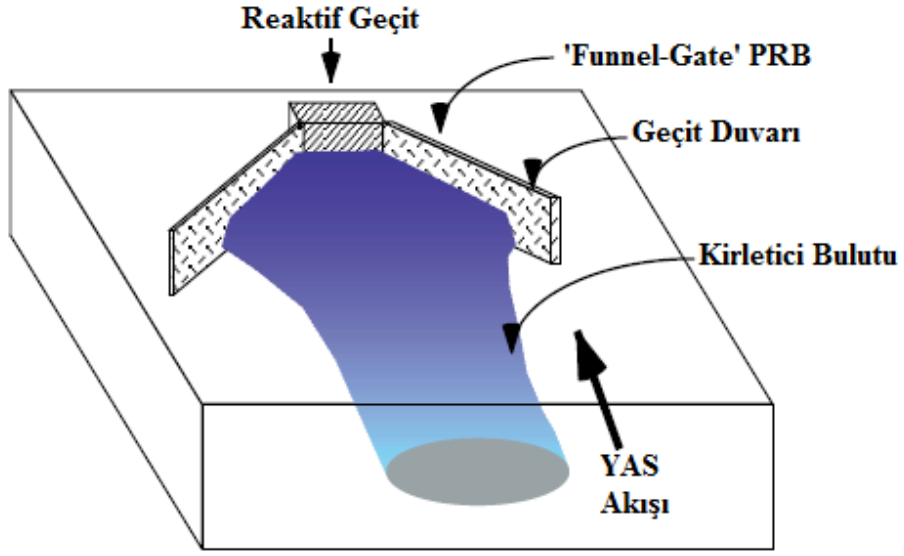
Kirletici kaynağına daha yakın olacak şekilde yerleştirilmelidir böylelikle kirletici çok fazla serbestleşmeden geçirimli bariyer sistemle karşılaşarak kirleticinin daha fazla yayılmasına engel olunabilir. Bu sistemde dezavantaj kirletici bulutunun çok geniş alanlara yayıldığı noktalarda inşasının daha uzun ve geniş olması gerektiğinden maliyetli oluşudur. Ancak sistem saha özelliklerine göre kirleticiyi farklı noktalardan yakalayabilecek şekilde birkaç kademe olarak da inşa edilebilir. Bu seçim tamamen projenin mühendislik hesaplarıyla ilişkilidir (EPA,1998).



Şekil 2.4. Devamlı PRB sistemi (EPA, 1998)

'Funnel-Gate' Sistemi

Geçirimli reaktif bariyer sistem tasarımı bir geçit şeklinde olan sistemin yan duvarları geçirimsiz malzemelerden (kazık levhalar vb.) inşa edilir. Bunu yapmaktaki amaç PRB içinde bulunan reaktif maddeye doğru kirletici bulutunun direkt olarak yönlendirilmesini sağlamaktır. 'Funnel-Gate' Sisteminin ve tasarımının yeraltı suyu akışının hareket yönünü değiştirmede devamlı sistemlere kıyasla harika bir etki gösterdiği söylenebilir. Her iki sistemde de unutulmaması gereken önemli bir noktada şudur ki; reaktif bölgenin geçirimliliğinin akiferin çevresinin geçirimliliğine eşit ya da daha fazla olması gerektiğidir. Böylelikle akan suyun diğer PRB ile temas etmeden diğer bölgelere kaçması önlenmiş olacaktır. Bu sistemlerin boyutlandırılmasının ve tasarımının nasıl olacağı ise tamamen yeraltı suyuundaki kirletici konsantrasyonuna ve yeraltı suyu akışına bağlıdır (EPA, 1998).



Şekil 2.5. 'Funnel-Gate' sisteminin şematik gösterimi (EPA,1998)

2.1.2 Yeraltı Suyun Arıtımında Kullanılabilen Reaktif Materyaller, Arıtımı Sağlanabilen Kirleniciler ve Reaksiyon Mekanizmaları

2.1.2.1 Reaktif Materyal Seçimi

Saha karakterizasyonundan sonra önemli olan kirleniciye uygun reaktif materyal seçimidir. Reaktif materyal olumsuz bir kimyasal reaksiyona yol açmayacak özellikte olmalıdır. Ayrıca kirlenicinin olası kaynağı haline gelmemelidir. Bu da materyalin iyi karakterize edilmiş olmasını gerektirir. Ayrıca PRB sisteminin maliyetini minimum seviyede tutmak için uzun süreli kapasiteye sahip materyal kullanılması da gerekir. Yani hem kolay çözünmemeli hem de reaktivitenin etkisini azaltmamalıdır. Aynı zamanda materyal yeraltı suyu akışında kirlenici konsantrasyonunu minimuma düşürecek özellikte seçilmelidir (EPA,1998).

Reaktif materyali seçmek için dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır, bunlar (SERDP, 2000):

- *Reaktivite:* Yarılanma ömürleri düşük olan reaktif materyaller tercih edilmelidir, çünkü böylelikle bozunma hızı artacaktır.
- *Stabilite:* Zamana bağlı olarak geçirimli bariyere konulan reaktif materyal ya da materyaller içindeki reaktivite önemli bir noktadır. Tam ölçekli ya da pilot ölçekli çalışmaların hiçbirinde tam anlamıyla belirlenen işletme

süresince stabilitenin direkt olarak sağlanabildiği söylenemez. Ancak yine de bariyerde gerçekleşen reaksiyon mekanizmalarını anlamak reaktif materyalin stabilliğini ve gelecekteki davranışını tahmin etmeye yarar.

- *Maliyet ve Fayda:* Her zaman ucuz olan reaktif materyalin tercih edilmesi önceliklidir.
- *Hidrolik Performans:* Partikül boyutu hidrolik performansı etkilemektedir. Bariyerin hidrolik emme kapasitesini olumlu etkilemesi için uygun partikül boyutu seçilmelidir. Çok küçük partikül boyutları bariyerin içinden yeraltı suyuna karışıp akıp gidebilir, çok büyük partikül boyutları ise geçirimli bariyerin planlanan işletim süresinden önce bariyerin işlevini kaybetmesine neden olabilir.
- *Çevresel Uyum:* Reaktif materyal bariyerden aşağıya, yani çevreye zarar verecek etki oluşturmamalıdır.
- *İnşa Metodu:* Bazı inşa metodlarında reaktif materyalin partikül boyutu önemlidir.

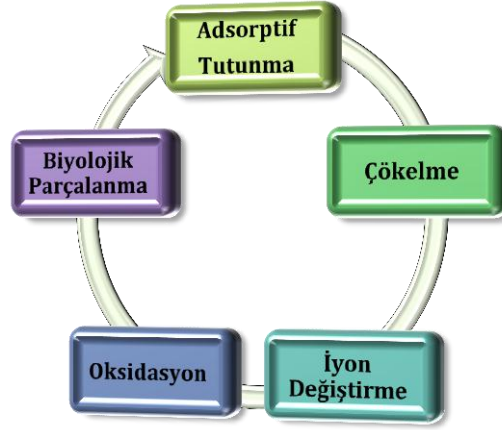
2.1.2.2 Geçirimli Reaktif Bariyerlerde Gerçekleşen Reaksiyon Mekanizmaları

PRB'nin istenilen sonuca ulaşmasında kirletici ile reaktif materyalin birlikte gerçekleştirdikleri reaksiyon mekanizmaları önemlidir (EPA, 1998). Reaktif bariyer sistemler içerisinde gerçekleşen bu mekanizmalar Şekil 2.6'da görülmektedir.

Oksidasyon-Redüksiyon

Karbon, azot, oksijen, sülfür, demir ve mangan gibi birçok element kirletici bünyesinde oksidasyona sebep olmaktadır. Bu elementlerin redoks hassasiyeti kirleticinin kaderini belirlemede önemlidir. Mikrobiyolojik olarak gerçekleşen redox reaksiyonları özellikle sanayi kaynaklı inorganik kirleticilerin ve klorlu organik karbonların arıtımını etkiler.

PRB'lerin kullanıldığı arıtım sistemlerinde redoks hassasiyeti gösteren ve redoks reaksiyonları gerçekleştiren elementlerin ve beraberinde pH'nın kontrol altında tutulması PRB'nin amacına ulaşmasını etkileyecektir. Redoks potansiyeli gelişmiş PRB sistemleri doğal suların redoks kapasitesini yönlendirme eğilimindedir. Bu durum 'yerinde redoks manipülasyonu' olarak adlandırılır.



Şekil 2.6. Geçirimli reaktif bariyer içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar (EPA,1998)

Yerinde redoks manipülasyon sistemlerinde güçlü bir oksidant yeraltı suyu sistemine yönlendirilerek redoksa uygun koşullar oluşturulur. Örneğin, demir esaslı materyaller hedef kirleticideki instabiliteyi değiştirecek kalıcı reaksiyonlar oluşturabilmek için bu yolla manipüle edilebilir. Arıtımı desteklemek ve oksidasyona bağlı kirleticici göçü yaşanmasına engel olmak için PRB’lerde, kompost, sodyumdionit, hidrojen sülfid, asetat ve çeşitli hidrokarbonlar kullanılabilir.

Sorpsiyon

Sorpsiyon mekanizmalarını (iyon değişimleri dahil) destekleyen materyallerin en iyi örnekleri YAS arıtımında kirleticici göçünü ve sudaki önemli kimyasal maddeleri kontrol altında tutmada rol oynar.

Her reaktif materyalin sorpsiyon kapasitesi değişmektedir. PRB’lerde sorpsiyonun etkisi reaktif materyalin seçimine bağlıdır. Reaktif materyal çözünmez, hidrofobik ve yerleştirilmesi kolay özellikte olmalıdır ve kolayca bozunmamalıdır. Çünkü kolay bozunan materyaller PRB’nin ömrünü azaltır. Bunun yanında materyalden kaynaklı desorpsiyon, ters yöndeki iyon değişimleri materyal kullanımından önce dikkate alınmalıdır.

Biyolojik Bozunma

Uçucu organik karbonlar (VOCs), inorganik kirleticiler, radyoaktif kirleticiler PRB içindeki biyolojik olayları destekler. Biyolojik prosesler hedef kirleticileri yok etmek doğrultusunda pek çok adımdan oluşur ve çevresel koşullara bağlı gelişir. Hedef kirleticiciye göre uygun biyolojik faaliyet (heterotrofik/ototrofik ve/veya aerobik/anaerobik) gösterecek mikroorganizmaların PRB içerisinde yer alıyor ve destekleniyor olması gerekmektedir. Abiyotik prosesli PRB’lerde olduğu gibi

oldukça etkin bir biyolojik arıtım süreci PRB içerisinde gerekli nutrient ve ortam koşullarının sağlanması ile desteklenebilir ve geliştirilebilir. Bu proseslerde avantaj farklı türden birden fazla kirleticinin arıtılabilmesidir. Ayrıca PRB'nin arkasında (yukarı yönlü) ve önünde (aşağı yönlü) arıtım sağlanarak alansal etkinliği genişler.

Çökeltme

Çökeltme reaksiyonları, katyon ve anyonların sıvı fazda bağlanarak çökelek denilen çözünmeyen iyonik katılar oluşturması şeklinde gerçekleşir. Bu çökelek oluşumu ortak iyon etkisine ve iyonların atık içerisindeki çözünürlük oranına bağlıdır. Başka bir deyişle geçirimli reaktif bariyer sistem içerisinde arıtımı sağlayacak kirleticilerin birbirleriyle parçalanamayan bağlar oluşturması ile büyük kirletici molekülleri haline gelerek çökelek denilen madde haline gelirler ve reaktif materyallerin bu tür kirleticilere arıtım sağlayamaması (kirleticileri alıkoymaması) söz konusu olur. Daha büyük problem ise, bu çökeleklerin reaktif bariyerde tıkanmalara sebep olarak, bariyerin geçirimliliğini olumsuz etkilemesi ile PRB sisteminin işletme ömrünü kısaltmasıdır.

2.1.2.3 Geçirimli Reaktif Bariyer Sistemlerde Kullanılan Bazı Reaktif Materyaller ve Arıtılabilen Kirleticiler

Geçirimli reaktif bariyere yerleştirilecek reaktif materyaller tek başına kullanıldığı gibi birbiri ile etkileşiminde fayda sağlayan çoklu materyaller de bariyere yerleştirilmektedir. Örneğin; biyoduvarlar ve ZVI'nın birlikte kullanımıyla divalent metaller ve arsenik giderimi (Ludwig ve diğ., 2009) ve sülfat, nitrat, selenyum giderimi (Sasaki ve diğ., 2008) gerçekleştirilmiştir.

Demir esaslı geçirimli bariyer sistemler çeşitli kirletici içerikleri ve arıtımı için parlak bir yöntem olmaktan kabul edilebilir standartlara çıkmıştır. Bu başarı diğer yeni teknolojileri tetiklemiştir, örneğin klorlu çözeltileri ya da ağır metalleri indirmek için tahl biyoduvarları, radyonükleit bulutları kontrol etmek için apatit ve zeolitin reaktif madde olarak kullanılması gibi. Son zamanlarda suya karışmayan fazdaki sıvılar (Non-Aqueous phase liquids, NAPLs) için absorplayıcı özelliği bulunan organofilik (organik molekülleri seven, tutan ve onlarla bağ yapan) killer yeni bir çeşit reaktif materyal olarak kullanılmaktadır. Biyoduvarlarda kullanılan tahl artıkları gibi diğer organik materyaller de yeni reaktif maddeler olarak kullanılarak yeni PRB sistemlerin oluşmasını sağlamıştır (ITRC, 2005).

Demir Esaslı Reaktif Materyaller

Sıfır değerlikli demir (ZVI) reaktif materyal olarak sıkça kullanılan demir içerikli bir materyaldir. Geçirimli reaktif bariyerlerde kullanılan ZVI'nin fraksiyonunun yüksek (>%90) olan, düşük (<%3) karbon içeren, bünyesinden sızabilen iz metalleri zararsız olan özellikte olması gerekir. Yüzeyde reaktiviteyi olumsuz etkileyecek yağ ve gres oluşturmaması önemlidir. ZVI, otomotiv parçaları üretiminden çıkan hurdalardan ya da erimiş/dökme demirden elde edilmektedir. Geçirimli reaktif bariyerde etkinliği ZVI'nin partikül boyutu ile ilişkilidir. ZVI için partikül boyutu 2-0,25 mm (-8/+50 mesh U.S. standard partikül boyutu) arasındadır. ZVI ile PRB'lerde giderilen kirleticiler; klorlu uçucu organik karbonlar (CVOCs), trikloroeten (TCE), dikloroeten (DCE), Cr (VI), katyonik metaller (Cd, Cu, Hg, Ni, Zn) vb.'dir (ITRC, 2011).

Organik Substratlar (Biyoduvarlar)

Geçirimli reaktif bariyerlerde biyolojik arıtım da söz konusudur. Biyoduvarlarla PRB sistemlerinde arıtılabilen kirleticiler; klorlu çözeltiler, patlayıcılar (perklorat, TNT, RDX), inorganik kirleticiler (nitrat ve Cr (VI)) ve radyoaktif kirleticilerdir. Biyoduvarların avantajları, sistemin PRB'den aşağıya doğru hedef kirleticilerin göç yönüne doğru arıtım sağlayan tamamen abiyotik sistemler olması ve farklı kimyasal özelliklere sahip çok sayıda kirleticiyi (CVOCs, nitrat, sülfat, perklorat ve metaller) tek başına giderebilmesidir. PRB'lerde kullanılan biyoduvarlar; saman benzeri kuru otlar, kompost, buğday samanı gibi katı karbon kaynakları, katı ya da viskoz sıvı hidrojen salan bileşikler, çözünmemiş karbon kaynakları (sodyum laktat, şeker pekmezi vb.)dır (ITRC, 2011).

Apatit

Doğal fosfat içeren reaktif materyallerdir. Bunlar; kemik tozu, kömürleşmiş kemiklerden elde edilir. Apatit mineraller negatif yüzey yükleri taşır, nötr ve alkali pH'larda bulunurlar. Bu yüzden temeli katyon değişim kapasitesine dayanan katyonik metallerin adsorpsiyonunda oldukça geniş potansiyele sahiptirler. Ayrıca arsenik ve klorlu organik karbonların (COCs) arıtımında etkilidirler (ITRC, 2011).

Zeolitler

Su arıtımında oldukça sık kullanılırlar. Özellikle atıksu arıtma tesislerinde atıksulardan ağır metal gideriminde sık kullanılan bir reaktif materyaldir. Zeolitler doğal yapısı gereği yüksen iyon değişim kapasitesine ve geniş yüzey alanına (145

m²/g) sahip olmaları avantaj sağlar. PRB'lerde en çok kullanılan türü klinoptilolittir (Al₂Si₁₀O₂₄.8H₂O). Çok sayıda kirleticiyi (radyonükleitler, anyonik kirleticiler, stronyum-90 vb.) gidermek için kullanılmaktadırlar (ITRC, 2011).

Demir ve Fırınlanmış Çelik Cürufu

Çeşitli pilot ölçekli ve tam ölçekli çalışmalarda PRB'lerde fosfor ve fosfat bileşikleri arıtımı ve metal arıtımı için ayrıca arsenik giderimi için kullanılmışlardır. Tipik demir cürufu türleri; yüksek fırın demir cürufu (BFS), basit oksijenli demir cürufu (BOFs), elektrik ark ocağı demir cürufudur (EAFS) (ITRC, 2011) .

Organofilik Killer

Organofilik killer atıksu arıtımında organik kirleticilerin gideriminde özellikle etkilidir. Ön arıtımda sudan yağ ve gres gideriminde etkilidir. PRB için potansiyel reaktif materyal olarak kullanılmıştır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, organik kirleticiler, amin gibi kirleticileri gidermede kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. (ITRC, 2011) .

Kırmızı Çamur

Kırmızı çamur kaynağını alüminyum oksit üretiminden ya da boksit sızıntılarından alan atık materyaldir. PRB'lerde magnezyum klorit ve kalsiyum klorit içerikli karışımdan oluşan dönüşmüş kırmızı çamur (TRM) kullanılmıştır (ITRC, 2011; De Gioannis ve diğ., 2007). PRB'lerde TRM kullanılarak bakır, kurşun, çinko ve manganez arıtımı üzerine sonuç veren pilot ölçekli çalışmalar yapılmıştır (Munro, 2004).

Kısaca PRB sistemi kullanılarak arıtılabilen kirleticiler halojenli organik bileşikler; tetrakloroeten (TCE), perkloroeten (PCE) vb., hassas indirgenebilen inorganik anyonlar; sülfat (SO₄⁻²), nitrat (NO₃⁻), krom altı (Cr(VI)), selenyum altı (Se(VI)), arsenik üç (As(III)) ve arsenik beş (As(V)), tekniyum yedi (Tc(VII)) vb., biyolojik indirgenmeyle giderilebilen anyonlar, adsorblanabilen ve parçalanabilen inorganik anyonlar, indirgenebilen inorganik katyonlar, biyolojik indirgenebilen ve parçalanabilen katyonlardır. Genel olarak PRB sistemi kullanılarak arıtılabilen kirleticiler Çizelge 2.2'de, kirleticilerin gideriminde etkin olan reaktif materyaller ise Çizelge 2.3'de verilmiştir (EPA,1998).

Çizelge 2.2. Geçirimli reaktif bariyer sistemi içinde reaktif materyal kullanımıyla arıtılabilen kirleticilerin sınıflandırılması (EPA,1998)

| Oganik Bileşikler | | İnorganik Bileşikler | |
|--------------------------|--|-----------------------------|--|
| Metan | Tetraklorometan, triklorometan, diklorometan. | İz Metaller | Krom, nikel, uranyum. |
| Etan | Heksakloroetan, 1,1,1-trikloroetan, 1,1,2-trikloroetan, 1,2-dikloroetan. | | Teknetyum, demir, manganez, selenyum. |
| Eten | Tetrakloroeten, trikloroeten, Cis 1,2-dikloroeten Trans,1,2- dikloroeten, vinil klorit. | | Bakır, kobalt, kadminyum, çinko, kurşun. |
| Propan | 1,2,3- Trikloropropan, 1,2-dikloropropan. | Anyon Kirleticiler | Sülfat, nitrat. |
| Aromatikler | Benzen, toluen, Etilbenzen, Ksilen (BTEX). | | Fosfat |

Çizelge 2.3. Geçirimli reaktif bariyer sistemlerde kullanılan reaktif materyal örnekleri ve arıttıkları kirleticiler (ITRC, 2005)

| Aritım Esnasında Gerçekleşen Reaksiyon Mekanizmaları | Kullanılan Örnek Reaktif Materyaller | Aritımı Reaktif Materyal ile Sağlanabilen Kirleticiler |
|--|--|---|
| Organik bileşiklerin deklorasyonu ve metal indirgenme reaksiyonları | Sıfır değerlikli demir (ZVI) | Klorlu eten, etan, metan ve propan, klorlu pestisitler, freon, nitrobenzen |
| Metal kirleticileri Metalle indirgeme | ZVI, demir oksitler, basit oksijenli demir cürufu (BOFs) | Cr, U, As, Tc, Pb, Cd, Mo, U, Hg, P, Se, Ni |
| Sorpsiyon ve iyon değiştirme | ZVI, granüler aktif karbon, apatit ve ilgili materyaller, kemik karakter, zeolitler, humat, turba kömür | Bazı klorlu çözeltiler, BTEX, Sr-90, Tc-99, U, Mo |
| pH kontrolü | Kireç taşı, ZVI | Cr, Mo, U, asidik su |
| In-situ redoks reaksiyonu | Sodyum diyonit, kalsiyum polisülfid | Cr, klorlu etenler |
| Karbon, oksijen ve hidrojen kaynaklarını da içeren biyoremediasyon artışları | Katı, sıvı, gaz kaynakları içeren, oksijen salan ve hidrojen salan bileşikler, karbonhidratlar, ZVI, laktat, kompost, turba kömür, asetat humat, talaş | Klorlu etenler ve etanlar, nitrat, sülfat, Cr, MTBE, perklorat, poliaromatik hidrokarbonlar |

2.2 Geçirimli Reaktif Bariyer Sistemler ve Güncel Uygulamaları

2.2.1 Geçirimli Reaktif Bariyer Sisteminin Uygulama Aşamaları

Uygulama aşamaları laboratuvar ölçekli çalışmalar ve saha çalışmalarından oluşmaktadır. Bu aşamalar ise kendi aralarında ikişer gruba ayrılır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Geçirimli reaktif bariyer sistemlerinin uygulama aşamaları

Normalde arıtım yapılacak bölgede kullanılacak en uygun reaktif materyalin bulunabilmesi için laboratuvar da yapılan çalışmalardan başlanır ve daha sonra saha uygulamasına geçilir, yani aşağıdaki sıra izlenir:

- Kesikli çalışma
- Kolon çalışması
- Pilot ölçekli çalışma
- Tam ölçekli çalışma

Fakat hangi kirleticiye karşı hangi reaktif maddenin uygulanacağı biliniyorsa kesikli çalışma yapılmadan kolon çalışmasına geçilebilir.

Kesikli Çalışma

Kesikli çalışmalar, reaktif materyalin zamana, miktarına vb. özelliklerine karşılık kirleticiyi giderme kapasitesini belirlemeye yöneliktir. Bu çalışmalarda en uygun reaktif materyali bulmak amacıyla birçok reaktif materyalle deneyler gerçekleştirilir ve bu deneylerin sonuçlarına göre daha sonraki çalışmalar ya da saha çalışmaları için en uygun reaktif materyal belirlenir. Kesikli çalışmalar, kolon çalışmalara göre daha

basit, kolay ve hızlıdır. Aynı zamanda daha çabuk çeşitli parametrelerin kıyaslanmasına olanak sağlar (EPA, 1998).

Arıtım oranının doğru tespiti, kullanılan reaktif materyalden çözünebilen kirletici parametre olup olmadığının belirlenmesi için öncelikle deiyonize su içeren şahit (kör) numunelerle kesikli çalışmalar gerçekleştirilir. Daha sonra ise kirlenmiş numuneye ile deneyler tekrarlanır.

Kolon Çalışma

Laboratuvar kolon çalışmaları sahada gerçekleştirilecek arıtma çalışmalarına daha yakın türden sonuçlara veren çalışmalar olduğundan saha için seçilecek reaktif materyalin doğruluğunun daha kesin belirlenmesi yönüyle önemlidir. Kolon çalışması ile saha uygulamalarının paralellik göstermesi ise birbirlerine yakın ortak özelliklerinin (yeraltı suyu akış hızı ile kolon içindeki suyun akış hızı gibi.) olmasıdır (EPA,1998).

Kolon çalışmaları, reaktif materyalin kirletici giderimi için gerekli temas süresi boyunca devam edilir. Temas süresi ve kolondaki akış hızı ile arıtımın kolon içerisinde ulaşılan en son arıtım noktası tespit edilir ve buradan da yine sahada kirliliğin gideriminin ulaşacağı en son nokta hesaplanabilir.

Kolon çalışmaları ile ayrıca kolon profilinden alınan örneklerle yeraltı suyuna doğru ilerleyen kirletici miktarı ya da yeraltı suyundan dışarıya yayılan kirletici miktarı belirlenir. Böylece sudaki iyon kompozisyonlarındaki önemli değişiklikler belirlenir (EPA,1998). Tüm bu veriler sayesinde, pH ve redox potansiyelindeki değişimlerin neden olduğu reaktif materyalin içerisinde gerçekleşen minerallerin çökeltme potansiyeli anlaşılır. Çökeltme ise geçirimli bariyer sistem içinde uçucu organik karbonların, inorganik kirleticilerin giderim verimini etkileyen önemli bir olaydır.

Kolon çalışmalarının kesikli çalışmalar göre dezavantajı, maliyetinin daha fazla ve deney süresinin daha uzun olmasıdır.

Pilot Ölçekli Saha Çalışması

Pilot ölçekli çalışma, kesikli ve kolon çalışmaların sonucuna göre seçilen en uygun reaktif materyaller ile kirlenmiş sahada belirlenen küçük bir alanda gerçekleştirilen uygulamadır. Bu uygulamada, geçirimli reaktif materyal içerisine yerleştirilecek reaktif materyalin maliyet ve işletim koşulları gibi faktörler yönünden avantajlı olup olmayacağını tam ölçekli çalışmaya geçilmeden denemesi esastır.

Tam Ölçekli Saha Çalışması

Laboratuvarda gerçekleştirilen kesikli ve kolon çalışmalarının devamında seçilen reaktif bariyerle gerçekleştirilen pilot ölçekli saha çalışmasının başarılı olmasıyla tam ölçekli saha çalışmasına geçilir. Geçirimli reaktif bariyer bu aşamada kirlenmiş bölgenin tüm alanına yönelik inşa edilir ve alana yerleştirilir.

Çizelge 2.4’de geçirimli reaktif bariyer teknolojisinde farklı kirletici türleri için farklı reaktif materyallerin kullanıldığı laboratuvar ölçekli, tam ölçekli saha ve pilot ölçekli saha çalışmalardan örnekler görülmektedir.

Çizelge 2.4. Farklı reaktif materyallerin kullanıldığı geçirimli reaktif bariyer sistemlerde farklı kirleticilerin artıtıldığı örnek çalışmalar (ITRC,2011)

| Kirletici Parametreler | ZVI | Biobarier | Apatit | Zeolit | Cüruf | ZVI-Karbon | Organofilik Kil |
|------------------------------------|------------|------------------|---------------|---------------|--------------|-------------------|------------------------|
| Klorlu etenler ve etanlar | T | T | | | L | T | |
| Klorlu metanlar ve propanlar | | | | | | T | |
| Klorlu pestisitler | | | | | | P | |
| Freonlar | | | | | | L | |
| Nitrobenzen | P | | | | | | |
| BTEX | | T | | | | | |
| PAH | | | | | | | L |
| Perklorat | | T | T | L | | L | |
| NAPL | | | | | | | T |
| Kreozot | | | | | | | T |
| Katyonik metaller (Cu, Ni, Zn vb.) | L | T | T | | L | T | |
| Arsenik | T | | | L | T | T | |
| Krom (VI) | T | | | L | L | T | |
| Uranyum | T | P | T | | | T | |
| Stronyum-90 | | | T | T | | | |
| Selenyum | L | | | | | L | |
| Fosfat | | | | | P | | |
| Nitrat | | T | T | | | T | |
| Amonyum | | | | L | | | |
| Sülfat | | T | | | | L | |
| MTBE | | T | | | | | |

T: tam ölçekli saha çalışması
L: Laboratuar çalışması
P: Pilot ölçekli saha çalışması

2.2.2 Laboratuvar Ölçekli Bazı Çalışmalardan Örnekler

Bazı kontrol ve giderim yöntemleri prensip olarak çok önceleri geliştirilmiş olsa bile zaman içerisinde sahadaki uygulamaların başarısı/başarısızlığı yeni uygulamalarla giderilmesine ve yeni sistem veya materyallerin araştırılmasını gerektirmiştir. Dolayısıyla yeni kirleticiler ve/veya yeni materyaller için bilimsel çalışmalar sürekli devam etmektedir. Bu bölümde saha uygulaması için zorunlu olan bazı laboratuvar ölçekli araştırmalar ve uygulamalardan örnekler verilmektedir.

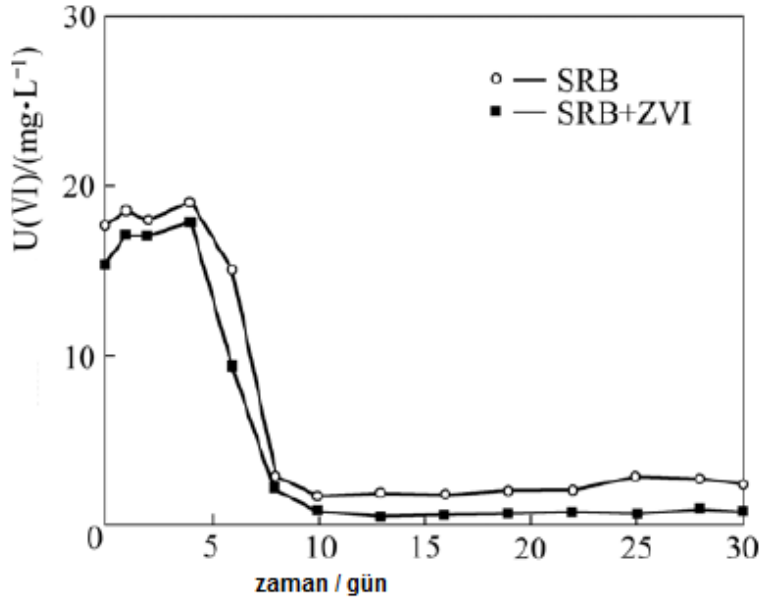
PRB sistemi ile U(VI) ile kirlenmiş yeraltı suyu iyileştirilmesinde kullanılmak üzere Zheng-ji ve diğ. (2009) tarafından sülfat indirgeyici bakteri (SRB) ve sıfır değerlikli demir (ZVI)'nin çeşitli kombinasyonlarının kullanıldığı kesikli ve kolon laboratuvar çalışması yapılmıştır. Yapılan kesikli çalışmalar, ayrıntısı Çizelge 2.4'de verilen üç grup karşılaştırılarak gerçekleştirilmiştir. Grup A, SRB ile mikrobiyal indirgenme; Grup B, ZVI ile kimyasal indirgenme ve Grup C, ZVI ile SRB reaktiflerinin birlikte kullanıldığı çalışmalarıdır. Dört saatlik bir çalışmanın sonunda sülfat indirgeyici bakteri kullanarak yaklaşık %17.4, ZVI ile %67.3 ve her ikisinin birlikte kullanıldığı çalışmada ise %98.1'lik bir iyileştirme sağlanmıştır (Zheng-ji ve diğ., 2009).

Yapılan kolon çalışmasında ise PRB ve ZVI birlikte kombine sistem olarak kullanıldığında ilk 7 günün sonunda elde edilen uranyum altı (U(VI)) iyileştirmesi SRB sistemi için ortalama olarak %44, SRB+ZVI sistemi için %61,8 olarak, 9. günden itibaren ise artarak sırasıyla %94,5 ve %99,4 değerlerine ulaştığı görülmüştür.

Şekil 2.8'de de görüldüğü üzere ZVI ve SRB kombine sistemi, reaktif materyallerin ayrı ayrı çalışmasından daha yüksek arıtma verimine sahip olmuştur. Bu giderim verimi ZVI ve SRB'nin karşılıklı etkileşimi ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 2.5. SRB, ZVI, ZVI+SRB kullanılarak hazırlanan sistemlerin oluşumları (Zheng-ji ve diğ., 2009)

| Grup No | Stok Çözelti (ml) | Kimyasal Solüsyon | ZVI (g/L) | U(VI) (mg/L) |
|-------------|-------------------|-------------------|-----------|--------------|
| A (SRB) | 450 | 0 | 0 | 20 |
| B (ZVI) | 0 | 450 | 2 | 20 |
| C (ZVI+SRB) | 450 | 0 | 2 | 20 |



Şekil 2.8. İki kolon reaktördeki zamana bağlı U(VI) konsantrasyon değişimi (Zheng-ji ve diğ., 2009)

Boni ve Scaffoni (2009) 'nin yaptığı bir kolon çalışmasında ise biyobariyer ile Cr(VI)'nin bulunduğu yeraltı suyu iyileştirilmesi araştırılmıştır. Çalışmada kompost materyal ve katyonik zeolit (kabazit ve filipsit) reaktif materyal olarak kullanılarak anaerobik PRB süreçlerinin etkinliği irdelenmiştir. Çapı 5 cm ve yüksekliği 100 cm olan kolona 1:1 oranda katyonik zeolit ve kompost karışımı konulmuş ve beslenme alttan yapılmış ve biyokütlenin anaerobik aktivitesi sağlandıktan sonra Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesi %99 seviyesinde elde edilmiştir.

Bir diğer çalışmada Hill (2004) karbon salınımı kontrol edilmiş, mikro ölçekli sıfır değerlikli demir ve büyüklü küçüklü mikronütrient içeren EHC adlı klor indirgeyici bir karışım kullanmak suretiyle sahada 4000 ppb seviyesinde bulunan karbon tetraklorit (CT) giderimi çalışılmıştır.

Bu amaçla 5 cm çapında ve 0,5 m uzunluğundaki ince kolonlara ağırlıkça % 15-37 arasında EHC ve temiz tahlıl kumu, 10 cm çapında ve 1.5 m uzunluğundaki kalın kolonlara ise sadece sahadan alınmış toprak yerleştirilmiş ve 6 ile 24 cm/gün hızda çözelti geçirilmiştir.

Çalışma sonucunda CT konsantrasyonu yaklaşık 1600 ppb iken yalnızca kum ilave edildiğinde konsantrasyonda önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmezken EHC kullanımıyla kirletici konsantrasyonları yaklaşık %100 verimle ortamdaki uzaklaştırılmıştır.

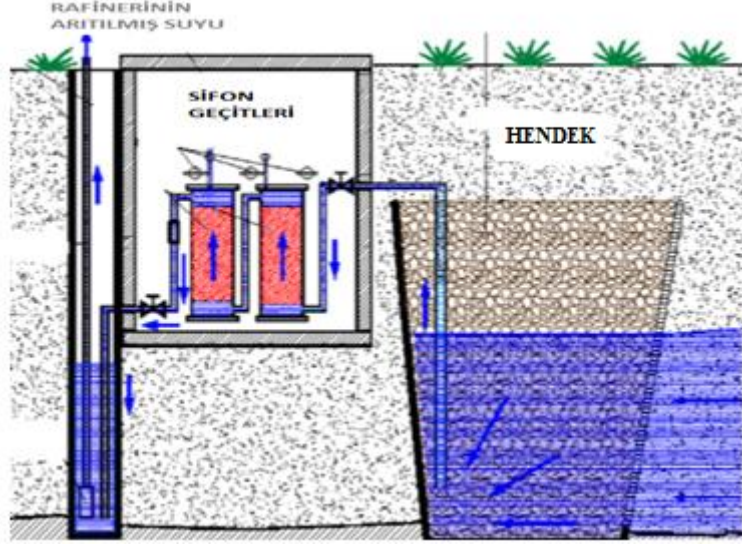
2.2.3 Sahada Geekleştirilmiş çalışmalardan örnekler ve Gerçek Vakalar

Vignola ve diğ. (2011)'nin bir rafineri sahasında yaptıkları çalışmada 5000 ppb seviyelerinde tespit edilen MTBE (metil tersiyer bütül eter), BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilien), PAH (polinükleer aromatik hidrokarbon)'ların pilot ölçekli olarak sahada ZSM-5 ve modernit denilen zeolitler reaktif maddeler kullanılarak inşaa edilen PRB sistemi ile yeraltı suyundan giderimi incelenmiştir.

Reaktif olarak kullanılan her iki malzemenin boyutu 1,5x3 mm² olup SiO₂/Al₂O₃ oranları sırasıyla 2100 ve 230 mol/mol, bağlayıcı madde oranı ise sırasıyla %20 kil ve alümina olarak belirlenmiştir. 'Drain and Gate' sistemi olarak kullanılan PRB sistemi ile MTBE için 10 ppb, BTEX için sırasıyla; 1, 15, 50, 10 ppb ve PAH için 350 ppb sınır değerlerine ulaşılması hedeflenmiştir.

Bir drenaj hendeği ve reaktif materyalin bulunduğu bir odadan oluşan sistem yüzeye yakın ve yeraltı suyu tablasının üzerine yerleştirilerek sistemin kendi kendisine sifonlama yapması sağlanmıştır. Sistem yer seviyesinin hemen altında kurulmuştur fakat yeraltı suyu tablasından yüksektedir. Böylece su bu çalışmada gerçekleştirilen sifon yapısına doğru akmıştır (şekil 2.9). Yeraltı suyu sifona basılmış ve burada sifon içinde kurulan geçirimli reaktif bariyer sistemin suyu içine alıp zeolitlerle kirleticileri adsorplaması ile arıtım gerçekleştirilmiştir. Sifon içerisine kurulan geçirimli reaktif bariyer sistemde modernit kullanmak suretiyle MTBE'yi hedeflenen arıtım seviyesinin altına çekildiği, ZSM-5 ise MTBE'yi 10 ppb'ye düşürdüğü, zeolitlerin kirletici konsantrasyonunu hedeflenen seviyenin altına çektiği, ZSM-5'in hafif hidrokarbonların adsorpsiyonu için uygun iken modernitin yapısal özelliklerinden ötürü ağır hidrokarbonların adsorbsiyonunda daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Vandermeluen (2012) 'nin yapmış olduğu diğer bir alışma, AMEC ve NGWA adlı mühendislik firmalarının tasarımı yaptığı Amerika'daki bir nükleer servis sahasından stronsiyum-90 (Sr-90) ve izotopunun PRB uygulanarak giderildiği tam ölçekte gerçekleştirilmiş gerçek bir vakadır. Batı Amerika'da bulunan bu saha Batı New York Nükleer Servis Merkezi amacıyla ilk olarak 1961 yılında açılmıştır (şekil 2.10). Sahada 305 m uzunlukta yayılmış Sr-90 izotopu tespit edilmiştir. Sr-90'ın hareketinin 3 farklı yönde ilerlediği tespit edilmiştir.

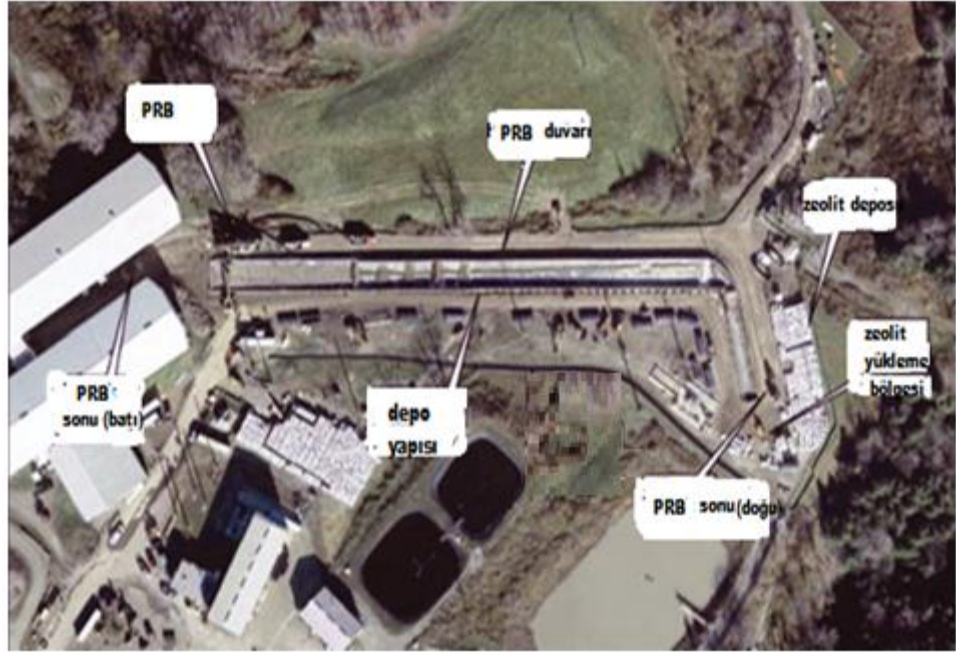


Şekil 2.9. Sifon sisteminin şematik gösterimi (Vignola ve diğ.,2011)

Arıtımda önce 1995 yılında 'Pump-Treat' sistemi kullanılmıştır, başarısız olunca PRB denenmiştir. PRB'de reaktif materyal zeolit (klinoptilolit) kullanılmıştır. 1999 yılında yaklaşık 11 m uzunluğunda pilot ölçekte denenmiştir ve verimli olunca tam ölçekli çalışmalara geçilmiştir. Sistem tam ölçekte 9 m derinliğinde, 262 m uzunluğunda inşa edilmiştir. Reaktif bariyere Bear Nehri madeninden getirilen zeolit yerleştirilmiştir. Sistemin yapısı basit devamlı bariyer sistem olarak seçilmiştir. Çalışmanın sonucunda arıtma veriminin %100'e yakın olduğu görülmüştür. Sr-90'ın izotopunun yarılanma ömrünün ise 28,8 yıl olduğu belirtilerek sistemin veriminin uzun yıllar koruyacağı vurgulanmıştır.



Şekil 2.10. Yaklaşık 305 m genişlikte yayılan Sr-90'ın arıtımı için trench-duvar inşaatı (Vandermeluen, 2012)

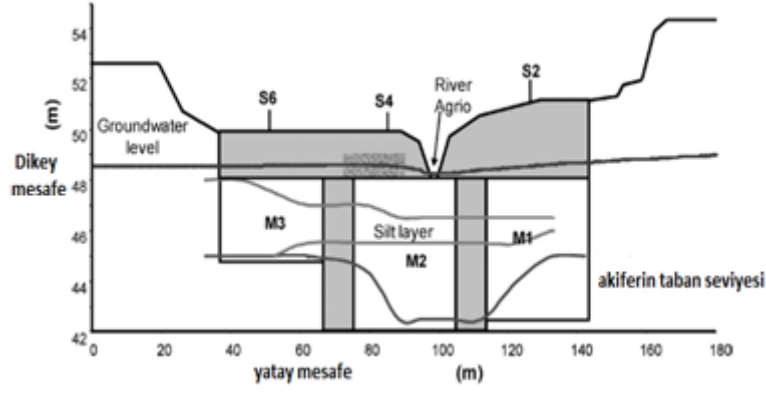


Şekil 2.11. 262 m uzunluğunda PRB duvarının yerleştiği bölgenin gösterimi (Vandermeluen, 2012)

Gilbert ve diğ. (2011) 'nin yaptığı bir diğer çalışmada ise 1998 yılında İspanya'da Aznocalar'da bulunan bir pirit madenindeki faaliyet neticesinde oluşan asit madeni drenaj sularının sebep olduğu yeraltı suyu kirliliğinin PRB yöntemiyle arıtımı amaçlanmıştır. Reaktif materyal olarak kompost ve kireç taşı kullanılmıştır. Çalışmada PRB'nin 3 yıllık performansı izlenmiştir. Sahanın alt ve üst tabakası, orta kısmında silt tabakası bulunan alüvyonlu bir araziden oluşmuştur. Agrio Nehri pH'sı 4 civarında ölçülmüş ve yüksek konsantrasyonda Zn (15 mg/L), Al (15 mg/L), Cu (1 mg/L) ve SO₄ (1000 mg/L) tespit edilmiştir. Diğer bölümler de asit madeni drenaj suları, Fe, As ile kirlenmiştir ve yeraltı suyundaki konsantrasyonları 1 mg/L ile 10 mg/L arasında ölçülmüştür.

Saha M1, M2, M3 olarak belirtilmiş 3 bölgeye ayrılmıştır ve S1, S2, S3, S4, S5, S6 olmak üzere gözlem kuyuları açılmıştır (Şekil 2.12). Bu bölmelere konulan reaktif maddeler Çizelge 2.6'da gösterilmiştir ve PRB içerisindeki bu kuyular 3m, 4m, 5m derinliklerinde açılmıştır. 1 numara en derin kuyu 3 numara ise en sığ kuyu olarak belirtilmiştir. Çalışmalar 36 ay sürmüştür.

Perez (1999) 'in yaptığı çalışmada F.E WARREN Hava Kuvvetleri Üssü Cheyenne WY'de meydana gelmiş kirliliğin giderimi amacıyla gerçekleştirilmiş tam ölçekli bir PRB uygulaması yüzey koşulları sebebiyle 'trench box' PRB metodu tercih edilmiştir. ZVI ve kum reaktif materyal olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.12. PRB'nin şematik gösterimi (Gilbert ve diğ., 2011)

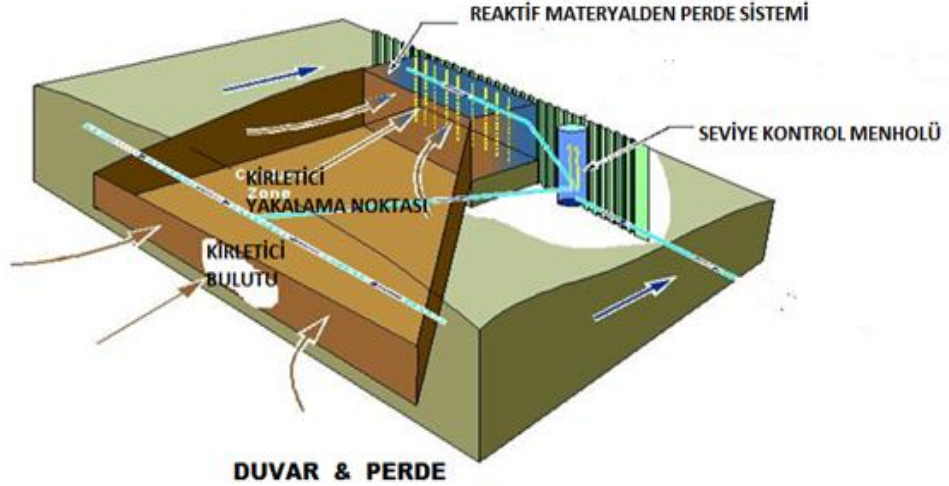
Çizelge 2.6. Reaktif materyaller ve içerikleri (Gilbert ve diğ., 2011)

| Dolgu Materyali | M1 | M2 | M3 |
|-------------------|------|------|------|
| Kireçtaşı Tozları | % 60 | % 60 | % 60 |
| Arıtma Çamuru | % 5 | - | - |
| Kompost | % 35 | % 35 | % 40 |
| ZVI | - | % 5 | - |

Kirlenmiş sahada yeraltı suyu 2,5-6 m derinlikte bulunduğu tespit edilmiştir. Yeraltı suyunda tespit edilen kirleticiler ve konsantrasyonlarının; 21000 mg/L TCE, 5600 mg/L cis-DCE (dikloroeten), 120mg/L vinilklorür olduğu belirlenmiştir. Akiferin heterojen yapısından üç kademeli olarak tasarlanarak her biri 1,2 m genişliğinde ve 47-76 m uzunluğunda toplam uzunlukları ise 173 m olarak inşa edilmiştir. Her bölme o bölgeden geçen kirletici yoğunluğu ve yeraltı suyu akış hızına bağlı olarak farklı kalınlıkta reaktif materyal içermiştir. Birinci aşama; sadece saf demir, ikinci aşama; %25 ZVI ve %75 kum karışımından ve üçüncü aşama; %37,5 ZVI ve %62,5 kum karışımından oluşmaktadır. Çalışmanın sonucunda; sistem inşasından sonra sistem çalışmaya başladıktan itibaren örnekleme aşamasına geçilmiştir ve ilk yıl yılda 4 kez takibindeki yıllarda ise her yıl yılda iki kez olmak üzere örnek alınmıştır. Analizler kirleticilerin ölçülemeyecek seviyeye kadar düştüğünü göstermiştir. Chalk River Laboratuvarlarının Ontario, Kanada'da sulak bir arazide 2000 yılında yaptığı bir başka çalışmada ise PRB teknolojisi kullanılarak Sr-90 kirleticisinin giderimi hedeflenmiştir (<https://rtdf.clu-in.org>, 27.02.2015). Sr-90'ın 12 m kalınlığındaki akiferde 6 m genişlikte dağılım gösterdiği, Kirleticinin ana kaynağından 427 m aşağıda göç etmiş olduğu tespit edilmiştir. Yeraltı suyundaki Sr-90 0,1-100 Becquerel(Bq)/L (uluslararası sistemlerde radyoaktivite birimi) olarak ölçülmüştür. Kirlenmiş yeraltı suyunu arıtmak için PRB sistemi tercih edilmiştir.

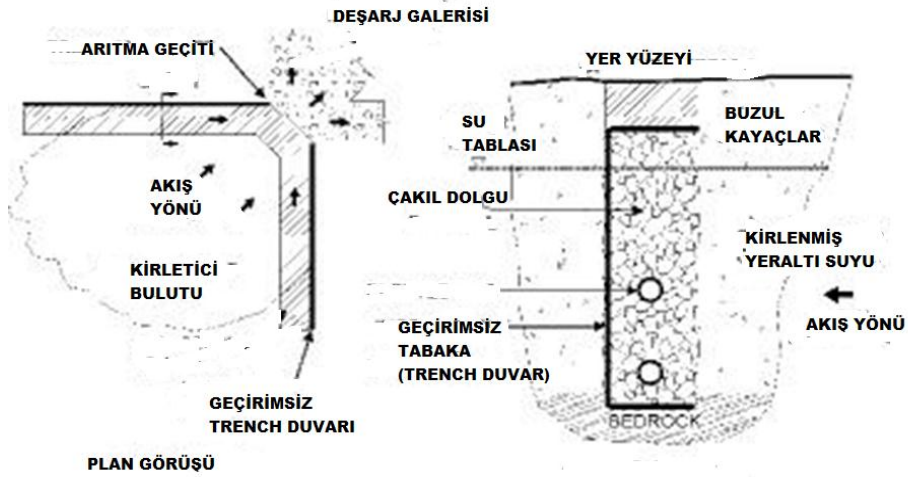
PRB sistemi olarak duvar-perde sistemi ve reaktif materyal olarak zeolitlerden kullanılmıştır (Şekil 2.13). Klinoptilolit PRB önünde 2 m uzunluğunda, 1 m genişliğinde ve 2.5m derinliğinde yer almıştır.

Çalışmanın sonucunda, uygulamada her yıl 15 milyon litre kirlenmiş yeraltı suyu arıtımı sağlanmıştır. Uygulama üzerinden 2 yıl geçince 270 milyon Bq/L Sr-90 deşarjının önlenildiği ve PRB inşasından bu yana %100'e yakın kirleniciyi alıkoyduğu tespit edilmiştir (Lee ve diğ., 2000).



Şekil 2.13. Duvar-perde sistemi (Lee ve diğ., 2000)

Bentley ve diğ. (1997)'nin yapmış olduğu çalışmada Alberta, Kanada'da kirlenmiş bir sahada tespit edilen kirlenicilerin kimyasal oksidasyon yöntemiyle parçalanması amacı ile PRB sistemi uygulanmıştır. Sahadaki gaz işleme tesisinden kaynaklanan atıkların sızıntılarından yeraltı suyu kirliliği meydana gelmiştir ve yeraltı suyunda 30.5 m derinlikte 12000 ppb BTEX tespit edilmiştir. PRB, 44 m uzunluğunda ve çakıldan oluşan 'Trench-Gate' sistemi olarak inşa edilmiştir. PRB sistemi 3 adet 6 adım genişlikte modüler arıtım geçit serilerinden oluşmuştur. Kazılan bu alanlar geçirimli sistemlerle doldurulmadan önce her ikisi de sentetik olarak kaplanmıştır. Bariyer içerisinde bulunan PVC borular aracılığı ile reaktif materyal olarak oksijen sisteme verilmiştir. Kirlenmiş yeraltı suyunun bariyerdeki bekleme süresi 24 saat seçilmiştir. Hava sıyırması metodunun yani O_2 'nin reaktant olarak kullanımına imkan veren PRB sistemi ile 10000 ppb BTEX konsantrasyonu 10 ppb'e düşürülebilmektedir.



Şekil 2.14. Trench (hendek)-gate (geçit) sisteminin şematik gösterimi (Bentley ve diğ., 1997)

İncelenen tüm bu çalışmaların sayısı artırılabilir ve dünyada da yapılmış pek çok örnek olduğu da söylenebilir.

2.3 Çöp Sızıntı Suyu

Genel olarak çöp sızıntı suyu, katı atık depolama alanlarında oluşan toksitesi ve yayılma güzergahı tam olarak bilinmeyen, yağış ve nem içeriği etkisiyle oluşan ve dış kaynaklara yayılan bir atık su olarak tanımlanabilir (Hameed ve Foo, 2009). Sızıntı suyunun kimyasal ve mikrobiyolojik kompozisyonu çeşitli ve kompleks bir yapıdadır (Achankeng, 2004). Sızıntı suyu kompleks yapısı nedeniyle zaman içerisinde yapısal değişiklikler göstermektedir. Bu değişiklikler, katı atık depolama sahalarının işletme koşulları, çevresel faktörler ve sızıntı suyu içerişinde gerçekleşen çeşitli bozunma reaksiyonlarına bağlıdır (El-Fadel ve diğ., 2002; Kjeldsen ve diğ., 2002). Sızıntı suyunun kompleks yapısını oluşturan etkenler ise dört ana başlıkta toplanabilir (Christiensen ve diğ., 1992):

- Çözünmemiş organik materyaller
- İnorganik makro-bileşikler
- Ağır Metaller
- Ksenobiyotik organik bileşikler

Sızıntı sularında bulunan çözünmemiş organik materyaller, metan (CH₄), uçucu yağ asitleri, humik ve fulvik asit içeren büyük hacimdeki organik yapılardır. Bunun yanında sızıntı suyunun önemli bir kısmı inorganik bileşenlerden de oluşur. Bu bileşenler kalsiyum (Ca²⁺), magnezyum (Mg²⁺), sodyum (Na⁺), potasyum (K⁺),

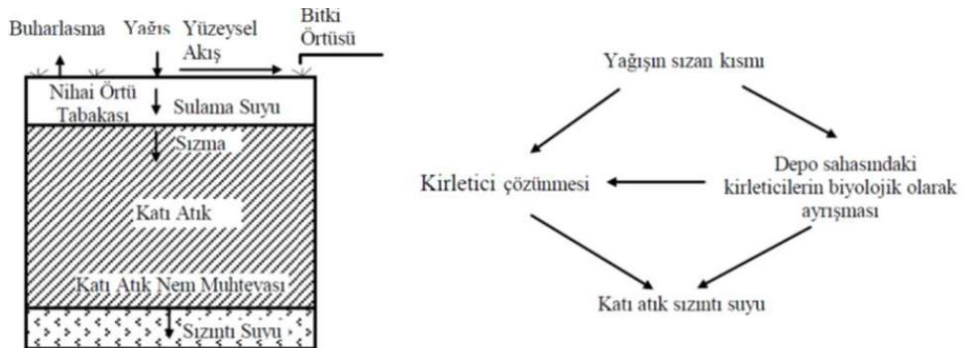
amonyum (NH_4^+), demir (Fe^{+2}), manganez (Mn^{+2}), klorit (Cl^-), sülfat (SO_4^{-2}) ve bikarbonatlar (HCO_3^-)'dır. Ksenobiyotik organik bileşikler ise evsel, kimyasal endüstri atıkları, arıtma çamurları gibi atık kaynaklı sızıntı sularında bulunurken içerik olarak, aromatik hidrokarbonlar, fenoller ve klorlu alifatik bileşiklerden oluşurlar (Mohobane, 2008; Wiszniowski ve diğ., 2006).

Kentsel katı atıkların yönetiminde nihai bertaraf yöntemi olan düzenli/vahşi depolama sahalarının en önemli sorun alanlarından birisini oluşturan sızıntı suyu, aşağıda belirtilen gerekçeler sebebiyle giderek daha da artan bir önem kazanmaktadır (Christensen ve diğ., 1994):

- Yeraltı suyu kirliliği
- Üretilen çöp miktarının artışı nedeniyle artan depolama sahası ihtiyacı
- Atık su deşarjı için giderek daha da sert yaptırım ve standartların geliştirilmesi
- Bütünsel yönetim stratejilerinin uygulanması sonucunda, düzenli depolama sahalarına aktarılan katı atık miktarının azalarak depolanan tehlikeli atığın daha da yoğunlaşması
- Sızıntı suyu probleminin düzenli depolama sahasının kullanım süresinin on yıllarca sonrasında da geçerli olması

2.3.1 Sızıntı Sularının Oluşumu ve Özellikleri

Katı atık depo sahasına düşen yağış suları buradaki katı atık kütlesi arasından süzülmesi ve atığın içindeki nem muhtevası nedeniyle depolama gövdesinde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar gerçekleşir. Katı atık ve sızıntı suyu arasındaki bu etkileşimler Şekil 2.15'de görülmektedir.



Şekil 2.15. Sızıntı suyu oluşumu ve atıklardan sızıntı suyuna kirlenici geçişi (Öztürk, 2007)

Düzenli depolama alanlarında oluşan sızıntı suları kaynakları itibari ile üç grupta incelenebilir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015):

- Atıkların sıkıştırılması ile meydana gelen sızıntı suyu
- Atıkların ayrışması sonucu açığa çıkan sular (atıkların aerobik ve anaerobik parçalanması sonucu ortaya çıkan biyokimyasal sular)
- Atıkların içinden süzülen yeraltı ve yüzey sularının oluşturduğu sular

Katı fazdaki çözülmüş ya da asılı organik maddeler ve inorganik iyonlar sıvı fazı besleyerek sızıntı suyunun kirletici parametrelerini hem zenginleştirir ve hem de artırır. Buna birlikte, depo ortamında gerçekleşen biyolojik ve kimyasal aktiviteler, atık ayrışma hızları ve kirleticilerin sızıntı suyu ile taşınımı sızıntı suyunun kirletici karakterini etkilemektedir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015).

Atıkların içerisinden sızarak tabana ulaşan sızıntı sularının bünyesinde barındırdığı organik ve inorganik kirleticiler (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015):

- Ayrışma ürünleri
- Çözülmüş mikrobiyal ürünler
- Ağır metaller
- Toksik kirleticiler

Oluşan sızıntı suyu miktarı sahaya özgü özellikler göstermesine rağmen genel olarak aşağıdaki faktörlerle yakından ilgilidir:

- Atık bileşimi (organik-inorganik, ayrılabilen-ayrılmayan, çözünebilen çözünemeyen)
- Depolama tekniği
- Depo sahasına dışarıdan giren suyun özellikleri (miktar ve bileşenler)
- Örtü tabakasının etkinliği
- Topografik özellikler
- Depo sahasının özellikleri (pH, sıcaklık, nem)
- Atık içerisindeki fiziko-kimyasal reaksiyonlar

Birçok farklı kimyasal içeren sızıntı suyunun karakteri farklı depolama alanları için değişim gösterirken, bu suyun karakteri aynı depolama alanında zamana bağlı olarak da değişmektedir. Bu nedenle, sızıntı suyunda herhangi bir kirletici için sabit bir konsantrasyon değerinden söz etmek mümkün değildir. Ancak genel olarak bütün kirletici konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak bir azalma eğiliminden söz edilebilir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015). Zamanla birlikte depolama sahasında katı atığın değişik koşullarda ayrışmasıyla birlikte farklı safhalardan bahsedilebilir.

Bir depolama sahasının ömrü boyunca yaşanan gelişmeler toplam 5 aşamada gerçekleşir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015):

- *I. Aşama – Aerobik:* Bu aşama, atıkların sahada bir hücreye doldurulması sırasında geçen birkaç günü kapsar. Bu süreçte, büyük moleküllü parçalar temel bileşenlerine ayrılır. Bu işlemler sırasında sıcaklık artar ve pH düşer.
- *II. Aşama - Anaerobik / Asit Özümseme Devresi:* Bu aşamada, anaerobik mikroorganizmaların etkinlikleri sonucunda uçucu asit ve inorganik iyon konsantrasyonları azalır, dolayısıyla pH ve redox potansiyeli düşer. Oluşan sülfidler, asit fermentasyonu sonucu ortaya çıkan demir, mangan ve ağır metalleri çöktürür. I. Aşamadan biraz daha uzun süren bu aşamada, BOİ, BOİ/KOİ oranı ve amonyak yoğunlukları artar.
- *III. Aşama - Anaerobik / Ara anaerobiosis:* Göreceli olarak daha uzun süren bu aşamada, metanojen bakteriler yavaşça üremeye başlarlar. Bunun sonucunda metan üretimi artar, uçucu asit yoğunluğu azalır ve dolaylı olarak pH yükselir. Ağır metal yoğunluğu da yavaşça azalır. Hızı yavaşlarsa da amonyak üretimi devam etmektedir.
- *IV. Aşama - Anaerobik / Metanojen:* Metanojen bakterilerin ağırlıklı olarak görüldüğü bu aşamada, temel organik maddelerin özümsemesi tamamlanmasına rağmen metan üretimi devam eder. pH genelde nötre yakındır. Düşük BOİ/KOİ oranı ve ağır metal yoğunluğu gözlemlenir.
- *V. Aşama – Aerobik / Olgunluk Dönemi:* Bu aşama eski sahalarda gözlemlenir. Metan oluşum hızının düşüklüğü sebebiyle havanın karışımı artar.

2.3.2 Sızıntı Suyu Karakteristiği ve Yapısı

Sızıntı suyu karakteristiği, depolama sahası işletme parametrelerine, depolama alanı fiziksel yapısına, depolama alanı yaşına ve atık muhtevasına göre değişkenlik arz edebilir. Genç depolama alanlarında oluşan sızıntı suları kolay parçalanabilir organik madde muhtevasına sahiptir. Yaşlı depolama alanlarında ise inert madde miktarları yüksek mertebelindedir. Bunun nedeni, depolama alanı gövdesinde gerçekleşen anaerobik arıtım ile doğrudan ilişkilidir. Dolayısıyla genç depolama alanlarında oluşan sızıntı suları arıtma açısından yaşlı depolama alanlarına göre daha avantajlı bir karakteristiğe sahiptir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015). Yani genç ve yaşlı depolama alanlarında sızıntı suyu kompozisyonu değişkenlik göstermektedir bu

durum Çizelge 2.7’de gösterilmiştir. Azot miktarı depo yaşını belirleyen en önemli faktördür. Amonyak azotu (NH₃-N) ve organik azot (org-N) organik maddelerin biyolojik indirgenmesinden meydana gelir. Nitrat azotu ise anaerobik ortamda tüketilir (Yıldız, 2006).

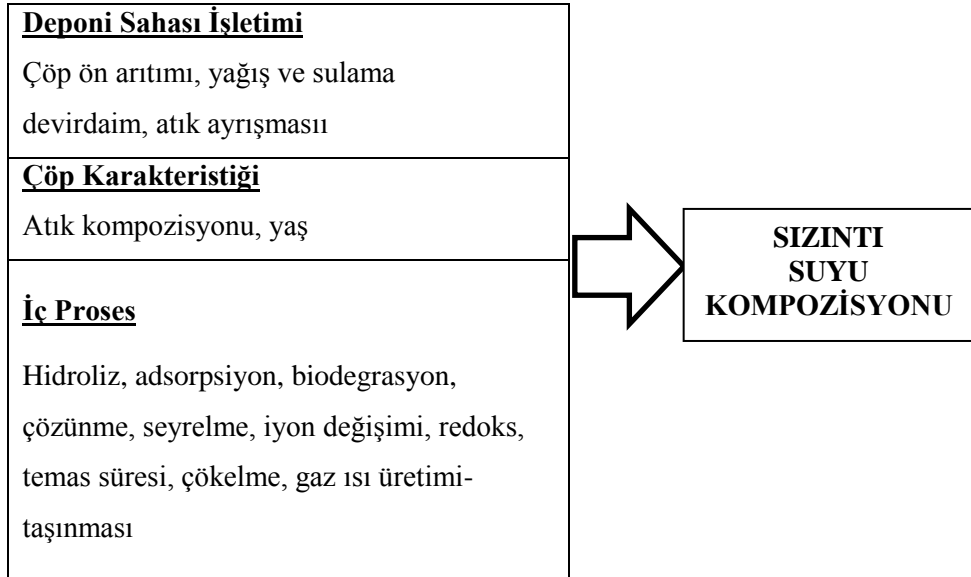
Çizelge 2.7. Katı atık depolama alanı yaşına bağlı sızıntı suyu kompozisyonu değişimleri (Foo ve Hameed, 2009)

| Sızıntı Suyu Tipi | Genç | Orta | Yaşlı |
|---------------------------|------------------------|--|-------------------------|
| Yaş (yıl) | <5 | 5-10 | >10 |
| pH | <6,5 | 6.5-7,5 | >7,5 |
| KOI (mg/L) | >10000 | 4000-10000 | <4000 |
| BOI ₅ /KOI | 0,5-1,0 | 0,1-0,5 | <0,1 |
| Organik Bileşikler | %80 Uçucu Yağ Asitleri | %5-30 Uçucu Yağ Asitleri + humik ve fuvik asit | Humik ve fulvik asitler |
| NH ₄ -N (mg/L) | <400 | - | >400 |
| TOI/KOI | <0,3 | 0,3-0,5 | >0,5 |
| Kjeldahl Azotu (g/L) | 0,1-0,2 | - | - |
| Ağır Metaller (mg/L) | Düşük ve orta seviyede | Düşük seviyede | Düşük seviyede |
| Biyobozunma | Yüksek seviyede | Orta seviyede | Düşük seviyede |

Sızıntı suyu karakteristiği aşağıdaki faktörlere bağlı olarak değişir (Kargı ve Pamukoğlu, 2004; Kjeldsen ve diğ., 2002):

- Atık içeriği
- Deponi yaşı
- Depolama sahası hidrojeolojik durumu
- Depolama sahasındaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktiviteler

- Atıktaki nem oranı
- Yerel yağış rejimi
- Yeraltı suyu akışı, partikül madde hareketi
- Kimyasal çözünme ve çökelme
- Bitki örtüsü ve iklim koşulları
- Depolama sahası topografyası
- Sıcaklık
- pH
- Redox potansiyeli
- Depolama alanı dizaynı (ölçü, derinlik vb.)
- Deponi taban örtüsü teşkili
- Şev stabilizasyonu
- Depolama alanı atık yüksekliği
- Depolama alanı işletimi (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Sızıntı suyu kompozisyonunu etkileyen faktörler (Foo ve Hameed, 2009)

Herhangi bir depolama sahasındaki atıkların kütle transferi yoluyla sızıntı suyuna karışımı katı atığın hidrolizi ve biyolojik olarak özümsemesi, atığın içinde yer alan tuzların çözülebilmesi ve partikül maddelerin küçültülmesine bağlıdır.

2.3.3 Sızıntı Suyunda Bulunan Kirletici ve Ana Parametreler

Genel olarak sızıntı suyunun özelliklerini KOI, TOK, BOI, BOI/KOI, pH, NH₃-N, toplam kjeldahl azotu, bakteri sayısı ve ağır metal gibi kirletici parametreler belirleyen ana unsurlardır(Tisler ve diğ., 2009; Alvarez-Vazquez, 2004).

Sızıntı suyunda bulunan kirleticiler ve ana parametreler şöyledir:

- *Toplam Organik Karbon (TOK)*: Bu parametre, organik bileşiklerin yakılması sonucu oluşan karbondioksiti ölçmek suretiyle elde edilen karbonlu organik madde konsantrasyonunu ifade eder (Yıldız, 2006).
- *Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOI)*: Mikroorganizmaların biyolojik olarak ayrışabilen organik maddeleri ayrıştırması için gereken oksijen ihtiyacını ifade eder. Sızıntı suyundaki bazı yüksek konsantrasyonlu bileşikler mikroorganizmaların aktivitesini inhibe ettiğinden dolayı BOI değeri düşük çıkabilir (Yıldız, 2006).
- *Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)*: Tüm karbonlu bileşiklerin (ve okside olabilir inorganik bileşiklerin) kuvvetli bir oksitleyici ile reaksiyona girmesi sonucu ölçülen oksijen ihtiyacını ifade eder (Yıldız, 2006). Depo sahalarında yapılan çalışmalarda, atıkların ayrışmasının ilk safhalarında sızıntı suyunun organik madde muhtevasının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Genç depo sahalarında oluşan sızıntı sularının muhteviyatındaki organik maddelerin önemli bir kısmı (%90) organik asitlerden kaynaklanmakta ve bu organik asitlerin de %90'a varan kısmı asetik, propiyonik ve bütirik asitlerden ileri gelmektedir. Ayrışmanın ilerleyen safhalarında kolay ayrışabilen organik asitlerin ayrışması sonucunda KOİ konsantrasyonunda da bir azalma meydana gelmektedir (Top ve diğ., 2011).
- *BOI₅/KOİ* : BOİ/KOI oranı atıkların stabilizasyonun bir göstergesi olarak kullanılabilir ve bu oran ne kadar düşüğe atıkların da o derece stabil olduğu söylenebilir (Reinhart ve diğ., 1998).
- *KOI/Cl⁻* : Katı atık depo sahalarında sızıntı suyunda KOİ gideriminin biyolojik faaliyetle gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılması için göz önünde bulundurulmuş bir diğer parametre klorürün biyolojik ayrışmaya dirençli olması ve sızıntı suyunda seyrelme indikatörü olarak kullanılması sebebiyle KOİ/Cl⁻ oranıdır (Top ve diğ., 2011).

- *Uçucu Yağ Asitleri:* Zayıf organik asitlerin konsantrasyonunu ifade eder. Bu asitler katı atıkların içindeki organik bileşiklerin anaerobik ayrışması sonucu ortaya çıkar. Anaerobik şartlarda bu bileşikler uygun sıcaklık ve pH da kolaylıkla biyolojik olarak parçalanarak metan gazına dönüşebilmektedir (Yıldız, 2006).
- *Azot Bileşikleri:* Amonyak, depo sahalarında genellikle proteinlerin ve aminoasitlerin ayrışması sonucu ortaya çıkar. Atıkların ayrışması sırasında sızıntı suyunda ortaya çıkan azotun büyük bir kısmını amonyak azotu oluşturmaktadır (Top ve diğ., 2011). Azot bileşikleri depo yaşının belirlenmesinde rol oynayan önemli bir faktördür.

Sızıntı suyundaki azot bileşikleri, amonyak azotu, organik azot ve okside olmuş bileşikler olarak gruplandırılmıştır (Yıldız,2000):

- *Amonyak Azotu (NH_3-N) :* Çözünmüş amonyağı (NH_3) ve amonyum iyonu (NH_4) ihtiva etmekte ve litredeki miligram azot azot ($mg NH_3-N/L$) olarak ifade edilmektedir. Bu parametre azot bileşiklerinin en büyük değerine sahiptir.
- *Organik Azot ($Org-N$) :*Aminoasit gibi organik maddelerin içinde bağlı bulunan azotu ihtiva etmektedir. Bu parametre proteinlerin amonyağa ayrışma derecesini belirler. Yalnız burada aerobik arıtma sonucunda azotlu bileşiklerin mikroorganizma bünyesindeki hücrelerde de organik halde tutulduğu göz önünde bulundurulmalıdır.
- *Okside Olmuş Azot Bileşikleri ($Ox-N$) :* Nitrat (NO_3^-) ve nitrit (NO_2^-) bileşiklerini ihtiva eder. Bu yapılar normalde anaerobik sızıntı sularında mevcut değildir. Bu bileşiklerin varlığı sızıntı suyunun aerobik oksidasyon şartlarına maruz kaldığını göstermektedir. Her iki azot formu amonyağın bakteriler vasıtasıyla nitrifikasyonu ile okside olması sonucunda meydana gelmektedir.
- *Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) :* Bu parametre amonyak ve organik azot bileşiklerinin toplamını ifade eder.

Tüm bu parametrelerin ölçümü ve belirlenmesiyle sızıntı suyunun gelecekteki davranışı, kalitesi ve deponi işletimi ve yönetimi için gerekenler belirlenebilir (Aktaş ve diğ., 2001).

Bir çöp sızıntı suyu örneğinde izlenen kirletici parametrelerindeki değişim ise Çizelge 2.6'da görülmektedir.

Çizelge 2.8. Örnek sızıntı suyu kompozisyonu değerleri (Keser, 2008).

| Parametre | Değişim Aralığı | Parametre | Değişim Aralığı | Parametre | Değişim Aralığı |
|--|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| KOİ (mg/L) | 150-100000 | SO ₄ (mg/L) | 10-1200 | Toplam P (mg/L) | 0,1-30 |
| BOİ ₅ (mg/L) | 100-90000 | Cl (mg/L) | 30-4000 | PO ₄ (mg/L) | 0,3-25 |
| pH | 5,3-8,5 | Fe (mg/L) | 0,4-2200 | Ca (mg/L) | 10-2500 |
| Alkalinite (mg CaCO ₃ /L) | 300-11500 | Zn (mg/L) | 0,05-170 | Mg (mg/L) | 50-1150 |
| Sertlik (mg CaCO ₃ /L) | 500-8900 | Mn (mg/L) | 0,4-50 | Na (mg/L) | 50-4000 |
| NH ₄ (mg/L) | 1-1500 | CN (mg/L) | 0,04-90 | K (mg/L) | 10-2500 |
| Organik N (mg/L) | 1-2000 | AOX (µg Cl/L) | 320-3500 | Ni (µg/L) | 20-2050 |
| Toplam N (mg/L) | 50-5000 | Fenol (mg/L) | 0,04-44 | Pb (µg/L) | 8-1020 |
| NO ₂ (mg/L) | 0,1-50 | As (µg/L) | 5-1600 | Cr (µg/L) | 30-1600 |
| NO ₃ (mg/L) | 0-25 | Cd (µg/L) | 0,5-140 | Cu (µg/L) | 4-1400 |

2.3.4 Sızıntı Suyu Miktarı

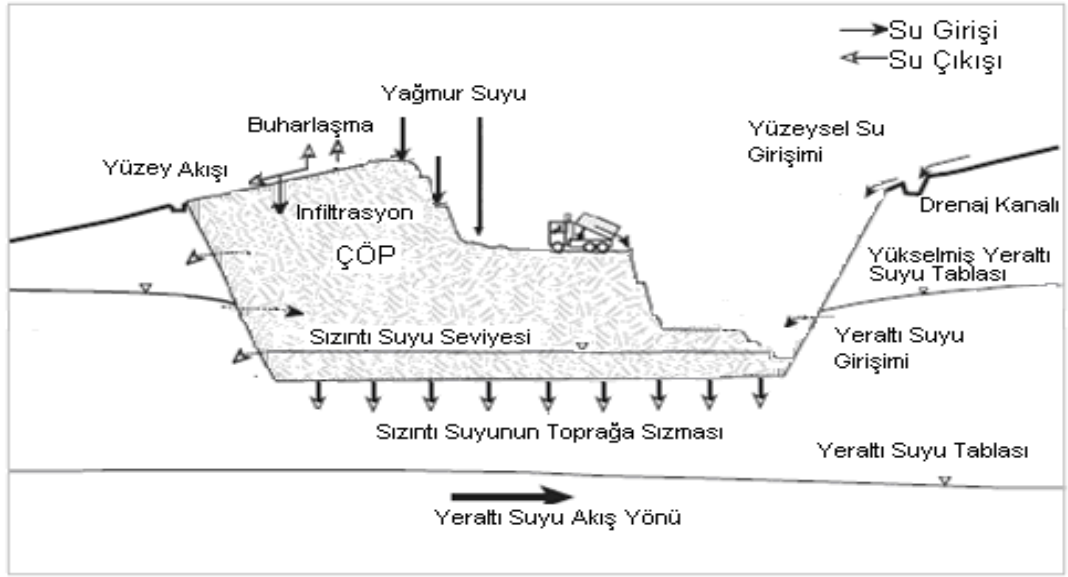
Düzenli depolama alanlarında çöp sızıntı suyu oluşumu sahaya giren su miktarıyla (yağmur suyu vb.) doğru orantılıdır. Depolama sahalarında oluşacak sızıntı suyu miktarı bölgedeki yağmur ve buharlaşma miktarına, dolgu sırasında sıkıştırmanın şekline bağlı olarak değişmektedir.

Sızıntı suyu miktarında etkili faktörler (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015):

- Yağış ve yüzeysel akış
- Hidrojeolojik şartlar ve mevsim,
- Atıkların hacminin azaltılmasında kullanılan sıkıştırma ekipmanlarına ve saha operasyonları ve yönetimine (sıkıştırma, üst örtü, zemin kaplaması, geri devir)
- Atıktaki nem muhteviyatı,
- Deponideki atık cinsi (geçirgenlik, yaş, parça büyüklüğü, başlangıç nem içeriği)

- Örtü malzemesi özellikleri
- Deponi çalışmaya başladıktan sonra geçen zaman
- Evaporasyon ve evapotranspirasyon
- Nihai örtüden sızma
- Katı atığın su tutma kapasitesi
- Gaz üretiminde tüketilen su miktarı

Depolama sahasına özel verilerle, bir katı atık düzenli depolama tesisi için su miktarını etkileyen ve su dengesini sağlayan faktörler gösterilmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Bir düzenli depolama tesisi için su dengesi (Güngör, 2007)

Düzenli depolama sahalarında çöp sızıntı suyu oluşumu teorik olarak aşağıda verilen denklem ile hesaplanabilir (Yıldız, 2006):

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

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

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

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

$$J = \text{Sızıntı suyu geri devri (m}^3\text{)}$$

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

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

$$\text{Aylık evapotranspitasyon } E = 16 \times C \times (10 \times T/\bar{I}) \quad (2.2)$$

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

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

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

C = Katsayı

S_2 = Ortalama çöp bertaraf alanı (düzenli depolama) (m^2)

B = Biyolojik bozunmada üretilen veya tüketilen su miktarı

U = Atığın su muhtevası

W = Düzenli depolamada çöpleri sıkıştırma esnasında çöpten sızan su (m^3)

$W = I_w \times Q$ (2.5)

I_w = Sıkıştırma esnasında çöpten sızan birim su (m^3/L çöp) (İtalya'da 0.017 m^3/L çöp)

Ancak, formülde verilen değişkenlerin çoğunu tam olarak belirlemek mümkün olmadığından, sızıntı suyu miktarının belirlenmesi için bazı ampirik bağıntılar ve formüller geliştirilmiştir. Çöpün sıkıştırılma şekline bağlı olarak en gayri müsait şartlarda yağın yağmurun % 25-60'ı alınmaktadır. Ayrıca sızıntı suyu oluşumu için literatürde 0.5-15 $m^3/ha.gün$ aralığı verilmektedir (Yıldız, 2006).

2.3.5 Sızıntı Suyu Toplama Sistemleri

Çöp sızıntı suyunun direkt olarak doğaya deşarjında en önemli etkisi yer altı suyu kirliliğine sebebiyet vermesidir.

Bu sebeple depolama alanlarının inşa edileceği yer altı su seviyesi, depolama sahası tekniği, zemin toprak permeabilitesi, geçirimsizlik tabakası ve mühendislik uygulaması önemlidir.

Oluşan sızıntı suyunun toplanması için üç değişik sistem düşünülebilir. Bunlar (Yıldız, 2006):

- *Alan Drenaj Sistemi:* Mineral maddeden teşkil edilen sızdırmazlık tabakası yağmur erozyonuna ve güneş ışınlarına karşı korunmalıdır. Çünkü güneş ışığı ile kil tabakası kuruyup çatlayabilmektedir. Bu bakımdan, sızdırmazlık tabakasının inşaatından hemen sonra alan drenajı yapılmalıdır.
- *Boru Drenaj Sistemi:* Bu sistemde sızıntı suyu toplanması borularla gerçekleştirilir. Borularla drenaj yapılması halinde dahi alan drenajının terk edilmesi uygun değildir. Çünkü, kuvvetli sağanak yağışlarda, güneşli havalarda mineral tabaka korunamamaktadır.
- *Birleşik Drenaj Sistemi:* Drenajın en sağlıklı yapıldığı sistemdir (Yıldız, 2006). Birleşik drenaj sistemi alan drenajı ve boru drenajının birlikte uygulandığı sistemdir.

26/03/2010 tarihli 27533 sayılı resmi gazetede yayınlanan ‘Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik’ uyarınca drenaj sistemi, birleşik drenaj sistem şeklinde yapılmaktadır. Alan drenaj sisteminde yıkanmış, sivri ve keskin hatlara sahip olmayan kalker oranı %20’den küçük dere çakılı (16/32 tane çaplı) kullanılmalıdır. Drenaj kalınlığı en az 50 cm ve geçirgenliği $K > 1 \times 10^{-4}$ m/sn olmalıdır. Geçirimsiz hale getirilen taban üzerine drenaj boruları döşenerek sızıntı suları bir noktada toplanmalıdır. Depo tabanının boyuna eğimi en az %3 olacak şekilde yapılmalıdır. Drenaj boruları, münferit borular şeklinde, yatayda ve düşeyde kıvrım yapmadan doğrusal olarak depo sahası dışına çıkartılmalı ve çöp sızıntı suyu toplama havuzuna iletilmelidir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015).



Şekil 2.18. Sızıntı suyu drenaj boru yerleştirilmesi (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015)

Çöp suyu drenajı için depolama sahalarında yapılacak mühendislik çalışmaları (Yıldız, 2006):

- Drenaj için çakıl gibi granüler bir materyal kullanılmalıdır. Kullanılan çakıl yuvarlak tercih edilmelidir.
- Tabanda dikey eğim $> \%2$ olmalıdır.
- Tabanın yanal eğimi en az $\%1$ olmalıdır.
- Drenaj tabakası yüksek poroziteye sahip olmalıdır.
- Kullanılan malzemenin hacmi büyük olmalı ve filtresi stabil olmalıdır.
- Drenaj boruları 50-60 m aralığında olmalıdır.
- Drenajın üst tabakasını kapatmak için seçilen uygun atığın kalınlığı en az 2 m olmalıdır.
- Toplama hatları paralel tasarlanmalıdır.
- Boru çapı 150 mm’den büyük olmalıdır.
- Drenaj tabakası kalınlığı >30 cm olmalıdır.

- Depo şartları ve depodaki basıç göz önüne alınarak boru yönleri tasarlanmalıdır.
- Drenaj boruları ilk atık tabakası konduktan sonra kamerayla izlenmelidir.



Şekil 2.19. Sızıntı suyu toplama havuzu (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015)

2.3.6 Sızıntı Suyu Kontrolü ve Azaltılması

Sızıntı sularının oluştuğu düzenli depolama tesislerinde sızıntı sularının miktarının kontrol altında tutulması ve zararlılık potansiyelinin denetimi açısından çeşitli önlemler almak gerekmektedir. Önlemler Düzenli depolama tesisleri, 26/03/2010 tarihli 27533 sayılı resmi gazetede yayınlanan ‘Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik’ içerisinde tanımlanan depolama tesisi sınıfları dikkate alınarak yapılmalıdır:

- *I. sınıf düzenli depolama tesisi:* Tehlikeli atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis.
- *II. sınıf düzenli depolama tesisi:* Belediye atıkları ile tehlikesiz atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis.
- *III. sınıf düzenli depolama tesisi:* İnert atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis

Yukarıdaki bu sınıflandırmadan anlaşıldığı gibi sızıntı suyunun toksisitesi değiştiğinden kirlenici potansiyeli göz önünde bulundurularak sızıntı suyu kontrolü için önlemler alınması istenmektedir.

Düzenli depolama tesisinin yer seçimi ve tasarımı, toprağın, yüzeysel suların ve yeraltı sularının kirlenmesini önleyecek şekilde yapılmalıdır. I. sınıf ve II. sınıf

düzenli depolama tesisleri için sahanın özellikleri ve meteorolojik şartlara göre aşağıdaki önlemler alınmalıdır:

- Depolama sahasına yağıştan kaynaklanan yüzeysel suların girmesini engellemek,
- Sızıntı suyu toplama sistemine yağış suyu girmesini asgari düzeye indirmek,
- Yüzeysel suların ve/veya yeraltı sularının depolanmış atığa temasını engellemek,
- Kirlenmiş suları ve sızıntı suyunu toplamak,
- Depolama sahasında toplanmış kirlenmiş suları ve sızıntı suyunu 31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği doğrultusunda deşarj standartlarına uygun hâle getirmek (<http://www.mucemer.mu.edu.tr/icerik/mucemer.mu.edu.tr>, 09.10.2015).

Sahada sel, taşkın gibi yağış sularından ve yüzeysel sulardan kaynaklı olumsuzlukları engelleyecek önlemlerin alınması kaydıyla III. sınıf düzenli depolama tesisleri için bu madde hükümleri uygulanmaz. Ancak Bakanlıkça gerekli görülmesi halinde bu tesislerde, yeraltı suyunun kontrolü ve izlenmesi için gerekli tedbirler alınır(<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/03/20100326-13.htm>, 15.08.2015). Bunun yanında sızıntı suyu karakteristiği ve miktarı, arıtma maliyetlerine doğrudan tesir edeceğinden sızıntı suyu miktarının azaltılması esas alınmalıdır. Sızıntı suyu miktarının azaltımında aşağıdaki önlemler alınır (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015):

- Küçük hücrelerde işletme
- Boş hücrelere düşen yağış sularının tahliyesi
- Geri dönüşümün yaygınlaştırılması (Ambalaj atıkları ve biyobozunur atıklar)
- Geçici örtü
- Geçirimsiz nihai örtü tabakası teşkili

Katı atık depolama tesislerinde muhtemel yönetim stratejileri geliştirerek yağmur suyu yönetimi ile sızıntı suyu oluşumunu en aza indirmek için iyi bir işletme planı doğrultusunda bunların yönetilmesi gerekmektedir. Bu şekilde hem sızıntı suyu arıtma maliyeti azalacak hem de çevresel riski çok fazla olan sızıntı suyunun miktarında azalma sağlanacaktır. Bunun için (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015):

- Düzenli depolama tesisleri işletimi olabildiğince küçük ($\leq 2-3$ ha.) hücreler (bölüm/lot) ile yürütülmelidir.

- Boş hücrelerden gelen yağmur suları ayrıca toplanıp uzaklaştırılmalı, aktif ve kapalı hücrelerden gelen sızıntı suları ile hiçbir şekilde karıştırılmamalıdır
- Dolan hücrelerin üzerinin vakit geçirmeksizin eğimli nihai örtü tabakası ile kapatılması sağlanmalıdır.
- Atık azaltımı ve özellikle AB ile tam uyumlu yüksek kapasiteli ikili (ayrı) toplamayı esas alan Entegre Atık Yönetimi ile her durumda en düşük sızıntı suyu üretimi gözlenmektedir. Bu kapsamda biyobozunur atıklara (mutfak atıkları ve yeşil atıklar) aerobik/anaerobik biyolojik arıtma uygulanarak kompost veya biyometan+kompost geri kazanılıp sızıntı suyu oluşumu iyice minimize edilebilir.
- Su muhtevası yüksek (~ %85) atıklar (özellikle lokanta, kantin, yemekhane atıkları) ayrı toplanıp (tercihen mevcut çamur çürütücülerde çürütülerek ekstra biyometan geri kazanılabilir). Böylece karışık atığın su muhtevasında duruma göre 5-10 birimlik bir azalma sağlanarak sızıntı suyu oluşumu kısmen azaltılabilir.
- Özellikle Türkiye'nin kurak iklim kuşağındaki düzenli atık depolama alanları, sızıntı suyu geri devirli (bir tür biyoreaktör tipi depolama alanı) olarak tasarlanıp işletilerek harici sızıntı suyu arıtma ihtiyacı minimize edilip depo gazı üretimi optimize edilebilir.
- Tasarım ve inşaa aşamasındaki düzenli depolama tesislerinde, sızıntı suyu toplama sisteminin boş ve aktif kapalı hücrelerden gelen suların ayırımına imkân verecek biçimde planlanması için gerekli standart tedbirler ivedilikle alınarak uygulanması sağlanmalıdır.
- Düzenli depolama tesislerinde sızıntı suyunun taban kaplaması altına geçerek yeraltı ve yüzeysel sularını kirletmesi, başarılı mühendislik ve işletme uygulamaları ile önlenabilir. Depolama sahasına düşen kirlenmemiş yağış suları ile çevresindeki yüzeysel akışın toplanarak deşarj edilmesi, sızıntı suyu miktarını azaltmak için etkili bir araçtır.

İyi tasarlanarak ve inşaa edilmiş bir taban kaplaması ile sızıntı suyu toplama sistemi, depo gövdesindeki sızıntı suyunu tahliye ederek taban kaplaması üzerinde sızıntı suyu birikmesini önler. Bu sayede depo gövdesi dışına sızıntı suyu hareketi de sınırlandırılmış olur. Daha sonra tesis için en uygun arıtma alternatifi kullanılarak sızıntı sularının çevreye etkisi en aza indirilir.

2.3.7 Sızıntı Suyu Arıtımı

Sızıntı suyu arıtımı evsel atık sulara göre oldukça zor ve karmaşık bir proses gerektirir. Sızıntı suyu hacimsel olarak az, ancak organik kirlilik yükü açısından çok yüksek bir atık su türüdür. Bu yüzden, miktarca az olmasına rağmen çevresel etkilerinin oldukça önemli ve riskli olması dolayısıyla, sızıntı suyu oluşumunun kontrol altına alınarak asgari seviyelere çekilmesi ve uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir.

Sızıntı suyu, depo sahası içinde veya yakınında inşa edilen bir sızıntı suyu arıtma tesisinde (yerinde) veya merkezi bir arıtma tesisine taşınarak kentsel atık sular ile birlikte arıtılabilir. Kanalizasyona deşarj standartlarını sağlamak üzere gerekli ön arıtmayı müteakip sızıntı sularının kentsel atık su kanalizasyon şebekesine verilmesi de söz konusu olabilir. Bu durumda sızıntı sularının kentsel atık su arıtma tesisine getireceği ilave kirlilik yükleri dikkate alınmalıdır.

Sızıntı suyunun kanalizasyon şebekesine ulaştırılması, basınçlı boru hattı veya tankerlerle taşımak suretiyle gerçekleştirilebilir

Yapılan çalışmalar, sızıntı sularının kanalizasyon şebekesinin belirli bir noktasından veya arıtma tesisine doğrudan hacimsel olarak %2'yi aşmayacak şekilde verilmesi durumunda merkezi evsel atıksu arıtma tesislerini olumsuz olarak etkilemeyeceğini göstermektedir (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015). Bu sebeple, özellikle küçük ve orta büyüklükteki yerleşim yerlerinde katı atık depolama sahalarında oluşan sızıntı sularının, söz konusu orana kadar kanalizasyon şebekesine verilmesi düşünülebilir.

Kötü işletme koşulları ve etkin bir atık ayrımı yapılamıyor olması sebebiyle, ülkemiz depolama alanlarında oluşan sızıntı suyu miktarlarının Türkiye ortalamasının üzerinde yağış yüksekliğine sahip ülkelerde görülen sızıntı suyu miktarlarından daha fazladır. Sızıntı suyun arıtımında da sorun teşkil ettiğinden, etkin bir sızıntı suyu oluşumu azaltımına ihtiyaç duyulmaktadır (<http://www.csb.gov.tr>, 09.04.2015). Yukarıda da belirtildiği üzere yönetmeliğin ön gördüğü sızıntı suyu oluşumuna ilişkin azalma yöntemleri etkili uygulanmalıdır.

Sızıntı suyu arıtımı, istenilen arıtma seviyesinin gerçekleştirilebilmesi için bir dizi arıtma prosesinin kullanılmasını gerektirir. Arıtma prosesinin seçiminde ve tasarımında göz önüne alınması gereken önemli faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Öztürk, 2007):

- *Sızıntı suyu karakteri:* Organik ve inorganik madde içeriği
- *Zararlılık potansiyeli:* Organik ve inorganik zehirli kimyasal maddelerin yüksek konsantrasyonları
- *Deşarj alternatifleri:* Yüzeysel sular, şehir atık su kanal sistemi, arazide arıtma, depolama alanı üzerine geri devir
- *Arıtma derecesi:* Sızıntı suyu bileşimi, deşarj standartları
- *Arıtılabilirlik çalışmaları:* Elde edilen deneysel veriler, uygulanabilir teknolojiler
- *İşletme:* Ekipmanların bakım ve tamiri, personel güvenlik eğitimi, analitik testler
- *Maliyet:* Gerekli bütçenin bulunabilmesi, nihai örtü tabakası ihtiyacı

Katı atık düzenli depo alanlarında oluşan sızıntı sularının içeriğini, ayrışabilen ve ayrışamayan organik kirleticiler, inorganik tuzlar, ağır metaller ve organik halojen bileşikler oluşturmaktadır. Sızıntı suyu direkt olarak deşarj edildiğinde, alıcı ortam üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmektedirler. Bu etkiler sebebiyle, deşarj standartları daha düşük hale getirilmiştir. Bu deşarj standartlarına ulaşabilmek için çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Kullanılan arıtma yöntemleri genelde birkaç prosesin birleşmesinden oluşmaktadır. Proseslerin seçiminde sızıntı suyunun kompozisyonu ve kirletici konsantrasyonu seviyeleri dikkate alınır (Şekil 2.17).

Bunların başlıcaları, klasik aerobik, anaerobik biyolojik arıtım ve fiziko-kimyasal arıtma prosesleridir (Öztürk, 2007):

- i) Biyolojik arıtım yöntemleri;
 - Aerobik Arıtım
 - Aktif Çamur Sistemi
 - Havalandırmalı Lagünler
 - Döner Biyodiskler ve Damlatmalı Filtreler
 - Anaerobik Arıtım
 - Havasız Çamur Yataklı ve Fil Yataklı İşlemler
 - Saha Gövdesi Reaktör Gibi Kullanılarak Geri Devirle Arıtım
- ii) Fizikokimyasal arıtım yöntemleri;
 - Pıhtılaştırma-Yumaklaştırma-Çöktürme
 - Kimyasal Oksidasyon
 - İyon Değişirme

- Adsorpsiyon
- Membran Filtre Yöntemi
- Buharlaştırma ve Kurutma
- Hava ile Amonyak Sıyırma
- Kırılma Noktası Klorlaması şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 2.9. Sızıntı sularında bulunan başlıca kirleticiler ve bu kirleticilerin giderilmesinde uygulanan arıtma prosesleri (McBeen ve diğ.,1995)

| Kirleticiler Parametre | Açıklama | Muhtemel Arıtma Prosesi |
|-------------------------------|---|---|
| Organik Kirleticiler | <p><u>Genç sızıntı suyu</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • BOI~10000 mg/L • Yüksek konsantrasyonlarda uçucu yağ asiti • Biyolojik arıtma için uygun • Toksik madde yok <p><u>Stabil atıklardan sızan sular</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • BOI~100 mg/L • KOI~1000 mg/L • Humik ve fulvik asit formunda | Biyolojik arıtma Karbon adsorpsiyonu |
| Amonyum | NH ₄ ⁺ -N~1000 mg/L Biyolojik arıtmada bir kısmı giderilebilir. | Biyolojik nitrifikasyon-denitrifikasyon Yüksek pH'da havalandırma Kırılma noktası klorlaması İyon değiştirme |
| Ağır Metaller | 10~100 mg/L konsantrasyonunda demir, çinko, kurşun, bakır | Kimyasal arıtma Biyolojik arıtma |
| Fosfor | ~10 mg/L | Biyolojik aktivite için genellikle ilavesi gerekir |
| pH | Genellikle asidik | Kireç veya kostik soda ile nötralizasyon |
| Bazı anyon ve katyonlar | 1000 mg/L konsantrasyonunda Cl ⁻ , SO ₄ ⁻² , K ⁺ , Na ⁺ ; sızıntı sularının çözünmüş madde içeriği yüksektir. | Ters osmoz ve ultrafiltrasyon |

Biyolojik arıtım

Güvenilirliği, kolay uygulanabilirliği ve düşük maliyeti ile avantajlı olması yönüyle özellikle yüksek konsantrasyonda BOI içeren sızıntı sularının arıtımında tercih edilen bir arıtım yöntemidir. Biyolojik arıtım esnasında gerçekleşen biyobozunma süreci, mikroorganizmalar tarafından organik bileşiklerin karbondioksite, aerobik koşullarda çamura ve anaerobik koşullarda ise biogaza (CH₄ ve CO₂ karışımı) dönüştürülme işlemidir (Renou ve diğ., 2008).

Biyolojik arıtma sonrasında belli miktarda organik madde giderilmiş olmasına rağmen, sızıntı sularında hala yüksek miktarlarda organik ve inorganik kirleticilere rastlanmaktadır. Bu nedenle aktif karbon, membran filtrasyon, UV oksidasyonu gibi ileri arıtma prosesleri, biyolojik arıtma sonrasında ayrı bir kademe olarak deşarj öncesi uygulanmalıdır. Son derece maliyetli ve işletimi zor olan bu ileri arıtım sistemlerinin seçimi ve tasarımı, değişken özellik gösteren sızıntı suları nedeniyle oldukça güçtür (<https://istac.com.tr>, 17.05.2014).

Fiziksel arıtım

Sızıntı suyunun biyolojik arıttımdan sonra membran sistemine iletilmesi ile başlar. Membran sistemi iki kademededen oluşmaktadır. İlk kademe çıkış suyunda çamur ayırıştırımayı temin eden ultrafiltrasyon kademesidir. Bu kısımda askıda katı madde giderilmektedir. Ultrafiltrasyonla elde edilen konsantre kısım, biyoreaktöre geri devrettirilmektedir. Çıkış suyu ise nanofiltrasyon ünitesine gönderilmektedir (<https://istac.com.tr>, 17.05.2014).

Ultrafiltrasyon sistemi biyoreaktörün dışına yerleştirilmiş çapraz akış sistemli tüp membranlardan oluşmaktadır. Çapraz akış sistemiyle tıkanmanın önüne geçilmekte ve yüksek debi geçişine izin verilmektedir. İkinci adım ise, geriye kalan KOI'nin büyük bir kısmını, organik mikro kirleticileri, ağır metalleri ve diğer bileşikleri (humik asitler, renk) giderecek olan nanofiltrasyon ünitesidir (<https://istac.com.tr>, 17.05.2014).

Nanofiltrasyon sistemi sarmal membranlardan teşkil edilmiştir. Bu tür membranların özelliği, az konsantre bırakmalarıdır (<%10). Nanofiltrasyon sonrasında çıkış suyu deşarj edilmektedir (<https://istac.com.tr>, 17.05.2014).

Çizelge 2.10. Sızıntı suyu arıtımında kullanılan işlemlerin etkileri (Yıldız, 2000)

| | BOİ (mg/L) | KOI(mg/L) | TOPLAM-N (mg/L) | NH ₄ -N (mg/L) | AĞIR METAL (mg/L) | AOX (mg/L) | BALIK BİYODENEYİ |
|--------------------------|------------|-----------|-----------------|---------------------------|-------------------|------------|------------------|
| Biyolojik Arıtma | * | *2 | * | * | + | + | 7 |
| Adsopsiyon | | *3 | + | + | | * | 7 |
| Flotasyon | + | + | + | + | + | + | 7 |
| Hızlı / Yavaş Karıştırma | | *3+ | + | + | *5 | * | 7 |
| Filtrasyon | + | + | + | + | + | + | 7 |
| Ters Osmoz | *1 | * | * | * | * | *1 | 7 |
| Membran Bioreaktörler | *1 | * | * | * | * | *1 | 7 |
| Havalandırma | + | + | | * | + | +6 | 7 |
| Kimyasal Oksidasyon | | * | + | + | + | *4 | 7 |
| Evaporasyon | | *4 | * | + | * | * | 7 |
| Yakma | * | * | * | * | * | * | 7 |

* :Uygun

+ : Uygun değil

1: Küçük moleküllerin giderilmesinde verimi az

2: İnert olan kısım giderilemiyor

3: Ayrışabilir organiklerin giderilmesinde verimi az

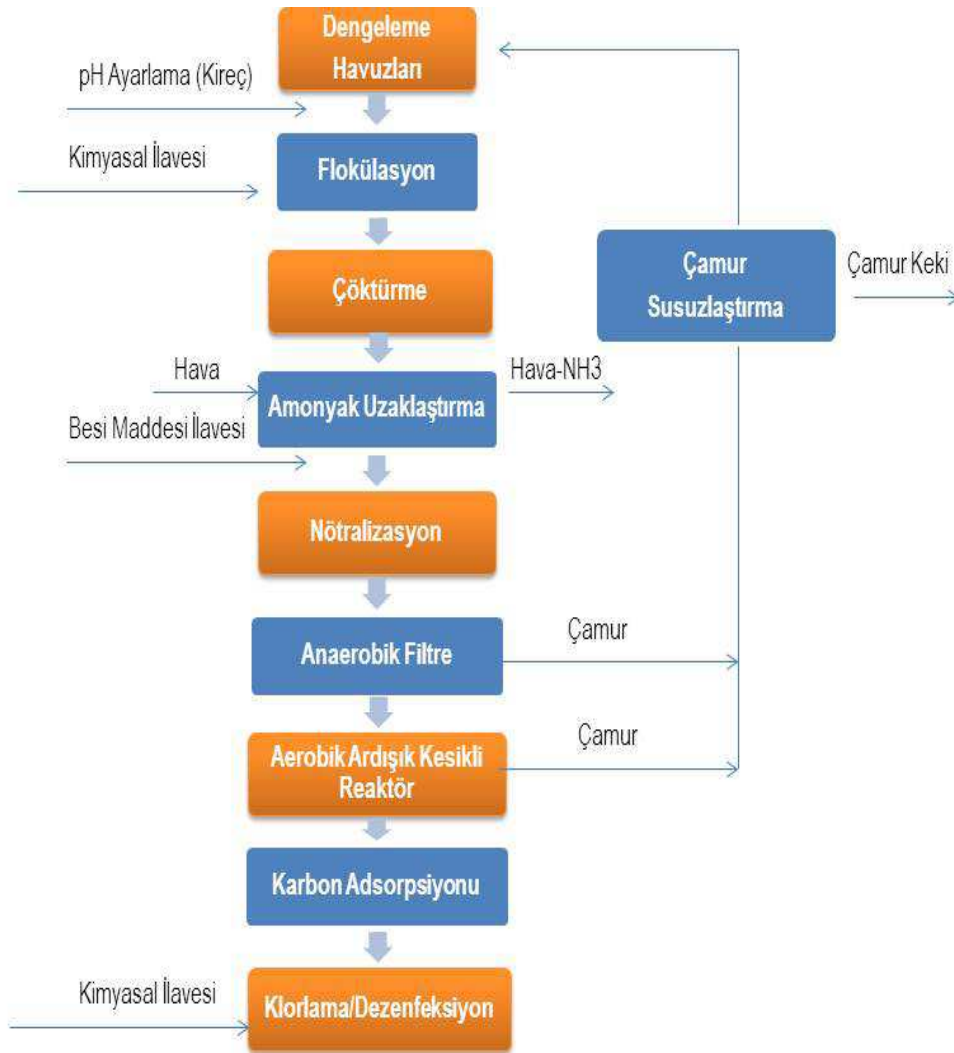
4: Uçucu organiklerin giderim verimi az

5: Bütün ağır metaller için aynı verimde değil

6: Düşük uçucu organiklerin giderilmesinde verimi az

7: Uygunluğu belli değil

Sızıntı suyu arıtımına örnek bir akım şeması ise Şekil 2.20’de görülmektedir.



Şekil 2.20. Genel olarak sızıntı suyu arıtım sisteminin şematik gösterimi (Gendebien ve diğ.,1992)

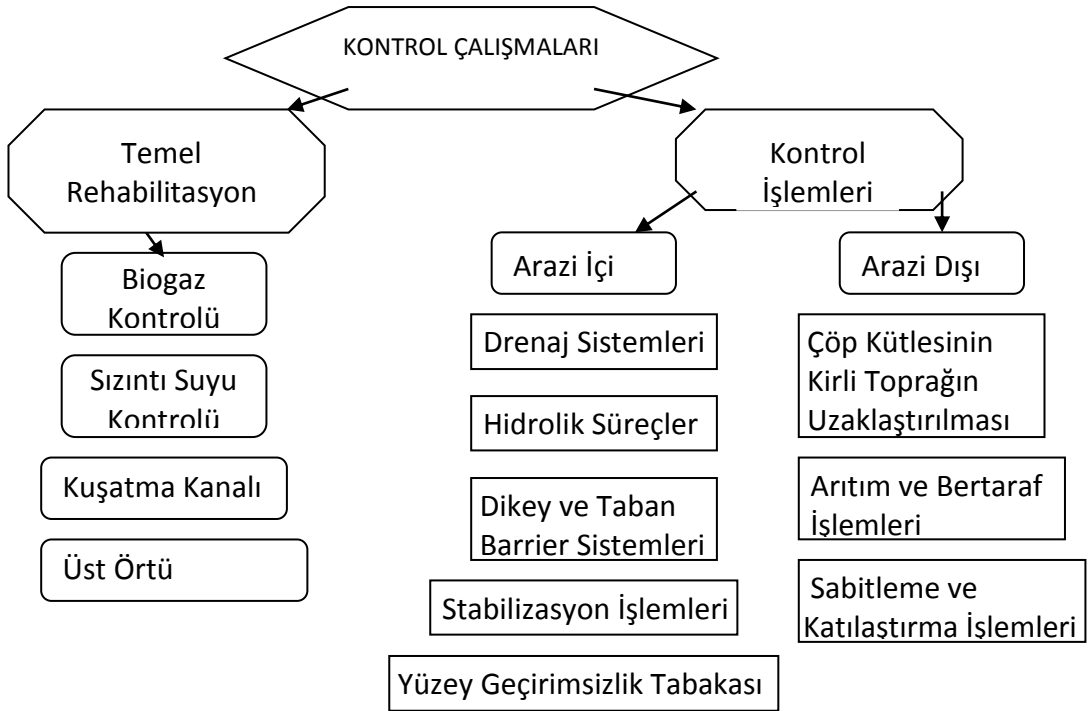
2.3.8 Yeraltı Sularının Korunmasında Uygulanacak Kontrol ve İzleme İşlemleri

26/03/2010 tarihli 27533 sayılı resmi gazetede yayınlanan Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'te de belirtildiği üzere, depolanacak atığın yeraltı suyuna etkilerini belirlemek amacıyla ölçümler yeraltı suyunun membasında en az bir noktada ve mansabında en az iki noktada yapılır. Depolama tesisi işletmeye girmeden önce gelecekteki alınacak numunelere referans değerler oluşturması amacıyla en az üç noktada örnekleme yapılır. Numune alma noktaları çevresel etki

değerlendirmesi sürecinde belirlenir. Yeraltı suyu seviyesi her altı ayda bir ölçülür. Özel hidrojeolojik durumlar, daha sık aralıklarla ölçüm alınmasını gerektirebilir. Yeraltı suyu kalitesinin izlenmesine ilişkin numune alma, analiz sıklığı ve analizde bakılacak parametreler ilgili mevzuat hükümlerine göre belirlenir ve uygulanır. Sızıntı suyu kompozisyonuna bağlı olarak gerekli görülmesi halinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından ilave analiz istenir.

Tesis işletmeye alındıktan veya kapatıldıktan sonra yeraltı suyu kalitesinde önemli bir değişiklik görülebilir. Bu olumsuzluğun giderilmesi veya tesisten kaynaklanmadığının tespit edilebilmesi için tesis faaliyete alınmadan önce ilk alarm seviyesi tespit edilir. Alarm seviyesinin aşılp aşılmadığını kontrol etmek amacıyla yapılacak gözlemler, her kuyu için belirlenmiş kontrol kurallarını ve su seviyelerini gösteren bir çizelgeye işlenir. Çizelge, kapatma sonrası izleme süreci sona erinceye kadar saklanır (<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/03/20100326-13.htm>, 15.08.2015).

Genel olarak depolama sahasından yeraltı suyuna ya da farklı bir bölgeye yayılabilecek kirleticileri engellemede izlenebilecek kontrol çalışmaları ise Şekil 2.21’de görülmektedir.



Şekil 2.21. Düzensiz depolama alanlarında uygulanan kontrol çalışmaları (Güngör ve Göksu, 2005)

2. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyaller

Çalışmamızda amaç, geçirimli reaktif bariyer sistemlerin değişik konfigürasyonları aracılığıyla doğal materyalleri kullanarak çöp deponi sahalardan yeraltına karışacak sızıntı suyunun böyle bir karışma olmadan arıtılmasını sağlamaktır. Bu amaçla çalışmada birçok doğal materyal sızıntı suyu ile etkileşimi kesikli ve sürekli çalışmalar ile irdelenmiştir. Çalışmada kullanılan reaktif materyaller demir cürufu (DC), organik kompost (OK), volkanik cüruf (VC), pomza (PMZ), sepiyolit (SE), aktif karbondur (AK).

3.1.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sızıntı Suyu Örneği

Çalışmalarımızda deneylerde kullanılmak üzere sızıntı suyu, Samsun Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Katı Atık Düzenli Depolama Sahası'ndan temin edilmiştir. Katı atık depolama sahası 2008 Mayıs ayında işletmeye açılmıştır. Saha, toplam kapasitesi 2,775,000 m³ ve toplam yüzey alanı 20,7 ha olan bir alanda Samsun'un güneydoğusunda yer almaktadır. Deponi sahası yaklaşık 600,000 nüfusa bağlı oluşan 550 ton/gün civarında karışık evsel katı atığın bertarafını sağlamak üzere hizmet vermektedir.

Ham sızıntı suyunun yapılan analizlere göre belirlenen karakteristik özellikleri, çalışma boyunca kullanılan tüm sızıntı suyu örneklerinin ortalaması alınarak Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Sahadan alınan ham sızıntı suyu örneğinde ağır metal konsantrasyonu çok düşük seviyede olup veya hiç olmadığından nikel, çinko, bakır ve kadmiyum konsantrasyonları 10 mg/L ve 100 mg/L olacak şekilde arttırılmıştır (Sanchez-Jimenez ve diğ., 2012). Kolon çalışmaları ağır metal gideriminin araştırılması ve güvenilirliği açısından ağır metal konsantrasyonu 10 mg/L olan sızıntı suyu ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sızıntı sularının karakteristik özellikleri

| PARAMETRE | DEĞİŞİM ARALIĞI | ORTALAMA DEĞER |
|--------------------------------------|-----------------|----------------|
| pH | 7,03-7,24 | 7,0 |
| KOI (mg O ₂ /L) | 8775-15584 | 10773 |
| PO ₄ ⁻³ (mg/L) | 12,3-15,4 | 14,2 |
| SO ₄ ⁻² (mg/L) | 445-721 | 583 |
| Cl ⁻ (mg/L) | 3313-4921 | 4477 |
| NH ₄ ⁺ (mg/L) | 1631-1688 | 1669 |
| Zn ⁺² (mg/L) | 0,17-2,47 | 1,17 |
| Cu ⁺² (mg/L) | 0-0,16 | 0,09 |
| Cd ⁺² (mg/L) | *** | *** |
| Ni ⁺² (mg/L) | 0,45-1,03 | 0,71 |
| Ca ⁺² (mg/L) | 206-1721 | 895 |
| Mg ⁺² (mg/L) | 252-635 | 466 |

*** ölçüm aralığı altında değer

3.1.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktif Materyaller

3.1.2.1 Demir Cürufu

Çalışmamızda kullanılan demir cürufu Yeşiyurt Demir-Çelik Fabrikası/Samsun'dan temin edilmiştir. Çalışmamızda kullanılan demir cürufu fabrikada çıkan cürufların pota ocağı altından çıkan cüruflardır. Demir cürufunun pH değeri 10,67 olarak, ASTM D4972 95a metoduna göre belirlenmiştir.

Dane dağılımı ise Uluslararası Toprak Bilim Derneği (ISSS) standartlarına göre belirlenmiş olup şöyledir:

2-0,2 mm arasında (kaba kum) dane boyutu oranı %82,7,

0,2-0,02 mm arasında (ince kum) dane boyutu oranı %16,9,

0,02-0,002 mm arasında (silt ve kil) dane boyutu oranı %0,4.

3.1.2.2 Organik Kompost

Çalışmamızda kullanılan organik kompost, mutfak artıklarından üretilmiş bir komposttur (Özten, 2009).

Organik kompostun pH değeri 6,00 olarak, ASTM D4972 95a metoduna göre belirlenmiştir.

Dane dağılımı ise Uluslararası Toprak Bilim Derneği (ISSS) standartlarına göre belirlenmiş olup şöyledir:

2-0,2 mm arasında (kaba kum) dane boyutu oranı %92,3,
0,2-0,02 mm arasında (ince kum) dane boyutu oranı %7,5,
0,02-0,002 mm arasında (silt ve kil) dane boyutu oranı %0,2.

3.1.2.3 Volkanik Cüruf

Çalışmamızda kullanılan volkanik cüruf Manisa, Kula jeoparkından alınmıştır. Çok sayıda gözenek içeren bir volkanik kaya türüdür. Volkanik tuf, magma içerisinde çözülmüş gazlar bakımından çok zengin olan gazların yeryüzüne püskürmesi sonucu oluşur. Yüzeye gelen magma düşük basınç altına girer ve çözülmüş durumdaki gazlar magma içerinden baloncuklar oluşmasına neden olur, magma soğuyup katılaşmaya başladığı sırada bu baloncukların bir kısmı içeride hapsolür ve gözenek halini alır (<https://tr.wikipedia.org>, 15.12.2014).

Volkanik cürufun pH değeri 7,47 olarak, ASTM D4972 95a metoduna göre belirlenmiştir.

Dane dağılımı ise Uluslararası Toprak Bilim Derneği (ISSS) standartlarına göre belirlenmiş olup şöyledir:

2-0,2 mm arasında (kaba kum) dane boyutu oranı %78,5,
0,2-0,02 mm arasında (ince kum) dane boyutu oranı %21,3,
0,02-0,002 mm arasında (silt ve kil) dane boyutu oranı %0,2.

3.1.2.4 Pomza

Pomza, amorf alüminyum silikat olarak tanımlanıp, volkanik faaliyetler sonucu oluşmuş, porozitesi yüksek, hafif ve süngerimsi bir kayadır (Sarız ve Nuhoğlu,1992). Pomzanın yapısında %75 SiO₂, %12,33 Al₂O₃, %4,47 K₂O, %3,59 Na₂O, %1,98 Fe₂O₃, %0,12 MgO, %0,11 TiO₂, %0,07 MnO, %0,02 FeO bulunur. Pomza yüzeyinde bulunan OH grupları sebebiyle organik ve inorganik bileşiklerle kimyasal bağlar kurmaya yatkındır (Moraci, 2010).

Çalışmamızda kullanılan pomza Nevşehir'de bulunan Acerler Bims A.Ş'den temin edilmiştir.

Pomzanın pH değeri 7,47 olarak, ASTM D4972 95a metoduna göre belirlenmiştir.

Dane dağılımı ise Uluslararası Toprak Bilim Derneği (ISSS) standartlarına göre belirlenmiş olup şöyledir:

2-0,2 mm arasında (kaba kum) dane boyutu oranı %96,8,
0,2-0,02 mm arasında (ince kum) dane boyutu oranı %2,2,
0,02-0,002 mm arasında (silt ve kil) dane boyutu oranı %1.

3.1.2.5 Sepiyolit

Deneylerimizde kullanılan lületaşı artıkları Eskişehir’de bulunan Yılmaz Pipo A.Ş’den temin edilmiştir.

Sepiyolitin pH değeri 7,77 olarak, ASTM D4972 95a metoduna göre belirlenmiştir.

Dane dağılımı ise Uluslararası Toprak Bilim Derneği (ISSS) standartlarına göre belirlenmiş olup şöyledir:

2-0,2 mm arasında (kaba kum) dane boyutu oranı %84,2,
0,2-0,02 mm arasında (ince kum) dane boyutu oranı %14,4,
0,02-0,002 mm arasında (silt ve kil) dane boyutu oranı %1,3.

3.1.2.6 Aktif Karbon

Aktif karbon, maliyet ile ilgili unsurlar yanısıra, çok iyi bir adsorban olarak bilindiği için çalışmalarınıza dahil edilmiştir. Çalışmamızda kullanılan aktif karbon pH değeri 6,10 olarak, ASTM D4972 95a metoduna göre belirlenmiştir.

3.1.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.3.1 Cihazlar

pH ölçümleri, Sartorius marka pH metrede gerçekleştirilmiştir.

EC ölçümleri, JENWAY 4071 marka analiz cihazında yapılmıştır. Reaktif materyallerin tartımları PRECISA XB220A markalı tartım cihazı kullanılmıştır.

Kinetik çalışmaları gerçekleştirmek üzere Julabo SW22 marka su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.

Çözelti hazırlamada kullanılan distile/deiyonize su TKA-GenPure marka su saflaştırma cihazında üretilmiştir.

KOİ ölçümleri, NOVA 60 marka fotometre ve MERCK TR 620 ve MERCK TR 320 marka termoreaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ağır metal analizleri UNICAM 929 markalı atomik adsorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) gerçekleştirilmiştir.

Dane boyutu analizlerini yapmak üzere reaktif materyalleri tartmak için kullanılan cihaz CAS marka tartım cihazıdır.

Dane boyutu belirlemek üzere elek analizleri, 0,09 mm ile 2 mm arası daneler için BAZ MAKİNA, 0,09 mm'den küçük daneler için ise FRITSCH 3 Spartan marka elek seti cihazı kullanılmıştır.

Santrifüj işlemi için Hettich ve SED marka santrifüj cihazı cam santrifüj tüpleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

İyon ölçümlerini gerçekleştirmek üzere Thermo Scientific Dionex ICS-5000 DP, Dionex ICS-5000 DC, Dionex AS-DV iyon kromatograf cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.2 Kimyasal Maddeler

Deneylei gerçekleştirmek üzere kullanılan tüm kimyasalların markaları ve CAS (Chemical Abstracts Service) numaraları aşağıda verilmiştir:

Hidroklorik asit (HCl): RPE (Carlo Erba reagents), %37 saflıkta,

CAS No: 76-01-0

Gümüş sülfat (AgSO₄): Merck marka, ekstra saf, CAS No: 10294-26-5

Potasyum Dikromat (K₂Cr₂O₇): Merck marka, Cas No: 7778-50-9

Sülfirik asit (H₂SO₄): Merck marka, HS kodu: 2807 00 00.

3.2 Yöntem

Çalışmada kullanılan tüm doğal materyaller (pomza, lületaşı, aktif karbon, volkanik cüruf vb.) oda sıcaklığında kurutulularak ve elek no 10'dan (<2 mm) elenerek ancak herhangi bir şartlandırma işlemine tabi tutulmadan ham halleriyle kullanılmıştır. Bunun sebebi ise, çalışma süresince yapılan tüm deneylerin esasının geçirimli reaktif bariyer içine yerleştirilecek doğal materyallerin gerçekte ne kadar verimli olabileceğinin doğrudan ölçülmesini sağlamaktır.

Katı atık depolama sahasından alınan sızıntı suyunda kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), bakır (Cu⁺²), kadminyum (Cd⁺²), nikel (Ni⁺²), inko (Zn⁺²) vb. ağır metal ölçümleri, elektriksel iletkenlik (EC) ve iyon analizleri yapılmıştır. Analizlerin hepsi üçer paralel olarak iki kez tekrarlanarak yürütölmüştür. alışmalar kesikli olarak

başlamış kesikli çalışmaların sonucunda arıtımda başarılı olduğu öngörülen doğal materyallerle kolon çalışması ile devam edilmiştir.

3.2.1 Kesikli Çalışma

Kesikli çalışmalar temas süresinin etkisinin ve katı madde oranının etkisinin incelendiği çalışmalardan oluşmuştur. Kesikli çalışmada katı/sıvı oranı 1/10 olarak uygulanmıştır. Yani 10 gram reaktif materyale karşılık 100 ml sızıntı suyu kullanılmıştır. Benzer çalışmalar göz önüne alınarak solüsyon ile katı madde karıştırılma hızı 150 rpm olarak seçilmiştir. Benzer çalışmaların incelenmesinden sonra tanecik boyutunun mümkün olabildiğince küçük seçilmesinin fayda sağladığı görüldüğünden kullanılan tüm doğal materyaller elekten geçirilerek 2 mm'den küçük tane boyutu kullanılmıştır.

3.2.1.1 Kinetik Çalışma

Kesikli çalışmalara kinetik çalışma ile başlanmış ve 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 24, 48, 72 ve 96 saatlik zaman aralıklarında sızıntı suyu ve reaktif materyaller etkileşime sokularak temas süresinin etkisi incelenerek optimum süre belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum sürenin ise 24 saat olduğu tespit edilmiştir. Kinetik çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tüm zaman aralıklarından alınan numunelerde pH, EC, KOI, ağır metal ölçümü (Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2}) ve iyon ölçümü (SO_4^{-2} , PO_4^{-2} , F^- , Cl^- , NH_4^+) gerçekleştirilmiştir. pH ve EC ölçümleri her numune için karıştırma süresinden önce ve hemen sonra ölçülmüş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

Kinetik çalışmadan elde edilen tüm numunelere santrifüjleme ve kaba filtre ile filtreleme işlemleri uygulanmıştır. İyon ölçümleri için ise aletin hassasiyeti dikkate alınarak 0,45 μm MF-Milipore MCE membran şırınga filtrelerden geçirildikten sonra gerçekleştirilmiştir.

Numuneler bazı analizleri kısa vadede tekrarlamak gerekebileceği göz önüne alarak ışığı soğuran kahverengi numune alma şişelerine alınmış ve buzdolabında muhafaza altına alınmıştır.

3.2.1.2 Katı/Sıvı Oranı Etkisinin Araştırılması

Katı/Sıvı oranının etkileşim üzerine etkisi bilindiğinden oran 1/100 ile 1/5 arasında değiştirilerek 24 saatlik optimum süre ile tekrarlanmıştır. Bütün işlemler kinetik çalışmada anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Sürekli (Kolon) Çalışma

Laboratuvar ölçekli bariyer sistemleri için kolon çalışmaları 52,5 cm uzunluğunda ve 4 cm iç çapındaki PVC kolonlarla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).

Kolon çalışmaları, kesikli çalışmalarda sızıntı suyu için en yüksek potansiyeli gösteren reaktif materyallerle yapılmıştır. Bu materyaller; aktif karbon, sepiyolit, volkanik cüruf, pomzadır.

Her kolon tek reaktif materyalle doldurularak toplamda 4 kolon ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Kolonlara sızıntı suyunun ulaşımı ise multichannel-peristaltik pompa ile sağlanmıştır ve akış hızı $60 \text{ ml} \cdot \text{d}^{-1}$ 'dir. Her bir kolon ışık nüfuz etmesine karşın alüminyum folyolarla sıkıca sarılmıştır.



Şekil 3.1. Kolon çalışması deney düzeneği, (1) SE kolonu, (2) PMZ kolonu, (3) VC kolonu, (4) AK kolonu

Numuneler 24 saatte bir toplanarak pH, elektriksel iletkenlik, ağır metal konsantrasyonu, KOI konsantrasyonu ve iyonlar (SO_4^{-2} , PO_4^{-2} , F^- , Cl^- , NH_4^+ , Zn^{+2} ,

Cu⁺², Ni⁺², Cd⁺²) belirlenmiştir. İyon ölçümünden önce 0,45µm MF-Milipore MCE membran şırınga fitreler ile filtrelenmiştir.

Deneyler oda sıcaklığında devam etmiştir. Kolon çalışması 10 günde materyallerin denge konsantrasyonuna ulaşması ile sona ermiştir.



Şekil 3.2. Doğal materyallere göre kolonlardan geçen sızıntı suları

3.3 Ölçüm Parametreleri ve Analizler

pH ve EC kesikli ve sürekli çalışmaların başlangıç ve sonunda anında ölçülmüştür. reaktif materyallerin pH'sı, ASTM D4972–95a yöntemine göre 1/1 ve 1/2 oranlarında distile/deiyonize su ve CaCl₂ kullanmak suretiyle tespit edilmiştir. Numunelerde her iki oranda distile/deiyonize su ve CaCl₂ kullanılarak ölçüm yapılan ölçümlerde aynı değerler elde edilmiştir.

Ağır metal ölçümleri UNICAM 929 atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak numuneler alındıktan sonra numunelerin stabilitesi bozulmadan ve hata payını en aza indirmek amacı ile tüm numuneler aynı anda iki paralel ve cihaza her okutma iki tekrardan oluşarak ölçülmüştür. Ayrıca alınan sonuçlara göre ağır metal ölçümleri için hazırlanan tüm çalışmaya özel kalibrasyon dışında kalan numuneler için gereken seyreltmeler yapılarak bazı numuneler için ölçümler tekrarlanmıştır.

KOI ölçümleri için numune alındıktan hemen sonra ayrıca her reaktif materyal için tüm seri tamamlandıktan sonra da seri halinde yani iki kez tekrarlanarak ve üç paralel olarak ölçülmüştür. KOI ölçümleri standart metotlarda belirtildiği şekilde, kapalı reflux metoduyla kolorimetrik olarak belirlenmiştir (APHA, 1995). DIONEX-ICS-5000

İyon kromotografi cihazının kullanım kılavuzuna göre, tüm numunelerin anyon ve katyon kapasiteleri ölçülmüştür. Numuneler cihaz hassasiyetinden ötürü herhangi bir tıkanma problemini ortadan kaldırmak amacı ile 1/100 oranında seyreltme uygulanarak alete konulmuştur. Reaktif materyalin tanecik dağılımı ASTM D 422-63 metoduna uygun olarak, elek setleri kullanılarak yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Çalışma, kesikli ve kolon çalışmalarda oluşmuş olup reaktif materyallerin sızıntı suyu ile etkileşimi değerlendirilmeden önce, deiyonize su kullanarak kör numunelerle de yapılmıştır. Sızıntı suyu ile yapılan çalışmalar sonucunda, elde edilen bulgular, salınan bileşik ve iyonların da yansıtılabilmesi amacıyla, kinetik çalışmalarda 96 saate kadar tüm zaman aralıklarında ölçülen değerlere göre herhangi bir andaki solüsyondaki kirletici konsantrasyonunun (C), giriş sızıntı suyu konsantrasyonuna (C_0) oranının (C/C_0) temas süresince değişimi, katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği çalışmalarda ve kolon çalışmalarda ise kinetik çalışmalara göre 24 saat olarak belirlenen denge anındaki solüsyondaki kirletici konsantrasyonun (C_e), giriş sızıntı suyu konsantrasyonuna oranının (C_e/C_0) temas süresince değişimi normalize edilmiş olarak ifade edilmiştir. Alıkonulan ve salınan tüm parametrelerin daha anlaşılır olması amacıyla birim kütle (reaktif materyal) başına alıkonulan kirletici miktarının (q , mg/g) temas süresince değişimleri de verilmiştir. Tüm bu veriler grafiksel olarak gösterilmiş olup sızıntı suyu-reaktif materyal etkileşimi sonucunda sızıntı suyu kompozisyonundaki değişimler, belirli kirletici parametrelerdeki değişimler olarak takip edilerek ilgili bölümlerde sunulmuştur.

4.1 Kesikli Çalışmalar

Kesikli çalışmalarda, temas süresinin ve katı/sıvı oranının sızıntı suyundaki kirletici konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir.

4.1.1 Temas Süresinin Kirletici Konsantrasyonuna Etkisi

Genellikle, reaktif materyallerinin bileşimine bağlı olarak etkileşim sırasında bir takım inorganik ve organik bileşenleri solüsyon içerisine salma potansiyeli araştırılır. Bu nedenle çalışmamızın ilk adımında sadece deiyonize su kullanmak suretiyle seçilen reaktif malzemelerin bu potansiyelleri araştırılmıştır. Bulgulara göre birçok

inorganik ve organik bileşeni solüsyona salma potansiyeli bulunan malzemeler sırasıyla organik kompost, volkanik cüruf, demir cürufu, aktif karbon, pomza ve sepiyolittir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi solüsyona salınan bileşikler incelendiğinde ise aktif karbon, pomza, demir cürufunun en çok klorür ve sülfat saldığı, volkanik cürufun amonyum ve sülfat saldığı, organik kompostun amonyum, klorür, fosfat ve sülfat saldığı, ve sepiyolitin ise sadece ağır metal saldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Reaktif materyallerden sızan kirleticilerin ortalama değerleri (mg/g)

| | PO ₄ ⁻³ | SO ₄ ⁻² | F ⁻ | Cl ⁻ | NH ₄ ⁺ | Zn ⁺² | Cu ⁺² | Cd ⁺² | Ni ⁺² |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Aktif karbon | *** | 1,076 | 0,017 | 12,663 | *** | *** | *** | *** | *** |
| Pomza | *** | 0,520 | 0,018 | 9,634 | *** | *** | *** | *** | 0,003 |
| Sepiyolit | *** | *** | *** | *** | *** | 0,001 | *** | 0,0002 | 0,026 |
| Demir cürufu | *** | 0,597 | 0,007 | 16,440 | *** | *** | *** | *** | 0,003 |
| Volkanik cüruf | *** | 0,483 | 0,002 | *** | 17,072 | 0,0003 | *** | *** | 0,003 |
| Organik kompost | 0,334 | 0,255 | 0,021 | 20,322 | 30,875 | 0,001 | *** | *** | 0,002 |

*** ölçüm aralığı altında değer

4.1.1.1 Temas Süresinin Sızıntı Suyu-Reaktif Materyal Etkileşimi Üzerine Etkisi

Demir Cürufu

Demir cürufu ile sızıntı suyu etkileşimiyle gerçekleştirilen kesikli çalışmaların sonucunda Şekil 4.3 ve Şekil 4.5’de görüldüğü üzere sızıntı suyundan KOI (%20) ve NH₄⁺ (%20) gideriminin düşük seviyede kaldığı, buna karşılık, PO₄⁻³’ın yüksek seviyede (~%100) giderildiği görülmüştür (Şekil 4.1). Demir cürufunun fosfata karşı ilgisi ve fosfat giderimindeki yüksek giderim verimi bilinmektedir (Johansson, 1999; Gustafsson, 2008; Özacar, 2003; Kostura ve diğ., 2005).

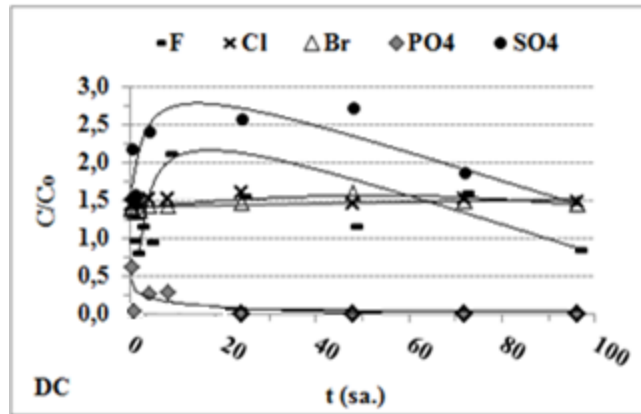
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi ortama salınan Cl⁻ ve Br⁻ konsantrasyonu değişim göstermezken, SO₄⁻² ve F⁻ ise önce salınma gösterse de demir cürufu tarafından tekrar alıkonulmuştur.

Alkali ve toprak alkali iyonların alıkonulma oranları ise K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} için sırasıyla %10, %50, %100 iken, Na^+ alıkonulamayan iyon olmuştur. Çalışmamızda Ca^{+2} 'nin demir cürufu tarafından yüksek gideriminin göstermemesine benzer şekilde Kietlinska ve Renman (2005)'in de sızıntı suyunun demir cürufu ile arıtımı için gerçekleştirdikleri bir diğer çalışmada demir cürufunun Ca^{+2} , Cr^{+3} ve Al^{+3} gibi elementleri sızdırdığı tespit edilmiştir.

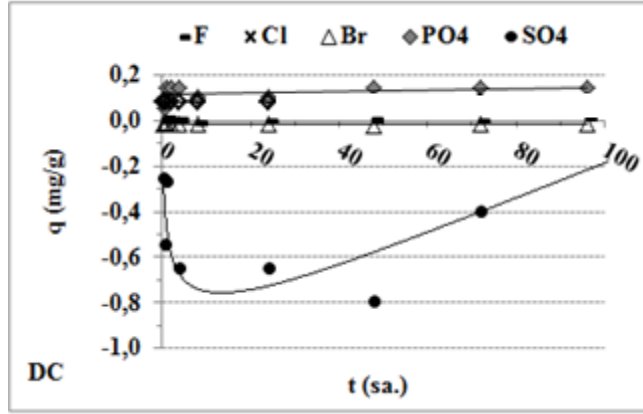
Ağır metaller incelendiğinde Ni^{+2} %53 oranla giderilirken, Zn^{+2} giderimi düşük seviyede (%10) kalmıştır (Şekil 4.3). Nehrenheim ve diğ. (2008)'nin sızıntı suyuyla yaptıkları çalışmanın sonucunda %60 Ni^{+2} ve %100 Zn^{+2} giderim tespit etmişlerdir ve çalışmalarında sızıntı suyunun kompleks yapısındaki çözünmemiş organik maddelerin metal adsorpsiyonunda dezavantaj sağladığını görmüşlerdir.

Diğer yandan düşük oranda giderilen KOI'nın birim kütle başına alıkonulan kirletici olarak değerlendirildiğinde ise en yüksek seviyede (23 mg/g) alıkonulduğu, NH_4^+ 'nın da onu takip ettiği (3,5 mg/g) anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, PO_4^{-3} 0,15 mg/g, Mg^{+2} 1 mg/g, Ca^{+2} 2 mg/g seviyelerinde alıkonulmuş, K^+ ise önce alıkonulma sonra tekrar salınma göstermiştir (Şekil 4.2, 4.4).

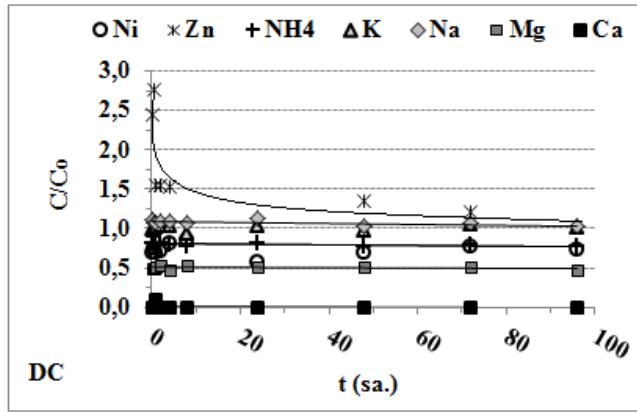
Genel olarak yüksek konsantrasyondaki değerlerin daha düşük giderim verimi yansıtması reaktif materyalin alıkoyma kapasitesinin bulunduğunu ancak yeterli gelmediğini göstermiştir. Nitekim, Sasaki ve diğ. (2007)'nin PRB sistemiyle asit madeni drenajında mangan ve arsenik giderimi gerçekleştirmek için yaptıkları kolon çalışmasında demir cürufunu reaktif materyal olarak kullanmışlar ve demir cürufunun yüksek poroziteye sahip, uzun süre (30 yıl) reaktivitesini koruyabilecek düşük maliyetli bir reaktif materyal olduğunu belirtmişlerdir.



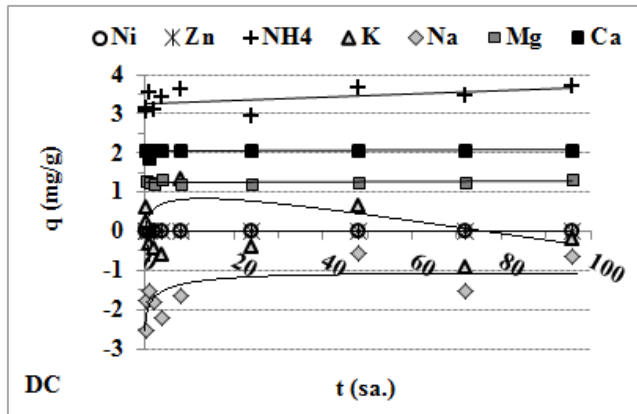
Şekil 4.1. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



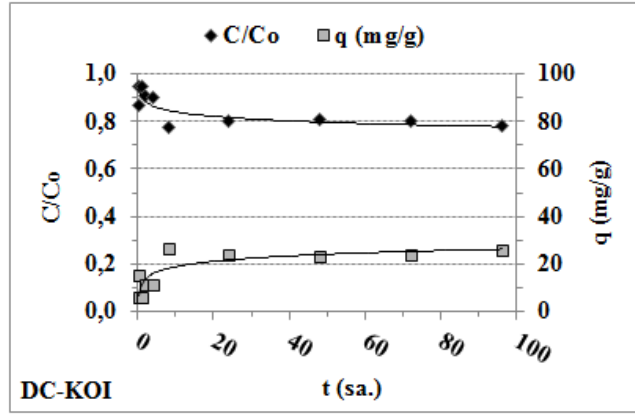
Şekil 4.2. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.3. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C₀ değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.4. Temas süresinin demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.5. Demir cürufu-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi

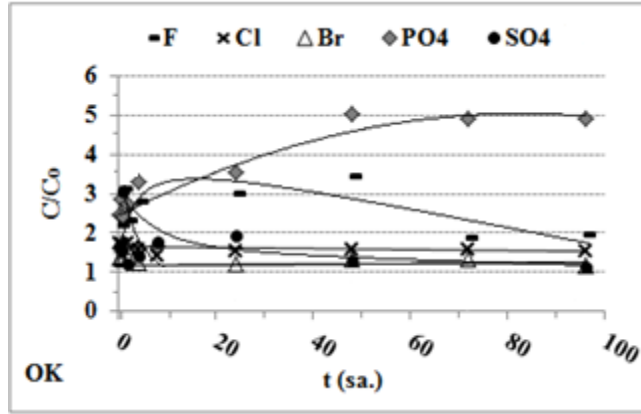
Organik Kompost

Organik kompostun kendi organik yapısına rağmen KOI %80 gibi iyi seviyede giderdiği görülmüştür (Şekil 4.10). Benzer şekilde, sızıntı suyunda katı atıklardan elde edilen bir kompostla biyolojik arıtım gerçekleştirilen bir çalışmada aerobik arıtımda %64 KOI, anaerobik arıtımda ise %40 KOI giderildiği ve azot miktarının 3320 mg/L'den 2319 mg/L (NH_4^+ 829 mg/L)'ye düştüğü görülmüştür (Tamrat, 2012). Çam kozalağından elde edilen bir kompost ile Güney Afrika bölgesinde bir deponiden alınan sızıntı suyundan azot gideriminin incelendiği bir diğer çalışmada ve 500-2000 mg N/L arasında değişen azot konsantrasyonunun 80 mg N/L'ye düştüğü tespit edilmiştir. (Trois, 2010). Diğer yandan, Modin ve diğ. (2011)'nin kompost kullanarak sızıntı suyu ile gerçekleştirdikleri çalışmada yüksek organik karbon, fosfor ve azot salındığı gözlemlenmiştir.

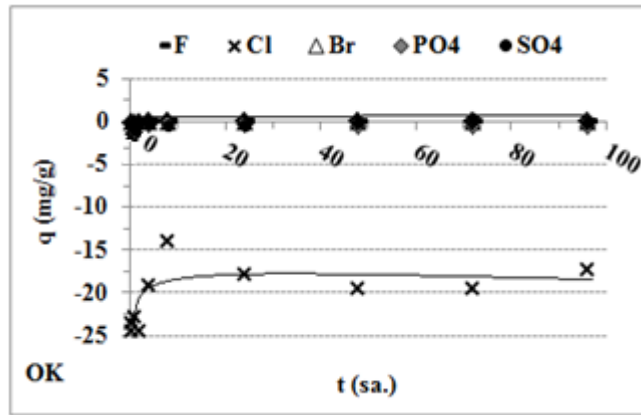
Organik kompost, ağır metallere ise Ni^{+2} ve Zn^{+2} 'yu alıkoyma eğilimindedir (Şekil 4.8, 4.9). Bununla birlikte NH_4^+ 'un yüksek derecede kompost tarafından alınması çok istenmeyen bir durumdur. K^+ (%96) ve Na^+ (%100) için yüksek oranda giderim kapasitesine sahipken Mg^{+2} ve Ca^{+2} için aksine bir durum olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.8). Aynı zamanda diğer salınan bileşikler ise, PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- , Br^- , olmuştur (Şekil 4.6, 4.7). Marofi ve diğ. (2015)'nin kentsel katı atıklardan elde edilen bir kompostu kullanarak atıksuya komposttan geçen maddeleri tespit etmek amaçlı gerçekleştirdikleri kolon çalışmasında, PO_4^{-3} konsantrasyonunun 0,01 mg/L'den 0,16 mg/L'ye ve K^+ konsantrasyonunun 1,04 mg/L'den 16,35 mg/L'ye çıktığı görülmüştür.

Birim kütle başına alıkonulan madde miktarına göre bakıldığında ise KOI (Şekil 4.10), Na⁺ ve K⁺ sırasıyla giderim miktarları; 130 mg/g, 22,5 mg/g, 18 mg/g'dır. Ca⁺² ve Mg⁺² 1,5 mg/g ve 5 mg/g salınmıştır (Şekil 4.9).

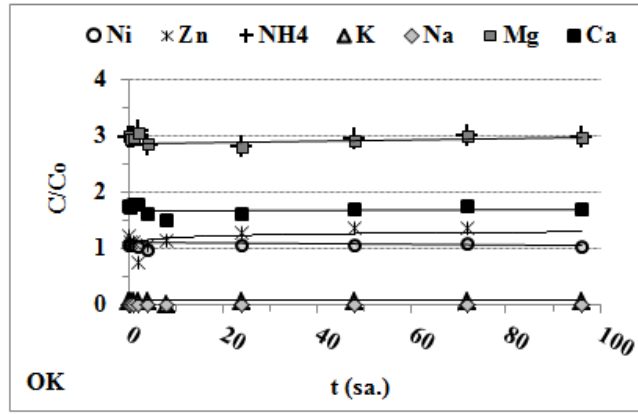
Tüm bu değerlendirmelere göre, kompostun bir reaktif materyal olarak kullanılmaması ya da ön işlemden geçerek bioreaktant olarak kullanılması düşünülebilir.



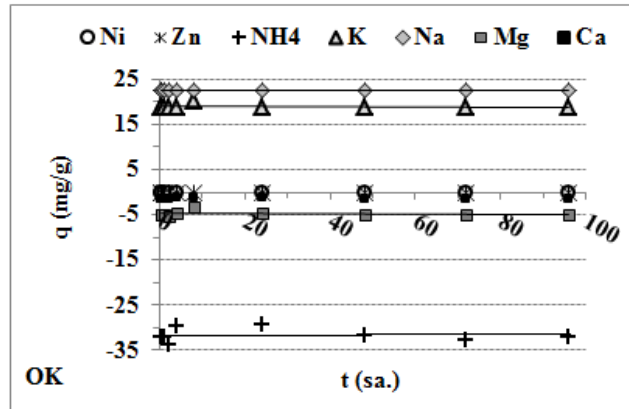
Şekil 4.6. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C₀ değerleri üzerindeki etkisi



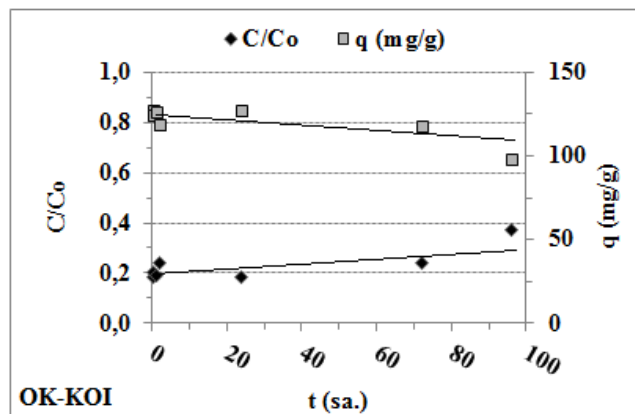
Şekil 4.7. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.8. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.9. Temas süresinin organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.10. Organik kompost-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi

Pomza

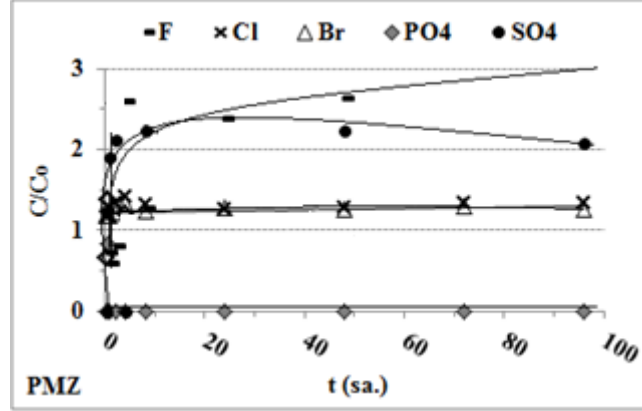
Sızıntı suyunun pomza ile etkileşiminde süre etkisine bakıldığında bazı kirleticilerin sızıntı suyundan zamanla giderildiği, bazılarının ise etkileşim süresi sonunda arttığı görülmektedir. Giderimin genel anlamda ilk 8 saatte gerçekleştiği söylenebilir. NH_4^+ , KOI ve PO_4^{3-} giderimleri sırasıyla, %22, %65, ve %100'dür (Şekil 4.11, 4.13, 4.15). Benzer şekilde pomza ile sudan KOI ve PO_4^{3-} giderimi yapılan diğer çalışmalarda da NH_4^+ gideriminin ise daha düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür (Tsalakanidou 2006; Kitis ve diğ., 2007; Mahenge 2014). Bununla birlikte ağır metallere bakıldığında düşük oranda (%20) Zn^{+2} giderimi görülürken yüksek oranda Ni^{+2} salınımı görülmüştür (Şekil 4.13).

Pomza atıksudan ağır metal giderimi sağlayabilen bir maddedir (Candy, 1993). Zeolitle birlikte pomzanın kullanıldığı endüstriyel bir atıksudan ağır metal (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3}) giderimi çalışılan bir çalışmada ağır metal konsantrasyonlarının izin verilen yasal sınır değerlerin altına indiği kaydedilirken en az giderim verimlerinden birinin Ni^{+2} için sağlandığı ($\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2} = \text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cr}^{+3}$) vurgulanmıştır. Aynı çalışmada Ca^{+2} , Mg^{+2} ve K^+ , Na^+ iyonlarının ortamdaki varlığının ağır metal adsorpsiyon hızını yavaşlatan etki gösterdiği belirtilerek bunun sebebinin ise adsorpsiyon mekanizmasının en çok Ca^{+2} ve Na^+ iyonları ile metal iyonlarının atık ile pomza arasındaki katyon değişimine bağlı olduğu tespit edilmiştir ve pomzanın Na^+ iyonlarını salma, Ca^{+2} iyonlarını ise alıkoyma eğiliminde olduğu belirtilmiştir (Catalfamo ve diğ., 2005) ve bu durumun çalışmamızda elde edilen verilere paralellik gösterdiği Şekil 4.14'de görülmektedir; Zn^{+2} ve Ni^{+2} 0,001 mg/g, Mg^{+2} 0,01 mg/g, Ca^{+2} 2 mg/g alıkonulurken K^+ ve Na^+ ise salınmıştır.

Sephehr ve diğ. (2013)'nin sentetik olarak hazırlanan bir içme suyunda sertlik giderimi amacıyla Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının pomza kullanılarak giderimi üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında, 10g/L pomzanın %79 Ca^{+2} ve %51 Mg^{+2} giderimi sağladığı tespit edilmiştir. PO_4^{3-} 0,15 mg/g, NH_4^+ 3,5 mg/g, KOI 50 mg/g giderilmiştir (Şekil 4.12, 4.14, 4.15).

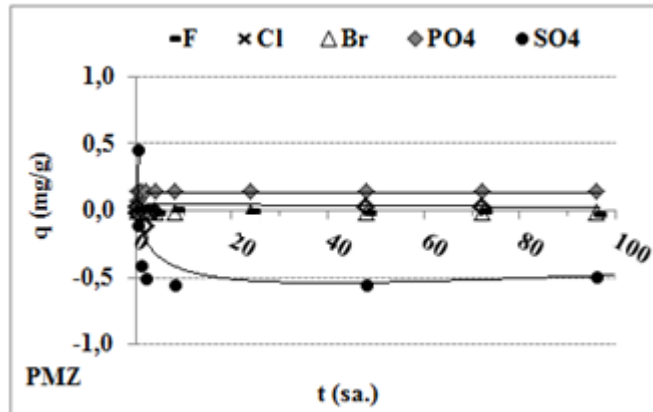
Şekil 4.12 ve 4.14'de görüldüğü gibi, pomzanın birim kütlesi başına gerçekleşen alıkonulmanın ise zamanla çok değişmediği görülmektedir. Şekil 4.11'e bakıldığında ise sızıntı suyunun etkisiyle pomzanın yüksek düzeyde Cl^- , F^- , SO_4^{2-} saldığı görülmektedir. Bu kirleticilerin desorpsiyonu Şekil 4.12'de kendisini negatif

değerlerle yansıtmaktadır. Reddy ve diğ. (2015)'nin sudan F^- giderimi için düşük maliyeti yüzünden pomzayı adsorbent olarak kullandıkları çalışmalarında yalnızca % 20 giderim sağlanmış ve adsorbent miktarı arttıkça giderimin düştüğü görülürken, F^- gideriminin bazı anyonların (PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^-) girişiminden etkilendiğine dikkat çekilmiştir.

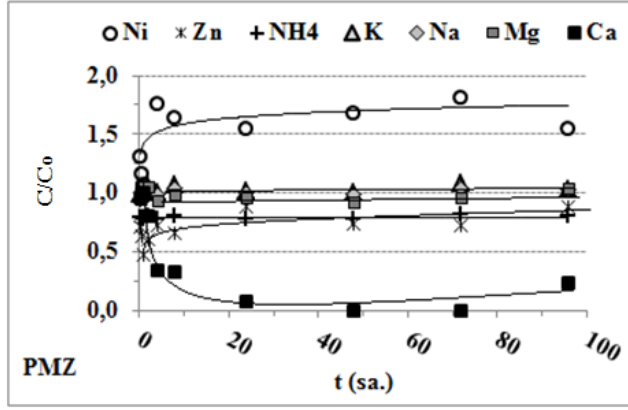


Şekil 4.11. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi

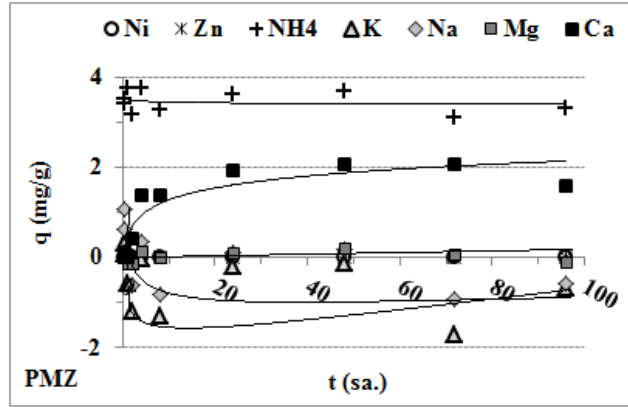
Pomzanın özellikle sızıntı suyunda yüksek seviyelerde bulunan KOI ve NH_4^+ kirletici parametrelerini gidermesi iyi bir etki olarak görülebilirken, ortama yüksek seviyelerde Cl^- , F^- ve SO_4^{-2} salması pomzanın ön işleme tabi tutmak gibi daha ayrıntılı çalışmaların denenmesinin yararlı olabileceğini düşündürmüştür.



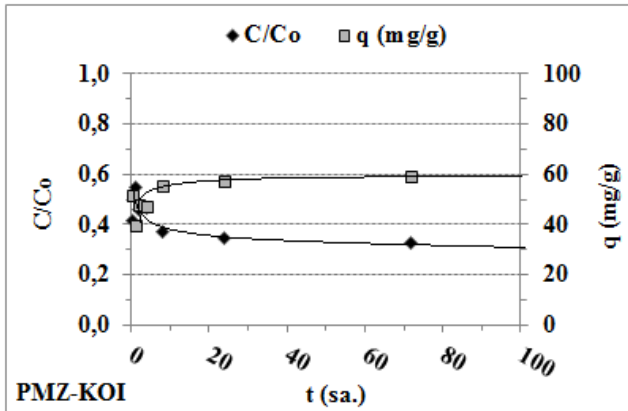
Şekil 4.12. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.13. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



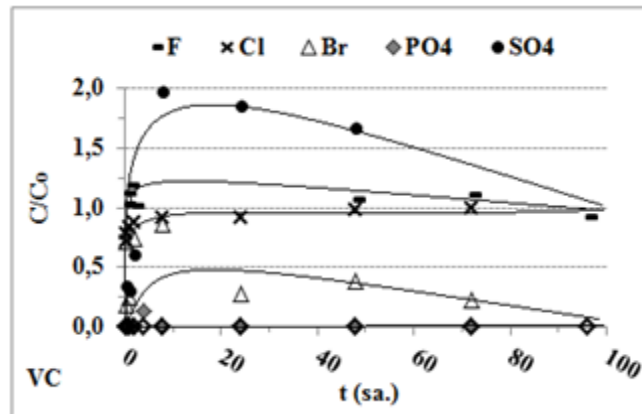
Şekil 4.14. Temas süresinin pomza-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi



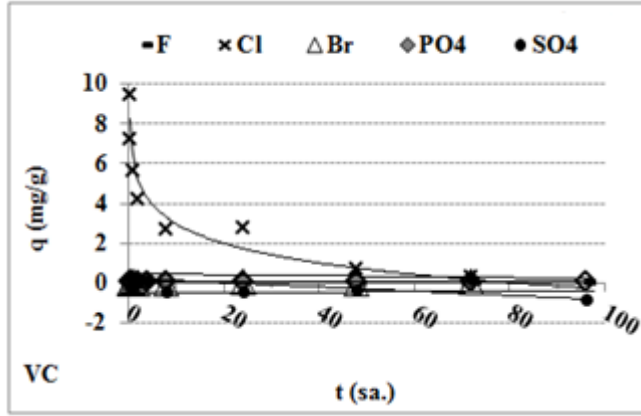
Şekil 4.15. Pomza-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi

Volkanik Cüruf

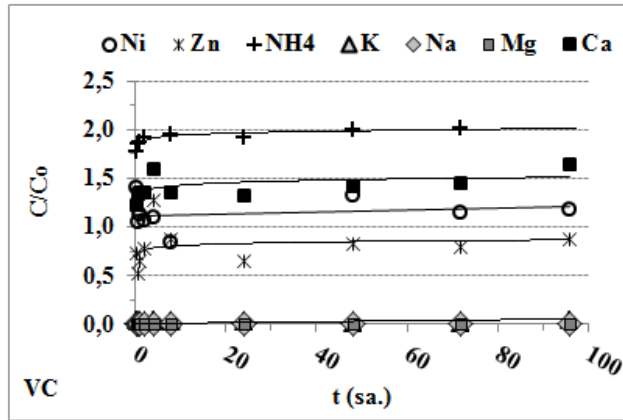
Volkanik cüruf değişik giderimler ve salınımlar sergileyen ve bu yönden üzerine çalışmaya değer bir reaktif materyal olarak görülmüştür. Elde edilen deneysel verilere göre, KOI yüksek seviyede (%70), PO_4^{-3} ise tamamen giderilmiştir. Volkanik cürufun su arıtımında kullanıldığı çalışmalar kısıtlı olmasına karşın çalışmamızda kullanılan volkanik cüruf gibi Manisa, Kula'dan alınan volkanik cürufle bir içme suyu kaynağının arıtımı üzerine Bekaroğlu ve diğ. (2010)'nin gerçekleştirdiği çalışmada, KOI gideriminin %36 ile %58 arasında pH'ya bağlı değiştiği görülmüştür. Stefenakis ve diğ. (2009)'nin volkanik cüruf ile evsel atıksuda yapmış oldukları çalışmada ise %71,8 KOI, %63,8 NH_4-N , %30,5 $PO_4^{-3}-P$ giderimi tespit edilmiştir. Volkanik cürufun atıksudan PO_4^{-3} giderim kapasiteleri ise tam olarak anlaşılammıştır (Huang, 2012). Şekil 4.18 ve 4.19'da görüldüğü üzere NH_4^+ salınımı zamanla değişmemiştir. Ancak SO_4^{-2} salınımının zamanla azaldığı, Cl^- ün başlangıçta çok az alıkonulup tekrar salındığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.16). Ağır metallere Zn^{+2} çok az alıkonulurken, Ni^{+2} nin ise salındığı görülmüştür (Şekil 4.18, 4.19). Suzuki ve diğ. (2008)'nin sızıntı suyundan volkanik küllerle ağır metal giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada %20 Zn^{+2} ve %50 Ni^{+2} giderim elde etmişlerdir. Alkali metallere Mg^{+2} , Na^+ , K^+ un tamamen (%100) alıkonulurken Ca^{+2} un alıkonulamadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Volkanik cürufun sızıntı suyu ile etkileşiminde birim kütle başına alıkonabildiği madde miktarları ise; Mg^{+2} için 0,1 mg/g, K^+ için 20 mg/g, Na^{+2} için 23 mg/g, KOI için ortalama 70 mg/g'dır (Şekil 4.19, 4.20). Bununla birlikte Br^- 0,02, PO_4^{-3} 0,15 mg/g alıkonulmuştur (Şekil 4.17).



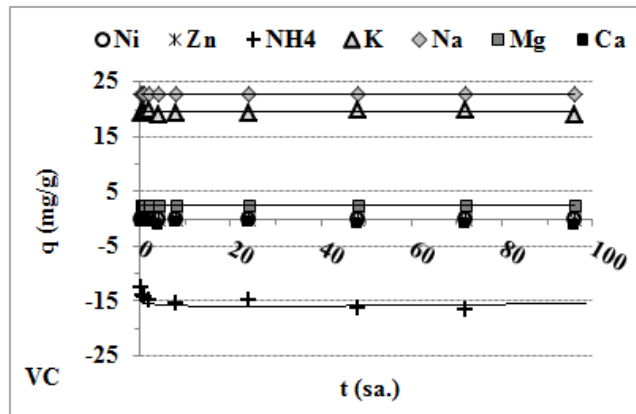
Şekil 4.16. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



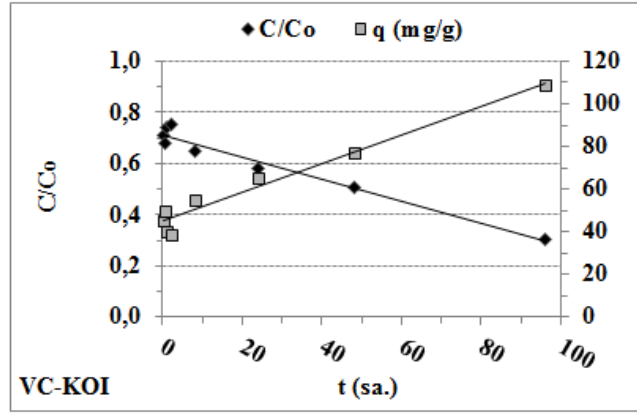
Şekil 4.17. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.18. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.19. Temas süresinin volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.20. Volkanik cüruf-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi

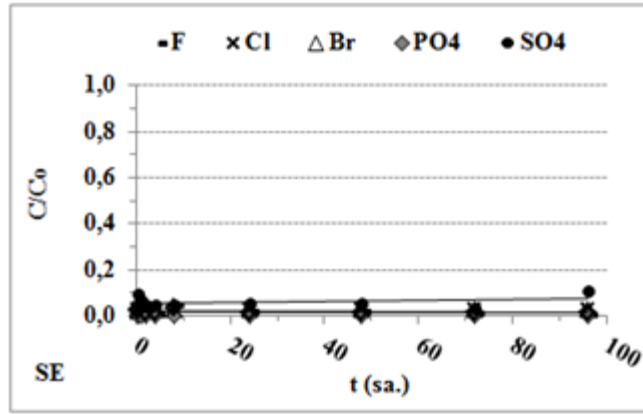
Sepiyolit

Sepiyolit ile yapılan çalışmada sızıntı suyunda bulunan birçok kirleticiyi değişik oranlarda daha ilk 8 saatin içerisinde giderdiği ve bundan sonra kirletici konsantrasyonlarında önemli düzeyde bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Bazı bileşiklerin gideriminde temas süresinin etkisi bulunmamıştır.

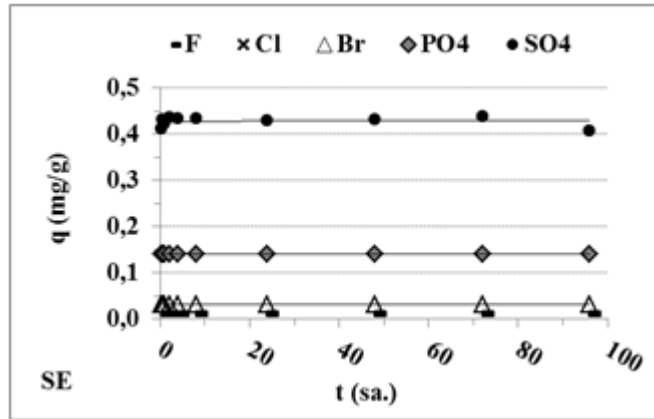
Sırasıyla KOI, Zn^{+2} , Ni^{+2} , SO_4^{-2} , Cl^- , F^- , NH_4^+ , PO_4^{-3} için yaklaşık olarak %50, %63, %67, %99, %99, %99, %100 ve %100 oranında giderim sağlanmıştır (Şekil 4.21, 4.23, 4.25).

Uğurlu ve diğ. (2005)'nin sepiyolit ile endüstriyel bir atıksudan SO_4^{-2} , NH_4^+ ve PO_4^{-3} giderimi için yaptıkları çalışmada da oldukça yüksek giderim verimi elde etmişlerdir. Bir atıksudan üç bölgeden elde edilen kalsiyumca zengin sepiyolit örnekleri ile PO_4^{-3} gideriminin denendiği ve üç farklı yerden elde edilen sepiyolit de kesikli çalışmaların sonuçlarına göre de %80-%99,9 arasında değişen PO_4^{-3} giderimi sağladığı görülmüştür (Yin ve diğ., 2011). Ağır metallerin giderimi üzerine yapılan bir çalışmada yine endüstriyel bir atıksudan Ni^{+2} ve Co^{+2} giderimi için sepiyolit kullanılmış ve %80 Ni^{+2} giderim verimi elde edilmiştir (Kocaoba, 2005).

Sepiyolit deponi taban örtüsü için denendiği bir çalışmada ise Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} giderimi incelenmiş ve sepiyolit metalleri alıkoyabildiği belirtilmiştir (Praharaç ve diğ., 2002; Sipos ve diğ., 2008; Eren, 2010). Şekil 4.22, 4.24 ve 4.25'de görüldüğü üzere birim kütle başına sepiyolit farklı kirleticileri ve iyonları alıkoyma potansiyeli ise; 45 mg/g KOI, 32 mg/g Cl^- , 22 mg/g Na^+ , 16 mg/g NH_4^+ , 19 mg/g K^+ , 2,5 mg/g Mg^{+2} , 2 mg/g Ca^{+2} , 0,033 mg/g Br^- , 0,012 mg/g F^- , 0,14 mg/g PO_4^{-3} , 0,43 mg/g SO_4^{-2} 'dir.

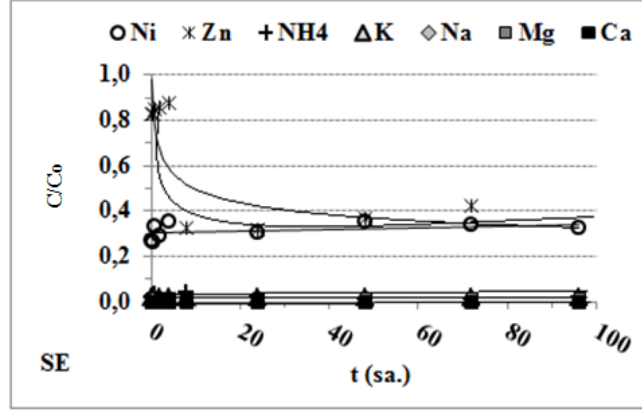


Şekil 4.21. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi

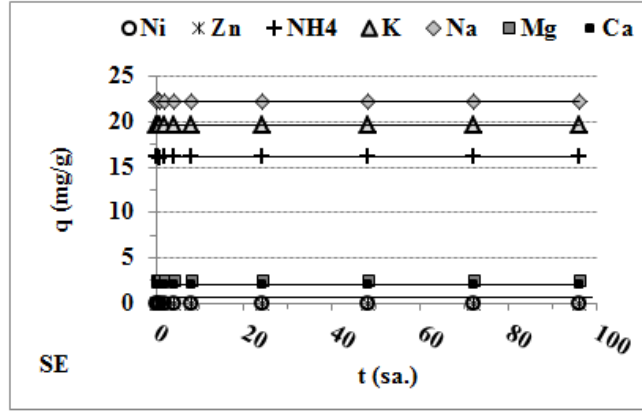


Şekil 4.22. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi

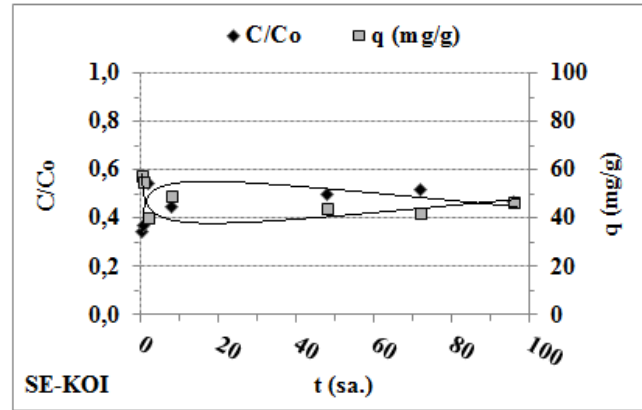
Genel olarak bakıldığında sepiyolit sızıntı suyunda bulunan birçok bileşiği yüksek seviyede giderebilmesi ve aktif karbonun etkinliğine ulaşabildiği anlaşılmaktadır. Bunu destekleyen bir çalışmada sepiyolit geniş yüzey alanına sahip ve aktivitesinin, bu yapısı gereği fazla olan lifli bir kil minerali olduğu belirtilmiş, aynı çalışmada sepiyolit reaktivitesinin pH'nın düşürülmesiyle ve termal aktivasyonla daha da artırılabilceği vurgulanmıştır (Güney ve diğ., 2013; Cobas ve diğ., 2014) Bu nedenle sepiyolit reaktif materyal olarak değerlendirilebilecek olması yönüyle çalışmamız açısından önemli ve gelecek vadedebilecek bir doğal materyal olduğu görülmüştür. Nitekim Cobas ve diğ., (2014), yeraltı suyu arıtımı için gerçekleştirdikleri kinetik çalışmalarında, geçirimli reaktif bariyer sistem (YAS'dan PAH giderimi) için düşük maliyeti ve aktivitesi sebebiyle denenen sepiyolit verimli olduğunu da görmüşlerdir.



Şekil 4.23. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.24. Temas süresinin sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.25. Sepiyolit-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi

Aktif Karbon

Sızıntı suyu ile etkileşime giren aktif karbonun ilk sekiz saatte NH_4^+ için %27, KOI için %75, PO_4^{-3} için %100 giderim verimi gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.26, 4.28, 4.30).

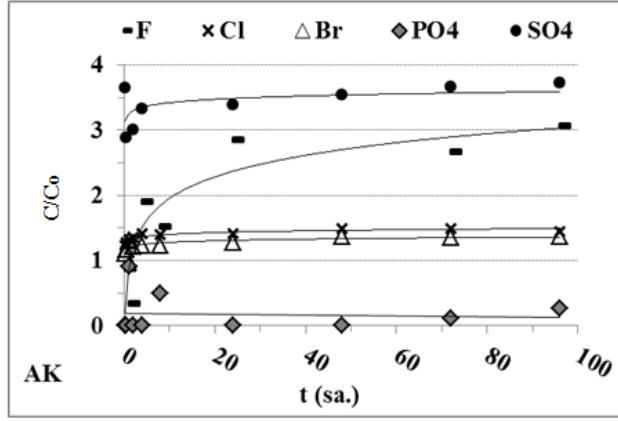
Deponi sahasından alınan sızıntı suyunun arıtımında aktif karbonun kullanıldığı daha önceki çalışmalarda, organik karbon, ağır metal, NH_4^+ ve PO_4^{-3} gideriminde etkili arıtım elde edildiği tespit edilmiştir. Söz konusu çalışmada toz aktif karbon ve granüle aktif karbon ile ayrı gerçekleştirilen çalışmalarda granüle aktif karbon için %91 KOI giderimi, toz aktif karbon için %95 KOI giderimi sağlanmıştır (Foo ve Hameed, 2009). Biyolojik olarak sızıntı suyunun arıtımında granüle aktif karbonun kullanıldığı bir diğer çalışmada çalışmamıza paralel olarak %30 NH_4^+ ve %90 KOI giderimi elde edilmiştir (Gao ve diğ., 2015). Benzer şekilde, şeker kamışından elde edilen bir aktif karbon ile sızıntı suyu arıtımında %41,5 $\text{NH}_3\text{-N}$ ve %77,8 KOI giderimi sağlanmıştır (Azmi, 2014).

Ağır metallerin giderimi ise Ni^{+2} ve Zn^{+2} için % 100 olduğu görülmüştür (Şekil 4.28). Granüle aktif karbon kullanılarak sızıntı suyundan ağır metal (Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Pb^{+2}) gideriminin gerçekleştirildiği bir çalışmada %80-%96 arasında değişen yüksek giderim verimi tespit edilmiştir (Wasay ve diğ., 1999).

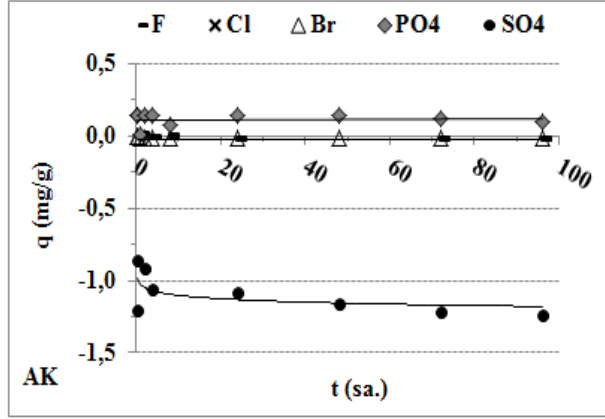
Şekil 4.28' de görüldüğü gibi toprak alkali metallere Mg^{+2} %53, Ca^{+2} %100 oranında alıkonulmuştur. Alkali metaller olan Na^+ ve K^+ ise aktif karbon tarafından alıkonulamamıştır.

Anyonlardan, F^- , Cl^- , Br^- ve SO_4^{-2} sızıntı suyuna salındığı tespit edilmiştir. Aktif karbonun çalışmamızda ölçülen parametrelerin birim alıkonma miktarları ise Şekil 4.27 ve 4.29'da görülmektedir.

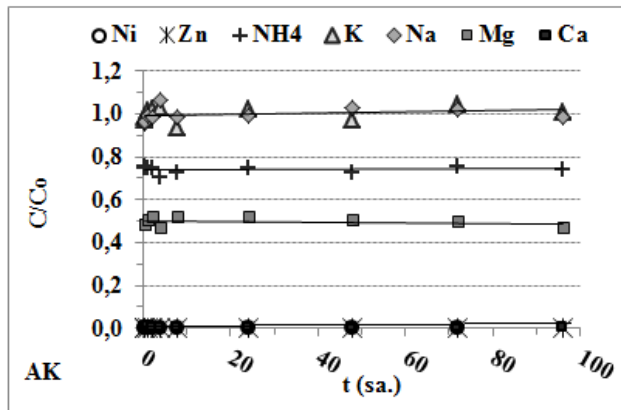
Aktif karbonun KOI, NH_4^+ ve ağır metallerden Ni^{+2} ve Zn^{+2} 'yu gidermiş olması istenilen bir sonuçtur. Diğer bileşik ve iyonlarda artışın olması ise farklı arıtım metodlarına başvurmayı gerektirmektedir.



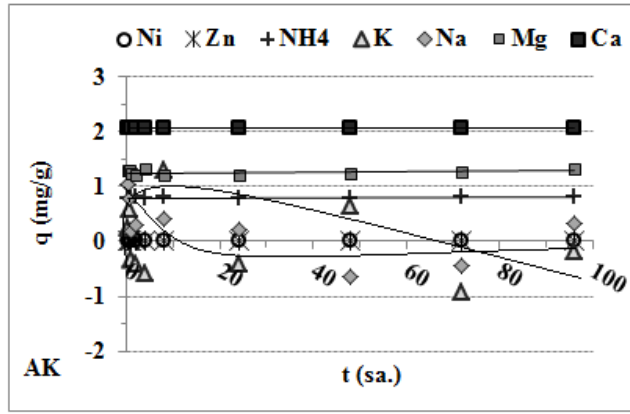
Şekil 4.26. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



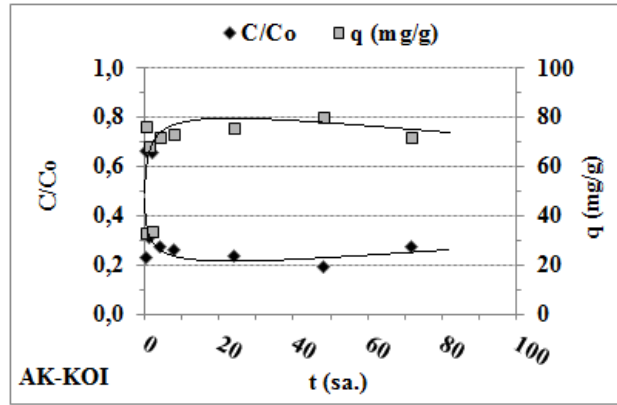
Şekil 4.27. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde anyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.28. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların C/C_0 değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.29. Temas süresinin aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde katyonların q değerleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.30. Aktif karbon-sızıntı suyu etkileşiminde temas süresince KOI giderimi

4.1.1.2 Temas Süresinin pH ve EC Üzerine Etkisi

Sızıntı suyu ve reaktif materyal etkileşiminde temas süresine bağlı pH ve EC değerleri ölçülmüştür. 96 saate kadar ulaşan çalışmamızda, tüm reaktif materyaller için temas süresi boyunca ölçülen, başlangıç anı ve süre sonundaki pH ve EC değerlerinin arasında büyük artış veya azalış olmadığı gözlemlendiğinden ortalaması alınan pH ve EC değerleri Çizelge 4. 2'de verilmiştir. Deiyonize su reaktif materyal etkileşimi çalışmalarında zamana bağlı olarak bütün pH'larda 0,1-0,6 arasında önemli olmayan artışlar gözlemlenmemiştir. Katı-sıvı solüsyonun deiyonize su ile yapılan kinetik çalışma için ortalama pH değerleri DC için 11,1, AK için 6,5, SE için 8,2, PMZ için 8,8, OK için 6, VC için 6,7 olarak oldukça farklı seviyelerde ölçülmüştür. Ancak sızıntı suyu ile etkileşim çalışmalarında Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi değerler birbirine yakın ve süre sonunda çok önemli bir değişiklik

göstermemiştir. Bu durum kompleks yapısına rağmen nötr pH'a sahip olan sızıntı suyunun katı sıvı solüsyonuna baskın etkisi olarak yorumlanabilir (Kietlinska, 2005).

Elektriksel iletkenlik değerlerindeki değişim incelendiğinde deiyonize su ile etkileşiminde elektriksel iletkenlikte bir artış (örneğin volkanik cüruf için 0,07'den 0,10 mS/cm ve organik kompost için ise 3,29'dan 3,92 mS/cm'ye) görülmüştür. Sızıntı suyu ile yapılan çalışmada ise sızıntı suyunun kompleks yapısından kaynaklanan yüksek elektriksel iletkenliğin etkisi anlaşılmaktadır (Kietlinska, 2005). Ancak etkileşim süresi boyunca bütün reaktif materyaller için EC değerlerinde düşüş izlenmiştir (Çizelge 4.2). Bu durum sızıntı suyunun kompleks oluşturma potansiyeli sonucunda oluşan bileşiklerin yeni yapıları ve beraberinde fazdan ayrılmaları (çökelmeleri) veya başka şekillerde reaktif materyal tarafından alıkonulmaları şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 4.2. Temas süresine bağlı ortalama pH ve EC değişimleri

| Reaktif Materyal | pH_{başlangıç} | pH_{son} | EC_{başlangıç} (mS/cm) | EC_{son} (mS/cm) |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|--|------------------------------------|
| Demir Cürufu | 8,1 | 8,4 | 40,6 | 38,8 |
| Organik Kompost | 7,6 | 7,7 | 42,4 | 39,4 |
| Volkanik Cüruf | 7,9 | 7,8 | 41,8 | 38,9 |
| Pomza | 7,8 | 8,0 | 42,4 | 39,8 |
| Sepiyolit | 7,8 | 7,9 | 42,4 | 38,6 |
| Aktif Karbon | 7,9 | 8,0 | 31,4 | 26,4 |

4.1.1.3 Sızıntı Suyu- Reaktif Materyal Etkileşiminin Kinetik Değerlendirilmesi

Sızıntı suyu ve reaktif materyal etkileşiminin daha iyi değerlendirilmesi için elde edilen veriler Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli, Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli, Partikül İçi Difüzyon Modeli ve Elovic Modeli olmak üzere dört farklı kinetik model ile analiz edilmiştir ve ayrıntıları EK A'da verilen şekilde modellerin veri analizleri yapılmıştır. Genel olarak tüm ölçülen parametreler ve her reaktif materyal için $R^2 > 0,85$ olmak üzere Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeline uygunluk göstermiş diğer kinetik modelleri için ise $R^2 < 0,80$ olduğundan dikkate alınmamıştır. Benzer reaktif materyallerin kullanıldığı

birçok çalışma ile Yalancı 2. Derece Reaksiyon Kinetiği Modelinin adsorpsiyon mekanizmasını en iyi temsil eden model olduğu belirtilmiş olup çalışmamızı desteklemektedirler (Cobas ve diğ., 2014; Kostura ve diğ., 2005; Panuccio ve diğ., 2007; Yin ve diğ., 2011).

Çizelge 4.3. Demir cürufu ve organik kompost yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri

| Ölçülen Parametreler | DEMİR CÜRUFU | | | ORGANİK KOMPOST | | |
|-------------------------------|--------------------------|--|----------------|--------------------------|--|----------------|
| | qe (mg.g ⁻¹) | K ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² | qe (mg.g ⁻¹) | K ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² |
| KOI | 25,44 | 2,82.10 ⁻⁴ | 0,99 | 108,7 | -6,46E-05 | 0,95 |
| Zn ⁺² | -0,0024 | -41539,4 | 1,00 | -0,00113 | -4,22 | 0,98 |
| Ni ⁺² | -7,58.10 ⁻⁴ | -19,4 | 0,94 | -0,00061 | 14,77 | 0,88 |
| NH ₄ ⁺ | 3,64 | 0,006 | 0,99 | -32,47 | -0,00068 | 0,99 |
| K ⁺ | -0,93 | -0,023 | 0,99 | 18,59 | -0,0078 | 1,00 |
| Na ⁺ | -1,54 | 0,007 | 0,97 | -1,15567 | -0,0035 | 0,93 |
| Mg ⁺² | 1,303 | 0,023 | 0,99 | -5,0025 | -0,00375 | 0,99 |
| F ⁻ | -0,0078 | -1,44 | 0,98 | -0,0119 | 0,255 | 0,91 |
| Cl ⁻ | -16,37 | 0,003 | 0,99 | -18,21 | 0,0045 | 0,99 |
| Br ⁻ | -0,016 | 1,85 | 0,98 | -0,0076 | 0,66 | 0,90 |
| PO ₄ ⁻³ | 0,144 | 0,060 | 0,99 | -0,568 | -0,020 | 0,99 |
| SO ₄ ⁻² | -0,457 | 0,013 | 0,90 | -0,057 | 0,072 | 0,95 |

Çizelge 4.4. Volkanik cüruf ve pomza yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri

| Ölçülen Parametreler | VOLKANİK CÜRUF | | | POMZA | | |
|------------------------------|--------------------------|--|----------------|--------------------------|--|----------------|
| | qe (mg.g ⁻¹) | K ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² | qe (mg.g ⁻¹) | K ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² |
| KOI | 104,16 | 3,65.10 ⁻⁵ | 0,96 | 31,15 | -1,35.10 ⁻⁴ | 0,85 |
| Zn ⁺² | 3,22.10 ⁻⁴ | -18,68 | 0,99 | 4,61.10 ⁻⁴ | -90 | 0,99 |
| Ni ⁺² | 2,51.10 ⁻³ | -11,07 | 0,97 | 0,0038 | 34,92 | 0,97 |
| NH ₄ ⁺ | -16,50 | -0,006 | 0,99 | 3,27 | -0,009 | 0,99 |

Çizelge 4.4 (devam). Volkanik cüruf ve pomza yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri

| Ölçülen Parametreler | VOLKANİK CÜRUF | | | POMZA | | |
|-------------------------------|--------------------------|--|----------------|--------------------------|--|----------------|
| | qe (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² | qe (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² |
| K ⁺ | 19,46 | -0,0063 | 0,99 | -0,67 | 0,017 | 0,99 |
| Na ⁺ | 22,67 | 2160,9 | 1,00 | 0,169 | 0,072 | 0,88 |
| Mg ⁺² | 2,52 | 3926,3 | 1,00 | 0,103 | -0,087 | 0,87 |
| Ca ⁺² | -1,16 | -0,0035 | 0,93 | 1,82 | 0,0045 | 0,96 |
| F ⁻ | -0,0011 | -6,29 | 0,88 | -0,018 | 0,214 | 0,91 |
| Cl ⁻ | 2,73 | -0,02 | 0,99 | -10,81 | -0,0013 | 0,99 |
| Br ⁻ | 0,025 | 0,451 | 0,98 | -0,009 | -48,43 | 0,97 |
| PO ₄ ⁻³ | 0,142 | 0,77 | 0,99 | 0,142 | 1,71 | 1,00 |
| SO ₄ ⁻² | -0,294 | 0,019 | 0,98 | -0,540 | 0,013 | 0,96 |

Çizelge 4.5. Sepiyolit ve aktif karbon yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri

| Ölçülen Parametreler | SEPIYOLİT | | | AKTİF KARBON | | |
|------------------------------|--------------------------|--|----------------|--------------------------|--|----------------|
| | qe (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² | qe (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ d ⁻¹) | R ² |
| KOI | 45,66 | 1,23.10 ⁻⁴ | 0,96 | 74,6 | 7,03.10 ⁻⁴ | 0,99 |
| Zn ⁺² | 2,33.10 ⁻³ | 0,97 | 0,92 | 7,66.10 ⁻⁴ | -190,3 | 0,99 |
| Ni ⁺² | 3,93.10 ⁻³ | 0,0151 | 0,99 | 0,0065 | 16,63 | 0,99 |
| NH ₄ ⁺ | 16,05 | -0,29 | 1,00 | 4,16 | -0,019 | 0,99 |
| K ⁺ | 19,61 | -0,119 | 1,00 | -0,87 | -0,005 | 0,87 |
| Na ⁺ | 22,2 | -0,088 | 1,00 | 0,322 | 0,033 | 0,98 |
| Mg ⁺² | 2,48 | -1,76 | 1,00 | 1,30 | 0,023 | 0,99 |
| Ca ⁺² | 2,06 | 587,3 | 1,00 | 2,06 | 2349,34 | 1,00 |
| F ⁻ | 0,0128 | 12,074 | 1,00 | -0,023 | 1,65 | 0,96 |
| Cl ⁻ | 32,15 | -0,041 | 1,00 | -15,53 | -0,002 | 0,99 |

Çizelge 4.5 (devam). Sepiyolit ve aktif karbon yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği veri analizleri

| Ölçülen Parametreler | SEPIYOLİT | | | AKTİF KARBON | | |
|-------------------------------|--------------------------|---|----------------|--------------------------|---|----------------|
| | qe (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ .d ⁻¹) | R ² | qe (mg.g ⁻¹) | k ₂ (g.mg ⁻¹ .d ⁻¹) | R ² |
| Br ⁻ | 0,032 | -30,32 | 0,99 | -0,012 | -0,59 | 0,99 |
| PO ₄ ⁻³ | 0,142 | 27,85 | 1,00 | 0,115 | 0,90 | 0,97 |
| SO ₄ ⁻² | 0,42 | -0,11 | 0,99 | -1,24 | -0,0096 | 0,99 |

*** ölçüm aralığı dışında kalan değerler

4.1.2 Katı/Sıvı Oranının Kirletici Konsantrasyonuna Etkisi

Katı/Sıvı oranının kirletici konsantrasyonu üzerine etkisi olduğu genel olarak bilindiğinden 1/100 ve 1/5 arasında değişen beş farklı oran için çalışma tekrarlanmıştır. Daha açık ifade edilecek olursa 1 g, 2 g, 5 g, 10 g ve 20 g katı madde 100 ml sızıntı suyuna eklenerek sırasıyla 1/100, 1/50, 1/20, 1/10 ve 1/5 oranlarındaki Katı/Sıvı oranlarına karşılık kirletici giderimleri incelenmiştir.

Bu çalışmada, kinetik çalışmaların sonuçları göz önüne alınarak pomza, volkanik cüruf, sepiyolit ve aktif karbon belirli parametreler için daha iyi giderim verimleri yansıttıkları için seçilmiştir. İyon kromatografinin hassasiyeti nedeniyle deneylerin sonunda iyonlar ölçülemediği görülmüştür.

4.1.2.1 Katı/Sıvı Oranının Ağır Metal Giderimi Üzerine Etkisi

Sızıntı suyunda ağır metal konsantrasyonları oldukça düşük (<1 mg/L) seviyelerde bulunduğundan sızıntı suyu 10 mg/L ve 100 mg/L konsantrasyonlarına ulaşacak şekilde Zn⁺², Cu⁺², Cd⁺² ve Ni⁺² ile zenginleştirilmiştir.

Burada amaç, yüksek miktarda reaktif madde içerecek kolon çalışmasına hazırlık yaparak ağır metal konsantrasyonlardaki değişimleri daha belirgin izlemektir.

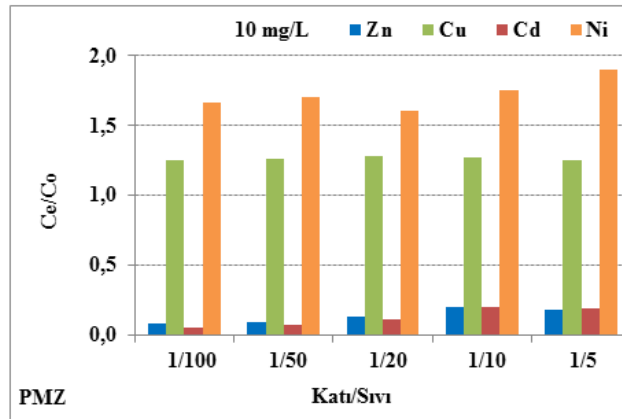
Pomza

Katı/Sıvı oranının sızıntı suyu pomza etkileşim üzerine etkisi incelendiğinde oranının artması 10 mg/L ağır metal konsantrasyonlarına sahip sızıntı suları için giderim

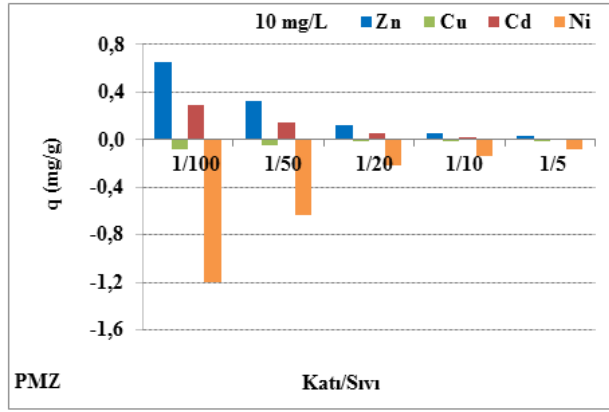
verimine olumsuz etkilediği yani katı miktarının artması giderimin arttırmadığı azalttığı görülmüştür. Benzer şekilde Reddy ve diğ. (2015)'nin sudan F^- gideriminde pomzayı kullandıkları çalışmalarında da pomzanın katı/sıvı etkisine bağlı arıtım verimi incelenmiş olup, pomza 3 g/L'den 10 g/L'ye kadar dozlanmış bunun sonucunda 3 g/L pomza için %80 giderim elde edilirken, 6 ve 8 g/L pomza için %20 giderim elde edilmiştir. Oranın artmasıyla 10 mg/L konsantrasyonundaki Zn^{+2} için giderim verimi %10 oranında değişim göstererek azalışa geçtiği 10 mg/L Cd^{+2} için giderim veriminin %15 azaldığı belirlenirken, Cu^{+2} ve Ni^{+2} değerleri incelendiğinde katı/sıvı oranının artmasıyla Cu^{+2} salınımının sabit kaldığı Ni^{+2} 'in ise arttığı anlaşılmıştır (Şekil 4.31, 4.32).

100 mg/L ağır metal konsantrasyonlarına sahip sızıntı suları için ise giderim verimine önemli düzeyde etki etmediği anlaşılmıştır. 100 mg/L ağır metal konsantrasyonlarına sahip sızıntı sularında Zn^{+2} için giderim verimi %23 artarken, Cd^{+2} için giderim verimi %18 arttığı görülmektedir (Şekil 4.33, 4.34).

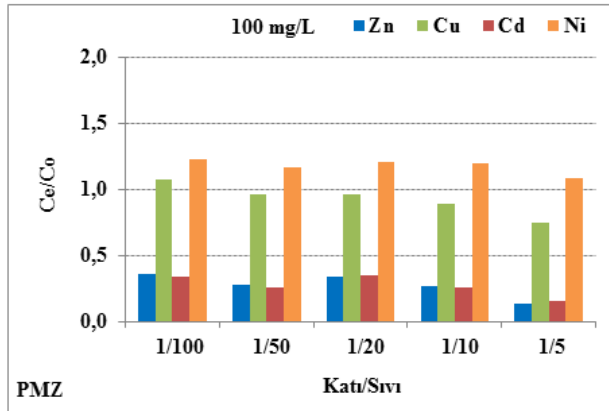
Bununla birlikte, sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonu 100 mg/L iken, Cu^{+2} ve Ni^{+2} salınımları genel olarak azalmış hatta pomzanın alıkoyma gösterdiği gözlemlenmiştir. Genel olarak bakıldığında ise ağır metal konsantrasyonlarının her ikisi için de (10 mg/L ve 100 mg/L) solüsyondaki katı madde miktarının arttırılmasıyla birim kütle başına alıkonulan miktarın azaldığı görülmektedir.



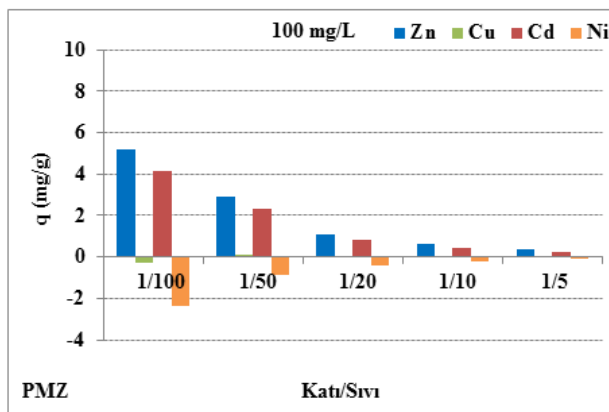
Şekil 4.31. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.32. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli



Şekil 4.33. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C₀) potansiyeli



Şekil 4.34. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli

Volkanik Cüruf

Volkanik cüruf ve sızıntı suyu etkileşiminde katı/sıvı oranının 10 ve 100 mg/L ile Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} ile zenginleştirilmiş sızıntı suyu kompozisyonu üzerine etkisi incelenmiştir.

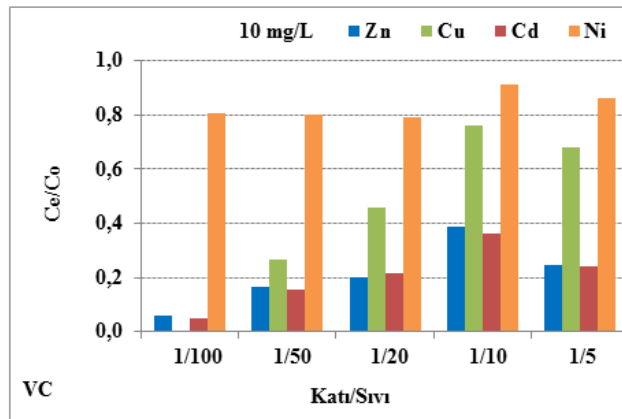
10 mg/L ve 100 mg/L ağır metal içerikli sızıntı sularının volkanik cüruf ile reaksiyona girmesiyle ağır metal içeriği düşük olan sızıntı suyuna göre metal içeriği yüksek olan sızıntı suyundan elde edilen giderim verimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

10 mg/L konsantrasyonlarındaki Ni^{+2} için giderim verimlerinin katı/sıvı oranından bağımsız olduğu, Cd^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} için ise reaktif materyal miktarının artmasıyla azaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.35, 4.36).

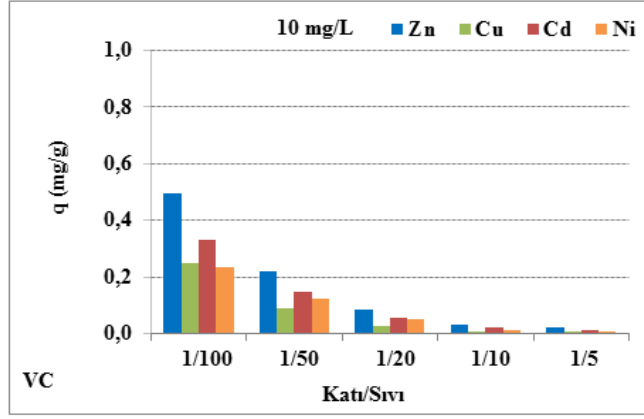
Ağır metal konsantrasyonu 100 mg/L'ye çıkarıldığında katı/sıvı oranının giderim verimi üzerine hiçbir etkisi olmadığı görülmektedir (Şekil 4,37, 4.38). Bu etki birim reaktif madde miktarınca alıkonulan ağır metal miktarlarının katı/sıvı oranının artması ile azalmasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.38).

En yüksek giderim verimleri her iki metal konsantrasyonları için de Zn^{+2} ve Cd^{+2} için elde edilmiştir.

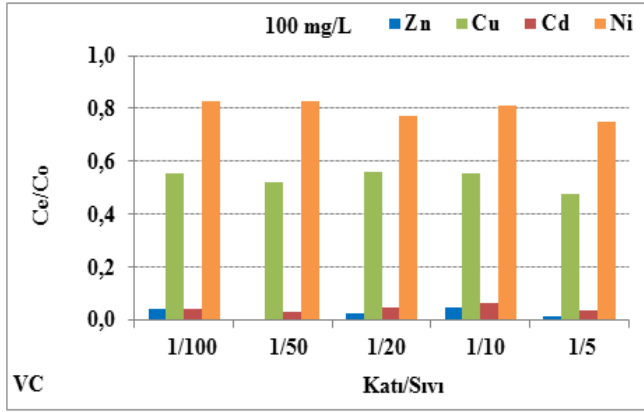
10 mg/L ve 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suları için sırasıyla, Cu^{+2} % 32 ve % 53 ve Ni^{+2} % 15 ve % 25 oranla en az giderilen ağır metaller olmuştur.



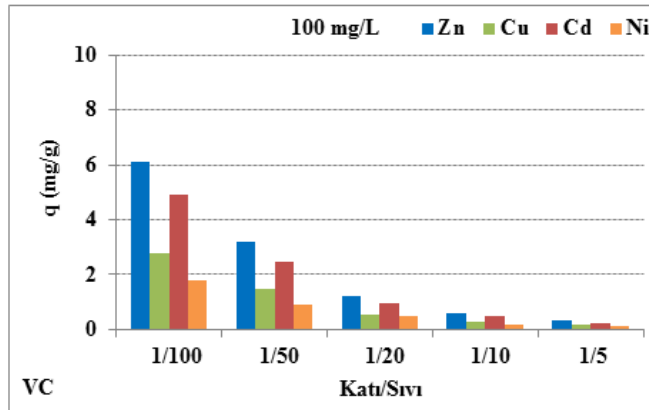
Şekil 4.35. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle pomzanın 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.36. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli



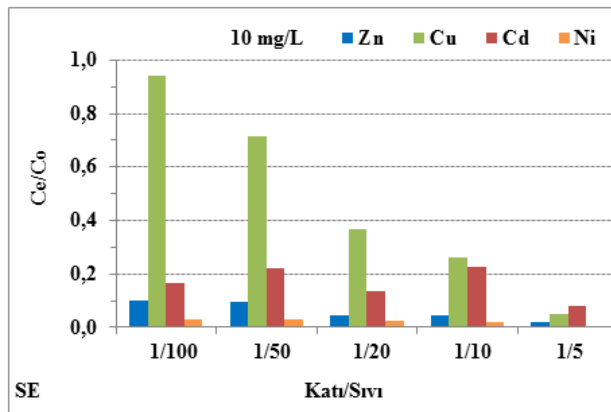
Şekil 4.37. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli



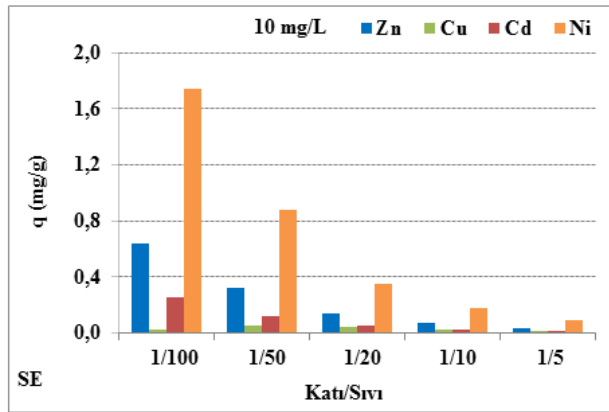
Şekil 4.38. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle volkanik cürufun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli

Sepiyolit

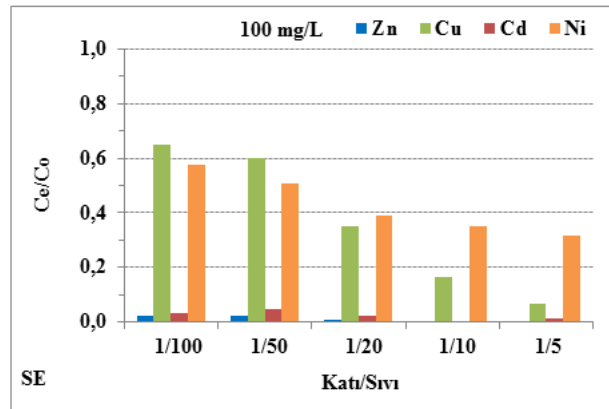
Katı/Sıvı oranının etkisi incelendiğinde katı madde oranının artmasıyla ağır metal giderimlerinin de arttığı ancak metaller arasında ve değişik ağır metal seviyeleri için farklılıkların bulunduğu görülmektedir. Ni^{+2} ve Co^{+2} endüstriyel bir atıksudan artırımının araştırıldığı bir çalışmada sepiyolit miktarının atıksuda arttırılmasının giderim verimini önemli ölçüde değiştirmedığı gözlemlenmiştir (Kocaoba, 2005). Şekil 4.39'a göre 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyunda en yüksek seviyede giderilen metal Ni^{+2} , en az giderilen ise Cu^{+2} 'dir. Cu^{+2} gideriminin katı/sıvı oranının artmasıyla %90 verimle giderildiği anlaşılmaktadır. Buna karşılık; sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonu 100 mg/L seviyelerine çıkartıldığında en yüksek seviyede giderilen metallerin Zn^{+2} ve Cd^{+2} olduğu, en az giderilen ise Ni^{+2} olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.41). Birim kütle başına alıkonulan ağır metal miktarları incelendiğinde 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyu için Cu^{+2} 'in çok düşük, Ni^{+2} 'in ise çok daha yüksek seviyelerde alıkonulduğu görülmektedir (Şekil 4.40). 100 mg/L seviyelerindeki ağır metal konsantrasyonları ile yapılan çalışmada ise Zn^{+2} ve Cd^{+2} 'un daha yüksek seviyelerde, Ni^{+2} ve Cu^{+2} 'in daha düşük seviyelerde alıkonulduğu ve genel olarak katı/sıvı oranının artmasıyla birim kütle başına alıkonulan miktarın azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.42). Sonuç olarak sepiyolit Zn^{+2} ve Cd^{+2} 'i konsantrasyondan bağımsız olarak alıkoymaya daha eğilimli olduğu, Ni^{+2} 'i 10 mg/L ağır metal konsantrasyonunda yüksek konsantrasyona göre daha kuvvetli alıkoymaya eğilimli olduğu görülmüştür. Cu^{+2} 'in ise 10 mg/L ve 100 mg/L konsantrasyonlarının her ikisi için sepiyolit ile sızıntı suyundan daha düşük seviyede alıkonulduğu belirlenmiştir.



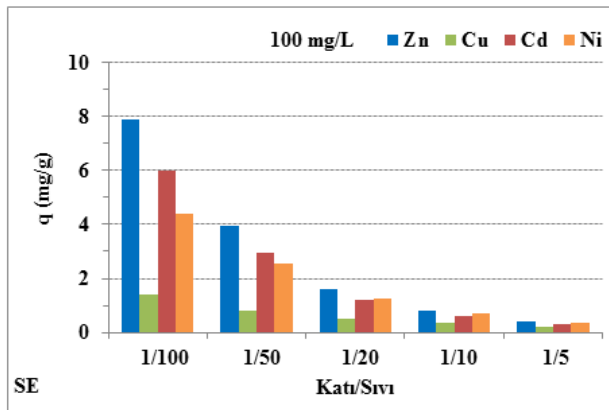
Şekil 4.39. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolit 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_0/C_0) potansiyeli



Şekil 4.40. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitin 10 mg/L ağır metal konsantras yonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli



Şekil 4.41. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitin 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.42. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle sepiyolitin 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli

Aktif Karbon

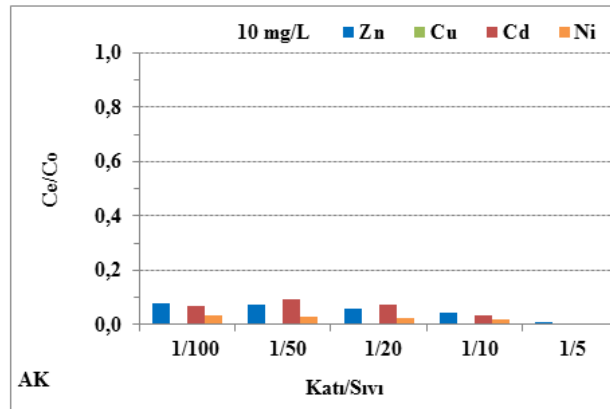
Katı/Sıvı oranının etkisi incelendiğinde katı madde oranının artmasıyla ağır metal giderimlerinin de arttığı görülmüştür.

10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyu aktif karbon etkileşimi sonucunda Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Ni^{+2} 'in katı/sıvı oranı arttıkça giderim veriminin etkilenmediği ve tüm katı/sıvı oranları için yüksek seviyede (>%70) giderildiği görülmüştür (Şekil 4.43).

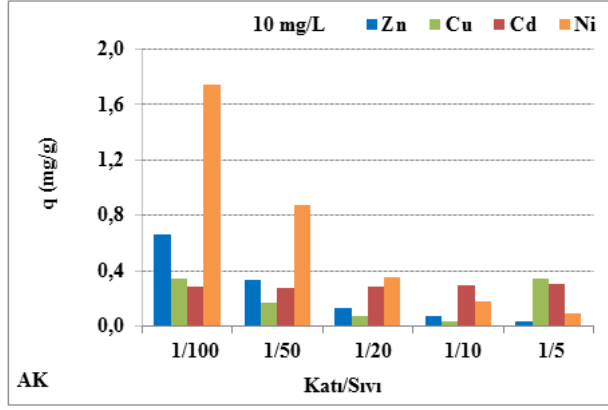
100 mg/L ağır metal seviyelerindeki sızıntı suyu için ise katı/sıvı oranı arttıkça Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} için giderim verimi de artmış ve Cd^{+2} için ise katı/sıvı oranının artması veya azalması bir değişikliğe sebep olmazken Cd^{+2} giderim oranının yaklaşık %100 olduğu görülmüştür (Şekil 4.45).

Ağır metal konsantrasyonlarına göre elde edilen veriler kıyaslandığında ise 10 mg/L seviyelerindeki sızıntı suyundan Ni^{+2} yüksek oranda (>%97) giderilmişken 100 mg/L seviyelerindeki sızıntı suyunda aksine en az giderilen (%69) metal Ni^{+2} olmuştur (Şekil 4.45).

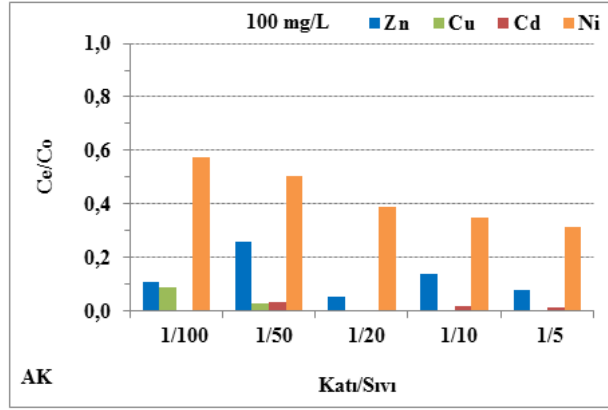
Şekil 4.44 ve 4.46'da katı/sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun birim ağır metal alıkoyma potansiyeli (mg/g) olarak da gösterilmiştir.



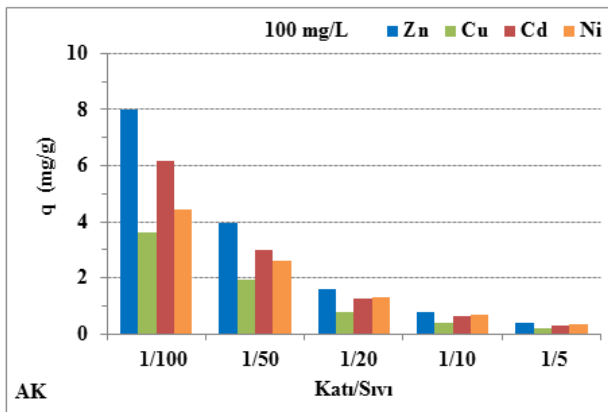
Şekil 4.43. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.44. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli



Şekil 4.45. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan ağır metal giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.46. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle aktif karbonun 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan birim ağır metal alıkoyma (q) potansiyeli

4.1.2.2 Katı/Sıvı Oranının KOI Giderimi Üzerine Etkisi

Pomza

Pomzanın KOI giderimindeki kapasitesi volkanik cürufa benzer şekilde gerçekleşmiş ve zayıf kaldığı görülmüştür. Katı/Sıvı oranının artmasıyla giderim oranının önemli değişim göstermediği ancak en fazla giderim veriminin 1/5'lik katı/sıvı oranında olduğu görülmüştür. Ayrıca birim kütle başına alıkonulan madde miktarı pomza gibi azalış göstermiştir (Şekil 4.48, 4.50). Bu durumun sızıntı sularının 10 mg/L ve 100 mg/L ağır metal konsantrasyonları için geçerli olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.47, 4.49).

Volkanik Cüruf

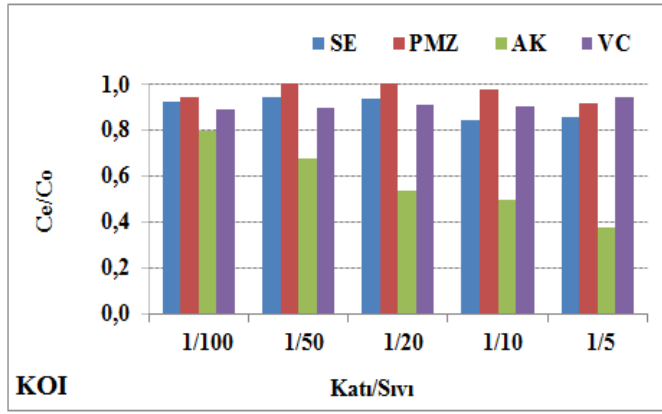
Volkanik cüruf KOI gideriminde genel olarak bakıldığında katı/sıvı oranının değişimine bağlı olarak verim olarak önemli bir değişiklik göstermemektedir. Ağır metal konsantrasyonu 10 mg/L ve 100 mg/L olan sızıntı sularında KOI giderim verimi ortalama olarak sırasıyla, %10 ve %3 oranındadır (Şekil 4.47, 4.49). İki farklı ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suları için Katı/Sıvı oranı arttıkça birim kütle başına alıkonulan madde miktarı azalmıştır (Şekil 4.48, 4.50).

Sepiyolit

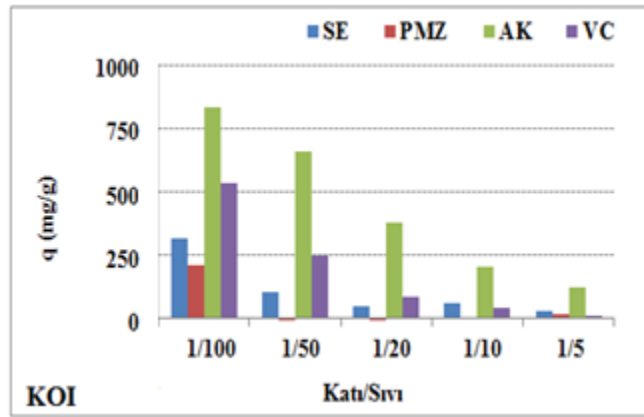
Sepiyolit KOI giderim verimi volkanik cüruf ve pomzaya oranla daha iyi olmakla birlikte katı/sıvı oranının artmasıyla giderim verimi 10 mg/L ve 100 mg/L ağır metal içerikli sızıntı suları için ortalama %10 oranında arttığı görülmüştür (Şekil 4.47, 4.49). Bunun yanında birim kütle başına alıkonulan madde miktarı her iki sızıntı suyu örneği için de katı/sıvı oranının artmasıyla azalma eğiliminde olduğu görülmüştür (Şekil 4.48, 4.50).

Aktif Karbon

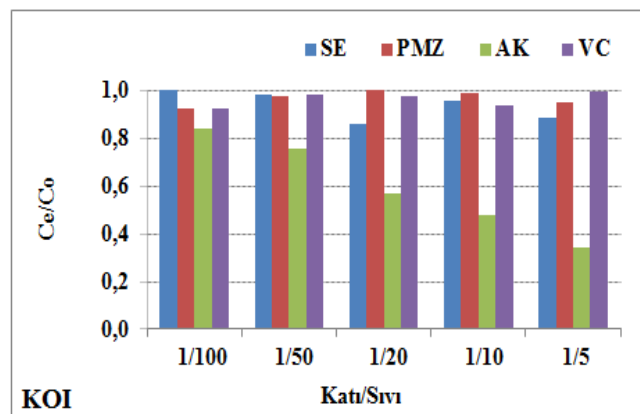
Aktif karbon beklenildiği üzere KOI'nin gideriminde en etkin olan materyal olmuştur. Katı/Sıvı oranı arttıkça giderim verimi genel olarak artış gösterirken; birim kütle başına alıkonulan madde miktarı yönünden azalış gözlemlenmiştir. Katı/Sıvı oranı arttıkça 10 mg/L ve 100 mg/L ağır metal konsantrasyonlarındaki sızıntı suları için KOI giderim verimindeki artış oranları sırasıyla; %42 ve %50'dir (Şekil 4.47, 4.49). Birim kütle başına alıkonulan madde miktarı azalış göstermekle beraber diğer reaktif materyallere kıyasla en fazla olduğu da tespit edilmiştir (Şekil 4.48, 4.50).



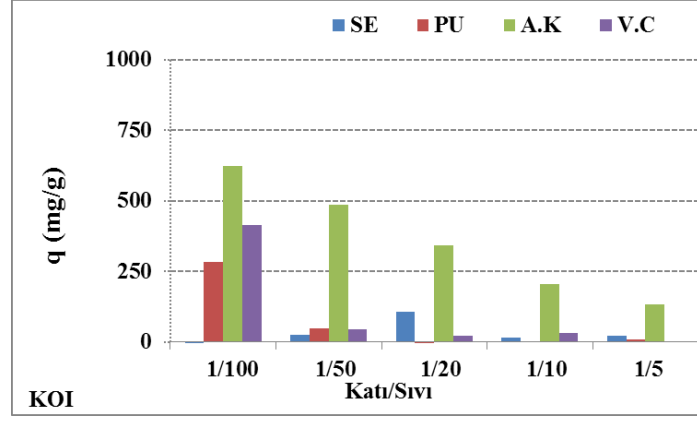
Şekil 4.47. Kati/Sıvı oranının değişmesiyle 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin KOI giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.48. Kati/Sıvı oranının değişmesiyle 10 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin birim KOI alıkoyma (q) potansiyeli



Şekil 4.49. Kati/Sıvı oranının değişmesiyle 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin KOI giderme (C_e/C_0) potansiyeli



Şekil 4.50. Katı/Sıvı oranının değişmesiyle 100 mg/L ağır metal konsantrasyonundaki sızıntı suyundan her bir reaktif materyalin birim KOI alıkoyma (q) potansiyeli

4.1.3 Katı/Sıvı Oranı Değişiminin pH ve EC Üzerine Etkisi

Reaktif materyal ve sızıntı suyu etkileşiminde katı/sıvı oranının arttırılması ya da azaltılması ile oluşan pH ve EC değerlerinin katı madde miktarına göre önemli düzeyde değişmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle sızıntı suyu ve reaktif materyal reaksiyonda bulunmadan önce başlangıç anındaki ve reaksiyon süresi sonundaki pH ve EC değerlerinin tüm katı/sıvı oranları için ortalamaları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Katı/Sıvı oranının arttırılmasıyla sepiyolit, pomza ve volkanik cüruf için EC değerleri genel olarak artarak, bu artışın 1-7 mS/cm arasında olduğu görülmüştür. En yüksek EC artışı volkanik cüruf ile yapılan çalışmada, en düşük EC artışı ise pomza ile yapılan çalışmadadır. Aktif karbon ile yapılan çalışmalarda ise katı/sıvı oranı arttırıldıkça EC değerlerinin 4-5 mS arasında düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6. Katı/Sıvı oranı değişimine bağlı ortalama pH ve EC değişimleri

| Reaktif Materyal | pH _{başlangıç} | pH _{son} | EC _{başlangıç} (mS/cm) | EC _{son} (mS/cm) |
|------------------|-------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Volkanik Cüruf | 7,1 | 7,0 | 59,5 | 58,4 |
| Pomza | 7,1 | 7,1 | 42,5 | 37,4 |
| Sepiyolit | 7,1 | 6,9 | 40,9 | 36,3 |
| Aktif Karbon | 7,2 | 7,1 | 40,7 | 34,0 |

4.2 Sürekli (Kolon) Çalışmalar

4.2.1 Kolon Çalışmasının Kirletici Konsantrasyonuna Etkisi

Kolon çalışması kesikli çalışmaların verimleri göz önünde bulundurularak reaktif materyallerden volkanik cüruf, pomza, sepiyolit ve aktif karbon ile gerçekleştirilmiştir. Sızıntı suyu ile reaktif materyal etkileşimi çalışılmadan önce deiyonize su kullanılarak 7 gün boyunca reaktif materyallerin tüm ölçülecek parametreler için ön çalışması yapılmıştır. Elde edilen tüm veriler zamana (t) karşılık Ce/Co grafikleriyle ifade edilmiştir. Burada Ce; kolonun sonundan alınan reaktif materyallerle etkileşime giren sızıntı suyu numune konsantrasyonu iken Co; kolona giren sızıntı suyu konsantrasyonudur.

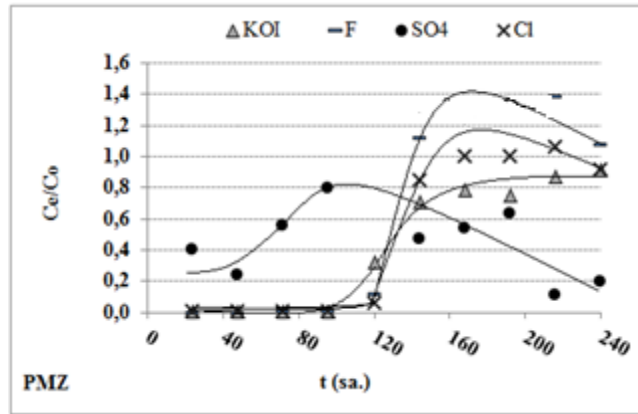
Kolon testi sonuçlarına genel olarak bakıldığında, reaktif materyallerin F^- , Cl^- , SO_4^{2-} gibi bazı bileşikler için giderim verimlerinin erken tükendiği, buna karşılık KOI ve ağır metaller (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) için giderimin devam ettiği anlaşılmaktadır.

4.2.1.1 Kolon Çalışmasının Sızıntı Suyu-Reaktif Materyal Etkileşimi Üzerine Etkisi

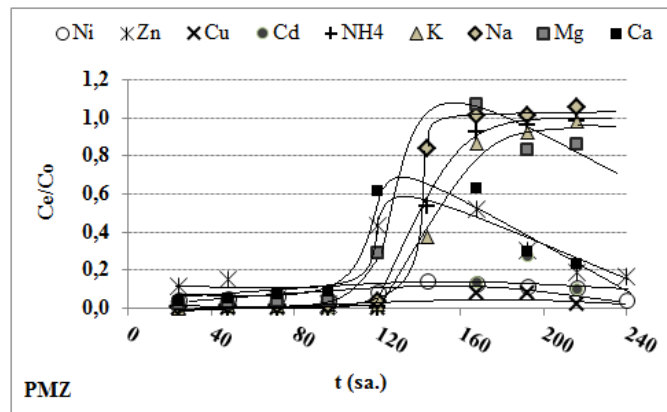
Pomza

KOI ve NH_4^+ gideriminde pomzanın kolon çalışmasında kapasitesinin giderek azaldığı ve 10 günlük deney sonunda $Ce/Co > 0,90$ olduğu tespit edilmiştir. Ağır metaller için (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) % 80 ve üzeri giderim performansı elde edilmiştir (Şekil 4.52). Panuccio ve diğ., (2007)'nin pomza, zeolit ve vermükilit ile bu materyallerin Cd^{+2} giderim kapasitesini araştırdıkları çalışmada pomzanın %90 Cd^{+2} giderim sağladığı görülmüştür. Bir diğer çalışmada pomzanın ZVI ile beraber PRB sisteminde reaktif materyal olarak kullanılması için gerçekleştirilmiş ve YAS'dan Cu^{+2} giderimi incelenmiş olup, kolon çalışmasının sonuçlarına göre yüksek giderim elde edilmiştir. Aynı çalışmada pomzanın, ZVI bariyerinin tek başına kullanılmasına kıyasla hidrolik iletkenliğin daha yüksek olmasını sağlaması ve işletme süresinin uzatması yönüyle avantaj sağlayacağı belirtilmiştir (Moraci, 2010). PRB teknolojisiyle YAS arıtımında pomzanın ZVI ile birlikte reaktif materyal olarak kullanıldığı bir diğer kolon çalışmasında %74 Ni^{+2} giderimi tespit edilmiştir (Calabro ve diğ., 2011).

Pomza ile dolu kolonda F^- ve Cl^- , 120 saate kadar yaklaşık %100 alıkonulurken, 120 saatin sonunda yüksek oranda salınım göstermiştir (Şekil 4.51). F^- salınımının biraz daha fazla olduğu söylenebilir. SO_4^{2-} için kolonun 216 saate kadar tam sabit bir verim gösteremediği alıkoyma ve geri bırakma gösterdiği gözlemlenirken 216 saatin sonunda %80 giderildiği görülmektedir (Şekil 4.51). Na^+ 120 saate kadar tamamına yakın alıkonulmuşken 120 saatten sonra salınmış ve tekrar alıkonulamamıştır. Mg^{+2} için de benzer şekilde 120 saatin sonunda salınma görülmüşse de yaklaşık %15-20 arası giderimi sağlanmıştır. Ca^{+2} ise çalışmanın boyunca yüksek ölçüde alıkonularak, yaklaşık %70 gideriminin olduğu görülmüştür (Şekil 4.52).



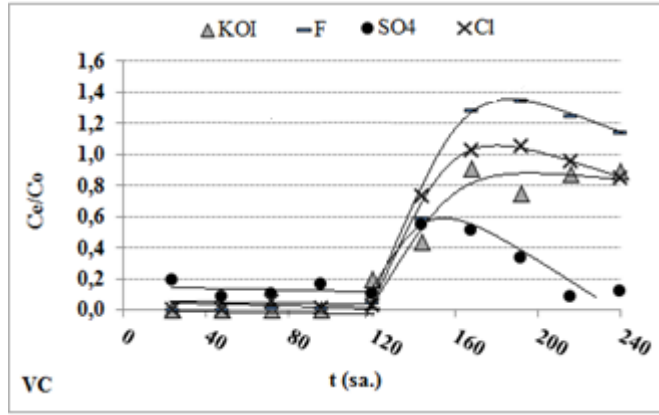
Şekil 4.51. Pomza kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değerleri değişimi



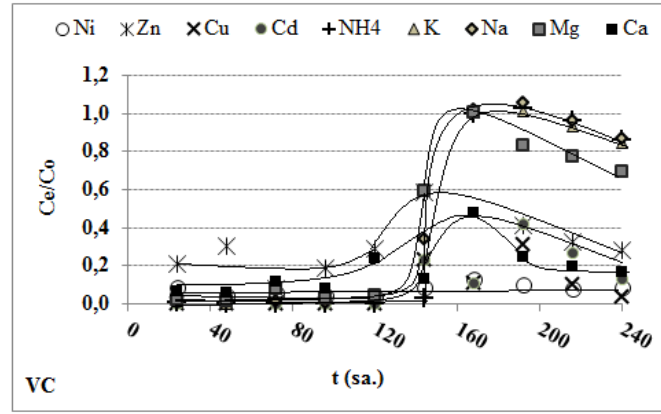
Şekil 4.52. Pomza kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi

Volkanik Cüruf

Volkanik cüruf ile yapılan kolon çalışmasında KOI 120 saate kadar yaklaşık %100 giderilmişken, 120 saatten sonra %20 giderim oranına gerilediği görülmüştür. gideriminde kolonun yetersiz kaldığı ve giderim olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.53). NH_4^+ giderimi ise 144 saate kadar çok yüksek seviyelerde (~%100) iken 216 saatin sonunda oldukça düşmüştür (Şekil 4.54). Kolon çalışması boyunca volkanik cürufun giderim verimi daha çok SO_4^{2-} için tespit edilmiş, kolon volkanik cüruf için dengeye ulaştığı anda (200 saat) yüksek giderim oranı (~ %85) görülmüştür (Şekil 4.53). Ağır metallerde (Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2}) %70 ve üzerinde giderim gözlemlenmiştir (Şekil 4.54). Suzuki ve diğ. (2008)'nin sızıntı suyunun arıtımında volkanik cürufu kullandıkları çalışmalarında ağır metal giderimini incelemişler ve %20 Zn^{+2} , %50 Cu^{+2} , %50 Ni^{+2} giderimi elde ederlerken, Na^+ ve K^+ iyonlarının sızıntı suyuunda bulunmasının ağır metal sorpsiyonunu etkilediği yani ağır metal iyonlarının sorpsiyonu ile yarışabildikleri belirtilmiştir. Çalışmamızın sonuçlarına göre ise, K^+ , Na^+ , Cl^- için ilk 120 saatten sonra az miktarda (sırasıyla; %7, %10, %10) giderildiği anlaşılmıştır. F^- 120 saate dek tamamen alıkonulmuşken 120 saatin sonunda kolon F^- için yorulmuştur. Ca^{+2} ise kolon çalışması süresince ~ %80 seviyesinde alıkonulmuştur. (Şekil 4.53, 4.54).



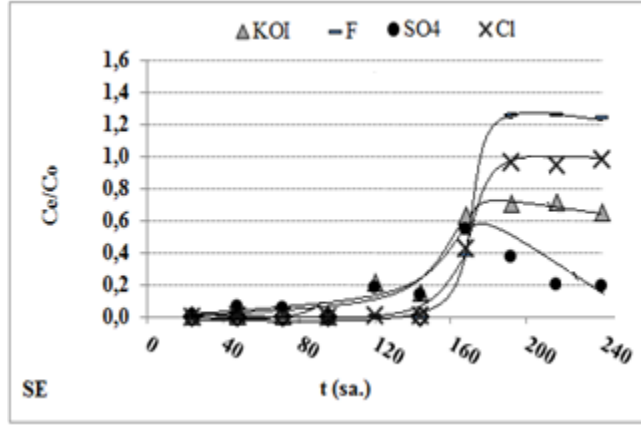
Şekil 4.53. Volkanik cüruf kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değerleri değişimi



Şekil 4.54. Volkanik cüruf kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi.

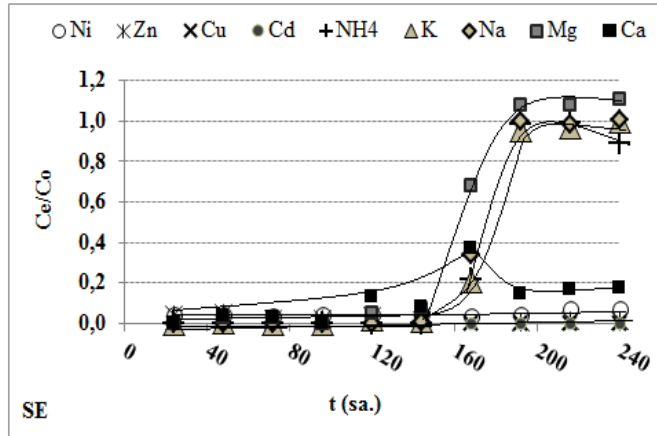
Sepiyolit

168 saatin sonunda sepiyolit için kolon performansı KOI gideriminde yaklaşık %30 oranında sabitlenmiş ve 240 saatin sonuna kadar önemli bir değişikliğe uğramamıştır (Şekil 4.55). NH_4^+ için ise ilk 144 saat %100 alıkonulurken sonrasında salınım başladığı ve %3 gibi düşük bir oranla çalışmanın sonunda yeniden alıkonulduğu görülmüştür (Şekil 4.56). Ağır metallere bakıldığında ise, Ni^{+2} (%94), Zn^{+2} (%99), Cd^{+2} (%100), Cu^{+2} (%100) yüksek seviyelerde giderilmiştir (Şekil 4.56). Başlangıçta SO_4^{-2} , %99 oranında alıkonulurken 240 saatin sonunda %80 giderim oranına gerilediği görülmüştür. Cl^- iyonu 120 saatten sonra salınarak, denge anında yalnızca %3'ü alıkonulabilmişken, F^- ise salınmıştır (Şekil 4.55). Ca^{+2} 168 saatin sonunda %85 alıkonulmuş buna karşılık toprak alkali ve alkali metaller Mg^{+2} ve K^+ , Na^+ kolon çalışmasının başında alıkonulmuş ancak erken salınmaya başladıkları gözlemlenmiştir (Şekil 4.56). Brigatti ve diğ. (1996)'nin endüstriyel bir atıksudan sepiyolit kullanılarak Zn^{+2} ve Pb^{+2} gideriminin incelenmesine yönelik yaptıkları kolon çalışmasının sonuçlarına göre, Zn^{+2} ve Pb^{+2} gideriminin sağlandığı, aynı zamanda Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ gibi alkali ve toprak alkali iyonların da kolonda alıkonulduğu, kolonun zaman geçtikçe ise bu iyonları salma ve geri alıkonma gösterdiği görülmüştür. Örneğin, çalışmada Zn^{+2} ve Ca^{+2} salınımı olduğunda Mg^{+2} alıkonulduğu tespit edilmiştir. Bu durum sepiyolitın alkali ve toprak alkali iyonlarla metalleri alıkoymadaki katyon değişim kapasitesi ile ilişkilendirilmiştir. Sepiyolitın katyon değişim kapasitesi 0,256 meg/g olarak verilmiştir (Brigatti ve diğ., 1996).



Şekil 4.55. Sepiyolit kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların C_e/C_0 değerleri değişimi

Sepiyolitle gerçekleştirilen kolon çalışmasından elde edilen sonuçlar, pomza ve volkanik cürufa göre daha iyi giderim sağladığı ve dolayısıyla aktif karbondan sonra giderimde ilk sırada yer aldığı anlaşılmıştır. Bunun bu şekilde olması sepiyolitin etkin yüzey alanına sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Guney ve diğ. (2012)'nin deponi taban örtüsü olması için zeolit ve sepiyolitle gerçekleştirdikleri kesikli ve kolon çalışmalarının sonucunda sepiyolitin zeolite kıyasla üç kat daha fazla yüzey alanına sahip olduğu vurgulanmıştır, bu durum sepiyolitten çalışmalarımızda elde edilen yüksek giderim verimini desteklemektedir.

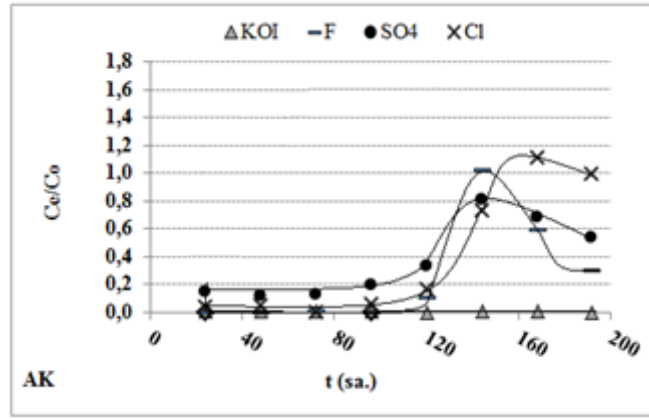


Şekil 4.56. Sepiyolit kolonunda zamana bağlı katyonların C_e/C_0 değerleri değişimi

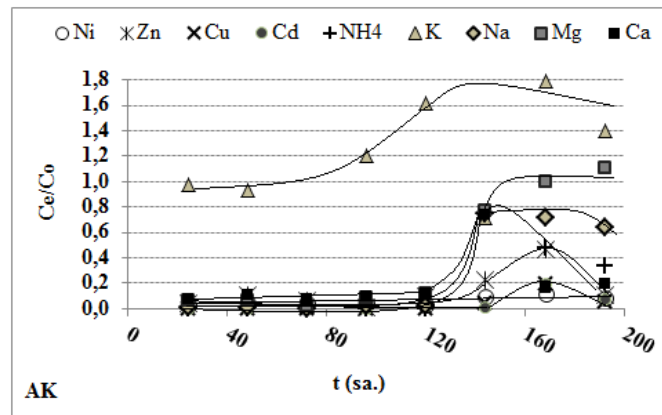
Aktif Karbon

Kolon testlerine göre aktif karbon, KOI (%100) ve NH₄⁺ (%100-70) ve Cd²⁺ (%99), Cu²⁺ (%99), Ni²⁺ (%80), Zn²⁺ (%82) gibi ağır metalleri çok yüksek verimle aktif karbon kolonlarında giderildiği ve bu durumun 240 saatlik kolon çalışması esnasında ani bir azalma veya artış göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 4.57, 4.58). Modin ve

diğ. (2011)'nin sızıntı suyunun aktif karbon ile arıtımı için gerçekleştirdikleri kolon çalışmasında birçok metal giderimi (Cr^{+3} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+2} , Hg^{+2} vb.) incelenmiş olup, Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} %80 giderimi, >%90 Cd^{+2} giderimi ve 240 mg/L toplam organik karbon içeren sızıntı suyundan %90 organik karbon giderimi elde edilmiştir ve çalışmamızı desteklemiştir. F^- , Cl^- , SO_4^{-2} için diğer bileşiklere göre Ce/Co değerlerinde daha hızlı artış görülmesi bu bileşikler için aktif karbon ile dolu kolonun sızıntı suyu ile etkileşiminde giderim veriminin hızlı tükendiğini işaret etmektedir (Şekil 4.57). Bu durum aktif karbonun deiyonize su ile yapılan çalışmalar ve kesikli çalışmalar ile de doğru orantılıdır. Mg^{+2} 120 saate kadar %90 oranında alıkonulmuş ve çalışmanın devamında salınmış iken, Ca^{+2} %90 oranında fazla bir değişiklik göstermeksizin alıkonulmuştur. K^+ 'un çalışmada genel olarak salındığı ve Na^+ 'un ise ilk 120 saatten sonra salınarak ancak %30 oranında alıkonulduğu belirlenmiştir (Şekil 4.58).



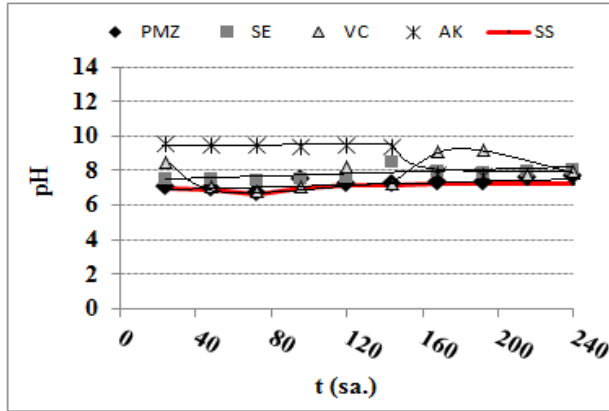
Şekil 4.57. Aktif karbon kolonunda zamana bağlı KOI ve anyonların Ce/Co değerleri değişimi



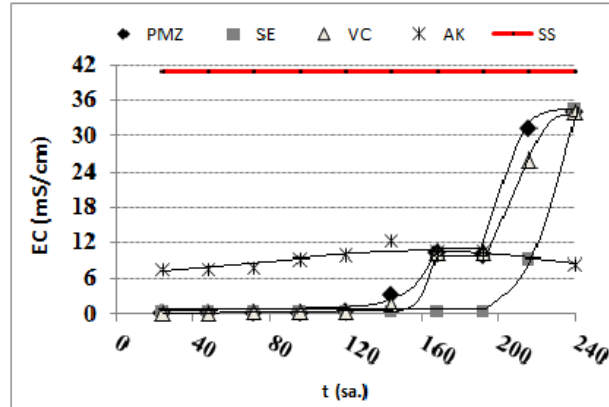
Şekil 4.58. Aktif karbon kolonunda zamana bağlı katyonların Ce/Co değerleri değişimi

4.2.2 Kolon Çalışmasının pH ve EC Üzerine Etkisi

On gün süreyle tamamlanan kolon çalışmamızda 24 saatte her reaktif materyal (PMZ, SE, VC, AK) için ayrı oluşturulmuş dört farklı kolonun çıkış noktalarından alınan numunelerin pH ve EC değerleri ile kolona giren sızıntı suyu (SS) pH ve EC değerleri değişimi Şekil 4.59 ve 4.60'da gösterilmiştir. pH değişimleri reaktif materyallerin tümü için yaklaşık nötr (7) seviyelerinde iken EC değerlerinin ise zamanla arttığı tespit edilmiştir. EC değerlerindeki en az artış ise aktif karbon (AK) kolonunda görülmüştür.



Şekil 4.59. Reaktif materyallere göre kolon çalışmasında zamana bağlı pH değişimleri



Şekil 4.60. Reaktif materyallere göre kolon çalışmasında zamana bağlı EC (mS/cm) değişimleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında depolama sahalarında sızıntı suyunun toprağa sızması ile meydana gelebilecek kirliliğin kontrolüne ilişkin uygulanan geçirimli reaktif bariyer sistemler için alternatif materyaller araştırılmıştır. Bu doğrultuda kesikli ve kolon çalışmalarla sızıntı suyu ve reaktif materyallerin etkileşimi sağlanmıştır. Etkileşim süresinin giderim verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde bazı bileşiklerin bazı reaktif materyaller tarafından daha kısa sürede alıkonulduğu, bazılarının ise alıkonulamayarak ortama salındığı anlaşılmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde, etkileşim için yeterli olan optimum süre 24 saat olarak belirlenmiştir.

Elde edilen tüm verilere göre çalışmanın reaksiyon kinetikleri çıkarılmış ve alıkonma seviyeleri adsorpsiyon kinetik modelleri yardımıyla yorumlanmıştır. Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli, Elovich modeli, partikül içi difüzyon modeli denenmiştir. Bu modellerin uygulanmasının sonucunda tüm reaktif materyallerin sızıntı suyu ile etkileşiminde yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür. Bunun nedeni ise ikinci derece reaksiyon kinetiği modellerinde reaksiyona giren iki parametrenin de derişimine bağıllık olmasından kaynaklanabileceği varsayılmıştır. Çalışmada sızıntı suyunun kompleks içeriği nedeniyle içindeki çeşitli kirlletici parametrelerin değışen konsantrasyonlarda olması ve buna karşılık reaktif materyallerin reaksiyon hızlarının bu değışen kirlletici derişimlerine bağımlı ilerlediğı düşünölmüştür.

Çalışmada kesikli çalışmalar içerisinde gerçekleştirilen katı/sıvı oranının etkisine bakıldığında sepiyolit ve aktif karbon ile yapılan çalışmada reaktif materyal miktarının artmasıyla giderimin de arttığı ancak volkanik cüruf ve pomza ile yapılan çalışmada ise reaktif madde miktarının artmasının giderimi etkilemediğı görölmüştür.

Çalışma boyunca gerçekleştirilen pH ve EC ölçümleri, kesikli çalışmalar için kinetik çalışmaya başlamadan hemen önce ve bittiğı anda, kolon çalışmalarda ise

kesikli çalışma ile belirlenen optimum süre olan 24 saatte bir anlık ölçülmüştür. Kesikli çalışmaların sonucuna göre başlangıç ve bitiş anındaki ölçümlerde önemli farklılık göstermemiştir. pH tüm reaktif materyaller için ortalama 7-8 değeri aralığında kalmıştır. Bunun nedeni sızıntı suyunun kompleks yapısına rağmen nötr özellikteki kendi pH'nın baskın gelmesi olarak yorumlanabilir. Ancak EC değerleri kinetik çalışmalarda başlangıç anı için tüm reaktif materyallerde başlangıç ve bitiş anındaki ölçümlerde 2-5 mS/cm aralığında azalırken, katı/sıvı oranının artırılmasında yapılan çalışmada ise katı madde oranının artırılması ile AK dışında, EC değerleri, en az PMZ, en fazla AK için olmak üzere 1-7 mS/cm arasında artmıştır, AK için katı/sıvı oranı arttıkça EC değerleri ortalama 4 mS/cm azalmıştır. Kolon çalışmasında ise tekrar pH'nın yaklaşık 7-8 değer aralığında kaldığı, EC değerlerinin ise tüm kolonlarda zamanla artış gösterdiği görülmüştür.

Dane boyutu, deneylerde kullanılacak tüm reaktif materyaller için 2 mm'den küçük seçilmiştir ve çalışmaya başlamadan önce dane boyutu (tekstür) analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonucunda çalışmada kullanılan reaktif materyallerin 2 mm'nin altında ne kadar farklılık gösterebileceği karşılaştırılmıştır. Ancak dane boyutlarının materyal bünyesindeki küçülme oranının artmasıyla arıtım verimlerinin etkilenmediği gözlemlenmiştir. Örneğin, sepiyolit ve volkanik cüruf benzer dane boyutu dağılımı göstermiş fakat sepiyolitten elde edilen verim volkanik cüruftan daha fazla olmuştur. Ya da pomzanın dane boyutu dağılımı diğer materyallere göre en az olmasına rağmen demir cürufu ve organik komposttan çok daha iyi sonuçlar vermiştir.

Aktif karbon, sızıntı suyundan ağır metal, KOI gideriminde hem kesikli çalışmalarda hem de kolon çalışmasında yüksek seviyede verim sağlarken NH_4^+ gideriminde ise kesikli çalışmalarda yüksek seviyelere (< % 50) ulaşmazken kolon çalışmasında tamamına yakın arıtım verimi gösterdiği görülmüştür. Buna karşılık aktif karbonun özellikle SO_4^{2-} , F⁻, Cl⁻ ve Br⁻ gideriminde ise başarılı olamadığı hem kesikli hem de kolon çalışmalara göre gözlemlenmiştir.

Sepiyolit aktif karbondan sonra arıtım verimi en yüksek olan reaktif materyal olmuştur. Gösterdiği potansiyel göz önünde bulundurularak geçirimli reaktif bariyer sistemler için reaktif materyal olarak kullanılabilmesi yönünde gelecek vadedettiği söylenebilir. Sepiyolit, kesikli ve kolon çalışmaların her ikisinde de ağır metaller, KOI, NH_4^+ ve SO_4^{2-} gideriminde oldukça iyi sonuçlar vermiş, toprak alkali ve alkali iyonlardan Mg^{+2} , K⁺ ve Na⁺'ın alıkonulma eğilimi gösterdiği görülmüştür. Diğer

yandan kesikli çalışmalarda Cl^- ve F^- alıkonulmuşken kolon çalışmasında bu iyonların giderilemediği görülmüştür.

Volkanik cürüfla yapılan kesikli ve kolon çalışmalarının sonucunda pomzaya benzer iki çalışmada da genellikle paralel sonuçlar vermediği görülmüştür. Kesikli çalışmalarda KOI (%70) için iyi arıtım göstermişken kolon çalışmasına geçildiğinde verimin çok düştüğü görülmüştür. Kesikli ve kolon çalışmalarda SO_4^{2-} ve NH_4^+ için alıkoyma eğilimi var olduğu gözlemlenmiş, özellikle kolon çalışmasında SO_4^{2-} %75 giderim, NH_4^+ için ise 120 saate kadar yaklaşık % 100 giderim göstermiştir. Ağır metaller ise kolon çalışmasında önemli ölçüde (>%70) giderilirken kesikli çalışmalarda bu oranın oldukça altında bir giderim seviyesine ulaşmıştır.

Pomza gözenekli yapısı sayesinde bir sünger gibi farklı türde kirleticileri alıkoyma özelliği göstermesi bu çalışma için de avantaj sağlamıştır. Pomzada ilginç olan kesikli çalışmalarla kolon çalışmalar arasında oldukça farklı sonuçlar sergilenmesidir. Kesikli çalışmalara göre, KOI, NH_4^+ ve PO_4^{3-} giderimi gözlenmişken kolon çalışmalarda giderim kapasitesinin giderek çok azaldığı kolonun bu veriler açısından çabuk tükendiği görülmüştür. Pomzanın ağır metallerin gideriminde ise kesikli çalışmalarda yeterli arıtma verimine ulaşamazken, kolon çalışmasında aksine bir durum söz konusu olmuş ve yüksek (~ %80) arıtım potansiyeline ulaştığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde SO_4^{2-} kesikli çalışmalarda salınmış durumdayken kolon çalışmasında yüksek seviyede (%80) alıkonulmuştur. F^- ve Cl^- iyonları her iki çalışmada da benzerlik göstererek alıkonulamamıştır. Bu bulgulara göre pomzanın sızıntı suyu gibi kompleks yapılu bir sıvıdan bazı bileşiklere diğer bileşiklere göre alıkoyma kapasitesinin yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle sızıntı suyu kompozisyonundaki kirleticilere göre kompleksliği daha az olan kirleticilerin giderildiği alanlarda değerlendirilebilir.

Çalışmalar, gerçekleştirilen bir dizi kesikli ve sürekli laboratuvar çalışmalarının sonuçlarına göre aktif karbon, sepiyolit, volkanik cüruf ve pomzanın geçirimli reaktif bariyer sisteminde kullanılabilecek potansiyel reaktif materyaller olduğunu göstermiştir. Tüm bu reaktif materyallerin çalışmamızın amacı doğrultusunda yeraltı suyuna karışarak kirletici tehditi oluşturabilecek sızıntı suyunun arıtımında etkili olabileceği tespit edilmiştir. Ancak yine de sızıntı suyunda çok çeşitli olarak bulunan kirletici parametrelerin arıtımı için reaktif materyallerin her kirletici parametre için yeterli giderim sağlayamadığı durumlar da söz konusudur. Bu nedenle çalışmada olumlu sonuçlar verdiği düşünülen reaktif materyallerin

üzerine daha farklı çalışmalar (şartlandırma, iki ya da daha çok materyali birlikte kullanım vb.) yapılması fayda sağlayacaktır.

Çizelge 5.1’de genel olarak reaktif materyal sızıntı suyu etkileşimi esnasında çalışma süresince ölçülen bazı parametrelerin giriş konsantrasyon değerinin çıkış konsantrasyon değeri oranına bakarak (C_e/C_0) alıkoyma potansiyeli ifade edilmiştir.

Çizelge 5.1. Reaktif materyallerin çeşitli kirlenici parametreleri ve bazı bileşikleri alıkoyma potansiyeli

| Ölçülen Parametreler | REAKTİF MATERYALLER | | | | | |
|-------------------------------|---------------------|--------------|-------|----------------|-----------|--------------|
| | Organik Kompost | Demir Cürufu | Pomza | Volkanik Cüruf | Sepiyolit | Aktif Karbon |
| F ⁻ | - | 0 | - | - | +++ | - |
| Cl ⁻ | - | - | - | 0 | +++ | - |
| Br ⁻ | - | - | - | ++ | +++ | - |
| PO ₄ ⁻³ | - | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| SO ₄ ⁻² | - | - | - | - | +++ | - |
| NH ₄ ⁺ | - | + | + | - | +++ | + |
| Na ⁺ | +++ | - | 0 | +++ | +++ | 0 |
| K ⁺ | +++ | 0 | 0 | +++ | +++ | ++ |
| Ca ⁺² | - | +++ | +++ | - | +++ | +++ |
| Mg ⁺² | - | ++ | 0 | +++ | +++ | +++ |
| KOI | ++ | 0 | ++ | + | ++ | ++ |
| Ni ⁺² | +++ | 0 | 0 | - | + | +++ |
| Zn ⁺² | - | - | + | 0 | + | +++ |

+++ : $C_e/C_0 < 0,1$
 ++ : $0,1 < C_e/C_0 < 0,5$
 + : $0,5 < C_e/C_0 < 1$
 0 : $C_e/C_0 = 1$
 - : $1 < C_e/C_0 < 2$

KAYNAKLAR

- Achankeng E., Sustainability in municipal solid waste management in Bomenda and Younde, Cameroon, PhD thesis of Geographical and Environmental Studies, University of Adelaide, Australia, 2004.
- Aktaş O., Ceren F., Addition of activated carbon to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate and domestic wastewater, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, 76, 793-802.
- Alvarez-Vazquez H., Jefferson B., Judd S. J., membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate, *Chem. Technol. Biotechnol.*, 2004, 79, 1043-1049.
- Azmi N. Bt., Bashir J. K., Sethupathi S., Wei L. J., Choon Aun N., Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N Optimization of preparation conditions by RSM, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, DOI: 10.1016/J.Jece. 2014.12.002.
- Bekaroğlu S.S., Yigit N.O., Karanfil T., Kitis M., The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles, *Journal of Hazardous Materials*, DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.07.03.
- Bentley L., Hoyne B., Simulating the performance of passive remediation designs in low permeability tills, CSPG-SEPM Joint Convention, June 1-6, 1997, Calgary, Alberta, Canada.
- Boni M., Scaffoni S., The potential of compost-based biobarriers for Cr (VI) removal from contaminated groundwater: Column test, *Journal of Hazardous Materials*, DOI:10.1016/j.hazmat.2008.12.036.
- Brigatti M. F., Medici L., Poppi L., Sepiolite and industrial wastewater purification: Removal of Zn⁺² and Pb⁺² from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 1996, 11, 43-54.

- Calabro P. S., Moraci N., Suraci P., Estimate of the optimum weight ratio in zero valent iron/pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.06.094.
- Candy T., Sharma C. P., Chitosan matrix for oral sustained delivery of ampicillin, *Biomaterials*, 1993, 14, 939-944.
- Catalfamo P., Arrigo I., Patrizia P., Corigliano F., Efficiency of zeolited pumice waste as a low cost heavy metals adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 134, 140-143.
- Christensen T. H., Kjeldsen P., Albrechtsen H. J., Heron G., Nietsen P. H., Bjerg P. L., Halm P. E., Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1994, 24, 119-202.
- De Gioannis G., Diaz F., Muntoni A., Pisonu A., Two-phase anaerobic digestion within a solid waste/waste water integrated management system, *Waste Management*, DOI: 10.1016/J.wasman.2007.11.005.
- El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W., Alayli B., Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content, *Waste Management*, 2002, 22, 269-282.
- El Nemr A., Khaled A., Abdelwahab O., El Sikaily A., Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152, 263-275.
- EPA, *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*, EPA/600/R-98/125, 1998.
- Eren E., Gumus H., Ozbay N., Equilibrium and thermodynamic studies of Cu (II) removal by iron oxide modified sepiolite, *Desalination*, 2010, 262, 43-49.
- Foo K.Y., Hameed B.H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*, DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.06.038.
- Gao J., Olaibiri V., Chys M., Audenaert W., Decostere B., He Y., Van Langenhove H., Demeestere K., Hulle V., The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view, *Rev. Environ. Sci. Bio. Technol*, 2015, 14, 93-122.

- Gendebien A., Pauwels M., Constant M., Landfill gas from environment to energy, AB 14017/1 EN, Lüksemburg, 1992.
- Gilbert O., Rotting T., Cortina J., Pablo J., Ayora C., Corraera J., Bolzicco J., In-situ remediation of acid mine drainage using permeable reactive in Aznocalar (Swspain), Journal of Hazardous Materials, DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.04.082.
- Güngör B.E., Göksu Ö., Düzensiz Depolama Alanlarından Kaynaklanan Toprak ve Yeraltı Suyu Kirliliğinin Kontrolü ve Giderimi, 6.Ulusal Çevre Mühendisleri Kongresi, Ulusal Çevre Politikaları - Temiz Üretim, 24-26 Kasım 2005, İstanbul, Bildiriler Kitabı 2005: 67–71.
- Güngör B.E., Düzensiz Depolama Alanlarından Kaynaklanan Kirleticilerin Yeraltı Suyunda İzlenmesi. VII. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim 2007 İzmir, Bildiri Kitabı 2007:751-757.
- Guney Y., Cetin B., Aydılek A. H., Tanyu B. F., Koparal S., Utilization of sepiolite as a bottom liner material in solid waste landfills, Waste Management, DOI:10.1016/j.wasman.2013.10.008.
- Gustaffsson J. P., Renman A., Renman G., Poll K., Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment, Water Research, 2008, 42, 189-197.
- Hill D., Seech A., Bolanos-Shaw K., Vogan J., Duchene M., MacFabe S., Pirnie M., Mueller J., Reductive dechlorination of solvents in groundwater using controlled-release carbon with microscale ZVI, Journal of Battelle's 4th International Conference Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Organics, Monterey, CA, 2004, 24-27.
- Houlihan M. F., Lucia P. C., Groundwater monitoring: The Handbook of groundwater engineering, J.W Delleur ed., CRC Press, Bocan Raton, FL, 1999.
- <http://www.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya/D%C3%83%C2%BCzenli%20Depolama%20Tesisleri%20Saha%20Y%C3%83%C2%B6netimi%20ve%20%C3%84%C2%B0%C3%85%C5%B8letme%20K%C3%84%C2%B1lavuzu.pdf>, (Ziyaret tarihi: 09 Nisan 2015).
- [https://www.istac.com.tr/hizmetler/belediye-atiklari-\(evsel-atiklar\)/duzenli-epolama/fiziksel-aritma.aspx](https://www.istac.com.tr/hizmetler/belediye-atiklari-(evsel-atiklar)/duzenli-epolama/fiziksel-aritma.aspx), (Ziyaret tarihi: 17 Mayıs 2014).
- <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/03/20100326-13.htm>, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik, (Ziyaret Tarihi: 15 Ağustos 2015)
- <https://rtdf.clu-in.org/public/permbarr/default.htm>, (Ziyaret tarihi: 27 Şubat 2015).

- https://tr.wikipedia.org/wiki/Volkanik_t%C3%BCf_kayalar, (Ziyaret tarihi: 15 Aralık 2014).
- <http://www.mucemer.mu.edu.tr/icerik/mucemer.mu.edu.tr/Sayfa/SU%20K%C4%B0RL%C4%B0L%C4%B0%C4%9E%C4%B0%20KONTROL%20Y%C3%96NETMEL%C4%B0%C4%9E%C4%B0.pdf>, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (Ziyaret Tarihi: 09.10.2015).
- Huang X., Liu C., Gao C., Wang Z., Zhu G., Liu L., Lin G., Comparison of nutrient removal and bacterial communities between natural zeolite-based vertical flow constructed wetlands treating piggery wastewater, *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2012.747422.
- ITRC, Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions, PRB-4, Interstate Technology & Regulatory Council, Perchlorate Team, Washington, D.C., 2005.
- ITRC, Permeable Reactive Barrier: Technology Update, PRB-5, Interstate Technology & Regulatory Council, Perchlorate Team, Washington, D.C., 2011.
- Johansson L., Blast furnace slag as phosphorus sorbents-column studies, *the Science of the Total Environment*, 1999, 229, 89-97.
- Kargı F., Pamukoğlu M. Y., Adsorbent supplemented biological treatment of pretreated landfill leachate by fed-batch operation, *Bioresour. Technol.*, 2004, 94, 285-291.
- Keser S., Katı atık düzenli depolama sahalarında oluşan çöp sızıntı sularının arıtımı üzerine incelemeler, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2008, 232389.
- Kietlinska A., Renman G., An evaluation of reactive filter media for treating landfill leachate, *Chemosphere*, DOI:10.1016/j.chemosphere.2005.03.036.
- Kitis M., Kaplan S.S., Karakaya E., Yigit N.O., Civelekoglu G., Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice, *Chemosphere*, 2007, 66, 130-138.
- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H., Present and long-term composition of MSW landfill leachate, *Crit. Rev., Environ. Sci. Technol.*, 2002, 34, 297-336.
- Kocaoba S., Akyuz T., Effects of conditioning of sepiolite prior to cobalt and nickel removal, *Desalination*, 2005, 181, 313-318.

- Koçhan O., Değirmencioğlu S., Çehreli N., Saygılı G., Gülay E., Kirilenmiş saha temizleme ve izleme teknik rehberi, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 2009.
- Kostura B., Kulveitova H., Lesko J., Blast furnace slag as sorbents of phosphate from water solutions, *Water Res.*, DOI: 10.1016/j.watres.2005.03.010.
- Lee D. R., Chalk River Laboratories, Ontario, Canada, 2000, www.rtdf.org/public/permbarr/prbsumms/profile.cfm?mid=72 (Ziyaret tarihi: 20 Ekim 2013).
- Ludwig R. D., Smyth D., Blowes W., Spink E., Wilkin T., Jewett G., Weisener C. J., Treatment of arsenic, heavy metals and acidity using a mixed ZVI-compost PRB, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 1970-1976.
- Mahenge A.S., Suitability of Moshi pumice for phosphorus sorption in constructed wetlands, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 2014, 18, 135-140.
- Marofi S., Shakaromi M., Rahimi G., Ershadfath F., Effect of wastewater and compost on leaching nutrients of soil column under basil cultivation, *Agricultural Water Management*, 2015, 158, 266-276.
- McBeen E., Rovers F., Forquhat G., Solid waste landfill engineering and design, Prentice Hall, New Jersey, USA, 1995.
- Modin H., Persson K. M., Andersson A., Van Praagh M., Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines, *J. Hazard. Mater.*, DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.03.001.
- Munro L. D., Clark M. W., McConchie D., A Bauxol-based permeable reactive barrier for the treatment of acid rock drainage, *Mine Water and the Environment*, 2004, 23, 183-194.
- Mohobane T., The characteristics and impacts of landfill leachate from Horotiv, Newzeland and Maserui Lesotho, MSC thesis of Enviromental Science, University of Waikato, New Zealand, 2008.
- Moraci N., Calobro P. S., Heavy metal removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers, *J. Environ. Manage.*, DOI: 10.1016/J.Jenvman.2010.06.019.
- Nehrenheim E., Gustafsson J. P., Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to pine bark and blast furnace slag by using batch experiments, *Bioresource Technology*, 2008, 99, 1571-1577.
- Özacar M., Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite, *Adsorption*, 2003, 9, 125-132.

- Özten A. F., Nişli G., Kılıç Y., Demir E., Korkmaz S., Çöpün hammadde olarak değerlendirilmesinde “Sıfır Atık” yaklaşımı: Türk Telekom Örneği, Editörler: Kocasoy G., Banar M., Atabarut T., Levi A., Ulusal Katı Atık Kongresi Bildiri Özetleri Kitapçığı, Eskişehir, 7, 2009.
- Öztürk İ., Katı atık sızıntı sularının havasız arıtımı, Editör: Su Vakfı, Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları, 2. baskı, Bayrak Yayıncılık, İstanbul, 393-395,2007.
- Panuccio M. R., Sorgona A., Rizzo M., Cacco G., Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, 2007, 90, 364-374.
- Perez E., Vanstone N., Przepiora A., Vogan J., Powers B., Journal of Contaminant Hydrology, DOI: 10.1016/J.Jeohyd.2005.05.013.
- Praharaj T., Powell M. A., Hart B. R., Tripathy S., Leachability of elements from sub-bituminous coal fly ash from India, Environ. Int., 2002, 27, 609-615.
- Reddy G. D., Anusha B., Noorjahan M., Khayyum A., A low cost modified porous lava (pumice stone) for water purification, American Scientific Publishers, 2015, 302-306.
- Reinhart D. R., Townsend T. G., Landfill bioreactor design&operation, CRC Pres Lewis Publ., New York, 1998, 189.
- Renou S., Givaudan J. G., Paulain S., Dirassauya F., Maulin P., Landfill leachate treatment, J. Hazardous. Materials, 2008, 150, 468-493.
- Sanchez-Jimenez N., Gismera M. J., Sevilla M.T., Cuevas J., Rodrigue-Rastrero M., Procopio J.R., Clayey materials as geologic barrier in urban landfills: Comprehensive study of the interaction of selected quarry materials with heavy metals, Apply Clay Science, 2012, DOI:10.1016/j.clay.2011.11.016.
- Sarız K., Nuhuğlu İ., Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayını, Eskişehir, 1992.
- Sasaki K., Blowes D. W., Ptacek C. J., Gould W. D., Immobilization of Se (V) in mine drainage by permeable reactive barriers: Column performance, Geochemical Journal, DOI: 10.1016/J.apgeochem.2007.08.007.
- Sepehr M. N., Zarrabi M., Kazemian H., Amrane A., Yaghmaian K., Ghaffari H. R., Removal of hardness agents, calcium and magnesium by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems, Applied Surface Science, 2013, 274, 295-305.

- SERDP, Design for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation, Strategic Environmental Research and Development Program, 0704-0188, Washington D.C, 2000.
- Sipos P., Nemeth T., Kis V., Mohai I., Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases, *Geoderma*, 2008, 73, 461-469.
- Stefenakis A. J., Tsihrintzis V. A., Performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands treating simulated municipal wastewater: Effect of various design parameters, *Desalination*, 2009, 248, 753-770.
- Suthersan S.S., Remediation Engineering Design Concepts, Lewis Publishers, CRC Press LLC, Boca Raton, 1999.
- Tamrat M., Costa C., Marquez M. C., Biological treatment of leachate from solid wastes: Kinetic study and simulation, *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 66, 46-51.
- Tisler T., Koncan T., Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate, *J. Hazardous Materials*, 2009, 162, 1446-1456.
- Trois C., Coulon F., Polge de Combret C., Martins M. F., Oxarango L., Effect of pine bark and compost on the biological denitrification process of non-hazardous landfill leachate: Focus on the microbiology, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181, 1163-1169.
- Tsalakanidou I., Potential of reactive filter materials for small-scale wastewater treatment in Greece, TRITA-LWR Master Thesis, Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2006.
- Top S., Sekman E., Yazıcı R., Demir A., Bilgili S., Investigation of anaerobic and aerobic degradation processes in sanitary landfill, *Journal of Engineering and Natural Science Sigma*, 2011, 3, 99-108.
- Uğurlu M., Gürses A., Yalçın M., Doğan Ç., Removal of inorganic compounds from bleached paper mill effluents by fly ash and sepiolite, In: Proceedings of the 12th National Clay Symposium, 05-09 September 2005, Van, Turkey, pp. 552-562.
- Wasay S. A., Barrington S., Tokunaga S., Efficiency of GAC of treatment of leachate from soil washing process, *Water Air Soil Pollut.*, 1999, 116, 449-460.
- Wiszniewski J., Robert D., Gorska-Surmacz J., Weber J. V., Landfill leachate treatment methods, *Environ. Chem. Lett.*, 4, 2006, 51-61.

- Vandermeluen R., Permeable treatment wall removes Sr-90 and groundwater earns AMEC and NGWA outstanding remediation award, *Groundwater Monitoring of Remediation*, DOI: 10.1111J1745-6592-2012-011399.x.
- Vignola R., Bagatin R., Flego C., Millini R., Sisto R., Zeolites in a permeable reactive barrier: One year of field experience , a refinery groundwater-part 1: The performances,*Chemical Engineering Journal*, 2011, DOI: 10.1016/Jce.2011.10.050.
- Yıldız Ş., Katı atık düzenli depolama sahalarında oluşan çöp sızıntı suları ve arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2000, 98262.
- Yıldız Ş., İstaç A.Ş., İstanbul, 2006, <http://docplayer.biz.tr/1173715-Kati-atik-duzenli-depolama-sahalarinda-gecirimsiz-tabaka-olarak-kil-bariyer-kullanilmasi-ve-istanbul-depolama-sahalarindaki-uygulamalar.html>, (Ziyaret tarihi: 03 Ekim 2014).
- Yigit N.O., Tozum S., Removal of selenium species from waters using various surface-modified natural particles and waste materials, *Clean-Soil Air Water*, 2012, 40, 735-745.
- Yin H., Yun Y., Zhang Y., Chengxin F., Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite, *Jour. Hazard. Mater.*, DOI: 10.1016/j.hazmat.2011.10.072.
- Zheng-Ji Y., Lion B., Yang Y., Zou J., Treatment of simulated waste water from in situ leaching uranium mining by zerovalent iron and sulfate reducing bacteria, *Transactions of Nonferrous Metals of China*, DOI: 10.1016/S/003-6326(10)60162-8.

EKLER

EK A. Adsorpsiyon Kinetiği ve Modelleri

Kinetik çalışmalar, adsorpsiyon çalışması için uygun temas süresinin tespit edilmesi için yapılan çalışmalardır.

Adsorpsiyon kinetiği modelleri, adsorpsiyon reaksiyon dinamiğini açıklayan, reaksiyon hız sabitine bakarak kinetik çalışmalardan elden edilen verileri yorumlamada önemlidir (El Nemr, 2008).

EK A1. Yalancı 1. Derece (Pseudo-First Order) Kinetik Modeli

Yalancı 1. derece kinetik modeli adsorpsiyon kapasitesine bağlı gelişen adsorpsiyon hızını tanımlayan Lagergren denklemi ile şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{A.1})$$

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Yalancı 1. dereceden kinetik modeli hız sabiti (d^{-1})

Bu denklemin liner gösterimi ise şöyledir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{A.2})$$

Yalancı 1. derece kinetik modeli, zamana karşılık $\log(q_e - q_t)$ eğrisinin çizilmesiyle grafiksel olarak ifade edilir.

Ek A2. Yalancı 2. Derece (Pseudo-Second Order) Kinetik Modeli

Yalancı 2. derece kinetik modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{A.3})$$

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_2 : Yalancı 2. derece kinetik modeli hız sabiti (g/mg.d)

Bu eşitliğin liner gösterimi ise şöyledir:

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (\text{A.4})$$

Yalancı 2. derece kinetik modeli hız sabiti kullanılarak başlangıç sorpsiyon hızı (h), aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{A.5})$$

Yalancı 2. Derece kinetik modeli, zamana (t) karşılık t/qt eğrisinin çizilmesiyle grafiksel olarak ifade edilir.

EK A3. Elovich Modeli

Elovich modeli temel adsorpsiyon kapasitesine dayanan bir diğer kinetik modeldir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-\beta q_t) \quad (\text{A.6})$$

α : Başlangıçtaki adsorpsiyon hızı (mg/g.d)

β : Desorpsiyon sabiti (g/mg)

Elovich modeli liner olarak ise şöyle ifade edilir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(a\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{A.7})$$

Elovich modeli ln(t)'ye karşılık qt eğrisinin çizilmesiyle grafiksel olarak ifade edilir.

EK A4. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli, sıvı fazdan katı partiküllerin yüzeyine doğru çözünebilir moleküllerin taşınımının söz konusu olduğu çok basamakta gerçekleşen, temel difüzyona dayanan adsorpsiyon süreci olarak açıklanabilir (El Nemr, 2008).

Bu model aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$q_t = K_{dif} t^{0.5} + C \quad (\text{A.8})$$

q_t : t zamanı süresince adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_{dif} : Partikül içi difüzyon modeli hız sabiti (mg/g d^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman (d^{1/2})

C : Partikül içi difüzyon modeli denge oran sabiti

Partikül içi difüzyon modeli t^{1/2}'ye karşılık qt eğrisinin çizilmesiyle grafiksel olarak ifade edilir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elifcan ORAL

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 11.07.1988

Adres : Cumhuriyet mah., 82.sok., No:2/2, Atakum/Samsun

E-Posta : elifguven88@hotmail.com

Lisans (2006-2011): Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

Yabancı Dil: İngilizce

Mesleki Deneyim ve Ödüller : Samsun Kesimoğlu Geri Dönüşüm San. Tic. Ltd.Şti.
(2011-2012), Volkan Petrol San. Tic. Ltd.Şti. (2013-2014)

Yayın ve Patent Listesi :

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

▪ Gungor E. B., Oral E., 2015: Potential Residues/Wastes for Remediation of Landfill Leached Contaminated Sites. *AquaConSoil 13th International UFZ-Deltares Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources, June 9-12, 2015, Copenhagen, Denmark.*