

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ATIK SIZINTI ATIK SUYU NANOFİLTRASYON
KONSANTRELERİNİN KİMYASAL KOAGÜLASYON İLE
ARITIMINDA NOM FRAKSİYONLARININ HPSEC VE EEM
ANALİZLERİ

AYŞENUR TURAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ATIK SIZINTI ATIK SUYU
NANOFİLTRASYON KONSANTRELERİNİN
KİMYASAL KOAGÜLASYON İLE
ARITIMINDA NOM FRAKSİYONLARININ
HPSEC VE EEM ANALİZLERİ

AYŞENUR TURAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE

2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

HPSEC AND EEM ANALYSIS OF NOM
FRACTIONS OF SOLID WASTE
LEACHATE WASTEWATER
NANOFILTRATION CONCENTRATES IN
TREATMENT BY CHEMICAL
COAGULATION

AYŞENUR TURAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE

2020



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2020 tarih ve 2020/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşenur TURAN' ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof. Dr. Alireza KHATAEE

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan GENGEÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada, İstanbul ve Kocaeli illerinde bulunan katı atık sızıntı suyu arıtım prosesinin nanofiltrasyon (NF) konsantreleri farklı kimyasal koagülantlar (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ile arıtılarak optimum koşullar belirlenmiş ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır. Ayrıca optimum koşullarda koagülasyon sonrası örneklerde farklı boyuttaki membranlar kullanılarak (0.45 μm , 10 kDa, 1 kDa ve 0.5 kDa) molekül boyut analizi ve doğal organik maddelerin (NOM: Natural Organic Material) fraksiyonları çeşitli teknikler (Spesifik UV Absorbans (SUVA_{254}), Yüksek Performans Boyut Eleme Kromatografisi (HPSEC) ve Excitation Emission Matrix (EEM)) kullanılarak belirlenmiştir.

NF konsantrelerinin kimyasal koagülasyonu (KK) ile elde edilen Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK) giderim verimlerine ve işletme maliyetine göre optimum koagülant olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ belirlenmiştir. İstanbul ve Kocaeli NF konsantrelerinin KK' u ile elde edilen KOİ ve TOK giderim verimleri her iki il için sırasıyla, %60.66, %61.40, %69.40, %64.33 ve işletme maliyetleri de 0.33 (\$/kg KOİ) ve 0.36 (\$/kg KOİ)' dir.

NF konsantrelerinde %43.28 ve %34.34 ile en çok DOC oranına 10 kDa-1 kDa boyutlarındaki kirleticiler sahipken, kimyasal koagülasyondan sonra %94.8 ve %94.6 oranlarında giderilerek en fazla giderim bu boyutlarda gerçekleşmiştir. 0.5 kDa' dan küçük boyuttaki kirleticilerin koagülasyon ile giderimin düşük olduğu ve arıtılan atık sularda fraksiyonlarının yüksek olduğu görülmüştür. HPSEC analizlerine göre, KK ile büyük boyuttaki kirleticiler büyük oranda giderilmiş ve kısmi oksidasyon ile daha küçük boyutta yeni bileşikler oluşmuştur. EEM analizlerine göre her iki atık suda da emisyonlar aynı dalga boylarında olmuştur ($360_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$, $312_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$ ve $260_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$ nm). Bu sonuçlar atık sularda hümik ve fulvik asitlerin ve protein benzeri maddelerin fraksiyonlarının yüksek olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: NF Konsantre, Kimyasal Koagülasyon, NOM, HPSEC, EEM.

SUMMARY

In this study, nanofiltration (NF) concentrates of solid waste leach water treatment process in Istanbul and Kocaeli provinces were used in different chemical coagulants (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), optimum conditions were determined and operating costs were calculated. Moreover, under optimal conditions, using the examples in after the coagulation membranes of different sizes (0.45 μm , 10 kDa, 1 kDa and 0.5 kDa) molecular size analysis and natural organic matter (NOM: natural organic Material) fractions were determined by using the various techniques such as Specific UV Absorbance (SUVA_{254}), High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC) and Excitation Emission Matrix (EEM)).

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ was determined as the optimum coagulant in terms of the Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon (TOC) removal efficiency and operating cost obtained by Chemical Coagulation (CC) of the NF concentrates. COD and TOC removal efficiencies obtained with CC of Istanbul and Kocaeli NF concentrates respectively for both cities, %60.66, %61.40, %69.40, %64.33 and operating costs are also 0.33 (\$/kg COD) and 0.36 (\$/kg COD).

NF concentrates have the most DOC ratio with 43.28% and 34.34%, while 10 kDa-1 kDa pollutants were removed at 94.81% and 94.6% rates after chemical coagulation, the maximum removal was realized at these sizes. Removal of pollutants smaller than 0.5 kDa were found to be low in coagulation and their fractions were high in treated wastewater. According to HPSEC analyses, large-size pollutants with CC were largely removed and new compounds of smaller size were formed by partial oxidation. According to EEM Analyses, emissions in both wastewater were at the same wavelengths (360Ex/450Em, 312ex/450Em and 260Ex/450Em nm). These results illustrate that fractions of humic and fulvic acids and protein-like substances are high in wastewater.

Keywords: NF Concentrate, Chemical Coagulation, NOM, HPSEC, EEM.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bana engin tecrübeleriyle yol gösteren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mehmet KOBYA' ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım için bana laboratuvarını açıp aynı zamanda bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Erhan GENGEÇ' e yardımlarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Kendisiyle çalışma fırsatı bulduğum saygıdeğer hocam Prof. Dr. Alireza KHATAEE' ye tezime ve akademik kariyerime desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Lisans öğrenimimden beri akademik gelişimime engin bilgileriyle ışık tutan ve yüksek lisans eğitimimim en başından beri desteğini benden esirgemeyen, kıymetli Hocam Prof. Dr. Nüket SİVRİ' ye en kalbi duygularımla teşekkür ediyorum.

Laboratuvarını deneyisel çalışmalarımda kullanma imkanı sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Melek ÖZKAN' a, Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne tez çalışmamda gereken analizleri yapmama olanak sağladıkları için teşekkürü borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarımda her türlü yardımını esirgemeyen değerli ekip arkadaşım Çisel İSKURT' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı kapsayan 118Y171 no' lu projeye maddi destekleri için TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca gelişmemi destekleyen ve beni yetiştiren aileme, gerek akademik hayatımda gerekse özel hayatımda her türlü destekleriyle yanımda olan kıymetli dostlarıma, büyürken bana güç verip desteğini her zaman hissettiğim ve hissedeceğim kıymetli dedem merhum İsmet TURAN' a en kalbi duygularımla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Katı Atık Durumu	3
2.2. Katı Atık Sahalarında Sızıntı Suyu Oluşumu ve Sızıntı Suyunun Özellikleri	9
2.3. Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemleri	13
2.4. Sızıntı Suyu Membran Konsantrelerinin Özellikleri ve Arıtımı	22
2.5. Kimyasal Koagülasyon Prosesi	24
2.6. Doğal Organik Maddeler (NOM) ve Karakterizasyonları	28
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. İstanbul ve Kocaeli Sızıntı Suyu Arıtım Prosesleri	35
3.2. Kullanılan Sızıntı Suyu Konsantrelerinin Karakterizasyonu	38
3.3. Deney Düzenekleri	41
3.3.1. Koagülasyon Deney Düzeneği	41
3.3.2. Membran Filtrasyon Deney Düzeneği	42
3.4. Maliyet Analizleri	43
3.5. Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC)	44
3.6. EEM Analizleri	47
3.7. Yapılan Analizler	49

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1. NF Konsantrlerinin Kimyasal Koagülasyon ile Arıtılması	53
4.2. NF Konsantrlerinin Fraksiyon Analizleri	69
4.2.1. DOC, UV ve SUVA ₂₅₄	69
4.3. HPSEC Analizleri	73
4.4. EEM Analizleri	80
5.SONUÇ	85
 KAYNAKLAR	 87
ÖZGEÇMİŞ	94
EKLER	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
ζ	: Zeta Gerilimi (mV)
Da	: Dalton
kDa	: Kilo Dalton
ABT	: Atık Bertaraf Tesisi
AKM	: Askıda Katı Madde
AOPs	: Advanced Oxidation Processes
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
DOC	: Çözünmüş Organik Karbon
EEM	: Excitation Emission Matrix
FA	: Fulvik Asitler
HA	: Hümik Asitler
HPLC	: Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi
HPSEC	: Yüksek Performans Boyut Eleme Kromatografisi
HRT	: Hidrolik Bekletme Süresi
KK	: Kimyasal Koagülasyon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MW	: Moleküler Ağırlık
MWCO	: Molecular Weight Cut-off
NF	: Nanofiltrasyon
NOM	: Doğal Organik Karbon
NTU	: Bulanıklık Birimi (Nephelometric Turbidity Unit)
OC	: İşletme Maliyeti
RID	: Refractive Index Detektörü
SUVA	: Spesifik UV Absorbans
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole

VFA : Uçucu Yağ Asitleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Dünyanın Farklı Bölgelerindeki Katı Atık Miktarları.	3
2.2: a) Dünyadaki Katı Atığın Bileşimi, b) Dünyadaki Katı Atığın Bileşimi Bertaraf Şekli.	5
2.3: Çift Tabaka Teoremi.	26
2.4: Sulu Ortamda pH Değerine Bağlı Olarak Al ve Fe Türlerinin Değişimi.	27
2.5: Doğal Organik Maddelerin Yapısı.	30
3.1: İstanbul ve Kocaeli Sızıntı Sularının Arıtımında Kullanılan Prosesin Akış Şeması	38
3.2: Koagülasyon deneylerinde kullanılan jar testi düzeneği-1.	41
3.3: Koagülasyon deneylerinde kullanılan jar testi düzeneği-2.	42
3.4: Membran Filtrasyon’da kullanılan Sterlitech Sistemi.	43
3.5: HPSEC’ in Şematize Edilmiş Hali ve HPSEC’ de Kolon Vasıtası ile İşleyiş Mekanizması.	45
3.6: Farklı Seyreltme Oranlarında 2 Boyutlu Spektrofotometre Analizleri, a) İstanbul NF, b) Kocaeli NF.	47
3.7: Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer Cihazının Görüntüsü.	48
3.8: Horiba Jobin Yvon SPEX Fluorolog 3-2 IHR Instrument Cihazının Görüntüsü.	48
4.1: İstanbul NF Konsantrelerinden Farklı koagülantlar ile KOİ ve TOK Giderimi.	66
4.2: Kocaeli NF Konsantrelerinden Farklı Koagülantlar ile KOİ ve TOK Giderimi.	67
4.3: İstanbul NF Konsantre Atık Suyu Koagülasyon Öncesi ve Sonrası, a) DOC, b) UV ₂₅₄ , c) SUVA ₂₅₄ Değerleri.	71
4.4: Kocaeli NF Konsantre Atık Suyu Koagülasyon Öncesi ve Sonrası, a) DOC, b) UV ₂₅₄ , c) SUVA ₂₅₄ Değerleri.	73

4.5:	Farklı Membran Boyutlarında RID Sonuçları, a) İstanbul NF Konsantre, b) İstanbul NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.	74
4.6:	Farklı Membran Boyutlarında $UV_{254\text{ nm}}$ Sonuçları, a) İstanbul NF Konsantre, b) İstanbul NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.	75
4.7:	Farklı Membran Boyutlarında Moleküler Boyut Dağılımları, a) İstanbul NF Konsantre, b) İstanbul NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.	76
4.8:	Farklı Membran Boyutlarında RID Sonuçları, a) Kocaeli NF Konsantre, b) Kocaeli NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.	77
4.9:	Farklı Membran Boyutlarında $UV_{254\text{ nm}}$ Sonuçları, a) Kocaeli NF Konsantre, b) Kocaeli NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.	78
4.10:	Farklı Membran Boyutlarında Moleküler Boyut Dağılımları, a) Kocaeli NF Konsantre, b) Kocaeli NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.	79
4.11:	İstanbul NF Konsantre Atık Suyunun Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları, a) $0.45\text{ }\mu\text{m}$, b) 10 kDa, c) 1 kDa, d) 0.5 kDa.	81
4.12:	İstanbul NF Konsantre Atık Suyunun $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyonunda Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları, a) $0.45\text{ }\mu\text{m}$, b) 10 kDa, c) 1 kDa, d) 0.5 kDa.	82
4.13:	Kocaeli NF Konsantre Atık Suyunun Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları, a) $0.45\text{ }\mu\text{m}$, b) 10 kDa, c) 1 kDa, d) 0.5 kDa.	83
4.14:	Kocaeli NF Konsantre Atık Suyunun $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyonunda Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları; (a) $0.45\text{ }\mu\text{m}$, (b) 10 kDa, (c) 1 kDa, (d) 0.5 kDa.	84

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: 2018 Yılında Türkiye’de Atık Bertaraf Yöntemine Göre Atık Miktarları.	7
2.2: Türkiye’de 2018 Yılında Bazı İller için Toplanan Belediye Atık Miktarları.	8
2.3: Sızıntı Suyu Yaşına Göre Oluşan Sızıntı Suyunun Bileşimi.	11
2.4: Sızıntı sularının Bazı Biyolojik Prosesler İle Arıtım Sonuçları.	16
2.5: Sızıntı sularının Bazı Biyolojik Prosesler İle Arıtım Sonuçları.	17
2.6: Sızıntı Sularının Koagülasyon Prosesi İle Arıtım Sonuçları.	18
2.7: Farklı NOM Türlerinin Belirleyici Moleküler Parametreleri.	31
2.8: NOM’ ların Analiz Yöntemleri.	31
2.9: NOM 'ların Kimyasal Grupları ve Fraksiyonları.	32
2.10: Literatürde Yapılan EEM Analizlerinde Elde Edilen Ex/Em Değerleri ve Sınıflandırılması.	33
3.1: İstanbul Kömürcüoda Sızıntı Suyu MBR Arıtım Çıkışlarının Analizi.	39
3.2: Kocaeli İZAYDAŞ Sızıntı Suyu MBR Arıtım Çıkışlarının Analizi.	40
4.1: İstanbul NF Konsantresinin $AlCl_3$ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	55
4.2: İstanbul NF Konsantresinin $Al_2(SO_4)_3$ (Alum) Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	56
4.3: İstanbul NF Konsantresinin $FeCl_3$ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	57
4.4: İstanbul NF Konsantresinin $Fe_2(SO_4)_3$ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	58
4.5: Kocaeli NF Konsantresinin $AlCl_3$ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	59
4.6: Kocaeli NF Konsantresinin $Al_2(SO_4)_3$ (Alum) Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	60

4.7:	Kocaeli NF Konsantresinin FeCl_3 Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	61
4.8:	Kocaeli NF Konsantresinin $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.	62
4.9:	İstanbul NF Konsantresinin Koagülasyonunda Kullanılan Koagülanlar İçin Optimum Koşullar.	63
4.10:	Kocaeli NF Konsantresinin Koagülasyonunda Kullanılan Koagülanlar İçin Optimum Koşullar.	63
4.11:	İstanbul NF Konsantrelerinin DOC, UV ve SUVA_{254} Değerleri.	70
4.12:	İstanbul NF Konsantrelerinin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Kimyasal Koagülasyonu Sonrası DOC, UV ve SUVA_{254} Değerleri.	70
4.13:	Kocaeli NF Konsantrelerinin DOC, UV ve SUVA_{254} Değerleri.	72
4.14:	Kocaeli NF Konsantrelerinin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Kimyasal Koagülasyonu Sonrası DOC, UV ve SUVA_{254} Değerleri.	72

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Önemi

Dünya’ da insan nüfusunun artması ve doğal kaynakların tüketiminin hızlanması ile birlikte atık miktarları da artmıştır. Oluşan fazla atıkların sebep olduğu kirliliklerle gerek karasal gerek sucul ekosisteme verdiği zararların artmasından dolayı entegre atık yönetimi oluşturulmaya başlanmıştır. Entegre atık yönetim hiyerarşisinde önleme, azaltma, tekrar kullanma, geri dönüşüm, enerji geri kazanımı ve bertaraf basamakları mevcuttur. Geri dönüşümü veya enerji geri kazanımı yapılamayan atıklar düzenli depolama sahalarında kontrollü olarak depolanmaktadır. Ülkemizde de yaygın olan düzenli depolama sahalarından katı atık sızıntı suları oluşmaktadır. Oluşan sızıntı sularının, kompleks yapıda çeşitli kirleticiler içerdiği için ekosisteme zarar vermemeleri açısından kanala deşarj öncesinde arıtılmaları gerekmektedir. Sızıntı sularının arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak birçok arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Son dönemlerde sızıntı sularının arıtılmasında membran biyoreaktörler (MBR), ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) membran sistemlerinin etkili olmalarından dolayı kullanımları oldukça yaygınlaşmaya başlamıştır.

Nanofiltrasyon sistemlerinden sonra, biyo-parçalanmaya dirençli kompleks yapıdaki kirleticiler ve yüksek miktarda tuzluluk içeren arıtımı zor konsantre atık sular oluşmaktadır. Mevcut sistemlerde oluşan NF konsantreleri tekrar deponi sahalarına geri devredilmektedir. Fakat zamanla atık su içerisindeki miktarları arttığı için bu konsantre atık sular (özellikle içerdiği tuzluluktan dolayı) membranlarda erken tıkanma gibi sorunlara neden olmaktadır. Sistemde oluşturdukları sorunların giderilmesi için NF konsantre atık sularının arıtılmaları gerekmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışma kapsamında, İstanbul İSTAÇ ve Kocaeli İZAYDAŞ tesislerinden alınan katı atık sızıntı suyu NF konsantrelerinin ve bu atık suların kimyasal koagülasyonu ile yapılması amaçlanan işlemler aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- NF konsantrelerinin karakterizasyonu yapılarak, elektrooksidasyon öncesi kimyasal koagülasyon ile ön arıtımı,

Yukarıdaki hedef kapsamında, göre kompleks kirlilik yüküne sahip olan her iki NF konsantrenin karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ koagülantları kullanılarak kimyasal koagülasyon gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar, koagülant dozu, pH ve işletme maliyetleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Her iki NF konsantre için de sonraki aşama için optimum koagülant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, optimum koagülant dozu 1.2 g Al^{3+}/L ve optimum pH ise 5 olarak belirlenmiştir.

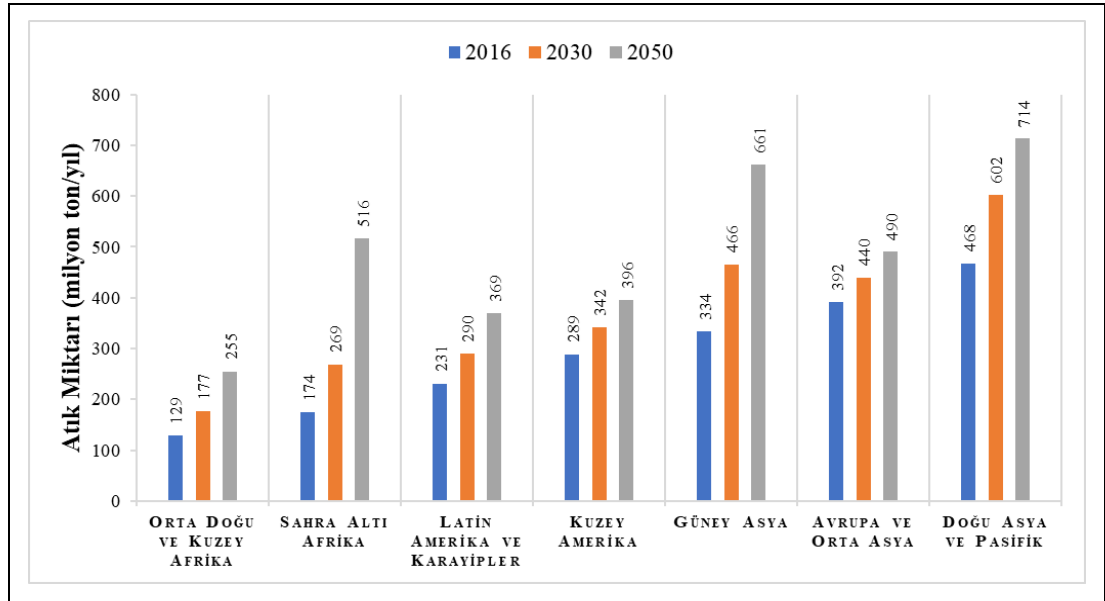
- NF konsantrelerin ve KK sonrası elde edilen süzüntülerin 0.45 μm , 10 kDa, 1 kDa ve 0.5 kDa boyutlarındaki membranlardan geçirilip; DOC, SUVA_{254} , HPSEC ve EEM analizlerine göre atık sulardaki NOM fraksiyonlarının belirlenmesi,

Bu kapsamda, membranlardan geçirilen atık suların DOC değerlerine göre kirleticiler, SUVA_{254} sonuçlarına göre kirleticilerin hidrofilik ve hidrofobiklik özellikleri, HPSEC analizlerine göre moleküler boyut dağılımları ve EEM analizlerinde elde edilen emisyon değerlerine göre NOM türleri ve yüzde (%) olarak fraksiyonları belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Dünya’da ve Türkiye’de Katı Atık Durumu

Günümüzde endüstriyel ve ticari büyüme, teknolojik gelişmeler, yüksek yaşam standartları ve üretilen ürünlerin toplumsal olarak tüketiminin giderek artması katı atıkların gün geçtikçe katlanarak arttığını göstermektedir. Oluşan atıkların toplum ve çevre sağlığına zarar vermeyecek şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Hızlı kentleşme ve nüfus artışından dolayı, Dünya Bankası küresel ölçekte oluşacak toplam katı atık miktarının 2016 yılı verilerine göre 2.01 milyar tondan 2050 yılında 3.40 milyar tona yükseleceğini (yaklaşık %70 artış) ön görmektedir [Kaza et al., 2018]. Örneğin, Çin’de 2015 verilerine göre yıllık kentsel atık miktarı 180 milyon ton ’dur (atık miktarı 2010 yılından 2015 yılına %15 artmıştır ve bu atığın sadece %34.4 yakılmaktadır) [Ren et al., 2018]. Bu perspektifte ortaya çıkacak atık miktarları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

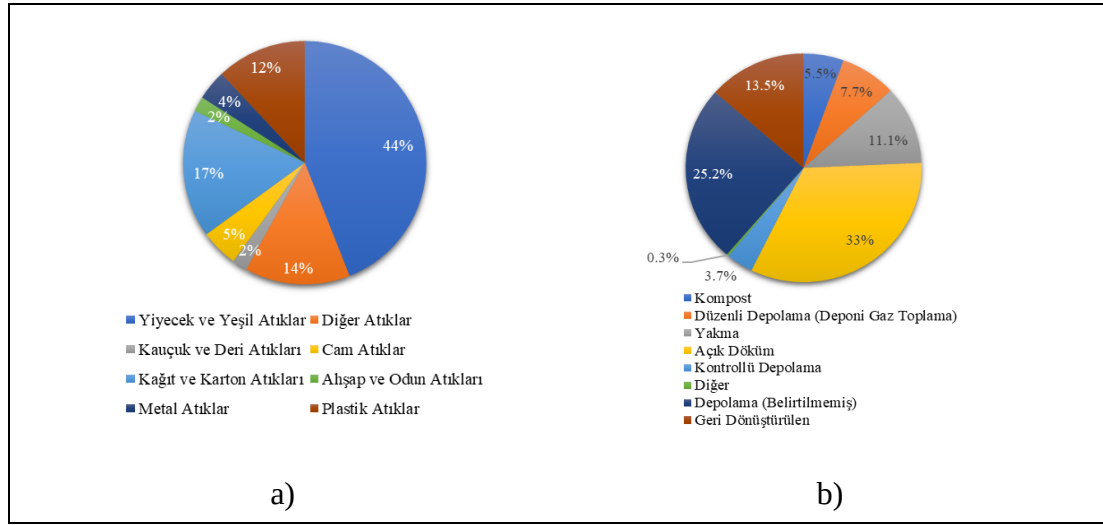


Şekil 2.1: Dünyanın Farklı Bölgelerindeki Katı Atık Miktarları.

Oluşan atığın 2016 verilerine göre %33 çevresel bakımdan iyi yönetilmemektedir. Ayrıca dünyada bir kişinin oluşturduğu atık miktarı ortalama olarak 0.74 kg/gün (0.11-4.50 kg/gün)’dür. Günümüzde yüksek gelirli gelişmiş ülkeler dünya nüfusunun %16’nı oluşturmalarına rağmen dünyada oluşan katı atığın %34’nin

(yaklaşık 683 milyon ton ve toplam atığın 1/3) ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Gelişmiş ülkelerde kişi başı atık miktarı 2050 yılında %19 artacak iken gelişmekte olan ülkelerde ise yaklaşık %40 artış olması öngörülmektedir. Gelişmemiş ve gelişen ülkelerde gelir düzeyi arttıkça atık miktarı da artacaktır. Doğu Asya ve Pasifik’ da toplam atığın %23’ü ortaya çıkmaktadır. Ortadoğu ve Kuzey Afrika Bölgesi ise dünyadaki toplam atığın %6’sını üretmektedir. Hızlı büyüyen bölgelerde (Sahra Altı Afrika, Güney Asya, Ortadoğu ve Kuzey Afrika) 2050 yılında katı atık miktarlarında çok büyük artışlar olacağı ifade edilmektedir. Dünya Bankası verilerine göre 2050’de Sahra altı Afrika ülkelerinin mevcut katı atık miktarlarının üç kat ve Güney Asya ülkelerinin ise iki katından fazla artacağı öngörülmektedir. Bu bölgelerde katı atıklar iyi yönetilmez ise gelecekte acil eylem planları gerekecektir. Düşük gelirli ülkelerde atıkların %90’nından daha fazlası düzensiz çöp alanlarına atılmakta veya bu alanlarda yakılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde katı atıklar düzenli depolama sahalarında biriktirilip veya uygun bir teknoloji ile bertaraf edilirken gelişmekte olan ülkelerde ise özellikle kentlerde yaşayanlar çoğunlukla düzensiz depolanan atıklardan ciddi bir şekilde etkilenmektedir. Sonuçta katı atıkların kötü yönetimi ciddi sağlık, güvenlik ve çevresel sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Kötü yönetilen atıklar; hastalıkların gelişimi ve yayılımı için bir alan oluşturur, metan ve karbondioksit üretimi ile küresel iklim değişikliğine katkıda (1.60 milyar ton CO₂ eşdeğeri ve küresel emisyonu %5; 2050’de 2.38 milyar ton CO₂ eşdeğeri) bulunur ve hatta kentsel şiddeti teşvik etmektedir. Sürdürülebilir ve yaşanabilir şehirler için kentsel atıkların doğru yönetilmesi gerekir, ancak birçok gelişmekte olan şehirler için ise çözüm kolay değildir. Teknolojik ve etkin kentsel katı atık yönetimi oldukça pahalı olup, genellikle belediye bütçelerinin %20-50’ini kapsamaktadır. Bu yüzden katı atık konusunda belediye hizmetlerinin verimli, sürdürülebilir ve sosyal projeler ile desteklenen bütünsel sistemleri zorunlu kılmaktadır. Atık yönetiminin en kritik adımı ise atık toplamadır. Bu durum ülkelerin gelir seviyelerine göre değişmektedir. Düşük gelirli ülkelerde şehirlerdeki atığın yaklaşık %48 toplanmakta olup, bu oran kırsal bölgelerde ise %26’lara düşmektedir. Örneğin, Avrupa, Orta Asya ve Kuzey Amerika’da atıkların %90’ı toplanır iken Sahra Altı Afrika’da ise %44 toplanmaktadır. Genel olarak değerlendirildiğinde günümüzde katı atıkların yüksek gelirli ülkelerde %96, üst-orta gelirli ülkelerde %82, düşük ve orta gelirli ülkelerde %51 ve düşük gelirli ülkelerde %39’dır [Kaza et al., 2018]. Atığın bileşimi gelir seviyelerine göre de değişiklik göstermektedir. 2016 verilerine göre dünyadaki toplam atığın %44 yiyecek ve yeşil

atıklar, %17 kâğıt ve karton atıkları, %12 plastik atıkları, %5 cam atıkları, %4 metal atıkları, %2 odun veya ahşap atıkları, %2 kauçuk ve deri atıkları ve %14 diğer atıklardan oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: a) Dünyadaki Katı Atığın Bileşimi, b) Dünyadaki Katı Atığın Bertaraf Şekli.

Yüksek gelirli ülkelerde toplam atığın %32 gıda ve yeşil atıklardan ve %51 ise plastik, kâğıt, cam ve metal atıklarından oluşur iken orta gelirli ülkelerde %51 ve düşük gelirli ülkelerde %57'si yeşil ve gıda atıklarından oluşmaktadır. Düşük gelirli ülkelerde atığın sadece %20'nin geri dönüşümü yapılmaktadır. Orta Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'da yüksek oranda yüksek oranda kuru atık üretilmektedir. Bu bölgeler dışında tüm dünyada oluşan atığın yaklaşık %50'si organiktir. Ayrıca birçok ülkede katı atık yönetimi yerel yönetimlerin sorumluluk alanındadır. Ülkelerin yaklaşık %70'inde atık sektöründe politika geliştirme ve düzenleme-gözetleme sorumluluğu olan kuruluşlarca katı atık yönetimi yapılmaktadır. Dünyada ülkelerin yaklaşık üçte ikisi katı atıkların yönetimi için ilgili mevzuatları oluşturmuş, ancak uygulama büyük ölçüde değişmektedir. Düzenleme-gözetleme veya mali transferler dışında atık hizmetleri ile ilgili konulara merkezi yönetimlerin katılımı çok nadirdir. Bu hizmetlerin %70'i yerel kamu kuruluşlarınca karşılanmaktadır. Atık toplama, bertaraf ve arıtımı hizmetlerinin en az yarısı kamu kurumları tarafından işletilmekte ve yaklaşık üç biri ise kamu-özel sektör ortaklığı ile işletilmektedir. Uygun teşvikler ve uygulama mekanizmaları ile özel sektörün katı atıkları yönetimi başarılı olabilir, ancak her zaman ideal bir çözüm değildir. İşletme maliyetlerinin katı atık yönetiminde öncelikli dikkate alınması gerekir. Gelişmiş ülkelerde bütünsel katı atık yönetimi (toplama,

taşıma, bertaraf ve arıtım) için gerekli işletme maliyeti 100 \$/ton katı atık iken düşük gelirli ülkelerde ise 35 \$/ton katı atık şeklindedir [Kaza et al., 2018]. Atık yönetiminde en yüksek maliyeti toplama-taşıma maliyeti 20-50 \$/ton atık oluşturmaktadır. Yüksek gelirli ülkelerde tam maliyet geri kazanımı 170 \$ iken düşük gelirlielerde 35 \$'dır. Tam veya tama yakın maliyeti karşılama oranı ancak gelişmiş ülkelerde mümkündür, düşük gelirlielerde bu durum mümkün olmayıp çok zordur. Ayrıca yerel yönetimler genellikle yatırım maliyetinin %50'sini karşılamakta ve maliyetin diğer bölümü ise devlet sübvansiyonları ve özel sektörden gelmektedir. Artan atık miktarı ve atığın yönetiminin yapılamama sorunu sadece teknoloji ile çözülemez. Teknoloji her sorunu çözemez, katı atıkların yönetimindeki tek çözüm de teknolojidir. Gelişen ülkelerin yerel yönetimleri açık veya ilkel atık alanlarında geçiş yaparken uygun çözümler seçerek bazen daha iyi katı atık yönetimleri uygulayabilmektedir. Küresel ölçekte atıkların çoğu bir çöp sahasına dökülmekte veya bertaraf edilmektedir. Atıkların sadece %3.7'si atık depolama alanlarında toplanmakta ve %8 düzenli depolama (çöp gazı toplama sistemleri içeren) sahalarında (Şekil 2.2). Atıkların %33' ü açık depolama alanlarına dökülmekte, %19' u geri dönüştürülmekte ve kompost yapılmakta, %11 yakılmaktadır. Düşük gelirli ülkelerde atıkların %93 açık depolama sahalarına dökülür iken gelişmiş ülkelerde bu oran %2'dir. Türkiye'de 2010 yılında 30 milyon ton kentsel katı atık oluştuğunu ve bu atığın 25 milyon tonunun (yaklaşık %84) toplandığı, toplanan bu atığın %98 (%54 düzenli depolama alanları ve %44 düzensiz toplama alanlarında çöp toplama alanlarında biriktirildiğini göstermektedir [Bakas and Leonidas, 2015].

2012 verilerine göre, İstanbul'da atık miktarı 1.28 kg/kişi gün iken Ankara'da 1.29 kg/kişi gün, İzmir'de 1.28 kg/kişi gün, Kocaeli ve Bursa'da ise 1.16 kg/kişi gün ve Bilecik ve Çanakkale'de 1.16 kg/kişi gün olduğu belirtilmiştir [Gören ve Özdemir, 2010]. Adana ve Samsun 0.94 kg/kişi gün, Mersin ve Antalya 1 kg/kişi gün, Isparta, Hatay ve Kilis 0.90 kg/kişi gün 'dür. Konya, Kayseri ve Eskişehir'de 0.93 kg/kişi gün iken Sivas, Aksaray, Niğde, Çankırı, Kırıkkale, Karaman, Nevşehir ve Kırşehir gibi illerde 0.90 kg/kişi gün 'dür. Diğer Doğu, Güneydoğu ve Karadeniz bölgesindeki illerde 0.80-0.90 kg/kişi gün şeklindedir. Ayrıca 2012 verilerine göre İstanbul, İzmir, Bursa ve Kocaeli'nde kentsel katı atık miktarları sırasıyla 6258606, 2244163, 1843251, 1154300 ve 648145 ton 'dur. Ayrıca 2012 yılında belediye nüfusunun %70'inin atıklarının düzenli depolama tesislerinde bertarafı öngörülmektedir. 2018 yılında ise Türkiye'de Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre toplam katı

atık miktarı 32,209,222 ton olup, bu atıkların bertarafı ile ilgili bilgiler Tablo 2.1’de verilmiştir. Ayrıca bazı katı atık miktarı yüksek olan bazı iller ile ilgili toplam atık miktarları, kişi başına düşen yıllık atık miktarı ile ilgili bilgiler Tablo 2.2’de sunulmuştur.

Tablo 2.1: 2018 Yılında Türkiye’de Atık Bertaraf Yöntemine Göre Atık Miktarları.

Bertaraf şekli	Ton/yıl
Açıkta yakma	6.130
Başka belediye çöplüğünde depolama	49.279
Belediye çöplüğünde depolama	4.185.434
Büyükşehir belediye çöplüğünde depolama	2.285.944
Diğer bertaraf işlemleri	65.260
Diğer geri kazanım işlemleri	3.847.966
Düzenli depolama	21.643.796
Gömme	1.955
Kompost tesislerine gönderilen	122.923
Nehir, göl ve dereye dökme	536
Toplam	32.209.222

Tablo 2.2: Türkiye’de 2018 Yılında Bazı İller için Toplanan Belediye Atık Miktarları.

İl	Atık miktarı (ton)	Ortalama belediye atık miktarı (kg/kişi-gün)
Adana	792.612	0.98
Ankara	2.356.588	1.18
Antalya	1.292.717	1.48
Aydın	478.973	1.22
Balıkesir	665.393	1.49
Bursa	1.181.120	1.08
Denizli	401.855	1.08
Diyarbakır	671.968	1.08
Eskişehir	331.781	1.05
Gaziantep	650.984	0.88
İstanbul	7.042.585	1.28
İzmir	2.132.492	1.36
Kayseri	476.183	0.95
Kocaeli	712.974	1.02
Konya	856.705	1.07
Manisa	642.222	1.25
Mersin	708.143	1.08
Muğla	673.996	1.95
Sakarya	394.119	1.08
Samsun	402.064	0.98
Şanlı Urfa	543.678	0.75
Tekirdağ	499.519	1.33
Van	530.543	1.30

2.2. Katı Atık Sahalarında Sızıntı Suyu Oluşumu ve Sızıntı Suyunun Özellikleri

Dünya çapında yerel otoritelerin ticari ve konutsal alanlarından ortaya çıkan günlük katı atıklarını oldukça iyi kontrol etmesi ve yönetmesi gerekmektedir. Sanayileşmiş ve gelişmekte olan ülkelerde düzenli depolama alanları endüstriyel ve kentsel katı atıkların depolandığı en popüler nihai imha alanlarıdır. Yakma veya kompostlaştırma gibi alternatif katı atık yönetimi stratejilerine göre; katı atıkların düzenli depolanması daha basit, yatırım ve işletme maliyeti bakımından en ekonomik seçenektir [Schiopu and Gavrilescu, 2010]. Ancak düzenli depolama alanlarından ortaya çıkacak depolama gazları ve sızıntı suyunun iyi yönetilmesi gerekmektedir. Sızıntı suyu ise düzenli depolama sahalarında atık içeriğinden kaynaklanan ve depo alanlarına ulaşan yağmur sularının depolama alanındaki atık içerisinden süzülmesi ile oluşmaktadır. Bir düzenli çöp depolama alanında oluşan sızıntı suyunun miktarı ve içeriği; depolama alanının yaşı, atığın bileşimi, atığın su içeriği, atığın stabilizasyon derecesi, bölgesel iklim durumu (yağmur suyunun filtrasyonu ve evaporasyon), depolama sahasının işletme şekli ve yer altı suyu akışı gibi bazı parametrelerden etkilenmektedir [Pasalari et al., 2019]. Depolama sahasındaki atığın yaşı ve özellikleri, iklimsel koşullar, geri devreden sızıntı suyu oranı (NF ve RO proses konsantreleri gibi) ve depolama alanı tasarım ve işletme yöntemi sızıntı suyunun miktarı ve karakterini önemli ölçüde etkiler. Genellikle %30-35 nem içeriğine sahip kentsel katı atığın 1 tonu başına oluşacak sızıntı suyu hacmi 0.05-0.07 ton arasında değişmektedir [Wang et al., 2016a]. Katı atık depo sahasına düşen yağış sularının, depolama sahasındaki katı atık kütlesi arasından süzülmesi esnasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesiyle, inorganik ve organik kirletici bileşikler sızıntı suyuna geçmektedir.

Sızıntı suyu oluşumu nedeniyle düzenli depolama sahaları tasarım, işletme ve kapatma sonrası uzun süreli olarak çevresel açıdan izlenmesi gerekmektedir. Birçok gelişmiş ülkede düzenli depolama sahalarındaki sızıntı suları depolama sahasının tabanındaki toplama hatları ile alınarak bir arıtma tesisinde arıtılmaktadır. Bu atıksular arıtılmadan çevreye deşarj edilmesi halinde yüzeysel ve yeraltı sularında ciddi boyutta kirliliğe neden olmaktadır [Wiszniewski et al., 2006].

Yağış suyu sızıntıları, biyokimyasal, kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar ve atıkların doğal nem içeriği sızıntı suyu oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Sızıntı suyunun bileşimi oldukça kompleks ve yüksek mukavemetli bir atık su özelliğindedir. Bu atık suyun özelliği depolama sahası koşullarına (depolama sahasındaki atık tipi, depolama sahası hidrolojisi, depolama sahasının yaşı ve iklimsel değişimler) bağlı olarak çok yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeriği, toplam Kjeldahl azotu, ağır metaller ve toksik ksenobiyotik organik bileşikler içermektedir. Bu yüzden kentlerde hacimsel olarak daha büyük miktarlarda oluşan evsel atıksulara göre arıtımı oldukça zordur. Bir depolama sahası sızıntı suyu zamanla ardışık olarak aerobik, asetojenik, metajonik ve stabilizasyon aşamaları ile organik atığın parçalanması genel olarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), BOİ / KOİ oranı, amonyum azotu (NH₃-N) ve pH değerindeki değişimler gibi parametreler ile izlenmektedir. Aşağıdaki tabloda da (Tablo 2.3) belirtildiği gibi, bu parametreler depolama sahasının yaşı veya sızıntı suyunun yaşı ile ilgili olup, genellikle sızıntı suyu genç (<5 yıl), orta yaşlı (5-10 yıl) ve yaşlı (>10 yıl) olmak üzere üç kategoride tanımlanmaktadır [Foo and Hameed, 2009], [Alvarez-Vazquez et al., 2004], [Qasim and Chiang, 1994].

Tablo 2.3: Sızıntı Suyu Yaşına Göre Oluşan Sızıntı Atık Sularının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

Parametreler	Genç	Orta	Yaşlı
Katı atık saha yaşı (yıl)	<5	5-10	>10
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
KOİ (mg/L)	>10,000	4,000-10,000	<4,000
BOİ (mg/L)	10,000-57,000	331-1436	50-800
TOK (mg/L)	9,000-15,000	2000-6500	100-1000
NH ₃ -N (mg/L)	10-13,000	743-1330	0.2-1590
TKN (mg/L)	75-15,000	1100-1670	141-1680
Cl ⁻ (mg/L)	3000-10,100	2500-5000	4500-9200
İletkenlik (µS/cm)	600-35000	2500-6000	2500-6500
TDS (mg/L)	6500-14,000	4500-8000	2000-3000
BOİ / KOİ	>0.5-1	0.1-0.5	<0.1
TOK / KOİ	<0.3	0.3-0.5	>0.5
Bazı organik bileşikler	%80 VFAs	%5-30 VFAs+HA _s ve FA _s	HA _s ve FA _s
Biyolojik parçalanabilirlik	Yüksek	Orta	Düşük
Ağır metaller (mg/L)	Düşük-Orta	Düşük	Düşük

*VFAs: Uçucu yağ asitleri, HA_s: Humik asitler, FA_s: Fulvik asitler

Ayrıca bu parametreler arasında depolama sahası sızıntı suyunun biyolojik parçalanabilirliği ile doğrudan ilintili olduğundan dolayı BOİ / KOİ oranı depolama sahası sızıntı suyunun yaşını tanımlayan en önemli parametredir [Gao et al., 2015], [Renou et al., 2008], [Alvarez-Vazquez et al., 2004]. Genç sızıntı suyu yüksek KOİ değerine genellikle 10,000 mg/L'nin üzerinde (10,000-152,000 mg/L) ve BOİ ise 10,000-57,000 mg/L arasında değiştiği görülmüştür. Genç yaştaki depolama sahası sızıntı suyunun BOİ / KOİ oranı 0.50-1.0 arasındadır. Atıkta biyolojik parçalanabilir organik madde miktarı yüksek olduğundan dolayı anaerobik fermentasyon hızı da yüksek olacaktır, bu durumda yüksek konsantrasyonlarda esas fermentasyon ürünü olan uçucu yağ asitleri (VFAs) ortaya çıkmaktadır. Atığın yüksek nem veya su içeriği

dolayısıyla asidik fermantasyon koşulları gelişir. Diğer yandan sızıntı suyundaki BOİ'nin büyük bir kısmı aslında KOİ'nin biyolojik yani atığın stabilizasyon sürecinde parçalanmış kısmını kapsamaktadır. Bundan dolayıdır ki bir depolama sahasının yaşı ilerledikçe BOİ/KOİ oranı zamanla azalır, çünkü KOİ'nin biyolojik olarak parçalanmayan kısmı büyük ölçüde değişmeden kalmaktadır. Sonuç olarak genç, orta yaşlı ve yaşlı depolama sahası sızıntı suları için BOİ/KOİ oranları sırası ile 0.50-1.0, 0.10-0.50 ve >0.10 şeklinde tanımlanmıştır. Ancak orta yaşlı ve yaşlı sızıntı suları için BOİ/KOİ oranı tam olarak net olmayıp, bazı araştırmacılar bu oranın 0.20 altında olması durumunda yaşlı sızıntı suyu olarak tanımlamaktadırlar [Bohdziewicz and Kwarciak, 2008]. Yaklaşık 20 yıllık bir sürede BOİ / KOİ oranı 0.50 değerinden <0.10 değerine düştüğü literatürde belirtilmektedir [Yao, 2017], [Qasim and Chiang, 1994]. Katı atık depolama sahasının yaşı arttıkça (>10-15 yaş), stabilize sızıntı suları $\text{NH}_3\text{-N}$ ve hümitik ve fulvik asitler gibi kalıcı maddelerin yüksek konsantrasyonları ile de karakterize edilmekte olup, bu durum Tablo 2.3'de görülmektedir. Bu asitler biyolojik oksidasyona karşı dirençli ve büyük molekül ağırlıklı refrakter organiklerdir [Kang et al., 2012], [Kjeldsen et al., 2002]. Ayrıca depolama sahasındaki atığın anaerobik oksidasyonu esnasında biyolojik oksidasyona dirençli ksenobiyotik organikler bileşikler de stabilize olan sızıntı suyunda bulunmaktadır. Bu ksenobiyotik organikler bileşikler ise toksik ve kanserojen olduklarından, ekolojik proseslerdeki (su ve toprak gibi) canlı yaşamını ciddi şekilde etkileyebilmektedirler. Genç deponi alan sızıntı suları atığın organik kısmının anaerobik oksidasyonundan (asidojenik faz koşulları) dolayı nötr ve asidik ($\text{pH} \leq 6.5-7$) özellikte iken yaşlı sızıntı suları ise alkali ($\text{pH} \geq 8$) özelliktedir [Bove et al., 2015].

Kirlilik yükünün yüksekliği ve farklı kirlenici tür çeşitliliği sebebiyle sızıntı sularının doğrudan alıcı ortam ve atık su arıtım tesislerine deşarjı mümkün değildir. Yüksek kirlilik potansiyel risklerinden dolayı yeraltı suları ve ekosistemler üzerinde ciddi etkileri olmaktadır. Bu yüzden depolama sahası sızıntı sularının arıtılması zorunlu olup, bu atık suların arıtım deşarjlarına daha sıkı kalite standartlarının uygulanması anlamına gelmektedir. Bu koşullardan dolayı uygun bir arıtım prosesi ile sızıntı suları yerinde arıtılmalıdır. Depolama alanının yaşı ile sızıntı suyunun karakteri değişeceğinden dolayı depo sahasının kullanım süresi ve sonrası için tek bir arıtım prosesi ile oluşacak sızıntı sularının arıtımı mümkün değildir. Sızıntı suyunun arıtımı için seçilen yöntemin belirlenmesinde; sızıntı suyunun karakteri, deşarj standartları, arıtım proseslerindeki teknolojik gelişmeler, mevcut kullanılan sızıntı suyu arıtım

prosesine yeni ilave entegre proses ilavesine olanak sağlayacak durumda olması, arıtım prosesi işletme kolaylığı ve işletme maliyeti gibi birçok faktör dikkate alınmalıdır.

2.3. Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemleri

Sızıntı suyu dahili ve harici olarak arıtılabilmektedir. Dahili arıtımında sızıntı suyunun sistem içerisine geri devri ile doğal bir arıtım sağlanarak, maliyet ve uygulama açısından avantaj sağlanmış olur. Ancak, sızıntı suları genellikle üç grupta (biyolojik, fiziko-kimyasal, membran ve ileri arıtım prosesleri ve bu proseslerin kombinasyonları) toplanan harici arıtım metotlardan oluşan bir proses ile arıtılabilmektedir [Renou et al., 2008]. Bu metotlardan herhangi birini tek başına kullanarak yüksek oranda arıtım verimi elde etmek ve gerekli deşarj standartlarını sağlamak oldukça zordur. İleri arıtım metotları ise adsorpsiyon, membran prosesler (nanofiltrasyon: NF, ters osmoz: RO ve membran distilasyon: MD) ve ileri oksidasyon (elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, Fenton, Elektro-Fenton, fotokatalitik oksidasyon gibi) proseslerinden oluşmaktadır. Düzenli depolama alanının yaşı, oluşan sızıntı suyunun kimyasal bileşimi ve arıtım prosesinin ekonomisi gibi konulara bağlı olarak uygun bir arıtım prosesi kullanılmaktadır. Genç düzenli depolama sahası sızıntı sularının arıtımı için atığın biyolojik oksidasyon verimi yüksek olduğundan dolayı biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Sızıntı suyunun içeriğine göre aerobik lagünler, aktif çamur, yukarı akışlı anaerobik reaktörler, anaerobik filtreler, anaerobik reaktörler, ardışık kesikli biyolojik reaktörler ve membran bio reaktörler (MBR) gibi birçok biyolojik proses kullanılmaktadır [Ahmed and Lan, 2012], [Alvarez-Vazquez et al., 2004]. MBR ile %60-96 KOİ ve %60-100 NH₃-N giderimi elde edilebilmektedir [Ahmed and Lan, 2012]. Anaerobik MBR ile'de biyogaz üretimin yanısıra %40-92 KOİ giderimi elde edilmiştir [Ahmed and Lan, 2012]. Fiziko-kimyasal prosesler daha çok sızıntı sularının arıtılacağı bir proseste ön ve/veya ileri arıtım basamağı olarak kullanılmaktadır. Membran prosesler (NF, RO gibi) ise sızıntı suyu arıtım prosesinde daha yüksek deşarj veya çıkış kalitesini sağlamak, inorganik tuzlar ve mikro kirleticilerin giderilmesi amacıyla tercih edilmektedir.

Düşük işletme maliyeti ve basit proses koşullarından dolayı, klasik aktif çamur, havalandırılmalı lagünler, ardışık kesikli reaktörler ve yukarı akışlı anaerobik yatak reaktörler gibi biyolojik arıtım prosesleri yüksek BOİ konsantrasyonlarındaki genç yaştaki sızıntı sularının arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak depolama sahası yaşlandıkça sızıntı suyunda ortaya çıkan ve konsantrasyonları artan biorefraktör ve toksik maddeler nedeniyle biyolojik prosesler ile KOİ giderimi düşmektedir. Bu durumda ilgili yönetmelik ve otoritelerce istenen deşarj standartlarını sağlamak için daha fazla atık su arıtım proses aşamaları ve bu aşamalar için gerekli alanın ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Bu yüzden sadece biyolojik arıtım prosesleri ile sızıntı atık sularının arıtımı mümkün değildir. Alıcı ortam standartlarını sağlayacak şekilde farklı arıtım proses adımlarından oluşacak sızıntı atık suyu arıtım proseslerinin kullanılması gerekmektedir. Sızıntı atıks ularındaki kirleticilerin varlığı ve çeşitliliği dikkate alındığında biyolojik arıtım proseslerine havayla sıyırma, koagülasyon-flokülasyon, kimyasal (veya elektrokimyasal) oksidasyon, kimyasal çöktürme ve/veya membran ayırma gibi arıtım proseslerinin ilave edilmesi gerekmektedir [Bove et al., 2015], [Yao, 2017], [Renou et al., 2008], [Wiszniowski et al., 2006], [Alvarez-Vazquez et al., 2004]. Son yıllarda ise bir ileri biyolojik arıtım prosesi olarak membran bioreaktörler (MBR) sızıntı sularının (özellikle yaşlı) arıtımı için avantajlı bir proses olduğunu ortaya koymuştur [Ahmed and Lan, 2012]. Bu prosesin klasik biyolojik oksidasyon proseslere göre yüksek arıtım verimi veya arıtım çıkış kalitesi, daha küçük reaktör hacmi, proses için daha az yer gereksinimi, daha yüksek proses kararlılığı, daha büyük yükleme hızında işletme, daha uzun biomass veya MLSS kalış süresi ve konsantrasyonu (10-20 g/L), ve düşük çamur oluşumu gibi bazı avantajları bulunmaktadır. Pilot ve laboratuvar çalışmalarında farklı sızıntı atık suları ve farklı MBR prosesleri ile %30-99 KOİ, %90-99.6 BOİ ve %66-100 TKN giderim verimleri elde edilmiştir [Ahmed and Lan, 2012]. Gerçek ölçekli çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda sızıntı sularının arıtımında alternatif bir proses olarak anaerobik MBR'ler kullanılmış olup, bu reaktörler ile %40-92 KOİ giderimi ve 0.25-7.00 L/g KOİ biyogaz üretimi elde edilmiştir [Xie et al., 2014], [Ahmed and Lan, 2012]. Ancak bu proses ile NH₃-N giderimi gerçekleşmez, bu yüzden hava ile sıyırma ve nitrifikasyon gibi bir proses ile amonyum azotunun giderilmesi gerekmektedir. Bir diğer alternatif sızıntı suyu arıtım prosesi ise toz aktif karbon (PAC) ilaveli MBR prosesidir [Wang et al., 2014], [Ratanatamskul and Nilthong, 2009]. Bu proses ile anaerobik prosesinin veriminin artması yanında kirleticilerin adsorpsiyonu da

gerçekleşmiş olup, %80-97 KOİ giderimi sağlanmıştır. PAC-MBR prosesinde kullanılan PAC adsorpsiyonu ile arıtılan sızıntı suyundaki ağır metaller, biyolojik oksidasyona dirençli organikler ve organik mikro kirleticiler de giderilebilmektedir. Ayrıca bu proses ile membran tıkanması konusunda PAC olumlu yönde katkı yaptığı görülmüştür. Almanya’da RO prosesi ile sızıntı suyu arıtım maliyeti 2-30 \$/m³ ve biyolojik + fiziko-kimyasal proses ile arıtım maliyeti ise 41 \$/m³ olarak belirtilmiştir. Evaporasyon + termal oksidasyon ile arıtım maliyeti 30-70 \$/m³, ısı değiştirici olarak plastik film kullanılarak sızıntı suyunun evaporasyonu 4 \$/m³ olarak verilmiştir. Büyük ölçekli Wetland ile sızıntı suyu arıtımı 990 \$/ha yıl hesaplanmıştır [Kurniawan et al., 2006]. Bir diğer çalışmada ise sızıntı sularının yerine ve dışarıda bir arıtma tesisinde ortalama arıtım maliyetinin 24-60 \$/m³ arasında değiştiği belirtilmiştir [Berge et al., 2009]. Ayrıca Tablo 2.4-2.6 farklı sızıntı suyu arıtım prosesleri ile arıtım maliyetinin 2-87 \$/m³ arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca, bu çalışmaların bir kısmında sızıntı sularından giderilen KOİ veya TOK başına işletme maliyeti de hesaplanmıştır.

Tablo 2.4: Sızıntı sularının Bazı Biyolojik Prosesler İle Arıtım Sonuçları.

Sızıntı	Suyu	Proses İşletme Koşulları	pH (-)	KOİ (mg/L)	(%)	NH3-N (mg/L)	(%)	TOK (mg/L)	(%)	Referans
MBR		2 basamaklı, HRT = 15 sa (anoksik) = 12 sa (aerobik), Organik yük = 8.01–14.64 kg/m ³ gün	8.2-8.4	2744-6801	60-78	270-1540	80-97	-	-	[Chiemchaisri et al., 2011]
Aktif MBR	Çamur-	HRT = 24 sa, Trans membran basıncı = 0.6 bar	-	2036	52.5	107.8	75.5	-	-	[Setiadi and Fairus, 2003]
Hava ile Sıyırma + Koagülasyon + MBR + RO		Alum dozajı = 025 g Al ³⁺ /L ve pH = 7, Hava ile sıyırma pH = 10. 6 sa ve hava debisi = 2 L/dak.	6.5-7.5	8500-19000	90	1100-2150	92	-	-	[Hasar et al., 2009]
MBR + NF		Sızıntı suyu debisi 60 m ³ /gün	8	5000	98	2000	100	-	-	[Robinson, 2007]
MBR + RO		Sızıntı suyu debisi 50 m ³ /gün	-	400-1500	97	200-1400	96	-	-	[Ahn et al., 2002]
MBR + Filtre	GAC	Sızıntı suyu debisi 58 m ³ /gün Karbon miktarı = 65 m ³	7	136-1980	65	120	97	-	-	[Schwarzenbeck et al., 2004]

Tablo 2.5: Sızıntı sularının Bazı Biyolojik Prosesler İle Arıtım Sonuçları.

Sızıntı Suyu Arıtım Prosesi	Proses İşletme Koşulları	pH	KOİ		NH ₃ -N		TOK		Referans
		(-)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	
MBR-NF/RO	UF membran basıncı = 0.6-2.5 bar, NF ve RO membran basınçları = 10 ve 20 bar	8	18685	99	9100	99	2075	99	[Insel et al., 2013]
MBR-NF	Tam ölçekli arıtım tesisi, Sızıntı suyu debisi = 2000 m ³ /gün	-	16360	93	-	-	2531	89.4	[Campagna et al., 2013]
Anaerobik MBR	OLR = 5.07 [±] 2.90 g KOİ /L gün, HRT = 2.04 gün, Membran: Ext (MF/Tub)	7.5-8.2	10359 [±] 5926	90.4	557 [±] 303	-	-	-	[Dacanal ve Beal, 2010]
Anaerobik MBR	OLR = 2.24-6.27 g KOİ /L gün, HRT = 7 gün, Membran: Ext (UF), Biyogaz üretimi = 0.37-0.48 L/ g KOİ	7.3-8.4	14870- 41000	89-92	2000- 3000	-	-	-	[Zayen et al., 2010]
Anaerobik MBR	OLR = 3.9-5 g KOİ /L gün, HRT = 4.16 gün, Membran: Ext (UF/flat sheet), Biyogaz üretimi = 4.5-7.0 L/ gün	-	16000- 22000	40-60	-	-	-	-	[Do et al., 2009]
Anaerobik MBR	OLR = 0.7-4.9 g KOİ /L gün, HRT = 1-7 gün, Membran: Batık (UF/Cap), Biyogaz üretimi = 0.25- 0.45 L/ g KOİ	8-8.9	2800-5000	70-90	750.4- 840	-	-	-	[Bohdziewicz et al., 2008]

Tablo 2.6: Sızıntı Sularının Koagülasyon Prosesi İle Arıtım Sonuçları.

Koagülant Türü	Optimum Proses Koşulları			Atık Su pH	KOİ		NH ₃ -N		TOK		Referans
	pH	(-)	Poli elektrolit (g/L)		(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	
FeCl ₃	4	6.60	0,07	6.60	4135±140	82	-	-	11236540±115	81	[Long et al., 2017]
Al ₂ O ₃	4	7.48	-	7.48	6500	79.2	-	-	-	-	[Huang et al., 2015]
PACl	7	8.76	-	8.76	2954	95	920.4	18	-	-	[Mohd-Salleh et al., 2018]
PACl	7	-	-	-	2305	49	1350-2150	29	-	-	[Rui et al., 2012(a)]
PACl + FeCl ₃ + kum	7	-	0,01	-	2305	73	1350-2150	65	-	-	[Rui et al., 2012(b)]
FeCl ₃	8	7.95	-	7.95	10623	68.7	2910	12	-	-	[Liu et al., 2012]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	7.5	7.95	-	7.95	10623	55.9	2910	36	-	-	[Liu et al., 2012]
Poli Fe(III) sülfat	6	7.95	-	7.95	10623	56.4	2910	33	-	-	[Liu et al., 2012]
PACl	8	8.3	-	8.3	6200	36.1	-	-	-	-	[Rebolledo et al., 2019]
FeCl ₃	6	8.3	-	8.3	6200	65.0	-	-	-	-	[Rebolledo et al., 2019]

Tablo 2.6: Devam.

Koagülant Türü	Optimum Proses Koşulları			Atık Su pH	KOİ		NH ₃ -N		TOK		Referans
	pH	(-)	Poli elektrolit (g/L)		(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	
Alum	7	8.4	-	8.4	1925	62.8	1184	-	-	-	[Ghafari et al., 2008]
PACl	7.5	8.4	-	8.4	1925	43.1	1184	-	-	-	[Ghafari et al., 2008]
FeCl ₃	3.8	7.4	-	7.4	13500	28.1	-	-	-	-	[Maranon et al., 2008]
Alum	6.0	7.4	-	7.4	13500	27.1	-	-	-	-	[Maranon et al., 2008]
PACl	8.3	7.4	-	7.4	13500	26.4	-	-	-	-	[Maranon et al., 2008]
FeCl ₃	5.0	8.2	0,04	8.2	4100	55.0	1040	-	1430	-	[Amokrane et al., 1997]
Alum	5.5	8.2	0,04	8.2	4100	42.0	1040	-	1430	-	[Amokrane et al., 1997]
FeCl ₃ olarak)	(Fe ³⁺ 8.9	7.56	-	7.56	617	77.4	125	43.2	-	-	[Orescanin et al., 2011]
Alum	4	8.3	-	8.3	2660	30	970	-	-	-	[Aziz et al., 2007]

Koagülasyon-flokülasyon prosesi sızıntı atık sularının biyolojik ve membran prosesleri ile arıtımı öncesinde bir ön arıtım aşaması olarak uygulanmaktadır. Düşük KOİ, BOİ ve TOK gideriminin yanısıra arıtım tesis yer ihtiyacının büyüklüğü, yüksek koagülant dozajı, atık çamur oluşumu ve proses parametrelerinin kontrolünün gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir [Renou et al., 2008]. Biyolojik prosesler (aerobik, anoksik, anaerobik, nitrifikasyon/denitrifikasyon gibi) ise özellikle BOİ/KOİ oranı > 0.50 'in üzerinde olan sızıntı atık sularından biyolojik ayrıştırılabilir organik maddeler (KOİ ve BOİ giderimi) ve $\text{NH}_3\text{-N}$ gideriminde oldukça etkilidir [Yao, 2017], [Omar and Rohani, 2015]. Ancak; katı atık depolama alanının yaşlanmasına bağlı olarak sızıntı atık sularının bileşimdeki değişimler, yüksek $\text{NH}_3\text{-N}$ içeriği, sızıntı atık sularındaki toksik ve biyo-refrakter bileşiklerin varlığı kullanılan klasik atık su arıtım prosesinin önündeki en büyük zorluklardır. Ayrıca bu klasik arıtım prosesleri arıtım deşarj kriterlerini sağlamada yetersiz kalmaktadır. Adsorpsiyon prosesi ise biyolojik prosesler ile arıtılmış sızıntı atık sularından renk, ağır metaller, inert KOİ ve bazı biyo-refrakter organiklerin giderimde kullanılmaktadır. Ancak bu proses ile kirleticiler sadece faz değişimi ile giderildiğinden problem sadece ötelenmekte olup, prosesin aşırı aktif karbon kullanımı ve rejenerasyonu, yüksek proses maliyeti gibi dezavantajları bulunmaktadır [Renou et al., 2008]. İlgili deşarj kriterlerini sağlamak için yukarıda ifade edilen klasik sızıntı suyu arıtım prosesleri ile birlikte ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) gibi basınç sürücülü membran prosesler kullanılmaktadır [Li et al., 2010]. RO prosesi düşük toplam çözünmüş katı (TDS) içeriğine sahip sızıntı suları için daha etkindir. Yüksek TDS veya tuz içeriğine sahip sızıntı sularının arıtımı için ise evaporasyon ve elektrodializ prosesleri önerilmektedir. Ancak yüksek TDS membran proseslerde membran porlarının tıkanması problemi ortaya çıkmaktadır. Biyolojik + evaporasyon-kristilizasyon prosesi ile sızıntı suyunun KOİ (80,000 mg/L'den 3,000 mg/L'ye) ve çözünmüş tuz içeriği (100,000 mg/L'den 300 mg/L'ye) önemli ölçüde giderilebilir [Schoeman et al., 2003]. Ancak amonyum azotu ise belirli bir değerin altına (1000 mg/L) düşürülememektedir. Bu kapsamda son yıllarda yüksek giderim verimi, düşük çamur üretimi, yüksek yükleme hızı, arıtım proses alanının küçük olması gibi bazı avantajlar sağladığından dolayı sızıntı atık sularının arıtımında membran biyoreaktör (MBR) prosesi tercih edilmektedir. Sızıntı atık suyu MBR arıtma prosesi, biyolojik arıtmanın yapıldığı anoksik ve aerobik havuzlar, UF ve NF membran proses adımlarından oluşmaktadır. Bu MBR prosesi ile arıtılan sızıntı atık suları atık su kanalına

verilebilecek niteliğe getirilmektedir. Ancak, membran proseslerin en büyük dezavantajı ise büyük miktarda proses yan ürünü (konsantre sızıntı suyu; ham arıtılmamış sızıntı suyunun yaklaşık %10-30'nı oluşturmaktadır) açığa çıkarmalarıdır [Calabro et al., 2010]. Ayrıca membran proses konsantrelerinde ise yüksek konsantrasyonlarda biyo-refrakter ve ksenobiyotik organik maddeler (humik ve fulvik asitler, aromatik bileşikler, uzun zincirli hidrokarbonlar, organik klorlu bileşikler, pestisitler, farmasötikler, kişisel bakım ürünleri ve endokrin bozucular, gibi) ve inorganikler (yüksek TDS, ağır metaller, amonyum azotu, çözünmüş elementlerin anyonik ve katyonik türleri gibi) bulunmakta olup, alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılmalıdır [Zhang et al., 2013]. Sızıntı suyu membran konsantrelerinin arıtımı ise katı atık depolama alanına geri devir, solidifikasyon, evaporasyon ve ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) ile oksidasyon şeklinde yapılabilmektedir [Calabro et al., 2010]. Katı atık alanına membran konsantrelerinin geri devri, bu arıtım teknolojileri arasındaki en ekonomik olanıdır. Ancak, sızıntı suyu membran konsantrelerindeki maddeler katı atık depolama alanının biyogaz üretim veriminin düşmesine ve sızıntı atık suyunun biyolojik okside olabilirliğini daha da güçleştirmektedir. Bu durum mevcut ham sızıntı suyu arıtım tesis performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Evaporasyonun; büyük yer ihtiyacı, yüksek işletme maliyeti, ekipman korozyonu, zayıf kararlılık ve güven gibi dezavantajlara sahiptir.

Sızıntı suyu arıtım proses çıkışlarına uygulanan sıkı ulusal standartlar sebebiyle MBR ile birlikte membran bazlı arıtım proseslerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır [He et al., 2015]. MBR prosesinden sonra nanofiltrasyon ve ters osmoz prosesleri uygulanarak ilgili deşarj standartları sağlanabilmektedir. Fakat bu durumda da büyük hacimlerde kirleticileri (özellikle biyolojik olarak parçalanamayan) içeren RO ve NF konsantreleri ortaya çıkmaktadır [Hou et al., 2017]. Sonuçta membran konsantrelerinde yüksek konsantrasyonlarda biyolojik oksidasyona karşı dirençli organikler ve inorganik tuzlar bulunmaktadır. Bu durum katı atık yönetiminin en problemli yanıdır. Membran konsantreleri doğrudan deşarj edilmesi veya düzenli katı atık alanına gönderilmesi durumunda kalıcı dirençli organikler ve tuzların birikimi nedeniyle sızıntı suyunun biyolojik aktivitesi azalacak ve iletkenliği ise artmış olacaktır [Talalaj and Biedka, 2015]. Sızıntı suyunun yüksek tuzluluğu NF membranlarının daha kısa sürede tıkanmasına, NF ve RO membranların verimlerinin azalmasına yol açmaktadır.

Sızıntı suyu için kriter katmanı (12 göstergeli alt kriter katmanı) olarak üç yönlü hiyerarşik yapısı (çevre, ekonomik ve atık yönetim faydaları) üzerine son zamanlarda bir model çalışması yapılmıştır [Zhang ve Yue, 2017]. Bu model çalışması sadece sızıntı suyu arıtım proses konsantrelerini arıtımını değil aynı zamanda diğer çevre kirliliği kontrol teknolojilerinin değerlendirilmesi ve model yapılarını da analiz etmektedir. Membran konsantresinin kirlilik kontrol teknolojisinde her bir indeksin toplam sıralamalı ağırlığı ise KOİ giderim verimi > NH₃-N giderim verimi > yatırım maliyeti > işletme maliyeti > prosesin kullanım kolaylığı > teknolojiye hazırlık ve uygunluk derecesi şeklindedir. RO konsantresi ile uğraşmak zor olsa da batık yakma ile buharlaştırma (SCE) üç yönlü fayda için de optimumu göstermekte olup ekonomik bakımdan belirgin bir avantaja sahiptir. Mekanik buhar sıkıştırma (MVR) ham sızıntı suyunu buharlaştırmak için çok uygun bir işlem olup, MVR'nin NF konsantresini arıtmaktan daha yüksek skora sahip olduğu görülmüştür. Koagülasyon-sedimentasyon ile birlikte ileri oksidasyon prosesi (AOP) kullanmak kirleticilerin kontrolü bakımından daha yüksek performansa veya verime sahip olduğu belirtilmiştir. Bu konuda hala gelişmeler ve yapılan çalışmalar devam ettiğinden dolayı yönetimin faydaları bakımından bu üç teknik arasında çok fazla fark bulunmamaktadır. Kapsamlı bir değerlendirme yapıldığında SCE> MVR> AOP şeklindedir.

2.4. Sızıntı Suyu Membran Konsantrelerinin Özellikleri ve Arıtımı

Basınç sürücülü membran prosesler (UF, NF ve RO) sızıntı sularının arıtımında en etkili proseslerdendir [Li et al., 2007 and 2010]. Bu prosesler atık sulardaki birçok çözünmüş organik maddeleri (DOM) giderme gücüne sahiptir. Bu yüzden biyolojik arıtım prosesleri ile ileri membran prosesler birlikte kullanıldığı bir arıtım prosesi sızıntı suyu gibi atık sular arıtılmaktadır. Membran prosesler kararlı arıtım çıkış kalitesine ve yüksek arıtım verimine sahip olmasına rağmen yüksek işletme ve yatırım maliyeti, kısa membran servis süresi ve membran konsantresi gibi ikincil bir kirlilik oluşturma şeklinde dezavantajları vardır. Ancak, ileri membran proseslerinde özellikle yüksek miktarlarda NF veya RO konsantre sızıntı suyu ortaya çıkmakta olup, genellikle arıtım tesisine giren sızıntı suyunun yaklaşık %13-40'dur [Fernandes et al., 2017; Labiadh et al., 2016], [Calabro et al., 2010], [Zhang et al., 2009], [Bruggen et al., 2003]. MBR arıtım proses konsantresi ise tekrardan katı atık düzenli deponi

sahasına geri devir yapılmaktadır (toplam arıtılan sızıntı suyunun genellikle %13-40 membran konsantresi olarak geri devrettirilir). Ancak membran konsantrelerinin kısa süreli etkileri çok fazla olmasa bile oluşan sızıntı suyu karakterizasyonu ve deponi sahasından biyogaz üretimi üzerine uzun süreli etkileri negatif etkileri doğurmaktadır [Calabro et al., 2010].

Konsantre sızıntı sularının en önemli özelliği yüksek $KOİ$ ve düşük $BOİ_5$ içeriğine sahip olmalarıdır [Calabro et al., 2010]. Membran konsantrelerinde kalıcı organikler (hümik ve fulvik asitler, aromatik bileşikler, uzun zincirli organik bileşikler ve halojenli hidrokarbonlar) yüksek konsantrasyonda olup, bulundukları çevre için potansiyel tehlikeye sahiptirler [Zhang et al., 2013]. Kalıcı organik bileşiklerin yanı sıra membran konsantrelerinde amonyum azotu (NH_3-N), ağır metaller, klorlu organikler ve inorganik tuzlar da bulunmaktadır. Genel olarak bakıldığında, arıtılmamış sızıntı suyu ve MBR proses konsantrelerinde benzer kirleticiler olmasına rağmen; membran konsantrelerinde kalıcı organik bileşikler, NH_3-N , ağır metaller, klorlu organikler ve inorganik tuzlar gibi kirleticilerin konsantrasyonları çok daha yüksektir. Tüm bu bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarını içeren membran konsantrelerinin arıtımı problemleri bir husustur. Sızıntı suyu konsantrelerinde en büyük kirleticilerden biri de hümik ve fulvik asitler gibi doğal organik maddelerdir. Bu konsantrelerin %61.7'si hümik ve %75' i ise fulvik asitlerden oluşmakta olup, biyolojik toksisiteye sebep olmaktadır [He et al., 2015]. Sızıntı suyu membran konsantrelerindeki hidrofilik organikler ve hümik maddelerin biyolojik oksidasyonu düşüktür [Clarke et al., 2015], [Zhang et al., 2013]. Hümik maddeler diğer organikler ve metal iyonları ile kolaylıkla etkileşmekte olup, kimyasal türlerin taşınımı, mobilitesi ve çevresel hızı üzerine önemli derecede etki etmektedirler. Aktif çamur gibi klasik biyolojik prosesler ile sızıntı suyu membran konsantrelerini doğrudan arıtmak oldukça zordur. Bu yüzden sızıntı suyu membran konsantrelerinin arıtımı için etkin ve ekonomik bir proses geliştirme günümüzde en önemli araştırma konularından biri olmuştur. Sızıntı suyu membran konsantreleri gibi oldukça düşük $BOİ / KOİ$ oranına sahip atık suların arıtımı için fiziko-kimyasal yöntemler uygun görünmektedir. Bu konuda koagülasyon, evaporasyon ve ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) gibi en yaygın yöntemler kullanılmaktadır. Evaporasyon sızıntı suyu konsantrelerinden eş zamanlı olarak organik kirleticileri giderir, ancak proses sonucunda ikincil bir konsantre atık oluşumu söz konusudur [Xu et al., 2006]. Koagülasyon membran konsantrelerinin arıtımı için etkili ve ekonomik bir proses olmasına rağmen

konsantrelerden tüm organik maddeleri tamamen gideremediğinden dolayı sızıntı suyu konsantrelerinin arıtımı için bir ön arıtım prosesi olabilir [Ying et al., 2012]. Çin’de bir kentsel katı atık sahası sızıntı suyu MBR arıtım tesisinin nanofiltrasyon konsantrelerinin ($\text{pH} = 6.6 \pm 0.1$, iletkenlik = 25.3 mS/cm , $\text{KOİ} = 4135 \pm 140 \text{ mg/L}$, $\text{BOİ}_5 = 124 \pm 5 \text{ mg/L}$, $\text{TOK} = 1440 \pm 115 \text{ mg/L}$, ve kromotografik değer = 250 ± 10) koagülasyon ile arıtılabilirliği çalışılmıştır [Long et al., 2017]. AOPs’leri ise sızıntı suyu konsantrelerindeki organik maddeleri doğrudan oksitleyebilir ve bu organik maddeleri daha basit organik maddelere dönüştürebilirler. Bu sayede dönüştürülen basit organikler biyolojik prosesler ile kolayca oksitlenebilir [He et al., 2015], [Cortez et al., 2011]. Yüksek işletme maliyeti sebebiyle sızıntı suyu konsantresi gibi atık suların arıtımında AOPs prosesi ile birlikte koagülasyon gibi bir fizikokimyasal proses şekli tercih edilmektedir. Kullanılan bu proses ile atık sudaki kirleticilerin giderimi yanısıra AOPs prosesleri ile giderimi zor organik bileşikler biyolojik parçalanabilir bileşiklere dönüştürülerek giderimleri kolaylaştırılmış olur. Bu durumda koagülasyon + AOPs (Elektrooksidasyon, Fenton, Elektro-Fenton gibi) sızıntı suyu membran konsantreleri gibi kalıcı organik bileşikleri içeren atık suların arıtımı için çok etkili bir arıtım proses alternatifi olacaktır. Ancak proses koşullarının optimize edilmesi ve işletme maliyeti ve diğer proses dezavantajları ortaya konulması gerekmektedir.

2.5. Kimyasal Koagülasyon Prosesi

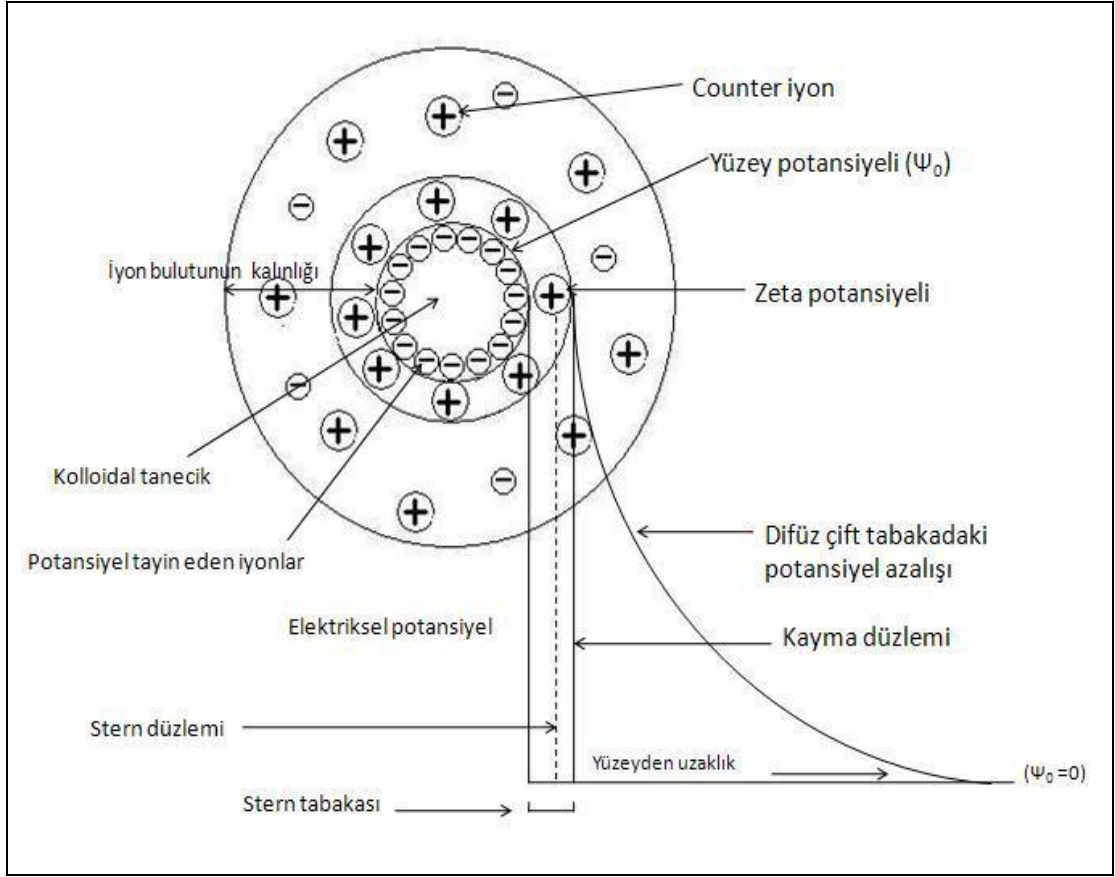
Ön, son veya ana arıtma olarak uygulanabilen kimyasal koagülasyon-flokülasyon ve çöktürme yöntemi, atık suya kimyasal madde ilavesi ile kolloidal maddelerin kararsızlaşmasını sağlayarak flok oluşturma ve kirletici maddeleri bünyesinde toplayan flokların çöktürme, filtrasyon ya da yüzdürme proseslerinden biri ve veya birkaçının kullanılması ile sudan uzaklaştırılması işlemlerinden oluşmaktadır.

Atık sularda ve yüzey sularında dağılmış çökemeyen, 0,1 milimikron ile 100 mikron arasında parçacık boyutuna sahip katı maddelerin çoğunluğunu, kolloidal tanecikler oluşturur. Sularda askıda bulunan bu tanecikler hidrofilik ve hidrofobik olarak sınıflara ayrılır. Hidrofilik partiküller yüzeylerinde suda çözünen grupların (amino, karboksil, sülfonik, hidroksil vb.) varlığı sebebiyle suya karşı çekim gücü oluştururlar ve bundan dolayı taneciğin yüzeyinde bağlı su veya hidrasyon suyu diye adlandırılan film ya da su tabakası oluşur. Askıda bulunan tanecikler kendi durgun

yüklü kuvvetleri nedeniyle kararlı haldedirler. Çoğu kolloidal maddeler (-) yüklü olduğundan birbirini iterek sularda asıltı halinde bulunurlar. Hidrofobik kolloidlerin suya karşı çekim gücü olmadığından dolayı sahip oldukları pozitif yük sayesinde kararlı halde kalırlar. Kolloidler yüzey yüklerini kolloidin içindeki yüklü gruplardan ya da yüklü grupların adsorbsiyonu ile kazanırlar. Elektriksel çift tabaka teoreminden elde edilen kolloidin yüzey yükünün ölçüsüne zeta gerilimi (zeta potansiyeli) denir [Reynolds,1977], [Gengeç, 2012]. Çift tabaka teoremi Şekil 2.3' te verilmiş olup, zeta potansiyeli de aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$\zeta = \frac{4 \times \pi \times q \times d}{D} \quad (2.1)$$

- ζ = Zeta gerilimi (mV)
- q = Birim alandaki yük
- d = Yükün etkin olduğu kesme yüzeyini çevreleyen tabakanın kalınlığı
- D = Sıvının dielektirik sabiti

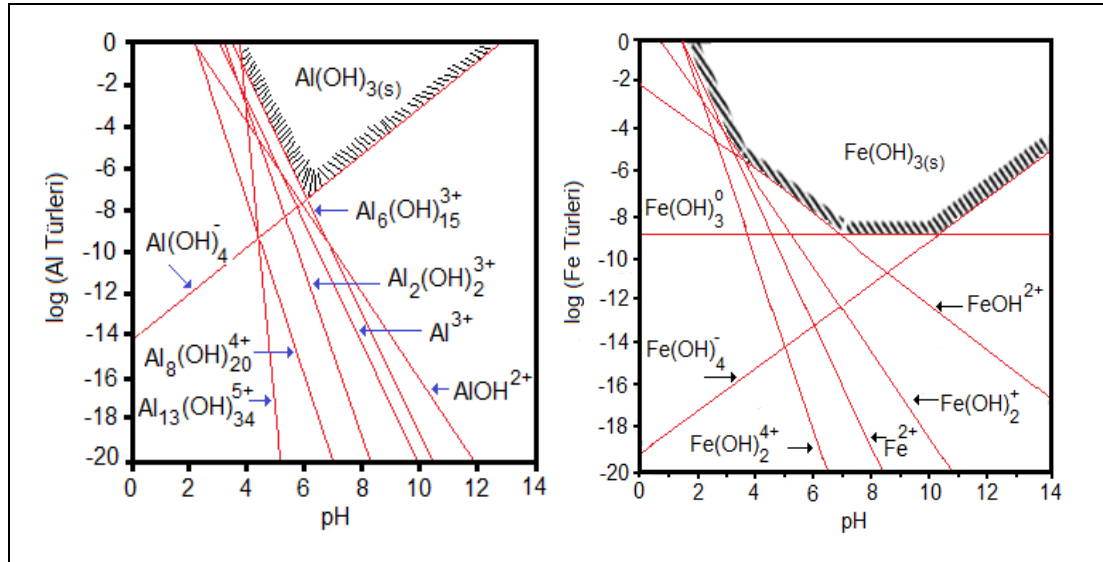
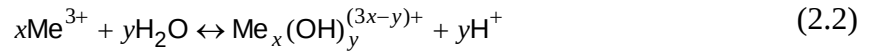


Şekil 2.3: Çift Tabaka Teoremi.

Elektriksel çift tabaka (Şekil 2.3) sabit tabaka veya stern tabakası olarak da adlandırılan iç bölge ve difuse veya hareketli bölge olan dış bölge olmak üzere iki bölümdür. Stern tabakası yüzeye bağlı olarak oldukça güçlü bağlanmış olan iyonları, dış bölge ise elektrostatik güçlerin ve rastgele termal hareketlerin belirleyici olduğu bir denge halinde olan iyonları içerir. Kolloidin yüzeyindeki potansiyel artan mesafe ile ters orantılı olarak azalır veya çözeltinin yüküne eşit olur. Yüklü çift tabakanın itme güçleri partiküllerin birbirinden uzaklaşmasına ve neden olur. Kolloidlerin kararlılığı itme ve çekme kuvvetlerinin bağlı büyüklüğüne bağlıdır. İtme kuvvetleri kolloidlerin durgun yük kuvvetlerine bağlı olarak oluşurken, çekme kuvvetleri kolloidlerin anlık yaklaşmalarıyla etkili olan van der Waals güçleri nedeniyle oluşur. Bunların büyüklüğü zeta potansiyeli ile ölçülür. Yüksek zeta potansiyeline sahip olan partiküller oldukça stabildirler. Ayrıca bağlı su tabakasının varlığı ve kalınlığı da kolloidal maddelerin yakın temasını önlediğinden dolayı kolloidin kararlılığını etkiler [Reynolds,1977], [Gengeç, 2012].

Zeta potansiyelini etkileyen önemli faktörlerden biri atık suyun veya sulu çözeltinin pH'ıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değerindeki noktaya izoelektrik nokta denir ve bu nokta kararlılığın en düşük olduğu nokta olup koagülasyon için en uygun noktadır. Kolloidler, pH değeri izoelektrik noktanın üstünde ise, amino gruplarının yüksüzleşip, karboksil grubunun iyonlaşmasıyla ($-\text{COO}^-$) (-) yükle yüklenir. Kolloidal madde, pH değeri izoelektrik noktanın altında olduğunda, karboksil grubu iyonlaşmaz ve amino grubunun iyonlaşmasıyla ($-\text{NH}_3^+$) (+) yükle yüklenir.

Kimyasal koagülasyonda en yaygın kullanılan koagülantlar Fe^{3+} (FeCl_3 , poli Fe^{3+} klorür, Fe^{3+} sülfat gibi) ve Al^{3+} (alum, sodyum aluminat, poli alüminyum klorür, poli alüminyum sülfat, alüminyum klorür gibi) tuzlarıdır. Çözeltideki alüminyum iyonları, aşağıdaki eşitlikteki gibi (Me : Al^{3+} veya Fe^{3+}) çözeltinin pH'a bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerinin oluşmasına yol açmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Sulu Ortamda pH Değerine Bağlı Olarak Al ve Fe Türlerinin Değişimi.

Çözeltide bu iyonların polimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşan bazı monomerik ve polimerik alüminyum türleri: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 'dır [Benefield et al., 1982]. pH 9'ın üzerinde ise

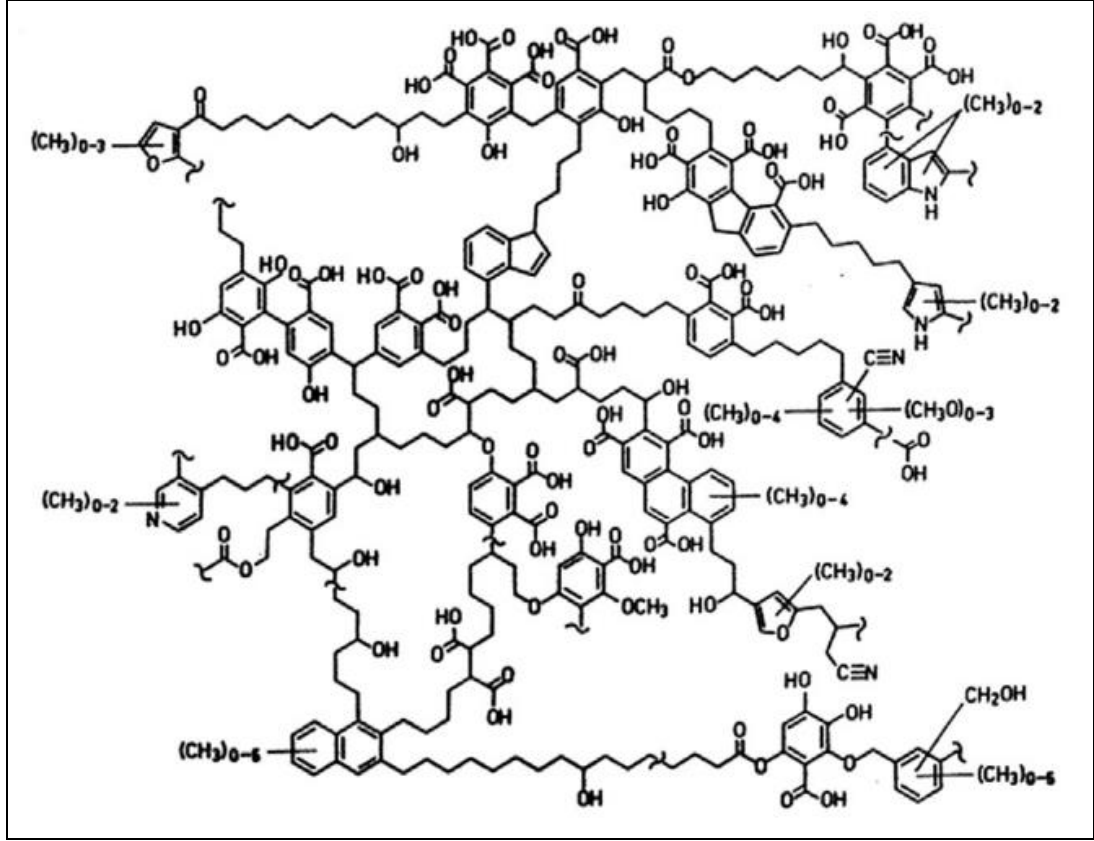
çözeltide hidroksil $Al(OH)_4^-$ oluşmaktadır. pH 4-7 arasında pozitif yüklü polihidroksil kompleksleri etkili koagülant türleridir. Aşırı doygunluk durumu ve amorf alüminyum hidroksit; $Al(OH)_{3(s)}$ floklarının oluşumu ile suda flokların bir araya gelerek yumaklaştığı görülür. Oluşan $Al(OH)_{3(s)}$ floklarının çözünürlüğü oldukça düşük olup, oluşan flokların pH = 7.6 'da pozitif ve pH = 8.2 üzerinde ise negatif yüklü olduğu görülür.

Fe^{3+} inorganik koagülanlar (genellikle $FeCl_3$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ gibi) kullanılması durumunda çözeltinin pH bağlı olarak pH 4.5-9.0 arasında oluşan hidroliz reaksiyonları monomerik ve polimerik $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(H_2O)_2^+$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$ gibi Fe-hidroksil türleri oluşturmaktadır. pH 3-13 aralığında çözünmeyen sulu demir hidroksit oluşmaktadır. Asidik pH'da flok yükü pozitif, alkali pH'da negatif, pH 6.5-8.0 aralığında ise karışık yüklüdür. Çözeltide pH 9.5 gibi yüksek pH değerlerinde ise $Fe(OH)_4^-$ şeklinde anyonik türler oluşmaktadır. Elektrostatik çekim veya kompleksleşme reaksiyonları ile çözeltide $Fe(OH)_{3(s)}$ flokları meydana gelmektedir [Benefield et al., 1982].

2.6. Doğal Organik Maddeler (NOM) ve Karakterizasyonları

Doğal organik maddeler, toprak ve sedimentlerin yanı sıra yüzey sularında, içme sularında ve atık sularda bulunan, hayvan, algler ve birçok karasal ve sucul bitkilerin dekompozisyonu sonucu oluşan kompleks yapıda maddelerdir (Şekil 2.5). Organik bileşiklerin heterojenik karışımı olan NOM'lar; hümkik asitler, fulvik asitler, huminler, polisakkaritler, proteinler, yağlar ve peptitler gibi birçok maddenin kompleksleşmesiyle oluşur. Doğal organik maddelerin karakterizasyonu, miktarları ve kompozisyonları yerleşim yerlerinin iklimine, coğrafyasına ve topografyasına göre değişiklik göstermektedir [Urbanowska, and Kabsch-Korbutowicz, 2016], [Bhatnagar, and Sillanpää, 2017], [Korotta-Gamage, and Sathasivan, 2017]. NOM'ların büyük bir çoğunluğunu hümkik asitler, fulvik asitler ve huminler oluşturmaktadır. Aynı zamanda hümkik maddelerin TOK'ların %50'sini oluşturduğu düşünülmektedir [Korotta-Gamage, and Sathasivan, A., 2017]. Fulvik asitlere göre daha büyük moleküler ağırlığa ve karbon içeriğine sahip olan hümkik asitler yüksek pH'larda çözünerek sulara koyu

kahve rengi verirken, fulvik asitler tüm pH'larda yüksek çözünürlüğe sahip olup sulara açık sarı rengi verirler [Ulu, 2016].



Şekil 2.5: Doğal Organik Maddelerin Yapısı.

Kompleks yapıda olan doğal organik maddelerin karakteristik özellikleri farklılık göstermektedir [Mikola, et al., 2013]. Tablo 2.7’ de verilen farklı NOM’ ların karakteristik moleküler özelliklerine bakıldığında; karbonhidratlar ve proteinler moleküler ağırlık bakımından geniş bir skalaya sahipken hümik asitler, fulvik asitler ve yağ asitlerinin daha dar skalaya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, kimyasal koagülasyon prosesi için önemli olan yük ve çözünürlük açısından da doğal organik maddeler farklılık göstermektedirler. NOM’ ların kompleks yapıda olup oldukça farklı karakterizasyona sahip olmalarından dolayı oldukça fazla analiz yöntemleri mevcuttur. [Bhatnagar, and Sillanpää, 2017]’ nin yaptığı çalışmaya bakıldığında (Tablo 2.8); iyon değiştirici reçineler, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPSEC), UV-VIS spektroskopisi, floresan spektroskopisi, gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi gibi birçok analiz metodu mevcuttur. Tablo 2.8’ deki analiz yöntemlerinden en çok iyon değiştirici reçineler, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPSEC), UV-VIS spektroskopisi ve floresan spektroskopisi kullanılmaktadır.

Tablo 2.7: Farklı NOM Türlerinin Belirleyici Moleküler Parametreleri.

NOM	Moleküler Ağırlık (kDa)	En Yaygın Fonksiyonel Grupları	Yükleri (4<pH<10)	Sudaki Çözünürlüğü
Hüyük Asitler	2-5	Alifatik ve aromatik COOH, OH ve OCH ₃ aromatik CO	Negatif	Yüksek pH' larda iyi çözünürlük
Fulvik asitler	0,5-2	Alifatik ve aromatik COOH, OH ve OCH ₃ aromatik CO	Negatif	Yüksek
Karbonhidratlar	0,18-3000	OH, CO, COOH	Yan gruplara bağlı	Yan gruplara bağlı
Proteinler	10-1000	NH ₂ , COOH, OH, SH	Yan gruplara bağlı	Yan gruplara bağlı
Yağ asitleri	0,25-0,85	COOH	Negatif	Zincir uzunluğuna bağlı
Aminoasitler	<0,2	CHN ₂ , COOH	Yan gruplara bağlı	Yüksek

Tablo 2.8: NOM' ların Analiz Yöntemleri.

NOM Analizleri	
Elementel analiz	IR spektroskopisi
Termal analiz	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
Nükleer manyetik rezonans	Gaz kromatografisi
Kütle spektrometresi	Jel nüfuz kromatografisi
X-ray kırınımı	İzotakofrez
UV-VIS spektroskopisi	Micellar elektrokinetik kromatografi
İzoelektrik odaklanma	Kılcal elektrokromatografi
Jel elektroforez	Kılcal bölge elektroforezi
İyon değiştirici reçineler	Floresan spektroskopisi
Alan akışın fraksiyonasyonu	Elektron paramanyetik rezonans

NOM' lar hidrofilik ve hidrofobik olarak ikiye ayrılırlar. Hidrofobik organik maddeler çoğunlukla yüksek moleküler ağırlıkta olurken, hidrofilik organik maddeler ise genellikle düşük molekül ağırlığına sahiptir. Hüyük maddeler, doğal organik maddelerin hidrofobik fraksiyonlarını kapsarken, karbonhidratlar, proteinler ve karboksilik asitler ise NOM' ların hidrofobik kısmını oluşturmaktadır [Korotta-Gamage, and Sathasivan, 2017]. Doğal organik maddelerin kimyasal gruplarının hidrofilik ve hidrofobik fraksiyonları ile ilgili iyon değiştirici reçinelerle yapılan çalışmaya ait sonuçlar Tablo 2.9' da verilmiştir. Buna ek olarak, 254 nm dalga

boyundaki spesifik UV absorbans (SUVA₂₅₄) değeri de NOM' ların hidrofilik ve hidrofobik özelliklerine dair bilgi vermektedir. 254 nm dalga boyundaki absorbans değerinin çözülmüş organik karbon (DOC) değerine bölünmesiyle elde edilen SUVA₂₅₄ değeri; <2 ise çoğunlukla yüksek hidrofilik ve düşük moleküler ağırlıklı; 2-4 ise karışık sucul hümik maddeler ve diğer NOM' lar, karışık moleküler ağırlıklı; >4 ise çoğunlukla sucul hümik maddeler, yüksek hidrofobik ve yüksek moleküler ağırlıkta organik maddelerin olduğunu göstermektedir [Ulu, 2015], [Ulu, 2016].

Tablo 2.9: NOM 'ların Kimyasal Grupları ve Fraksiyonları.

Fraksiyon	Kimyasal Gruplar
Hidrofobik <i>kuvvetli asitler</i>	Hümik ve fulvik asitler Yüksek molar kütleli alkil monokarboksilik ve dikarboksilik asitler, aromatik asitler
Hidrofobik <i>zayıf asitler</i>	Fenoller Orta molar kütleli alkil monokarboksilik ve dikarboksilik asitler
Hidrofobik <i>bazlar</i>	Proteinler, aromatik aminler Yüksek molar kütleli alkil aminler
Hidrofobik <i>nötrler</i>	Hidrokarbonlar, aldehitler, yüksek molar kütleli metil ketonlar ve alkil alkoller, eterler
Hidrofilik <i>asitler</i>	Hidroksil asitler, şekerler, Düşük molar kütleli alkil monokarboksilik ve dikarboksilik asitler
Hidrofilik <i>bazlar</i>	Amino asitler, pürinler, piridinler
Hidrofilik <i>nötrler</i>	Polisakkaritler, aldehitler ve ketonlar

3 boyutlu floresan spektrometresi; hızlı ve hassas sonuç vermesi, ucuz olması, diğer analiz yöntemlerine göre daha uygulanabilir olması ve paramanyetik maddelerden etkilenmemesinden dolayı son zamanlarda organik maddelerin fraksiyonlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [Wu, et al., 2012], [He, et al., 2013], [Oloibiri, et al., 2017], [Ignatev, ve Tuhkanen, 2019], [Alexandra Sanchez, et al., 2020]. Literatürde NOM' ların fraksiyonlarının belirlenmesinde floresanlı spektrometre ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların bir kısmı Tablo 2.10' da verilmiştir. Söz konusu tabloda NOM' ların geniş bir emisyon aralığına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 2.10: Literatürde Yapılan EEM Analizlerinde Elde Edilen Ex/Em Değerleri ve Sınıflandırılması.

Sınıflandırma	Hidrofobisite	Ex/Em (nm)	Referans
Hümik ve fulvik benzeri maddeler	Hidrofobik asitler	250,330/417	[Lee ve Hur, 2016]
		241,330/410	[Ye et al., 2016]
		250,360/450	[Ye et al., 2016]
		240,320/400	[Wu et al., 2012]
		240,300/420	[Lu et al., 2009]
		250,360/450	[Oloibiri et al., 2017]
		241,328/405	[He et al., 2013]
		242,352/425	[He et al., 2013]
		240,330/412	[Oloibiri et al., 2017]
		240-275/435-520	[Alexandra Sanchez et al., 2020]
		350-400/450-500	[Wang et al, 2020]
Protein benzeri triptofan bileşikleri	Hidrofobik baz fraksiyonu, Hidrofilik asitler, Hidrofilik nötr fraksiyonlar	230,325/410-430	[Oloibiri et al., 2017]
		280/322	[Wu et al., 2012]
Hümik benzeri maddeler	Hidrofobik asitler	275/310	[Alexandra Sanchez et al., 2020]
		250,310,390/458	[Wu et al., 2012]
		240-360/380-450	[Alexandra Sanchez et al., 2020]
		250,310,360/464	[Lu et al., 2009]
		255/459	[Lee ve Hur, 2016]

İçme ve atık sularda renk ve kokuya neden olan doğal organik maddelerin, son yıllarda yoğun yağmur artışları, sıcaklık değişimleri ve küresel iklim değişikliğiyle konsantrasyonlarında artışlar olmuştur. Bu durum da doğal organik maddelerinin sulardan giderimini ön plana çıkarmıştır. NOM' ların gideriminde adsorpsiyon, koagülasyon ve flokülasyon, sedimentasyon, membran filtrasyon ve dezenfeksiyon gibi birçok metot kullanılmaktadır. NOM' ların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan kimyasal koagülasyon prosesini, NOM' lar yüksek negatif yüklü ve geniş moleküler ağırlıklı kompleks yapıları sebebiyle zorlaştırırlar. Kimyasal koagülasyon prosesiyle yüksek molekül ağırlıklı ve hidrofobik NOM' ların çoğu giderilmektedir. Yüksek nötralizasyonu ve adsorpsiyon en sık ifade edilen kimyasal koagülasyon ile NOM giderim mekanizmalarıdır. Bunlara ek olarak kompleksleşme mekanizmasıyla da NOM' ların giderildiği düşünülmektedir. NOM' ların giderim mekanizması hem

NOM' ların özelliklerine göre hem de kullanılan koagülantın hidroliz kimyasına göre belirlenir [Yan, 2008], [Mikola, 2013], [Korotta-Gamage, and Sathasivan, 2017].

3. MATERİYAL VE METOT

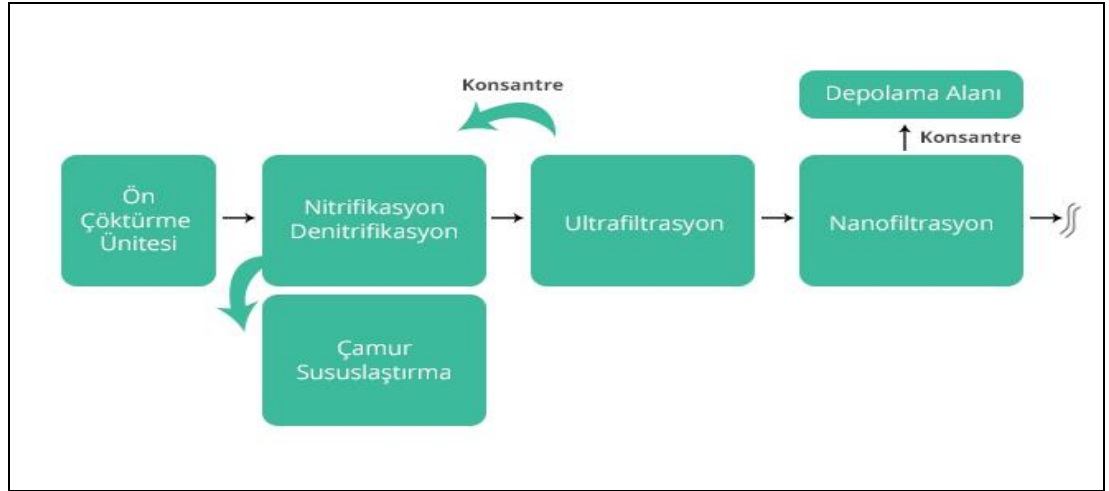
3.1. İstanbul ve Kocaeli Sızıntı Suyu Arıtım Prosesleri

Öncelikle İstanbul ve Kocaeli’de bulunan katı atık bertaraf tesisleri (ABT) konusunda kısa bir bilgi vermek gerekmektedir. İstanbul’da Avrupa yakasında iki (Odayeri ve Seymen) ve Asya yakasında ise bir (Kömürcüoda) düzenli katı atık depolama sahası bulunmaktadır. 1995 yılından itibaren İstanbul’ un belediye atıkları bu tesislerde bertaraf edilmektedir. Bu tesisler Avrupa yakasında Eyüp Göktürk’de (Odayeri ABT, 266 hektar) ve Silivri’de (Seymen ABT, 227 hektar), Asya yakasında ise Şile Karakiraz’da (Kömürcüoda ABT, 233 hektar) mevkieinde kurulmuştur. Bu tesislerde Avrupa yakasında bulunan 4 adet ve Anadolu yakasında bulunan 3 adet aktarma istasyonlarından gelen belediye (evsel) atıkları bertaraf edilmektedir. ABT’lerinde depolanan günlük atık miktarı yaklaşık 18,000 tondur. Gelen atığın yaklaşık %50’si organikdir. Düzenli depolama sahalarına gönderilen atık miktarının azaltılması amacıyla 2011 yılında geri dönüşüm tesisleri ve kompost tesisleri faaliyete başlamıştır [Web 1, 2015]. İstanbul’daki organik atıklardan üretilen kompost miktarı yaklaşık 20.000 ton/yıl’dır. İstanbul’daki düzenli depolama sahalarında çöp gazından üretilen toplam elektrik kapasitesi 68 MWh (1.20 milyon nüfusun hane elektrik ihtiyacına denk gelmektedir)’dir. Yaklaşık 266 hektarlık bir araziye sahip Odayeri, Kömürcüoda ve Seymen düzenli depolama sahalarında çöp sızıntı suyu arıtım, çöp gazından enerji üretim ve tıbbi atık bertaraf tesisleri bulunmaktadır. Tesiste tıbbi atıklar yakılarak bertaraf edilmektedir. Tüm sahanın altyapısı sızıntı suyunun toprağa ve yeraltı suyuna karışmayacak şekilde ilgili mevzuatlara göre düzenlenmiş olup, sızıntı suları sahanın tabanından alınarak sızıntı suyu arıtım tesisine gelmektedir. Borular ile alınan sızıntı suları ön çöktürme veya dengeleme tankına, oradan da membran biyoreaktöre (anoksik-aerobik veya nitrifikasyon-denitrifikasyon-ultrafiltrasyon (UF) membran) girmektedir. Daha sonra Nanofiltrasyon (NF) prosesi ile arıtılmaktadır. Odayeri depolama sahasında oluşan sızıntı suyu arıtıldıktan sonra İSKİ kanalizasyon hattına ve Kömürcüoda sızıntı suyu arıtıldıktan sonra Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ne uygun olarak alıcı ortama (dereye) deşarj edilmektedir. Yukarıda ifade edilen sızıntı suyu arıtım tesisindeki ön çöktürme havuzu, sızıntı suyunun içerisindeki yoğunluğu sudan fazla olan parçacıkların çöktürülerek çamur

havuzuna atılması, geri kalan sızıntı suyunun da biyolojik kısma gönderilmesi amacıyla kullanılır. Ön çöktürme havuzunun içerisindeki mevcut sıyırıcı çalıştırılarak dibe çöken çamur, çamur havuzuna gönderilirken çamurdan arınmış sızıntı suyu biyolojik kısma verilmesi amacıyla pompalanır. Ön çöktürme tankında giriş sızıntı suyundan çıkan çamurun ve anoksik-aerobik tankta arıtım ile oluşan çamur dekantör binasında bulunan bir çamur toplama havuzunda toplanmaktadır. Dekantör binasında; polimer çözeltisi hazırlama ünitesi, yoğunlaştırıcı ünitesi ve dekantör ünitesi bulunmaktadır. Biyoreaktörde oluşan fazla çamur ile ön çöktürmeden alınan ham sızıntı suyu çamuru, çamur havuzunda karıştırılarak susuzlaştırma işlemine tabi tutulur ve çıkan kek şeklindeki çamur kamyonlarla taşınırken sızıntı suyu biyoreaktöre tekrar geri beslenir. Biyolojik arıtmanın amacı sızıntı suyunun içerisinde bulunan organik kirleticilerin mikroorganizmalar ve bakteriler tarafından anoksik-aerobik reaktörlerde oksitlenir. Bu prosese giren sızıntı suyundaki $KOİ = 15.000-25.000 \text{ mg/L}$ iken, proses çıkışında $1000-1200 \text{ mg/L}$ değerlerine düşmektedir. Biyolojik arıtmanın aktif çamur prosesi aerobik ve anoksik fazlarda nitrifikasyon ve denitrifikasyon sonucunda bakteriler tarafından uygun koşullarda sızıntı suyunun içerdiği organik maddelerin ve (-3) değerlikli azotun oksitlenmesi esasına dayanır. Anoksik havuzda, aerobik havuzdan gelen ve nitrifikasyon sonrası nitrit ve nitrate dönüşmüş olan amonyum denitrifikasyon sonucunda azot gazına dönüşerek atmosfere karışır. Anoksik kısma gelen suyun öncelikle nitrifikasyona uğramış olması gereklidir, bu yüzden aerobik havuz ile anoksik havuz arasında sürekli bir sirkülasyon olmaktadır. Bu sebepten dolayı anoksik havuzun dibinde sirkülasyon pompaları mevcuttur. Denitrifikasyonun gerçekleştirebilmesi için sıcaklığın optimum $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH'ın $7.5-8.5$ ve havuzun oksijensiz şartlarda olması gereklidir. Aerobik havuzda gerçekleşen nitrifikasyon işlemi ile denitrifikasyon için nitrit ve nitrat oluşumu sağlanmış olur. Nitrifikasyon bakterilerinin $13-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktan düşük seviyelerde mikrobiyal aktiviteleri düşer, pH'ın $7.5-8.5$ arasında ve çözünmüş oksijenin de en az $1.5-2.0 \text{ mg/L}$ seviyelerinde olması gerekir. Bu şartlar sağlandığında sızıntı suyunun içerdiği amonyum ve $KOİ$ giderimi gerçekleşir. Sızıntı suyu arıtma tesislerinin aerobik havuzunda oksijen kaynağı olarak yüzey havalandırıcılar ve jet havalandırıcılar kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon sisteminde kullanılan membranlar polimerik ya da mineral olabilir. Ultrafiltrasyondan çözünmüş bileşenler geçerken, yüksek moleküler ağırlıklı bileşenler tutulur. İşletme basınçları $2-10 \text{ atm}$ mertebesinde. UF membranlarına giren su $5.5-7.0 \text{ bar}$ basınçla filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır. UF membranlarının

filtreleri 30 nm çapında gözeneklere sahiptir. Nanofiltrasyon (NF) en yeni membran tipi olup, ters ozmos membranlarının biraz daha gevşek halidir. Bu yarı geçirgen membranlar poliamidler, sulfane slfonlardan ve diğeri ince filmliler birleşiklerden üretilmiştir. NF membranları ile NF permeate suyu alıcı ortama deşarj edilebilecek seviyeye gelmektedir. Nanofiltrasyon membranları ile bakteriler, virüsler, pestisitler, organik maddeler, ağır metaller ve bazı tuzlar sudan uzaklaştırılır. NF'na yaklaşık 8-17 bar'lık basınçla modüllerin en altından giriş yapan UF permeate suyu çıkışta kirlilik yüklerinden arınarak NF permeate suyu deşarj edilir. UF membranlarının filtreleri 10 nm çapında gözeneklere sahiptir. İstanbul'da katı atık depolama sahalarına 2008 yılı verilerine göre günde 12,000 ton olmak üzere 1995-2008 yılları arasında toplamda 45 milyon ton atık depolanmış olup, Odayeri'nde 8,000 ton/gün atık ve 2100 m³/gün'dür. Kömürcüoda'da ise 4,000 ton/gün atık 1100 m³/gün sızıntı suyu oluştugu rapor edilmiştir [evre ve Şehircilik Bakanlığı Raporu, 2010; Yıldız and Balahorli, 2008]. Odayeri ve Kömürcüoda p sızıntı suyu arıtma tesislerinin kapasiteleri sırasıyla 2,000 ve 1700 m³/gün'dür. Bu arıtım tesislerinde KOİ ve NH₄-N giderim verimleri %99'ın üzerindedir. Literatür çalışmalarına bakıldığında ilk yıllarda Odayeri sızıntı suyunun KOİ = 70,000 mg/L ve BOİ = 31,000 mg/L iken Kömürcüoda sızıntı suyunun ise KOİ = 50,000 mg/L'dir [Akkaya et al., 2011]. Günümüzde Kömürcüoda ve Odayeri sızıntı suyu KOİ değeri 5,000-10,000 mg/L seviyelerine dşmiş olduğu görülmektedir. Odayeri sızıntı suyunun BOİ değeri 30,000 mg/L'den 5,000 mg/L'lere dşmiş, TKN değeri ise 500-1,000 mg/L'ler den 2,500-3,000 mg/L'lere, pH değeri ise 6'lardan 8'lere yükselmiştir. Kömürcüoda sızıntı suyunun BOİ değeri 40,000 mg/L'den 5,500 mg/L'lere dşmiş, TKN değeri 1,800 mg/L'lerden 2,500 mg/L'lere, pH ise 6.5'lardan 8'lere yükselmiştir. Bu verilere akıldığında bu düzenli depolama sahaları sızıntı sularının yaşı kategorisinde olduğunu ifade edilebilir. Ayrıca, Odayeri ve Kömürcüoda sızıntı suyu arıtım tesislerinin işletme maliyetinin 6-8 \$/m³ düzeyinde olduğu ifade edilmektedir. İSTAÇ verilerine göre Kömürcüoda sahasında 6.137 ton/gün, Odayeri sahasında 9.270 ton/gün ve Seymen sahasında ise 2.737 ton/gün (toplam 18.144 ton/gün) katı atık depolanmaktadır. İstanbul'da geri kazanılamayan günlük 18.000 ton pn 12.000 tonu Avrupa yakasında Silivri - Seymen Atık Bertaraf Tesisi'nde, 6.000 tonu ise Asya yakasındaki Şile – Kömürcüoda Atık Bertaraf Tesisi'nde düzenli depolanarak bertaraf edilmektedir. Bu sahalarda oluşan sızıntı suları Sahası'nda kurulu tesis ile günde 2,000 m³ ve Asya yakasında ise Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası'ndaki tesis ile ise günde 3,000 m³ çöp sızıntı suyu her gün

İSTAÇ tarafından arıtılan arıtılarak deşarj edilmektedir. Kocaeli’de oluşan kentsel katı atıklar İZAYDAŞ tarafından işletilmekte olan Dilovası ve Solaklar Düzenli Depolama Tesisleri’nde yönetmeliklere uygun bir şekilde depolanarak bertaraf edilmektedir. Dilovası Depolama Tesisi 500,000 m³ kapasiteli tek lottan oluşurken, 1997 yılından itibaren işletilen Solaklar Düzenli Depolama Tesisi ise yaklaşık 3,000,000 m³ kapasiteli olup 6’sı evsel ve 1’i tehlikeli atık olmak üzere toplam yedi lottan oluşmaktadır. 2009 verilerine göre Kocaeli Solaklar sızıntı suyunun bileşimi KOİ = 7,300 mg/L, BOİ₅ = 3,350 mg/L, TN = 480 mg/L ve ortalama debi = 600 m³/gün’dür (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Raporu, 2010). İstanbul Kömürcüoda ve Odayeri sızıntı suyu arıtım tesislerinde olduğu gibi Kocaeli sızıntı suyu da benzeri bir MBR tesisi ile (Şekil 3.1) arıtılmaktadır [Web 2, 2018].



Şekil 3.1: İstanbul ve Kocaeli Sızıntı Sularının Arıtımında Kullanılan Prosesin Akış Şeması.

3.2 Kullanılan Sızıntı Suyu Konsantrelerinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada Kocaeli Solaklar (İZAYDAŞ) ve İstanbul Kömürcüoda katı atık düzenli depolama sahalarından temin edilen sızıntı suları ve konsantreleri kullanılmıştır. Her iki sızıntı suyu arıtım prosesinden 2018 Kasım-2019 Kasım arasında belirli aralıklarla örnekler alınmış ve karakterize edilmiştir. Atık suların yapılan karakterizasyon analizlerinin sonuçları Tablo 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1: İstanbul Kömürcüoda Sızıntı Suyu MBR Arıtım Çıkışlarının Analizi.

Parametreler	Dengeleme Tankı	UF Çıkışı	NF Konsantre
pH	8.0 ± 0.1	8.5 ± 0.1	8.1 ± 0.3
Renk (PCU)	8970.0 ± 4	4835 ± 1	41006 ± 3
Absorbans (UV254)	31 ± 0.01	23.6 ± 0.01	178.8 ± 0.01
Absorbans (UV436)	2 ± 0.01	1.5 ± 0.02	13.2 ± 0.2
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	33.4 ± 0.5	19.6 ± 0.25	22.8 ± 0.5
Bulanıklık (NTU)	495.5 ± 4.9	1.0 ± 0.26	1.1 ± 0.2
Toplam Alkalinite (mg/L CaCO ₃)	12535 ± 7.1	4083.3 ± 11.6	4920 ± 14.1
KOİ (mg/L)	12613.3 ± 23.1	2024 ± 2	10726.7 ± 42.4
KOİ (mg/L, 0.45 µm)	12133.3 ± 46.2	2006.7 ± 2.31	10533.3 ± 30.6
BOİ (mg/L)	6250 ± 10	1.5 ± 0.01	5.5 ± 0.2
TOK (mg/L)	3682 ± 5	863 ± 3.61	5102 ± 7
BOİ/KOİ	0.496	<0.10	<0.10
TN (mg/L)	3050 ± 10	285 ± 2	980 ± 5
TKN (mg/L)	3035 ± 10	120.1 ± 1.04	875.3 ± 11.4
NH ₃ -N (mg/L)	3024 ± 12	14.1 ± 0.74	20 ± 0.3
NO ₃ -N (mg/L)	14.7 ± 0.2	34.6 ± 0.3	153 ± 0.2
Sülfat (mg/L)	20.38 ± 1.2	7.5 ± 1.02	131 ± 5.2
Klorür (mg/L)	3626 ± 2.1	4245.3 ± 15.18	4657 ± 11.3
Orto-Fosfat (mg PO ₄ -P/L)	20.38 ± 1.2	10.7 ± 0.8	63.5 ± 4.9
TP	25.41 ± 0.11	12.94 ± 0.10	76.65 ± 0.10
Bor (mg/L)	7.564 ± 0.29	8.173 ± 0.30	11.461 ± 0.61
Ni (mg/L)	0.255 ± 0.02	0.714 ± 0.04	4.318 ± 0.35
Al (mg/L)	0.196 ± 0.06	0.101 ± 0.01	0.131 ± 0.01
Zn (mg/L)	0.204 ± 0.02	0.308 ± 0.01	0.425 ± 0.13
Pb (mg/L)	1.685 ± 0.3	0.654 ± 0.11	0.342 ± 0.10
Fe (mg/L)	7.894 ± 0.30	2.644 ± 0.15	22.7 ± 0.65
Cu (mg/L)	<0.131	<0.131	<0.131
Cr (mg/L)	1.071 ± 0.02	0.813 ± 0.04	2.713 ± 0.09
Cd (mg/L)	<0.054	<0.054	<0.054
Ag (mg/L)	1.034 ± 0.05	1.215 ± 0.06	1.003 ± 0.05

Tablo 3.2: Kocaeli İZAYDAŞ Sızıntı Suyu MBR Arıtım Çıkışlarının Analizi.

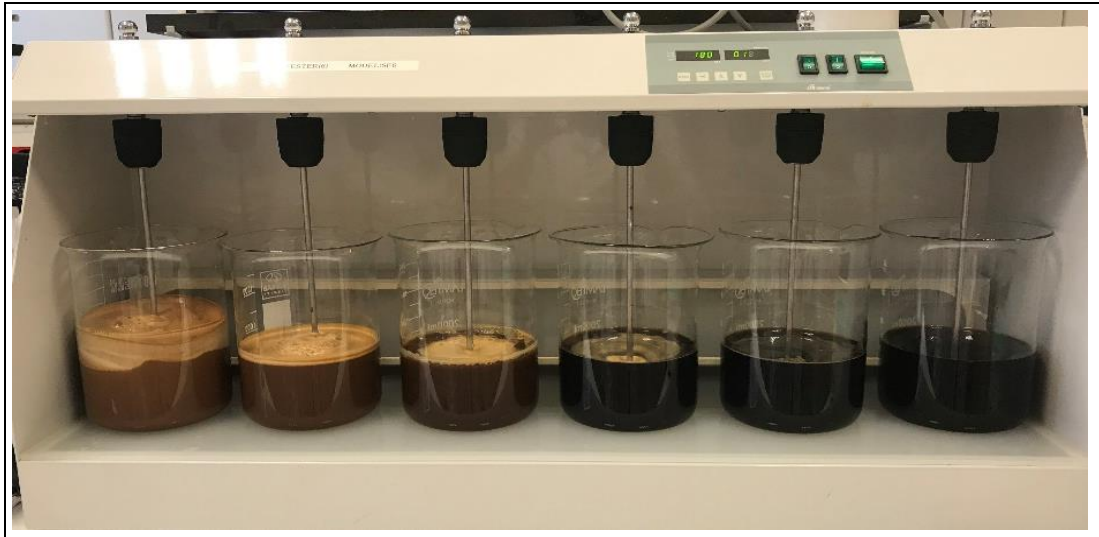
Parametreler	Dengeleme Tankı	UF Çıkışı	NF Konsantre
pH	8.3 ± 0.01	8.4 ± 0.01	6.6 ± 0.01
Renk (PCU)	8615 ± 0.1	2279 ± 0.2	35857 ± 0.1
Absorbans (UV254)	24.3 ± 0.1	10.72 ± 0.01	137.07 ± 0.06
Absorbans (UV436)	1.4 ± 0.19	0.70 ± 0.01	11.1 ± 0.15
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	28.8 ± 0.10	18.05 ± 0.01	23.5 ± 0.03
Bulanıklık (NTU)	863.3 ± 1.53	1.0 ± 0.01	1.0 ± 0.01
Toplam Alkalinite (mg/L CaCO ₃)	11632.5 ± 10.61	25.30 ± 14.14	1515 ± 7.07
KOİ (mg/L)	11980 ± 128.58	887.2 ± 54.45	10840 ± 69.28
KOİ (mg/L, 0.45µm)	10970 ± 174.36	885 ± 44.06	10696 ± 13.11
BOİ (mg/L)	7500 ± 10	1.50 ± 0.1	8.5 ± 0.71
TOK (mg/L)	4368 ± 7	322 ± 9	4090.3 ± 9.07
BOİ / KOİ	0.63	<0.10	<0.10
TN (mg/L)	2360 ± 3	645 ± 1	1810 ± 3
TKN (mg/L)	2315.7 ± 3.75	39.8 ± 1.1	784 ± 4.95
NH ₃ -N (mg/L)	2134.3 ± 2.08	1.5 ± 0.01	217.8 ± 1.22
NO ₃ -N (mg/L)	9.40 ± 0.1	546 ± 2	1120 ± 3
Sülfat (mg/L)	29.75 ± 1.36	4.12 ± 1.02	127.8 ± 1.22
Klorür (mg/L)	3688 ± 3.4	3558 ± 3.2	3433 ± 5.2
Orto-Fosfat (mg PO ₄ -P/L)	23.5 ± 1.06	5.75 ± 0.35	176.5 ± 3.54
TP	30.2 ± 0.1	$7,315 \pm 0.1$	$223,5 \pm 0.2$
Bor (mg/L)	11.796 ± 0.20	-	12.56 ± 0.10
Ni (mg/L)	0.654 ± 0.20	-	3.543 ± 0.25
Al (mg/L)	0.702 ± 0.06	0.05 ± 0.01	0.12 ± 0.02
Zn (mg/L)	0.489 ± 0.02	-	0.897 ± 0.04
Pb (mg/L)	0.653 ± 0.03	-	0.326 ± 0.1
Fe (mg/L)	8.6 ± 0.1	-	19.1 ± 0.02
Cu (mg/L)	<0.131	-	<0.125
Cr (mg/L)	1.095	-	3.493
Cd (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01
Ag (mg/L)	0.961 ± 0.03	-	1.236 ± 0.05

3.3. Deney Düzenekleri

Çalışma kapsamında kullanılan deney düzeneklerine aşağıda yer verilmiştir.

3.3.1. Koagülasyon Deney Düzeneği

Deneyssel alışmalarda İstanbul ve Kocaeli bölgelerinden alınan sızıntı suyu NF konsantrelerinde $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ koagülantları kullanılmıştır. Al^{+3} tuzları için pH 4-8, Fe^{+3} tuzları için ise pH 3-9 aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Koagülant eklendikten sonra 6 N NaOH ve 2 N H_2SO_4 kullanarak pH ayarlamaları yapılmıştır ve daha sonra 2-3 dk 200 rpm'de hızlı karıştırma, 20-30 dk 60 rpm'de yavaş karıştırma işlemleri yapılarak 30 dk çöktürmeye bırakılmıştır ve ardından süzme işlemi yapılmıştır (şekil 3.2 ve şekil 3.3). Her bir koagülant için en çok KOİ ve TOK gideriminin elde edildiği pH değerleri belirlenmiş ve bu değerlerde koagülant dozu çalışmaları 0,10-5,0 g M^{+3} /L (M: Al ve Fe tuzu) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her bir koagülant için optimum doz değerleri belirlenmiştir.



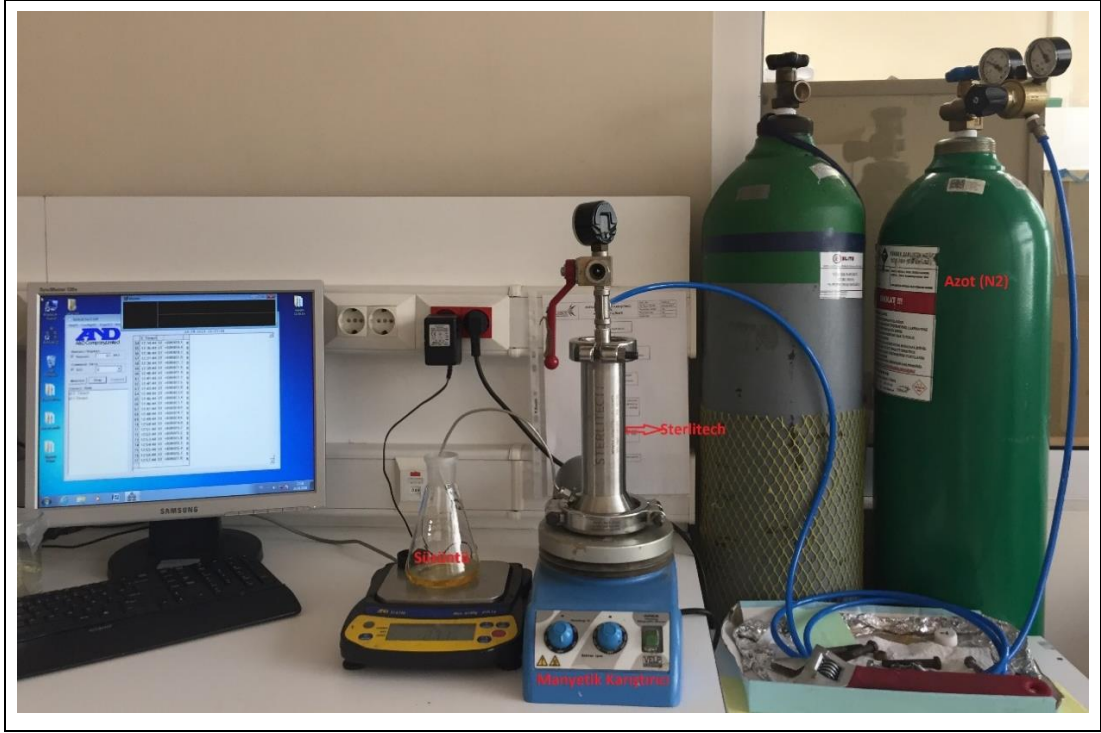
şekil 3.2: Koagülasyon deneylerinde kullanılan jar testi düzeneği-1.



Şekil 3.3: Koagülasyon deneylerinde kullanılan jar testi düzeneği-2.

3.3.2. Membran Filtrasyon Deney Düzeneği

İstanbul ve Kocaeli NF Konsantre ham atık suları $0,45\ \mu\text{m}$, 10 kDa, 1 kDa ve 0,5 kDa olmak üzere farklı boyutlu membranlardan geçirilmiştir. Kullanılan membranlar Microdyn Nadir ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran tipleridir. Şekil 3.4 'de görüldüğü üzere filtrasyon için Sterlitech HP4750 sistemi kullanılmıştır. Gerekli basıncı sağlamak için azot gazı (N_2) kullanılmıştır. Kocaeli NF konsantrelerinin filtrasyonunda tüm membranlar için 4 bar basınçta çalışmıştır. İstanbul NF konsantre atık suyunda ise 10 kDa için 3 bar basınçta çalışılırken, 1 kDa ve 0,5 kDa için 4 bar basınçta çalışılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Membran Filtrasyon’da kullanılan Sterlitech Sistemi.

3.4. Maliyet Analizleri

KOİ, TOK ve diğer giderim verimleri her bir koagülant için tartışılmıştır. İşletme maliyeti ise sadece kullanılan koagülant madde miktarı baz alınarak arıtılan m^3 sızıntı suyu ve sızıntı suyundan giderilen kg KOİ başına hesaplanmıştır. Piyasa araştırması yapılarak birim koagülant maliyetleri belirlenmiş ve bu birim maliyetler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ için birim maliyetler (α) sırasıyla 0.50, 0.10, 0.20 ve 0.20 \$/kg şeklindedir. pH ayarlamalarında NaOH ve H_2SO_4 kullanılmıştır. Kullanılan asit ve baz maliyetleri de (β) ilave edilmiştir (Burada NaOH’in birim maliyeti 0.35 \$/kg ve H_2SO_4 ’in birim maliyeti ise 0.20 \$/kg (%95-98 saflıkta) alınmıştır). Koagülasyon işleminde için tüketilen enerji birim maliyeti ise (γ) 0.066 \$/kWh’dir. Koagülasyonda oluşan çamur (%90 kurulukta) bertaraf birim maliyeti (λ) 0.0276 \$/kg’dır. Bu durumda işletme maliyeti (OC) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

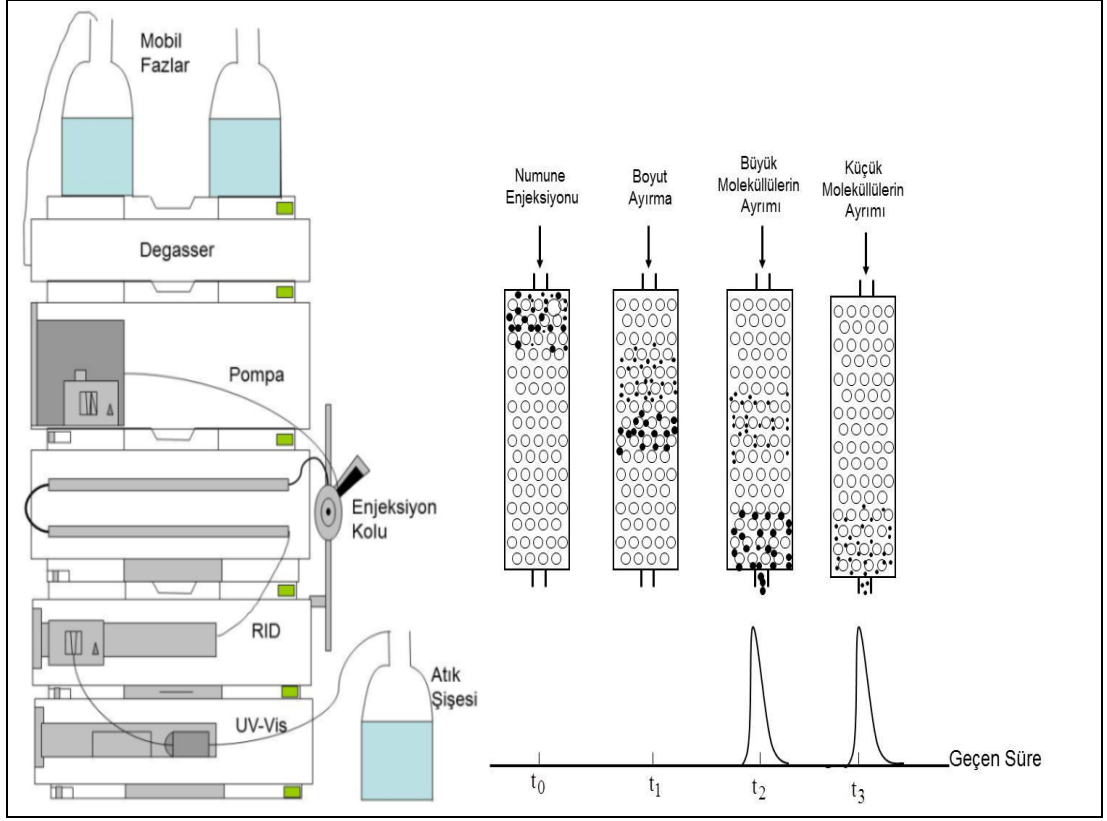
$$OC = \alpha \times C_{\text{koagülant}} + \beta \times C_{\text{asit-baz}} + \gamma \times C_{\text{enerji}} + \lambda \times C_{\text{çamur}} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte kullanılan koagülant miktarı ($C_{\text{koagülant}}$, kg/m³), koagülasyonda pH ayarlanmasında kullanılan asit ve baz miktarı ($C_{\text{asit-baz}}$, kg/m³), koagülasyon işleminde karıştırma işlemleri için kullanılan enerji tüketimi (C_{enerji} , kWh/m³) şeklinde tanımlanmıştır.

3.5. Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Bu çalışmada atık sularının içindeki organik bileşiklerin moleküler boyut dağılımı, boyut eleme kromatografisi tekniği (High performance size exclusion chromatography; HPSEC) kullanılarak da incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, refraktif indeks ve UV-Vis detektörleri ile donatılmış Hewlett-Packard HPLC cihazı kullanılmıştır. Kolon olarak iki adet PSS SUPREMA kolon kullanılmış olup, söz konusu kolonlar (Partikül boyut: 10 µm ve boyutlar: 8x300 mm) sırasıyla 30 ve 1000 Å poroziteye sahip ve 100-30,000 Da ile 100-100,000 Da aralığında molekül ağırlık tayinine uygundur [Gengeç, 2012].

HPSEC polimer maddelerin karakterizasyonunda oldukça yaygın kullanılan bir yüksek performans sıvı kromatografi metodudur. HPLC sistemlerini oluşturan ekipmanlar, Şekil 3.5’de şematize edildiği gibi bir hareketli faz rezervuarı, pompa, enjeksiyon valfi, kolon, detektör, veri kaydedici sistem ve fraksiyonların toplanması arzu edildiği durumlarda ise bir fraksiyon toplayıcıdan meydana gelmektedir. Böyle bir sistemin en önemli parçasını ise, örnek moleküllerinin ayrıştırılmasının gerçekleştirileceği yer olan kolon oluşturmaktadır. Kolon içerisine paketlenmiş olan gözenekli durgun faz materyallerinin partikül çapları oldukça küçük (3-10 µm) olduğundan, kolon boyunca hareketli fazın akışı yüksek basınç sağlayan bir pompa aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. Kromatografik proses ise örnek materyalinin, örnek yükleme valfi aracılığı ile kolona yüklenmesi ile birlikte başlamaktadır. Örnek moleküllerinin ayrıştırılması ise kolon boyunca moleküllerin ve hareketli fazın pompalanması esnasında gerçekleşmektedir. Ayrıştırılması gerçekleşmiş olan moleküller ise hareketli faz ile birlikte kolonu terk ederek (elüe olarak) detektör tarafından dar bir bat (veya pik) olarak belirlenmektedir [Gengeç, 2012], [Lai et al., 2015].



Şekil 3.5: HPSEC' in Şematize Edilmiş Hali ve HPSEC'de Kolon Vasıtası ile İşleyiş Mekanizması.

Bu çalışmada sızıntı suyu NF konsantresinin moleküler ağırlık dağılımı Hewlett-Packard HPLC 1100-series system kullanılarak yapılmıştır. Söz konusu HPLC cihazı bir adet refraktif indeks detektörü ve bir adette UV detektörü ile donatılmıştır. Kolon olarak da iki adet ultrahydrogel (Waters, Product Number: WAT011530 ve WAT011525) kolon kullanılmıştır. Deiyonize su 1 mL/dk akış hızı ile mobil faz olarak kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi ise 100 μ L olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların yorumlanmasında Chem Station yazılım programı kullanılmıştır. Çalışmada PL aquagel–OH 30 (100- 60,000 MW) ve PL aquagel–OH MIXED-H (6,000–10,000,000 MW) kolonları seri şekilde birbirine bağlanarak kullanılmıştır. HPSEC cihazı 1 g/L konsantrasyonda değişik molekül ağırlarına sahip pollulen (25.3, 44.0, 78.3, 152.0 ve 326.0 kDa) ile kalibre edilmiştir. Çalışmamız kapsamında kullanılan RID ve UV detektörlerin çalışma prensipleri sonuçların yorumlanması açısından önemli olduğundan aşağıda söz konusu iki detektör hakkında bilgi verilmiştir [Ulu, 2019], [Gengeç 2012].

- Refraktif İndeks Detektörleri (RID)

RID detektörleri ile analitlerin belirlenme prensibi, kolondan ayrılarak akışlı-küvetten geçen elüsyon sıvısının refraktif (kırılma) indeksindeki değişikliğin ölçülmesine dayanmaktadır. Hareketli faz ile referans küveti arasındaki refraktif indeks (RI) farklılığı ne kadar büyük olursa, ışın demetindeki sapma da o kadar büyük olacaktır. Bu nedenle, hareketli faz ile referans örnek arasındaki refraktif indeks farklılığı ne kadar büyük olursa, detektörün duyarlılığı da o kadar büyük olmaktadır. Diğer taraftan, oldukça kompleks karışımların kolona yüklenmesi durumunda ise referans olarak kullanılan örnek, geniş bir refraktif indeks aralığına sahip bileşenlerden oluşabilir ve bu bileşenlerden bazılarının refraktif indeks değerleri, hareketli fazın refraktif indeksi ile aynı veya oldukça yakın olabilir. Bu durumda, hareketli fazdaki bileşiklerin belirlenmesi oldukça zor, hatta olanaksız olabilmektedir [Gengeç, 2012].

- UV Dedektörleri

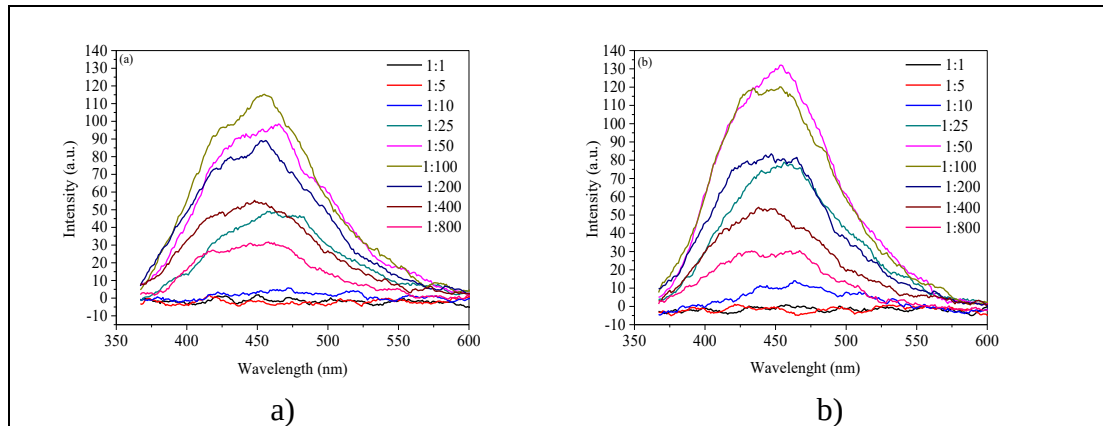
Bu detektörler, elüsyon sıvısı akışlı-küvetlerden geçerken değişik dalga boylarındaki absorbands taramalarının ve istenilen dalga boylarındaki absorbands değerlerinin hassas olarak ölçülmesine izin vermektedirler.

Bu çalışmada RID ve DAD'ın kullanılmasının nedeni her iki detektörün avantajlarının kombine edilmesidir. Çünkü RID çözelti içindeki bütün bileşenlere karşı duyarlı olmasına rağmen duyarlılık seviyesi düşüktür. Diğer taraftan çalışmamızda önemli bir yer tutan atık suların içinde bulunan aromatik bileşikler konusunda herhangi bir veri sunmamaktadır. Hâlbuki UV detektörü kolondan geçen atıksuların UV-Vis bölgesinde spektrumlarının elde edilmesini sağladığı için atık su içindeki bileşenlerin aromatikliği (UV bölgesinde) hakkında bilgi verir ve duyarlılığı RID'ye göre oldukça yüksektir. UV'in bir diğer dezavantajı ise şeker, alkol, inorganik iyonlar gibi UV-Vis absorplamayan bileşenler hakkında bilgi içermemesidir. Atık sular içerisinde bulunan lignin, tannin, humik asit ve değişik aromatik bileşikler gibi çok sayıda bileşik oldukça güçlü bir şekilde UV-Vis absorblar. UV detektörleri genellikle atık suyun organik karbon konsantrasyonu, doğal organik madde içeriği ve bileşenlerin aromatikliği hakkında bilgi verdiği için çevre teknolojilerinde oldukça sık kullanılmaktadır. UV bölgesinde en sık kullanılan dalga boyu 254 nm'dir [APHA, 1998].

Söz konusu çalışmada hem İstanbul NF konsantresi hemde Kocaeli NF konsantresi ve her iki atık su için de belirlenen optimum koagülanıta ($Al_2(SO_4)_3$) koagülasyondan sonra atık sular membranlardan geçirilerek HPSEC analizleri yapılmıştır.

3.6. EEM Analizleri

Self-quenching, moleküllerin konsantrasyona bağlı olarak birbirlerinin yaydığı ışını absorblaması, kendini söndürme olayıdır. (Wang and Feng, 2010)'un organik moleküllerin karakteristik özelliklerinden biri olan enerji transferi olarak tanımladıkları self-quenching durumunun önüne geçilebilmesi için İstanbul NF Konsantre ve Kocaeli NF konsantre atık sularının ham halleri 0,45 μm 'lik şırınga filtrelerden geçirilip 1/800, 1/400, 1/200, 1/100, 1/50, 1/25, 1/10, 1/5 ve 1/1 oranlarında seyreltilerek Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer cihazında 2 boyutlu emisyonlarına bakılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, şekil 3.6 (a)'da görüldüğü gibi İstanbul NF konsantre atık suyu için en yüksek emisyonun olduğu seyreltme oranı 1/100 olarak gözlemlenirken, Kocaeli NF konsantre atık suyu için bu oran 1/50 olarak görülmüştür (Şekil 3.6 (b)).



Şekil 3.6: Farklı Seyreltme Oranlarında 2 Boyutlu Spektrofotometre Analizleri, a) İstanbul NF, b) Kocaeli NF.



Şekil 3.7: Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer Cihazının Görüntüsü.

Daha önce Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Şekil 3.7) 2 boyutlu spektrumları ölçülerek 1/100 (İstanbul NF) ve 1/50 (Kocaeli NF) seyreltme oranları belirlenen ham atık suya ve koagülasyon deneyleri sonrasında elde edilen membran süzüntülerine Horiba Jobin Yvon SPEX Fluorolog 3-2 IHR instrument cihazıyla 3 boyutlu floresanslı spektrofotometre analizleri yapılmıştır (Şekil 3.8). Excitation 5 nm de bir ve 200-700 nm arasında, emission ise 1 nm de bir 200-750 nm arasındadır.



Şekil 3.8: Horiba Jobin Yvon SPEX Fluorolog 3-2 IHR Instrument Cihazının Görüntüsü.

3.7. Yapılan Analizler

- KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)

Çevre Mühendisliği alanında en önemli kirlilik belirleyici parametrelerinden biri olan KOİ analizleri “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 5220 C bölümünde yer alan closed reflux methoduyla titrimetrik olarak yapılmıştır. Karakterizasyon için analizler 5 tekrarlı yapılırken deneysel çalışmalarda 2 veya 3 tekrarlı yapılmıştır. Elde edilen sonucun hesaplanması aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır:

$$KOİ \text{ } mg \text{ } O_2 / L = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{ml \text{ } numune} \quad (3.2)$$

- A = Şahit numune için harcanan FAS miktarı (ml)
- B = Numune için harcanan FAS miktarı (ml)
- M = Titrasyonda kullanılan FAS’ın molaritesi

- BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı)

BOİ analizleri sadece karakterizasyon aşamasında yapılmış olup, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 5210 B bölümünde yer alan çözeltiler kullanılarak respirometrik metot (Oxitorp IS6) ile yapılmıştır. Sızıntı suyunun toksik içeriğinden dolayı BOİ analizi yapılmadan önce atık suya mikroorganizmanın aklimizasyonunu sağlamak amacıyla aktif çamur beslemesi yapılmıştır.

- TOK (Toplam Organik Karbon) ve ÇOK (Çözülmüş Organik Karbon)

TOK ve ÇOK analizleri Shimadzu, TOC-L analyzer cihazı ile ölçülmüştür. TOK analizleri Koagülasyon prosesinde elde edilen TOK giderim verimlerine göre optimum Koagülantın belirlenmesinde kullanılırken ÇOK analiz sonuçları Spesifik UV Absorbans ($SUVA_{254}$) değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

- pH ve İletkenlik

Koagülasyon prosesi için önemli parametrelerden olan pH ve iletkenlik parametreleri Hach Lange 40d multimeter cihazı ile ölçülmüştür.

- Renk

Yapılan çalışmalarda önemli olan renk analizi, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 2120 C bölümünde yer alan metoda göre Perkin Elmer Lambda 45 UV/VIS Spektrofotometre cihazıyla 460 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Kalibrasyonu Pt-Co kullanılarak yapılan renk analizlerinin sonucu PCU birimiyle ölçülmüştür.

- Bulanıklık

Atık suların karakterizasyonu için yapılan bulanıklık analizi Hach 2100 P Turbidimetre cihazıyla ölçülüp, birimi NTU (nephelometric turbidity unit) cinsinden verilmiştir.

- Toplam Alkalinite

Alkalinite analizi “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 2320 B bölümünde yer alan titrimetrik metoda göre yapılmış olup sonuçları mg/L CaCO₃ birimi ile verilmiştir.

$$Alkalinite \text{ mg } \frac{CaCO_3}{L} = \frac{A \times N \times 50000}{ml \text{ numune}} \quad (3.3)$$

- A = Titrasyonda kullanılan sülfürik asit miktarı (ml)

- N = Sülfürik asidin normalitesi

- TN (Toplam Azot), NO₃-N (Nitrat Azotu) ve TP (Toplam Fosfor)

Toplam azot, NO₃-N ve TP analizleri hach marka kitler ile analiz edilmiştir.

- NH₃-N (Amonyum Azotu)

NH₃-N analizleri “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 4500 NH₃ C bölümünde yer alan distilasyon metoduyla yapılmıştır. Distilasyon sonrasında elde edilen numune 0,02 N H₂SO₄

(sülfürik asit) ile titrasyon edilmiştir. Sonucun hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$NH_3 - N \frac{mg}{L} = \frac{A \times 280}{ml \text{ numune}} \quad (3.4)$$

- A = Sülfürik asit miktarı (mL)

- Toplam Kjeldahl Azotu

Kjeldahl azotu analizi “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 4500 N_{org} C bölümünde yer alan metoda göre yapılmıştır. Organik azot yüksek sıcaklıklarda parçalanıp NH₃-N formuna dönüştürüldükten sonra distilasyon metoduyla tayin edilmiştir.

- Ortofosfat

Fosfat analizi “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 4500 P C bölümünde yer alan vanadomolibdofosforik asit metoduna göre yapılmıştır. Perkin Elmer Lambda 45 UV/VIS Spektrofotometre cihazı kullanılarak 420 nm dalga boyunda absorbans ölçülerek hesaplanmıştır.

- Sülfat (SO₄²⁻)

Sülfat analizi “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [APHA, 1998] kitabındaki 4500 SO₄ E bölümünde yer alan türbidimetrik metoduna uygun olarak Hach Lange DR2800 spektrofotometre kullanımıyla yapılmıştır.

Bunlara ek olarak ağır metal konsantrasyonları ICP-OES (Perkin Elmer-Optima 7000 DV) cihazı kullanılarak mg/L biriminde belirlenmiştir. Numuneler cihaza verilmeden önce organik maddelerin parçalanması için 1/5 oranında nitrik asit (HNO₃) eklenmiştir. Ayrıca numunelere dalga boyu taramaları ve belirli dalga boylarındaki absorbans ölçümleri Perkin Elmer Lambda 45 UV/VIS Spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

- Çamur Hesabı

Koagülasyon deneylerinden sonra elde edilen çamur, 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulup desikatörde 45 dakika nemi alınıp ilk tartımları yapılan kaba filtrelerde süzülerek tekrar 105 °C sıcaklıktaki etüvde 1 gün kurutulduktan sonra 45 dakika desikatörde bekletilerek son tartımları yapılmıştır. Çamur hesabı kg/m³ olarak yapılmıştır ve eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$\text{Çamur Miktarı } \frac{kg}{m^3} = \frac{(ilk\ tartım(g) - son\ tartım(g))}{L} \times \frac{1000\ L}{1\ m^3} \times \frac{1\ kg}{1000\ g} \quad (3.5)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. NF Konsantrelerinin Kimyasal Koagülasyon ile Arıtılması

Deneysel çalışmalarda İstanbul ve Kocaeli bölgelerinden alınan sızıntı suyu NF konsantrelerinde Al^{+3} tuzları için pH 4-8, Fe^{+3} tuzları için ise pH 3-9 aralığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Her bir koagülant için en çok KOİ ve TOK gideriminin gerçekleştiği pH değerleri belirlenmiş ve bu değerlerde koagülant dozu çalışmaları 0.10-5.0 g M^{+3} /L (M: Al ve Fe tuzu) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her bir koagülant için optimum doz değerleri belirlenmiştir.

İstanbul bölgesi sızıntı suyu NF konsantresinin $AlCl_3$ koagülantı kullanılarak yapılan koagülasyon deney sonuçları Tablo 4.1 incelenmiştir. KOİ ve TOK giderim veriminin en fazla olduğu değer pH 5 olarak görülmüştür. En düşük toplam maliyet değerinin de pH 5 değerinde 1.415 \$ /kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Aynı pH değerinde KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %82.58 ve %84.97'dir. KOİ ve TOK giderim verimlerini mümkün olan azami seviyede, maliyet unsurlarını ise mümkün olan asgari seviyede tutmak adına $AlCl_3$ koagülantı için optimum koagülant dozu 1.20 g Al^{3+} /L olarak belirlenmiştir. Alum koagülantı incelendiğinde, $AlCl_3$ koagülantında da olduğu gibi en fazla KOİ ve TOK giderim verimlerinin sırasıyla %68.41 ve %69.89 ile pH 5 değerinde gerçekleşmiştir. En düşük toplam maliyet değeri de yine pH 5 değerinde 0.61 \$/kg KOİ olduğu görülmektedir. Optimum pH değeri 5 olarak belirlendikten sonra farklı koagülant dozları da kullanılarak gerçekleştirilen deneyler göz önüne alındığında KOİ ve TOK giderim verimlerinin sırasıyla %60.66 ve %61.40 olarak gözlemlendiği 1.20 g Al^{3+} /L değeri optimum koagülant dozu olarak belirlenmiştir (Tablo 4.2). İstanbul bölgesi sızıntı suyu NF konsantrelerinin arıtımını gerçekleştirmek için yapılan ferrik tuzların koagülasyon çalışmalarında $FeCl_3$ tuzunu incelerken pH 4 değerinde maksimum KOİ giderim veriminin %88.26, TOK gideriminin ise %89.93 olduğu görülmüştür (Tablo 4.3). En verimli giderim değerlerinin gözlemlendiği bu pH değeri 0.76 \$/ kg KOİ ile aynı zamanda en düşük maliyet değerine de sahiptir. pH 4 değerinde gerçekleştirilen doz çalışmalarında 2.84 \$/m³ ve 0.31 \$/kg KOİ maliyetleri ile 1.60 g Fe^{3+} /L değeri bu koagülant için optimum doz olarak seçilmiştir (Tablo 4.3). İstanbul bölgesi için son olarak çalışılan koagülant $Fe_2(SO_4)_3$ gelindiğinde, $FeCl_3$ ile aynı pH değerinde en verimli KOİ ve TOK giderim

verimlerinin (%84.4 ve %86.22) pH 4 değerinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu değerde yapılan koagülant dozu çalışmalarında maliyet değerinin 0.527 \$/ kg KOİ olduğu gözlemlenmiştir. Optimum pH belirlendikten sonra optimum dozun belirlenmesi için yapılan deneylerde, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülantı için 2.50 g Fe^{3+}/L optimum doz olarak belirlenmiştir (Tablo 4.4). Kocaeli bölgesi sızıntı suyu NF konsantresinin AlCl_3 koagülantı kullanılarak yapılan koagülasyon deney sonuçları Tablo 4.5'te incelenmiştir. KOİ ve TOK giderim veriminin en fazla olduğu değer pH 5 olarak grlmştir. En düşük maliyet değerinin de pH 5 değerinde 0.989 \$/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Aynı pH değerinde KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %79.42 ve %81.87'dir. KOİ ve TOK giderim verimlerini mümkün olan azami seviyede, maliyet unsurlarını ise mümkün olan asgari seviyede tutmak adına AlCl_3 koagülantı için optimum koagülant dozunu belirlemek için deneyler yapılmış ve optimum koagülant dozu 0.80 g Al^{3+}/L olarak belirlenmiştir (Tablo 4.5). Alum koagülantı incelendiğinde, AlCl_3 koaglantında da olduğu gibi en fazla KOİ ve TOK giderim verimlerinin sırasıyla %65.56 ve %68.53 ile pH 5 değerinde gerçekleşmiştir. En düşük maliyet değeri de yine pH 5 değerinde 0.410 \$/kg KOİ olduğu görülmektedir. Optimum pH değeri 5 olarak belirlendikten sonra farklı koagülant dozları da kullanılarak gerçekleştirilen deneyler göz önüne alındığında KOİ ve TOK giderim verimlerinin sırasıyla %69.40 ve %64.33 olarak gözlemlendiği 1.20 g Al^{3+}/L değeri optimum koagülant dozu olarak belirlenmiştir (Tablo 4.6). Kocaeli bölgesi sızıntı suyu NF konsantrelerinin arıtımını gerçekleştirmek için yapılan ferrik tuzların koagülasyon çalışmalarında FeCl_3 tuzunu incelerken pH 4 değerinde maksimum KOİ giderim veriminin %87.45, TOK gideriminin ise %89.93 olduğu grlmştir. En verimli giderim değerlerinin gözlemlendiği bu pH değeri 1.006 \$/ kg KOİ ile aynı zamanda en düşük maliyet değerine de sahiptir. pH 4 değerinde gerçekleştirilen doz çalışmalarında 2.805 \$/ m^3 ve 0,357 \$/kg KOİ maliyetleri ile 1.60 g Fe^{3+}/L değeri bu koagülant için optimum doz olarak seçilmiştir (Tablo 4.7). Kocaeli bölgesi için son olarak çalışılan koagülant $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gelindiğinde, FeCl_3 ile aynı pH değerinde en verimli KOİ ve TOK giderim verimlerinin (%83.43 ve %86.03) pH 4 değerinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu değerde yapılan koagülant dozu çalışmalarında maliyet değerinin 0.728 \$/ kg KOİ olduğu gözlemlenmiştir. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülantı için 1.60 g Fe^{3+}/L optimum doz olarak belirlenmiştir (Tablo 4.8).

Tablo 4.1: İstanbul NF Konsantresinin AlCl₃ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (AlCl ₃) Dozajı (g Al ³⁺ /L)	pH _i (-)	pH _f (-)	EC (mS/cm)	KOİ Giderimi (mg/L)	(%)	TOK Giderimi (mg/L)	(%)	Koagülant Miktarı (kg/m ³) (kg KOİ/kg)		OC \$/m ³	\$/kg KOİ
5.0	4.0	3.98	56.8	2710	79.47	985.75	81.53	20.54	0.51	14.397	1.372
5.0	5.0	6.12	58.7	2300	82.58	802.25	84.97	20.54	0.53	15.429	1.415
5.0	5.5	6.68	60.0	2676	79.73	919	82.77	20.54	0.51	15.945	1.515
5.0	6.0	6.88	59.1	2870	78.26	1012	81.03	20.54	0.50	16.461	1.593
5.0	6.5	7.33	61.3	4880	63.03	1820	65.89	20.54	0.41	16.977	2.040
5.0	7.0	7.51	59.6	5300	59.85	1966	63.17	20.54	0.38	17.493	2.214
5.0	8.0	7.87	60.2	7320	44.55	2802	47.49	20.54	0.29	18.525	3.150
Koagülant (AlCl ₃) Dozajı (g Al ³⁺ /L)	pH _i (-)	pH _f (-)	EC (mS/cm)	KOİ Giderimi (mg/L)	(%)	TOK Giderimi (mg/L)	(%)	Koagülant Miktarı (kg/m ³) (kg KOİ/kg)		OC \$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	5.0	5.75	24.1	13020	2.98	5250	1.41	0.41	0.97	0.635	1.588
0.2	5.0	5.74	24.5	12060	10.13	4767	10.48	0.82	1.66	0.669	0.492
0.4	5.0	6.02	25.0	10060	25.04	3899	26.78	1.64	2.04	1.039	0.309
0.8	5.0	6.15	26.8	7360	45.16	2869	46.13	3.29	1.84	2.469	0.407
1.2	5.0	6.19	28.4	5570	58.49	2056	61.40	4.93	1.59	3.703	0.472
2.5	5.0	6.23	37.7	3490	73.99	1239	76.74	10.27	0.97	7.714	0.777
5.0	5.0	6.25	58.7	2300	82.58	802	84.93	20.54	0.53	15.429	1.415

Tablo 4.2: İstanbul NF Konsantresinin Al₂(SO₄)₃ (Alum) Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (Alum) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı				OC	
(g Al ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	\$/m ³	\$/m ³	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
2.5	4.0	3.94	27.0	6320	52.12	2262.5	57.60	27.79	0.25	4.985	0.72
2.5	5.0	5.46	32.5	4170	68.41	1606.8	69.89	27.79	0.32	5.536	0.61
2.5	5.5	5.39	31.9	4380	66.82	1582.5	70.34	27.79	0.32	5.812	0.66
2.5	6.0	6.76	33.5	5900	55.30	2248.0	57.87	27.79	0.26	6.088	0.83
2.5	6.5	7.33	36.9	7920	40.00	3094.5	42.01	27.79	0.19	6.363	1.21
2.5	7.0	7.53	35.5	8360	36.67	3212.5	39.80	27.79	0.17	6.639	1.37
2.5	8.0	7.95	36.3	9420	28.64	3797.5	28.83	27.79	0.14	7.191	1.90
Koagülant (Alum) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı				OC	
(g Al ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	5.0	5.74	24.0	12840	5.03	4961	4.00	1.11	0.61	0.625	0.92
0.2	5.0	5.94	23.1	12360	8.58	4842	6.29	2.22	0.52	0.530	0.46
0.4	5.0	5.91	23.3	9800	26.97	3801	28.62	4.45	0.81	0.700	0.19
0.8	5.0	6.15	23.6	7300	45.60	2929	44.99	8.89	0.69	1.772	0.29
1.2	5.0	5.84	24.5	5280	60.66	2056	61.40	13.34	0.61	2.657	0.33
1.6	5.0	6.01	34.5	4570	66.46	1653	68.45	17.78	0.51	3.543	0.39
2.5	5.0	5.46	32.5	4170	69.39	1607	69.89	27.79	0.34	5.536	0.59
5.0	5.0	6.05	41.2	3950	73.02	1399	73.31	55.57	0.19	11.072	1.04

Tablo 4.3: İstanbul NF Konsantresinin FeCl₃ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (FeCl ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
5.0	3.0	2.60	38.4	1690	87.20	609	88.58	36.31	0.32	8.468	0.74
5.0	4.0	3.88	38.8	1550	88.26	538	89.93	36.31	0.32	8.870	0.76
5.0	5.0	5.39	40.0	2160	83.64	773	85.52	36.31	0.30	9.273	0.84
5.0	6.0	6.62	41.6	4620	65.00	1867	65.02	36.31	0.24	9.675	1.13
5.0	7.0	7.62	43.0	8380	36.52	3519	34.05	36.31	0.13	10.077	2.09
5.0	8.0	7.99	42.9	9100	31.06	3660	31.42	36.31	0.11	10.480	2.56
5.0	9.0	8.81	43.5	10100	23.48	4195	21.38	36.31	0.09	10.882	3.51
Koagülant (FeCl ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	4.0	4.20	23.2	12100	11.29	4792	8.55	0.73	2.12	0.217	0.14
0.2	4.0	4.26	23.3	11840	13.20	4685	10.59	1.45	1.24	0.362	0.20
0,4	4.0	4.30	23.8	11140	18.33	4343	17.13	2.90	0.86	0.688	0.28
0.8	4.0	4.50	24.8	8220	39.74	3186	39.20	5.81	0.93	1.419	0.26
1.2	4.0	4.51	25.5	6150	54.91	2414	53.94	8.71	0.86	2.129	0.28
1.6	4.0	4.69	26.4	4400	67,74	1692	67.71	11.62	0.80	2.839	0.31
2.5	4.0	4.72	28.8	2020	85.19	709	86.47	18.15	0.64	4.435	0.38
5.0	4.0	4.44	37.9	1520	88.86	512	90.22	36.31	0.33	8.870	0.73

Tablo 4.4: İstanbul NF Konsantresinin Fe₂(SO₄)₃ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (Fe ₂ (SO ₄) ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı				OC	
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
5.0	3.0	2.79	26.6	2540	80.76	967	81.89	25	0.43	5.649	0.530
5.0	4.0	4.38	29.1	2060	84.39	735	86.22	25	0.45	5.865	0.527
5.0	5.0	5.95	30.1	2550	80.68	925	82.67	25	0.43	6.082	0.571
5.0	6.0	7.31	31.3	5590	57.65	2162	59.49	25	0.30	6.298	0.828
5.0	7.0	8.04	33.2	9760	26.06	3776	29.24	25	0.14	6.515	1.894
5.0	8.0	8.45	34.2	10500	20.45	4214	21.03	25	0.11	6.731	2.493
5.0	9.0	8.98	34.3	10580	19.85	4327	18.92	25	0.10	6.947	2.652
Koagülant (Fe ₂ (SO ₄) ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı				OC	
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	4.0	4.28	23.1	12600	7.35	4865	7.16	0.5	2.00	0.492	0.492
0.2	4.0	4.23	23.1	12400	8.82	4856	7.30	1.0	1.20	0.422	0.352
0.4	4.0	4.25	23.4	11880	12.65	4602	12.18	2.0	0.86	0.562	0.327
0.8	4.0	4.28	24.1	8800	35.29	3713	29.14	4.0	1.20	0.984	0.205
1.2	4.0	4.52	24.3	7160	47.35	2738	47.75	6.0	1.07	1.437	0.223
1.6	4.0	4.52	24.8	5400	59.03	2166	58.64	8.0	0.97	1.898	0.244
2.5	4.0	4.63	25.3	3240	76.18	1219	76.74	12.5	0.83	2.944	0.284
5.0	4.0	4.07	28.3	1950	85.66	712	86.43	25.0	0.47	5.865	0.503

Tablo 4.5: Kocaeli NF Konsantresinin AlCl₃ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (AlCl ₃) Dozajı (g Al ³⁺ /L)	pH _i (-)	pH _f (-)	EC (mS/cm)	KOİ Giderimi (mg/L)	(%)	TOK Giderimi (mg/L)	(%)	Koagülant Miktarı		OC	
								(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
2.5	4.0	3.87	42.2	3160	68.27	1147	71.96	10.27	0.66	7.288	1.072
2.5	5.0	5.15	43.7	2050	79.42	742	81.87	10.27	0.77	7.826	0.989
2.5	5.5	5.57	44.4	2430	75.60	1017	75.15	10.27	0.73	8.095	1.075
2.5	6.0	5.91	44.0	3060	69.28	1142	72.08	10.27	0.67	8.364	1.212
2.5	6.5	6.13	44.0	3680	63.05	1194	70.81	10.27	0.61	8.634	1.375
2.5	7.0	6.34	44.4	4020	59.64	1521	62.81	10.27	0.58	8.903	1.499
2.5	8.0	6.91	44.8	4930	50.50	1920	53.06	10.27	0.49	9.441	1.877
Koagülant (AlCl ₃) Dozajı (g Al ³⁺ /L)	pH _i (-)	pH _f (-)	EC (mS/cm)	KOİ Giderimi (mg/L)	(%)	TOK Giderimi (mg/L)	(%)	Koagülant Miktarı		OC	
								(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	5.0	5.36	21.8	9960	7.78	3750	3.20	0.41	2.04	0.606	0.722
0.2	5.0	5.36	22.1	8840	18.15	3350	13.53	0.82	2.39	0.672	0.343
0.4	5.0	5.25	23.5	6010	42.21	2440	37.03	1.64	2.67	1.073	0.245
0.8	5.0	5.22	26.7	4100	60.58	1522	60.71	3.29	1.92	2.904	0.398
1.2	5.0	5.52	30.2	3670	64.71	1175	69.68	4.93	1.37	3.757	0.558
2.5	5.0	6.08	39.8	3410	67.21	757	80.45	10.27	0.68	7.826	1.120
5.0	5.0	5.74	54.7	2880	72.31	505	86.98	20.54	0.37	15.652	2.081

Tablo 4.6: Kocaeli NF Konsantresinin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Alum) Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (Alum) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Al ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
1.2	4.0	3.88	26.2	4720	52.61	1924	52,95	13.34	0.39	2.406	0.459
1.2	5.0	4.77	28.0	3430	65.56	1287	68,53	13.34	0.49	2.674	0.410
1.2	5.5	5.12	28.4	3620	63.65	1372	66,46	13.34	0.48	2.808	0.443
1.2	6.0	5.96	28.4	4040	59.44	1479	63,84	13.34	0.44	2.942	0.497
1.2	6.5	5.83	28.8	4680	53.01	1862	54,48	13.34	0.40	3.076	0.583
1.2	7.0	6.37	28.9	5280	46.99	2113	48,33	13.34	0.35	3.210	0.686
1.2	8.0	7.30	29.7	6420	35.54	2683	34,41	13.34	0.27	3.478	0.983
Koagülant (Alum) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Al ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	5.0	5.47	21.4	10120	5.60	3671	5.24	1.11	0.54	0.590	0.984
0.2	5.0	5.39	21.6	9160	14.55	3582	7.54	2.22	0.70	0.520	0.333
0.4	5.0	5.06	22.1	6380	40.49	2320	40.13	4.45	0.98	0.709	0.163
0.8	5.0	5.09	24.3	4140	61.38	1576	59.32	8.89	0.74	1.783	0.271
1.2	5.0	5.30	26.5	3280	69.40	1382	64.33	13.34	0.56	2.674	0.359
2.5	5.0	5.42	28.4	2270	78.82	1290	66.71	27.79	0.30	5.571	0.659
5.0	5.0	6.00	42.5	1540	85.63	1056	72.75	55.57	0.17	11.142	1.214

Tablo 4.7: Kocaeli NF Konsantresinin FeCl₃ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (FeCl ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
5.0	3.0	2.85	43.2	1330	86.65	400	90.21	36.31	0.24	8.389	0.972
5.0	4.0	4.43	43.5	1250	87.45	412	89.93	36.31	0.24	8.765	1.006
5.0	5.0	4.90	44.2	1580	84.14	525	87.16	36.31	0.23	9.141	1.091
5.0	6.0	5.29	44.2	2370	76.20	832	79.66	36.31	0.21	9.517	1.254
5.0	7.0	6.26	44.4	3740	62.45	1440	64.79	36.31	0.17	9.893	1.591
5.0	8.0	6.70	44.2	4650	53.31	1490	63.56	36.31	0.15	10.269	1.934
5.0	9.0	8.34	44.7	5530	44.48	1990	51.34	36.31	0.12	10.645	2.403
Koagülant (FeCl ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ/kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	4.0	4.27	2.22	9600	11.11	3527	13.77	0.73	1.65	0.208	0.174
0.2	4.0	4.29	21.8	9200	14.81	3386	17.22	1.45	1.10	0.357	0.223
0.4	4.0	4.31	22.4	7640	29.26	2915	28.74	2.90	1.09	0.683	0.216
0.8	4.0	4.46	23.3	4480	52.94	1768	56.78	5.81	0.87	1.402	0.278
1.2	4.0	4.49	25.0	2700	71.64	1040	74.58	8.71	0.78	2.104	0.308
1.6	4.0	4.64	26.5	1670	82.46	644	84.26	11.62	0.68	2.805	0.357
2.5	4.0	4.93	30.3	1280	86.55	496	87.87	18.15	0.45	4.383	0.532
5.0	4.0	4.82	39.1	1090	88.55	398	90.28	36.31	0.23	8.765	1.040

Tablo 4.8: Kocaeli NF Konsantresinin Fe₂(SO₄)₃ Kullanılarak Koagülasyonu İçin Elde Edilen Sonuçlar.

Koagülant (Fe ₂ (SO ₄) ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ /kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
5.0	3.0	2.76	30.5	2200	77.91	716	82.50	25	0.31	5.787	0.746
5.0	4.0	3.91	32.5	1650	83.43	572	86.03	25	0.33	6.046	0.728
5.0	5.0	4.69	33.0	1780	82.13	618	84.90	25	0.33	6.305	0.771
5.0	6.0	6.35	33.5	2490	75.00	904	77.91	25	0.30	6.564	0.879
5.0	7.0	6.65	34.2	3830	61.55	1432	64.99	25	0.25	6.824	1.113
5.0	8.0	7.37	34.4	5260	47.19	2101	48.64	25	0.19	7.084	1.507
5.0	9.0	8.28	34.8	6070	39.06	2435	40.46	25	0.16	7.344	1.888

Koagülant (Fe ₂ (SO ₄) ₃) Dozajı	pH _i	pH _f	EC	KOİ Giderimi	TOK Giderimi	Koagülant Miktarı		OC			
(g Fe ³⁺ /L)	(-)	(-)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(kg KOİ /kg)	\$/m ³	\$/kg KOİ
0.1	4.0	4.31	21.6	9730	6.89	3620	6.56	0.5	1.44	0.371	0.515
0.2	4.0	4.34	21.5	9410	9.95	3541	8.61	1.0	1.04	0.367	0.353
0.4	4.0	4.37	21.8	8960	17.04	3200	17.40	2.0	0.92	0.546	0.297
0.8	4.0	4.49	22.0	6440	40.37	2350	39.34	4.0	1.09	0.998	0.229
1.2	4.0	4.61	22.6	3700	65.74	1395	64.00	6.0	1.18	1.471	0.207
1.6	4.0	4.54	23.4	2380	76.62	883	77.10	8.0	0.98	1.949	0.250
2.5	4.0	4.67	24.9	1685	83.88	620	88.17	12.5	0.70	3.030	0.346
5.0	4.0	4.70	30.3	1545	85.22	556	89.38	25.0	0.36	6.046	0.679

Tablo 4.9: İstanbul NF Konsantresinin Koagülasyonunda Kullanılan Koagülanlar İçin Optimum Koşullar.

Koagülant	pH	Dozaj	KOİ		TOK		TKN		C _{çamur}	Fe	Al	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	OC	
	(-)	(g/L)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(\$/m ³)	(\$/kg KOİ)
AlCl ₃	5	1.2	5570	58.49	2056	61.40	487.2	44.32	12,7252	4.46	24.33	1814	8817	3.703	0.472
Alum	5	1.2	5280	60.66	2056	61.40	476.0	45.60	14.7171	1.87	36.88	8200	4209	2.657	0.326
FeCl ₃	4	1.6	4400	67.74	1692	67.71	403.2	53.92	13.7869	29.37	0.220	3831	7098	2.839	0.307
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4	2.5	3240	76.18	1219	76.74	400.4	54.24	15.5406	43.61	0.243	8381	4199	2.944	0.284

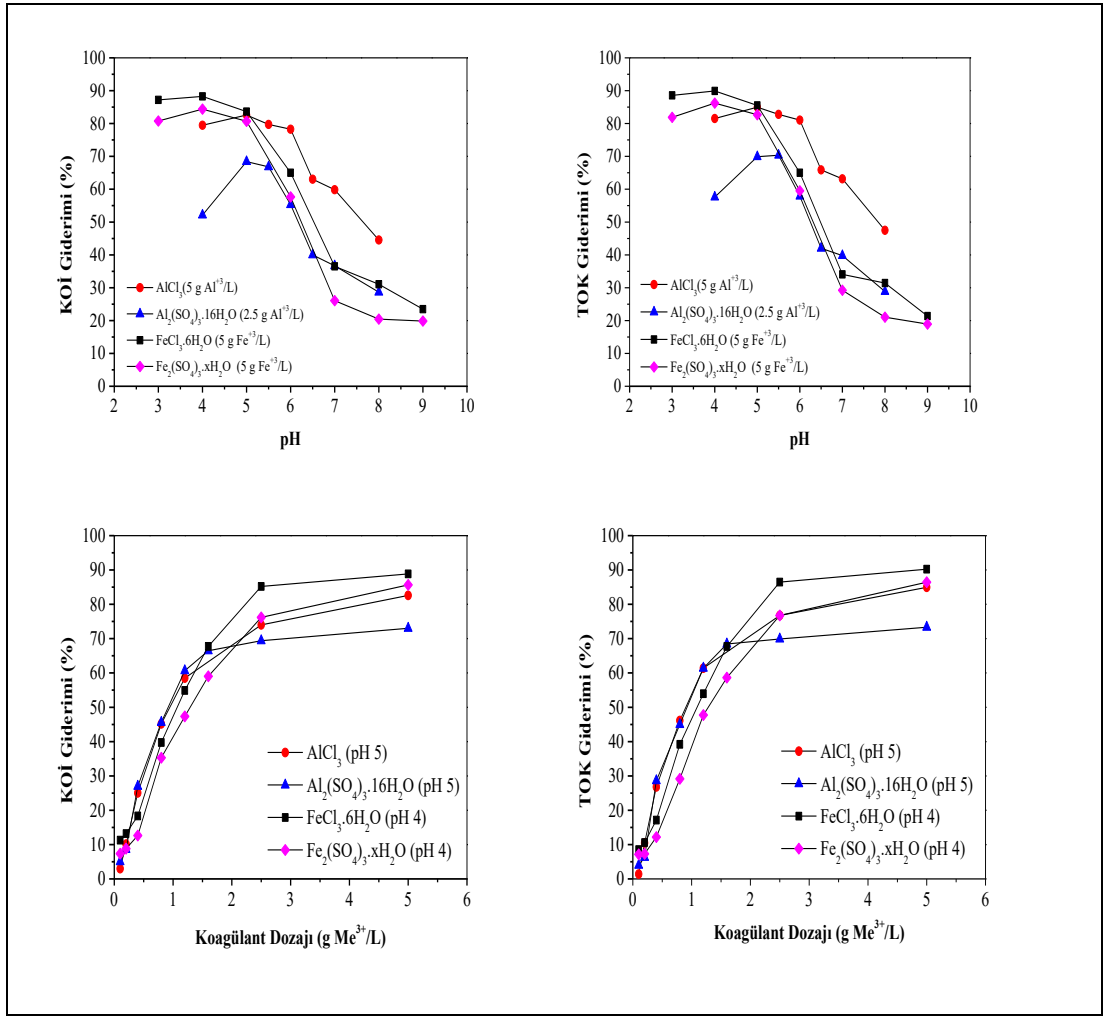
Tablo 4.10: Kocaeli NF Konsantresinin Koagülasyonunda Kullanılan Koagülanlar İçin Optimum Koşullar.

Koagülant	pH	Dozaj	KOİ		TOK		TKN		C _{çamur}	Fe	Al	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	OC	
	(-)	(g/L)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(mg/L)	(%)	(kg/m ³)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(\$/m ³)	(\$/kg KOİ)
AlCl ₃	5	0.8	3920	60.58	1424.3	60.71	344.4	56.07	11.7257	0.883	21.90	1159	6788	2,904	0.398
Alum	5	1.2	3480	69.40	1219.0	64.33	330.4	57.86	16.7875	0.806	24.28	7044	3229	2.674	0.359
FeCl ₃	4	1.6	2020	82.46	668.8	84.26	207.2	73.57	13.3461	47.22	0.342	848	6448	2.805	0.357
Fe ₂ (SO ₄) ₃	4	1.6	2500	64.74	869.5	64.00	229.6	70.71	12.0647	40.72	0.385	4578	3479	1.949	0.250

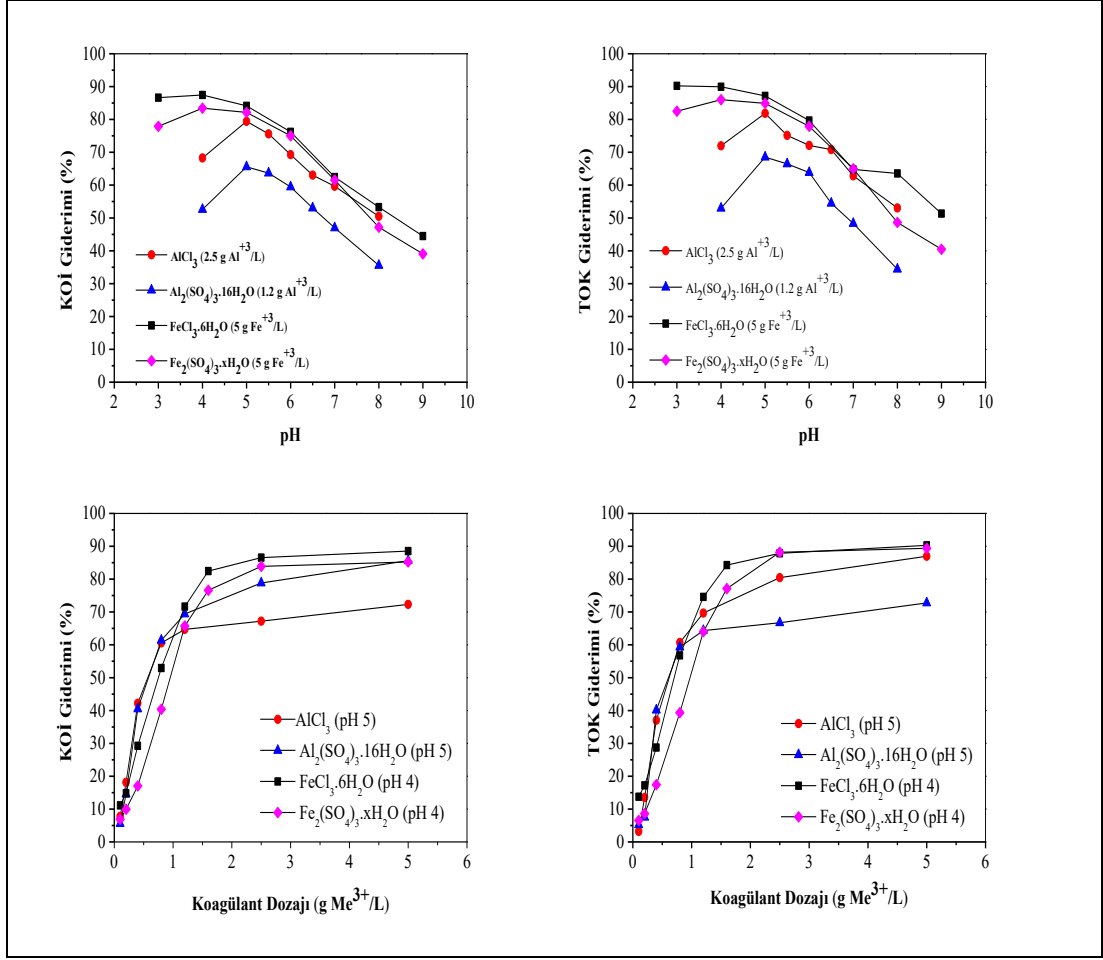
İstanbul ve Kocaeli sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresine uygulanan, tüm koagülant türleri için belirlenen optimum koşullar Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’da ayrıntılı şekilde gösterilmektedir. Optimizasyon tablolarına ek olarak bu tablolarda TKN, C_{çamur} (oluşan çamur miktarı), süzüntüde kalan toplam Fe ve Al, SO₄²⁻ ve Cl⁻ iyonu konsantrasyonları da ölçülmüştür. Öncelikle İstanbul NF konsantresine ait çalışmalara bakıldığında 2.657 \$/m³ atık su ile en düşük maliyet değerinin alum koagülantına ait olduğu görülmektedir. En verimli çökeltme özelliklerinin gözlemlendiği pH 5 değerinde KOİ değeri %60.66’lık bir giderim verimiyle 5280 mg/L’ye, TOK değeri %61.40’lık giderim verimiyle 2056 mg/L’ye ve TKN değeri ise %45.60 ‘lık bir giderim verimiyle 476 mg/L’ye kadar düştüğü görülmektedir. Kocaeli NF konsantresi için seçilen optimum dozlar arasında en düşük maliyete 2.674 \$/m³ atık su ile alum koagülantının sahip olduğu görülmektedir. İstanbul ile aynı pH değerinde en verimli çökeltmenin gözlemlendiği pH 5; KOİ değeri %69.40’lık bir giderim verimiyle 3480 mg/L’ye, TOK değeri %64.33’lık giderim verimiyle 1219 mg/L’ye ve TKN değeri ise %57.86 ‘lık bir giderim verimiyle 330 mg/L’ye düştüğü görülmektedir. Tablo 4.9 ve Tablo 4.10 ‘de yer alan koagülasyon işlemi sonrası süpernatantta analizi gerçekleştirilen toplam Fe, toplam Al, SO₄²⁻ ve Cl⁻ iyonu konsantrasyonlarının kullanılan koagülant türüyle alakalı olarak miktarlarının değiştiği açıkça gözlemlenebilmektedir. Örneğin, Alum kullanıldığında süzüntü suyunda toplam Al ve sülfat iyonu konsantrasyonlarının bariz şekilde giriş suyundan fazla miktarlarda gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Yukarıdaki verilere bakılarak Kocaeli NF konsantresi arıtım verimlerinin, aynı koagülant türü ve aynı miktar koagülant dozu uygulanarak gerçekleştirilen İstanbul NF konsantresi koagülasyon çalışması değerlerinden daha verimli bir arıtım gerçekleştiği açıkça görülebilmektedir.

Sızıntı suyu membran proses NF konsantreleri yüksek konsantrasyonlarda hümitik maddeleri (hümitik ve fulvik asitler) içerdiğinden dolayı koyu kahve renklidir [Vedrenne et al., 2012]. Hümitik maddeler; karboksilik, fenolik, fenolik hidroksil ve amino grupları gibi birçok farklı fonksiyonel grupları içermektedir. Bahsi geçen grupların metal iyonlarıyla (Al³⁺, Fe³⁺ ve Fe²⁺ vb.; NOM-Men⁺ kompleksleri) kompleksleşme istekleri oldukça fazladır [He et al., 2015]. Hümitik maddelerde bulunan fonksiyonel grupları protonunu vererek negatif yük ile yüklenmesi sonucu metal iyonlarıyla kompleksleşmekte ve bu durumda ortamın pH değeri artış göstermektedir [Jones and Bryan, 1998], [Coles and Yong, 2006]. Yukarıda özellikleri belirlenen İstanbul ve Kocaeli NF konsantrelerinin farklı koagülantlar ile koagülasyon sonuçları

incelendiğinde pH ve koagülant dozu arttıkça, çökelme işlemi sonunda üst faz pH değerinin (süpernatant pH_f değeri) biraz arttığı gözlemlenmiş olup; NF konsantrelerindeki hümitik maddelerin metal iyonları (Fe^{3+} ve Al^{3+}) ile kompleksleşme reaksiyonlarının bu artışa sebep olduğu düşünülmektedir. Optimum koagülant dozu belirlenirken; koagülant dozu arttıkça, iletkenlik (EC) değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu değer artışının nedeni koagülant dozu arttığı, bunun nedeni ise suda çözünmüş halde kalan Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonları ve hidroliz reaksiyonları ile ortaya çıkan iyonik türlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1: İstanbul NF Konsantrelerinden Farklı koagülantlar ile KOİ ve TOK Giderimi.



Şekil 4.2: Kocaeli NF Konsantrelerinden Farklı Koagülanlar ile KOİ ve TOK Giderimi.

İstanbul ve Kocaeli bölgelerinden alınan sızıntı suyu numuneleri için sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde; alüminyum ve ferrik tuzlarla yapılan koagülasyon çalışmalarında pH değeri arttıkça, KOİ ve TOK giderim veriminin azaldığı gözlemlenmektedir. Maksimum giderim verimlerinin gözlemlendiği pH değerleri; ferrik tuzlar için pH 4 iken, alüminyum tuzları için pH 5 olarak görülmektedir. Optimum pH değerleri baz alındığında, FeCl₃'ün KOİ ve TOK giderim veriminin diğer koagülanlara göre daha iyi olduğu grafiklerden açıkça görülebilmektedir. AlCl₃, FeCl₃ ve Fe₂(SO₄)₃'ün giderim verimleri aluma göre daha iyi olmasına rağmen maliyet sonuçları da göz önüne alındığında her iki sızıntı suyu için de elektrooksidasyon prosesinden önce kullanılacak olan ön arıtım dozu 1.20 g Al³⁺/L olarak belirlenmiştir.

Literatürde inorganik Fe(III) tuzları ile sızıntı suyu arıtımı için en verimli pH aralığının 4.0-4.5, alüminyum tuzları için ise bu değerin 5-6 olduğunu sonucuna varan birkaç çalışma bulunmaktadır [Babcock et al., 1979], [Semmens et al., 1980]. Sızıntı suyu ile ilgili alüminyum ve demir tuzları kullanılarak yapılan koagülasyon literatür çalışmaları incelendiğinde, bu çalışmaların birçoğu FeCl₃ tuzu kullanıldığında KOİ giderim veriminin en verimli olarak ortaya çıktığını ifade etmektedir [Long et al., 2017], [Maranon et al., 2008], [Castrillon, 2010]. İnorganik koagülantların kullanıldığı koagülasyon prosesinde en önemli parametrelerden biri pH'dır. pH'nın değişimine bağlı olarak çözeltide farklı koagülant türleri oluşmaktadır. Genellikle organik kolloidlerin gideriminde FeCl₃ ve Fe₂(SO₄)₃ gibi Fe³⁺ tuzları için optimum pH 4.0-4.5 ve AlCl₃ ve Al₂(SO₄)₃ koagülanları için ise optimum pH 5-6'dır. Alum ve FeCl₃ gibi koagülantlar ile en yüksek hümik ve fulvik asitler gibi doğal organik maddelerin (NOM) giderimi biraz asidik pH değerlerinde (<pH 6.50) gerçekleşmektedir. Ancak yüksek alkaliniteye sahip olan atık suların yüksek pH koşullarında metal iyonlarının (Al³⁺, Fe³⁺ gibi) hidroliz reaksiyonları yüksek OH⁻ iyonlarına ihtiyaç bulunmaktadır ve sonuçta atık sulardan organik madde giderimi için polimerik metal katyonları kadar etkili olmayan hidroksil çökeltileri oluşmaktadır. Bu yüzden yüksek alkaliniteye sahip atık suların koagülasyonunda yüksek dozda koagülant kullanımını gerektirmekte ve bu durumda da arıtım maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Sulardan NOM ve DOC gideriminde FeCl₃ için optimum pH 4.0-5.5 ve AlCl₃ için ise 5.5-6.0 arasındadır. FeCl₃'in optimum pH aralığının AlCl₃'den daha geniş olduğu görülmekte olup, FeCl₃'ün hidroliz ve polimerizasyon pH aralığı AlCl₃'inden daha azdır. Sızıntı suyu NF konsantrelerinden (pH = 6.6, KOİ = 4135 ± 140 mg/L ve TOK = 1440 ± 115 mg/L) koagülasyonunda kullanılan FeCl₃ için optimum koşullarda (pH = 4 ve 5 Fe³⁺ g/L) %81 TOK ve %82 KOİ giderimi elde edilmiştir [Long et al., 2017]. NF konsantrelerindeki hümik maddelerin düşük pH değerlerinde protonlaşması artar ve çözünürlüğü azalmakta; bu durumda ise çok kolaylıkla bir flokun içinde adsorblanmaktadır. FeCl₃ PACl'den daha kuvvetli bir asitleşme özelliği göstermekte olup, düşük pH'lar da yüksek TOK giderimleri gözlenmektedir. Bu durumda FeCl₃ koagülantı Fe₂(SO₄)₃ ve inorganik alüminyum koagülantlardan daha yüksek giderim verimi ortaya koyduğu görülmektedir. Reaktivite, büyük spesifik yüzey alanı ve Fe(OH)₃'in düşük çözünürlüğünden dolayı FeCl₃ diğerlerinden daha yüksek etkinliğe sahiptir. Sızıntı sularının (pH = 8.30 ve KOİ = 4786 mg/L) koagülasyonunda PACl (%52.75 KOİ, pH_i = 7 ve 1.50 g Al₂O₃/L; OC = 2.65 US \$/m³), FeCl₃ (%78.56 KOİ,

pH_i = 6.5 ve 0.69 g Fe³⁺/L; OC = 1.60 US \$/m³) ve Fe₂(SO₄)₃ (%84.9, pH_i = 6 ve 1 g Fe³⁺/L; OC = 1.65 US \$/m³) şeklindedir [Fleck et al., 2016]. Malezya’da sızıntı suyunun (pH = 8.4 ve KOİ = 1925 mg/L) koagülasyonunda PACl ile %43,1 KOİ giderimi (pH = 7.5 ve 2 g PACl/L) ve alum ile %62.8 KOİ giderimi (pH = 7 ve 9.5 g/L) bulunmuştur [Ghafari et al., 2008]. 2017 yılında yapılan bir başka çalışmada FeCl₃ koagülantı için maksimum giderim verimini gözlemlediği pH değerinin 4.0 olduğunu, PAC koagülantı için ise bu değer pH 5.0 olduğunu ifade etmiştir [Long et al., 2017]. Çalışmamızla paralel pH değerleri elde eden çalışmalar olduğu gibi aksini iddia eden çalışmalar da mevcuttur. Maranon ve arkadaşları FeCl₃ için pH değerini 3.8 olarak çalışmamızla benzer bulsa da, alum için çalışma sonucumuzun aksine pH 6 olduğunu ifade etmiştir [Maranon et al., 2008]. 2008 yılında yapılan bir başka çalışma ise Fe₂(SO₄)₃ için optimum pH değerinin 8.5-9.0 aralığında, Al₂(SO₄)₃ için ise 6.5-7.0 aralığında olduğunu belirtmiştir [Veli et al., 2008]. Yukarıda bahsedilen sızıntı suyu çalışmalarında da görüldüğü üzere optimum koagülant tipi ve pH değerleri farklılık göstermektedir.

4.2. NF Konsantrelerinin Fraksiyon Analizleri

4.2.1. DOC, UV ve SUVA₂₅₄

Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’ de İstanbul NF konsantrelerinin kimyasal koagülasyon öncesi ve sonrası farklı membranlardan geçirilerek elde edilen DOC, UV ve SUVA₂₅₄ değerleri verilmiştir. İstanbul NF konsantre atık suyunun DOC miktarının % 18.85’ ini 10 kDa’ dan büyük kirleticiler, % 43.28’ ini 10 kDa - 1 kDa arasındaki kirleticiler, % 10.76’ sı 1 kDa – 0.5 kDa arasındaki kirleticiler ve % 27’ sini de 0.5 kDa’ nın altındaki kirleticilerin oluşturduğu görülmektedir. Kimyasal koagülasyon ile DOC miktarında toplamda %63.43 giderim sağlanmıştır. 10 kDa ‘dan büyük boyuttaki kirleticiler kimyasal koagülasyon ile %57.80 oranında giderildikten sonra arıtılmış atık suyun DOC miktarının (1858.5 mg/l) %21’ ini oluştururken, 10 – 1 kDa arasındaki kirleticiler %94,81 oranında giderilerek arıtılmış atık suyun DOC miktarının %6.13’ ünü oluşturmaktadır. 1 – 0.5 kDa arasındaki kirleticiler %90.67 ve 0.5 kDa’ dan küçük boyuttaki kirleticiler %6.46 oranında giderilirken, bu boyutlardaki kirleticilerin arıtılmış atık sudaki fraksiyonları sırasıyla %2.74 ve %69’ dur. Kimyasal koagülasyon

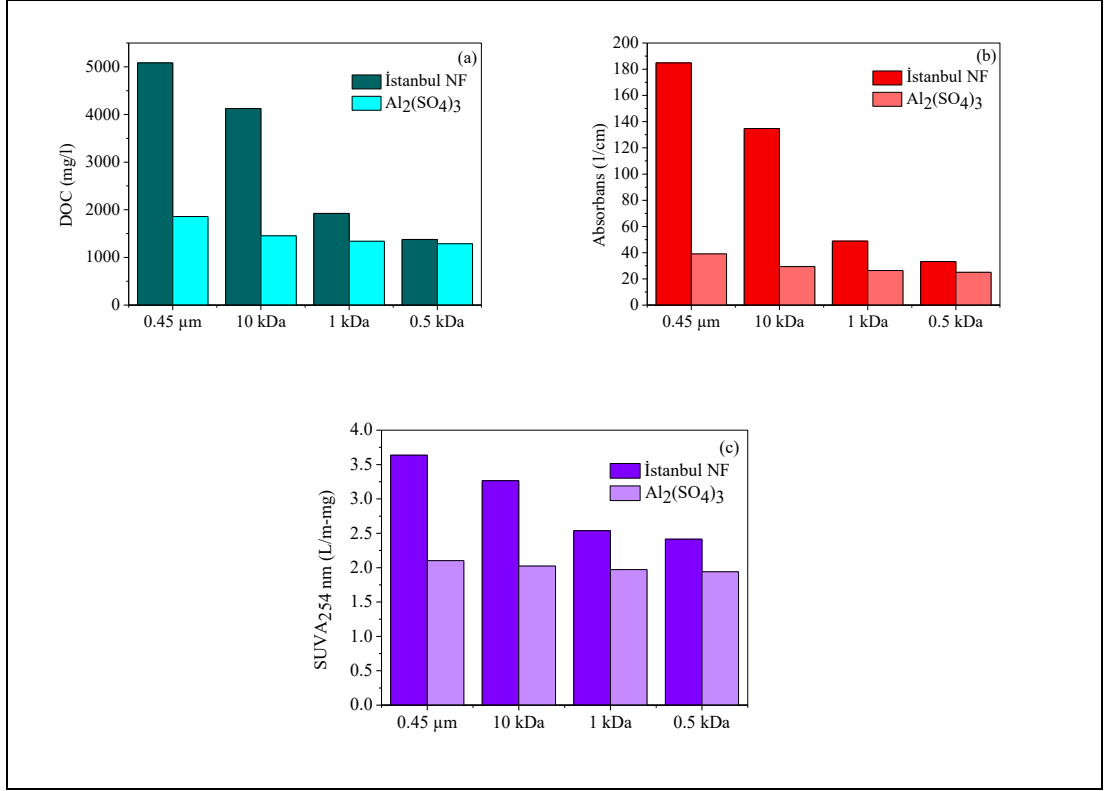
ile en fazla 1 – 10 kDa arasındaki organik maddelerin giderimi sağlanırken, en az giderim 0.5 kDa’ dan küçük boyuttaki organik kirleticilerde olmuştur (Şekil 4.3.a)). Atık suyun arıtılması ile birlikte 254 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerlerinde önemli ölçüde azalmalar olmuştur ve UV_{254} değerleri DOC’ lerdeki değişimleri desteklemektedir (Şekil 4.3.b)).

Tablo 4.11: İstanbul NF Konsantrelerinin DOC, UV ve $SUVA_{254}$ Değerleri.

Membran Boyutu	DOC (mg/L)	UV_{254} (1/cm)	$SUVA_{254}$ (L/m-mg)
0.45 μ m	5083	184.81	3.6358
10 kDa	4125	134.75	3.2666
1 kDa	1925.25	48.84	2.5368
0.5 kDa	1378.25	33.29	2.4154

Tablo 4.12: İstanbul NF Konsantrelerinin $Al_2(SO_4)_3$ ile Kimyasal Koagülasyonu Sonrası DOC, UV ve $SUVA_{254}$ Değerleri.

Membran Boyutu	DOC (mg/L)	UV_{254} (1/cm)	$SUVA_{254}$ (L/m-mg)
0.45 μ m	1858.5	39.085	2.1030
10 kDa	1454.25	29.42	2.0230
1 kDa	1340.25	26.42	1.9713
0.5 kDa	1289.25	25.02	1.9406



Şekil 4.3: İstanbul NF Konsantre Atık Suyu Koagülasyon Öncesi ve Sonrası, a) DOC, b) UV_{254} , c) $SUVA_{254}$ Değerleri.

Ulu, (2016)' nun çalışmasında verdiği kriterlere göre İstanbul NF konsantreleri $SUVA_{254}$ değerleri 2 ile 4 (L/m mg) arasındadır ve bu da atık suda sucul hümk maddelerin ve karışık moleküler ağırlıktaki diğer organik maddelerin olduğunun göstergesidir. $SUVA_{254}$ değeri 2 L/m mg' dan düşük olması, ortamda düşük hidrofobisiteye ve düşük moleküler boyutlarına sahip organik maddelerin varlığının göstergesidir. Atık suyun kimyasal koagülasyonundan sonraki $SUVA_{254}$ değerlerine göre 1 kDa ve altındaki organik maddelerin daha çok hidrofilik oldukları söylenebilir (Tablo 4.11, Tablo 4.12 ve Şekil 4.3.c)).

Tablo 4.13: Kocaeli NF Konsantrelerinin DOC, UV ve SUVA₂₅₄ Değerleri.

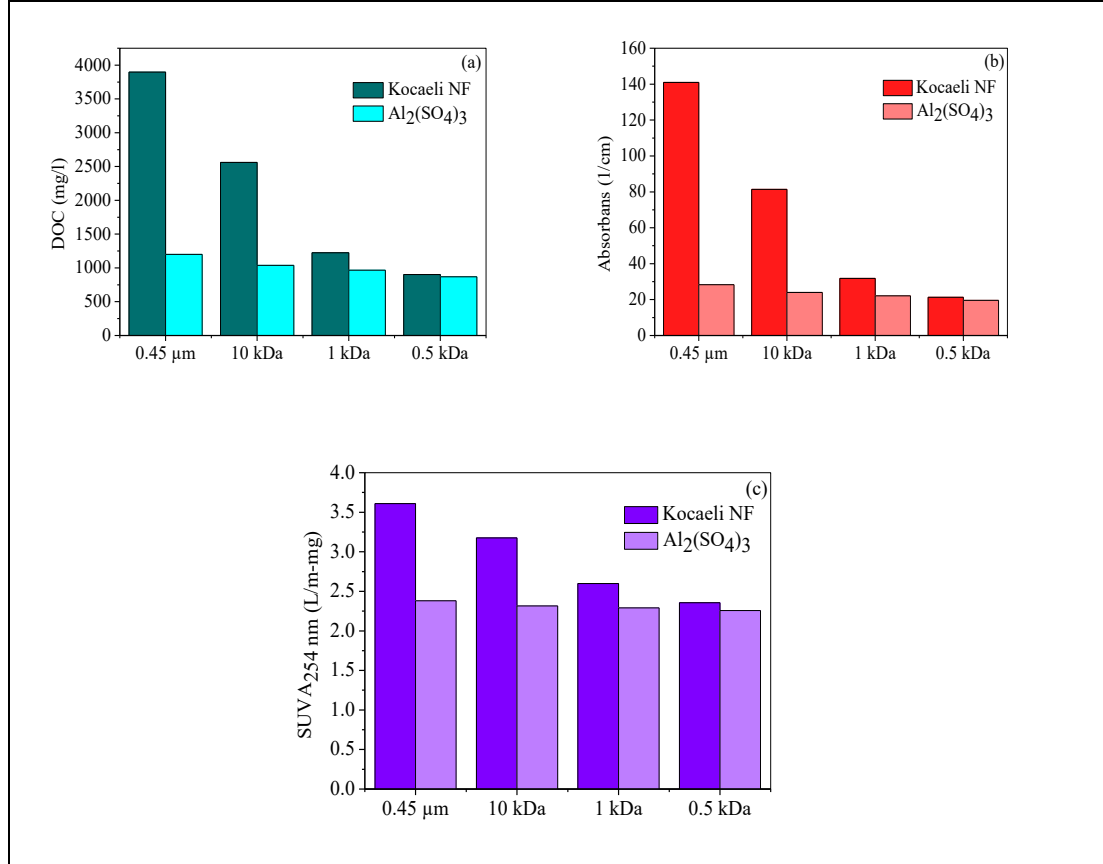
Membran Boyutu	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (1/cm)	SUVA ₂₅₄ (L/m-mg)
0.45 µm	3897	140.99	3.61
10 kDa	2561.5	81.35	3.1758
1 kDa	1223.25	31.8	2.5996
0.5 kDa	902.5	21.25	2.3552

Tablo 4.14: Kocaeli NF Konsantrelerinin Al₂(SO₄)₃ ile Kimyasal Koagülasyonu Sonrası DOC, UV ve SUVA₂₅₄ Değerleri.

Membran Boyutu	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (1/cm)	SUVA ₂₅₄ (L/m-mg)
0.45 µm	1200.75	28.28	2.3802
10 kDa	1037.75	24.02	2.3146
1 kDa	965.5	22.12	2.2910
0.5 kDa	868.75	19.615	2.2578

Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’ de Kocaeli NF konsantrelerinin kimyasal koagülasyon öncesi ve sonrası farklı membranlardan geçirilerek elde edilen DOC, UV ve SUVA₂₅₄ değerleri verilmiştir. Kocaeli NF konsantre atık suyunun DOC miktarının % 34.27’ sini 10 kDa’ dan büyük kirleticiler, % 34.34’ ünü 10 kDa - 1 kDa arasındaki kirleticiler, % 8.23’ ünü 1 kDa – 0.5 kDa arasındaki kirleticiler ve % 23.16’ sını da 0.5 kDa’ nın altındaki kirleticilerin oluşturduğu görülmektedir. Kimyasal koagülasyon ile DOC miktarında toplamda %69.18 giderim sağlanmıştır. 10 kDa ‘dan büyük boyuttaki kirleticiler kimyasal koagülasyon ile %87 oranında giderildikten sonra arıtılmış atık suyun DOC miktarının (1200.75 mg/l) %13.57’ sini oluştururken, 10 – 1 kDa arasındaki kirleticiler %94.6 oranında giderilerek arıtılmış atık suyun DOC miktarının %6.02’ sini oluşturmaktadır. 1 – 0.5 kDa arasındaki kirleticiler %63.83 ve 0.5 kDa’ dan küçük boyuttaki kirleticiler %3.74 oranında giderilirken, bu boyutlardaki kirleticilerin arıtılmış atık sudaki fraksiyonları sırasıyla %8.06 ve %72.35’ tir. Kimyasal koagülasyon ile İstanbul NF konsantre atık suyunda olduğu gibi en fazla 1 – 10 kDa arasındaki organik maddelerin giderimi sağlanırken, en az giderim 0.5 kDa’ dan küçük boyuttaki organik kirleticilerde olmuştur (Şekil 4.4.a)). Atık suyun arıtılması ile birlikte 254 nm dalga boyunda ölçülen absorpsiyon değerlerinde önemli ölçüde azalmalar olmuştur ve UV₂₅₄ değerleri DOC’ lerdeki değişimleri desteklemektedir (Şekil 4.4.b)). SUVA₂₅₄ sonuçlarına bakıldığında, değerlerin koagülasyon öncesi ve sonrasında da 2 – 4 L/m mg’ın arasında olduğu görülmektedir

ve her iki durumda da atık suda sucul hümik maddelerin ve karışık moleküler ağırlıktaki diğer organik maddelerin olduğu söylenebilir (Tablo 4.13, Tablo 4.14 ve Şekil 4.4.c)).

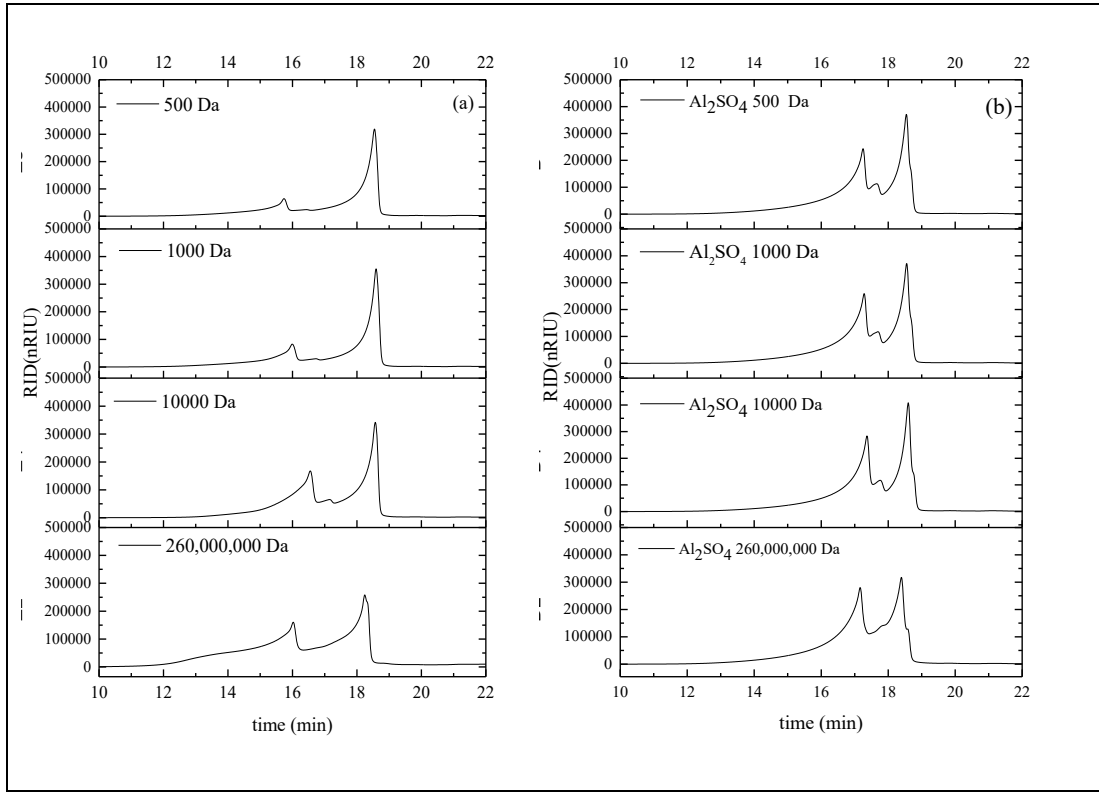


Şekil 4.4: Kocaeli NF Konsantre Atık Suyu Koagülasyon Öncesi ve Sonrası, a) DOC, b) UV₂₅₄, c) SUVA₂₅₄ Değerleri.

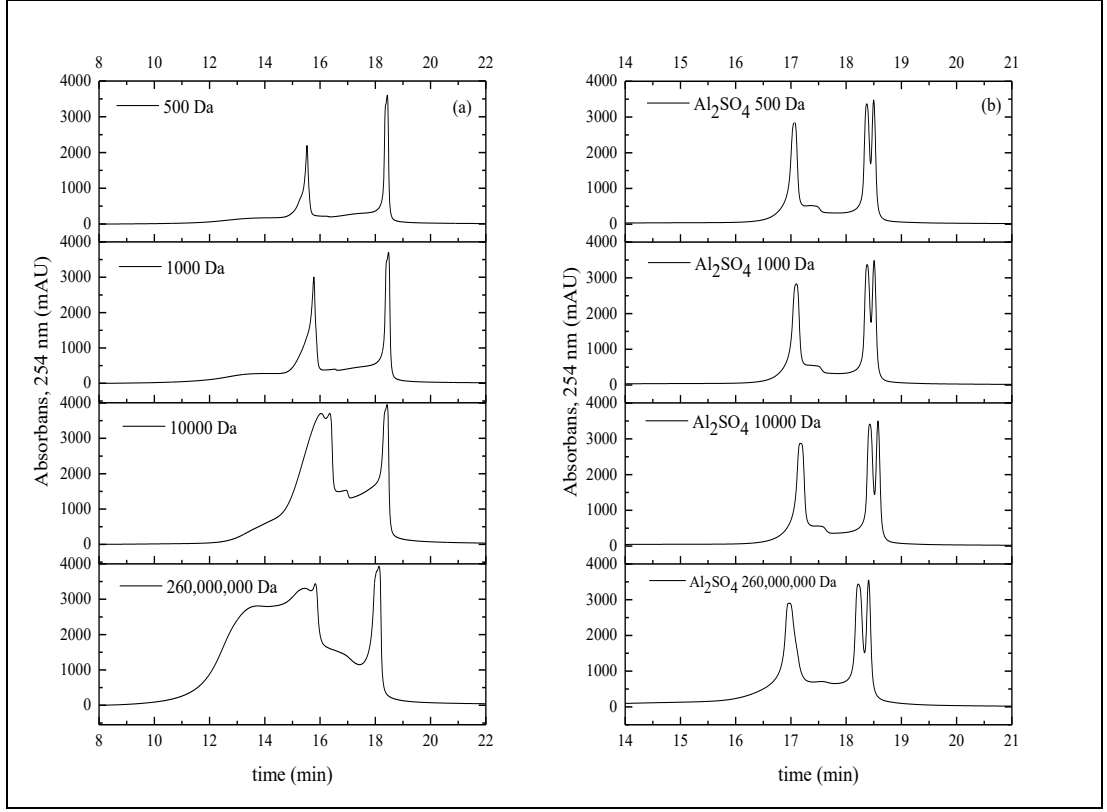
4.3. HPSEC Analizleri

İstanbul NF için RID dedektörü ile elde edilen HPSEC kromatogramları Şekil 4.5' te verilmiştir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 incelendiğinde İstanbul NF konsantresi ham atık suyunda 16. Ve 18. Dakikalarda iki pik oluşurken, İstanbul NF konsantresinin $Al_2(SO_4)_3$ ile koagülasyonundan sonra 1. pik yoğunluğunu kaybederken 17. dakikada yeni bir pikin olduğu görülmektedir. Ayrıca koagülasyon sonrası 10.000 Da ve altındaki membranlardan süzülen atık suda 17. ve 18. Dakika aralarında yeni iki pik daha oluşmuştur. Bu kromatogramdaki piklerin pollulen ile hazırlanan kalibrasyon grafikleri ile elde edilen moleküler dağılımı Şekil 4.7 incelendiğinde Pik 1'in 4.000-

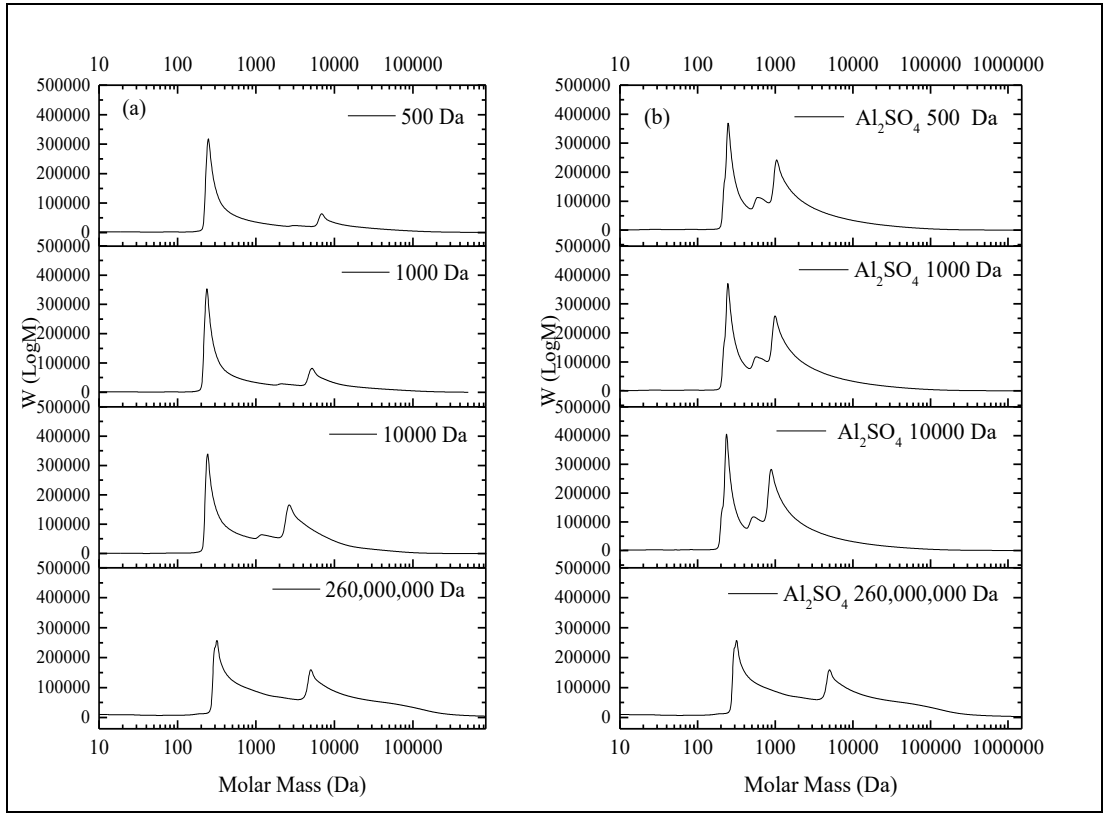
10.000 Da ve Pik 2' nin ise 200-400 Da' a tekabül ettiği görülmektedir. Yeni iki 1000 – 2000 Da ve 400 Da' a tekabül ettiği görülmektedir.



Şekil 4.5: Farklı Membran Boyutlarında RID Sonuçları, a) İstanbul NF Konsantre, b) İstanbul NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.



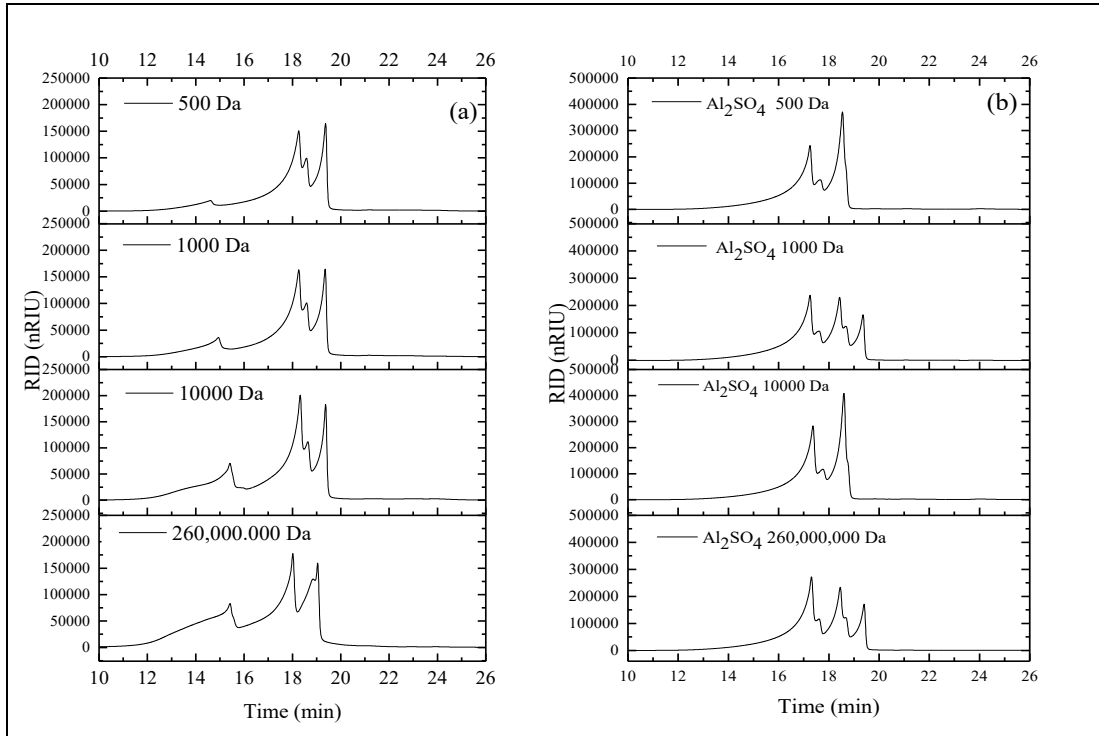
Şekil 4.6: Farklı Membran Boyutlarında UV_{254 nm} Sonuçları, a) İstanbul NF Konsantre, b) İstanbul NF Konsantre Al₂(SO₄)₃ ile Koagülasyon Sonrası.



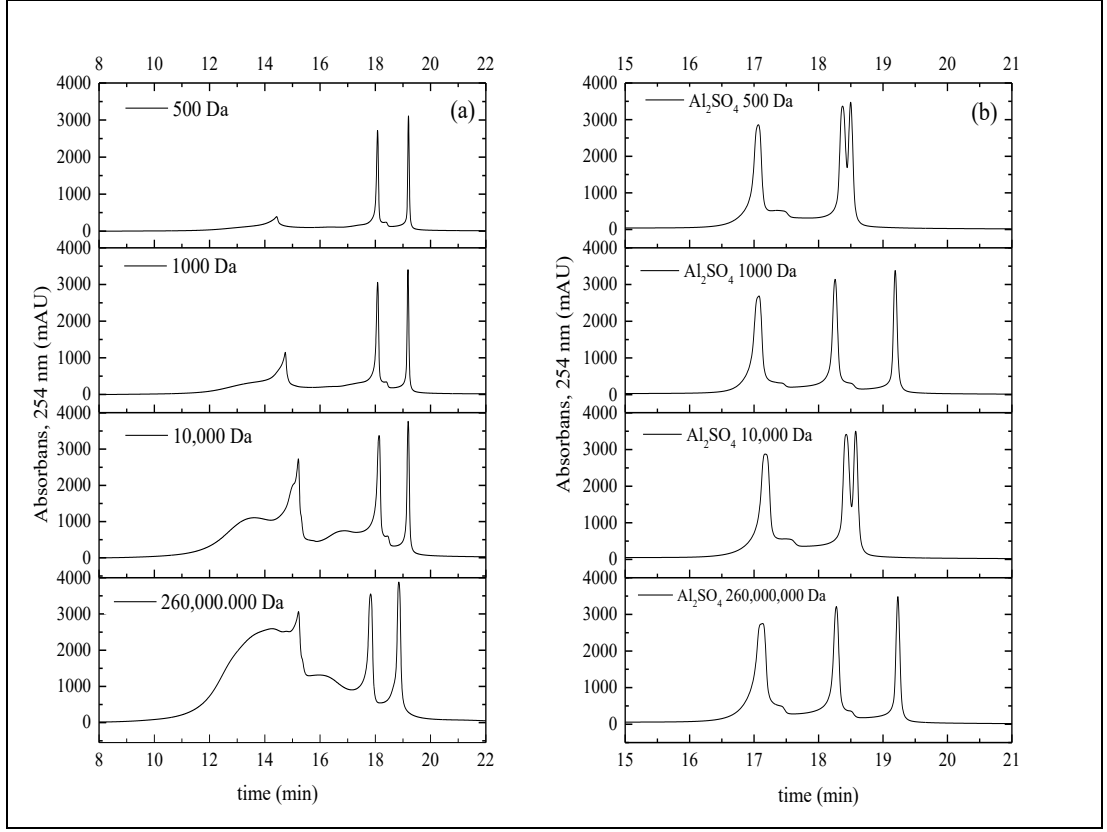
Şekil 4.7: Farklı Membran Boyutlarında Moleküler Boyut Dağılımları, a) İstanbul NF Konsantre, b) İstanbul NF Konsantre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.

Kocaeli NF konsantrelerine ait HPSEC grafikleri incelendiğinde Şekil 4.8.a) ve Şekil 4.9.a)'da görüldüğü gibi atık suyun 15.5, 18. ve 19. dakikalar ile karakterize edilen üç pike sahip olduğu ve bu pikleri oluşturan kirleticilerin Şekil 4.8.a)'de görüldüğü gibi sırasıyla 10,000, 300-500 ve 150-200 Da boyuta sahip olduğu görülmektedir. Bununla beraber atık suyun 12.-14. dakikalar (Şekil 4.10.a)) arasında yayılım gösteren daha büyük molekül boyutlu kirleticileri içeren bir dağılıma sahip olduğu ve bu kirleticilerin molekül boyutunun 20,000-200,000 Da (Şekil 4.10.a)) arasında değiştiği görülmektedir. Kocaeli ham NF konsantresinin 10,000 Da' luk membrandan süzülmesinde 18.25. dakikada 200-300 Da' a tekabül eden yeni pikin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 1,000 Da ve 500 Da' dan süzülen ham sularında 15.5. dakikada oluşan pikin yoğunluğunu kaybettiği görülmektedir. Kocaeli NF konsantresinin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile koagülasyonundan sonra Şekil 4.10.b) ve Şekil 4.8.b)' ye bakıldığında 15.5. Dakikadaki pik yoğunluğunun azaldığı, 17. ve 17.5. dakikalarda 1,000 Da ve 500-600 Da boyutlarına sahip yeni iki pikin oluştuğu ve 19. dakikadaki pikin yoğunluğunu kaybettiği görülmektedir. 10,000 Da ve 500 Da' luk

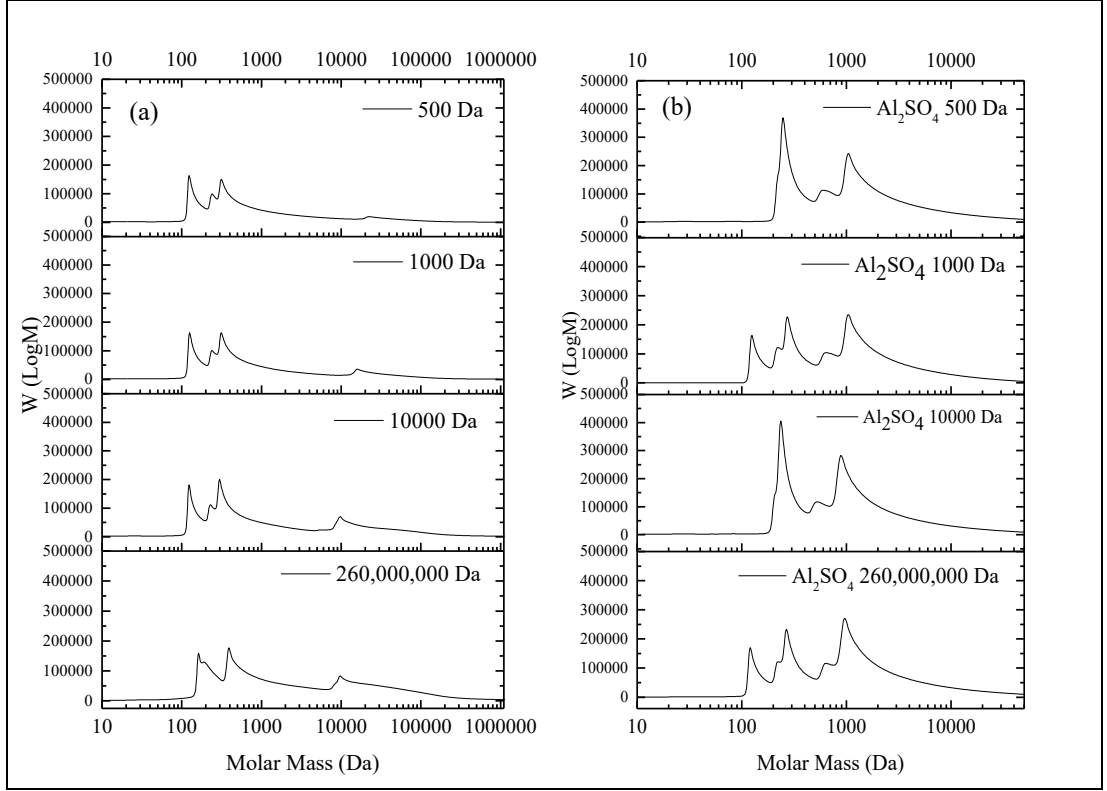
membranlardan süzülen arıtılmış sularda 18.5. Dakikalarda 200-300 Da boyutuna sahip yeni türlerin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.8: Farklı Membran Boyutlarında RID Sonuçları, a) Kocaeli NF Konsantre, b) Kocaeli NF Konsantre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.



Şekil 4.9: Farklı Membran Boyutlarında UV_{254 nm} Sonuçları, a) Kocaeli NF Konsantre, b) Kocaeli NF Konsantre $Al_2(SO_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.



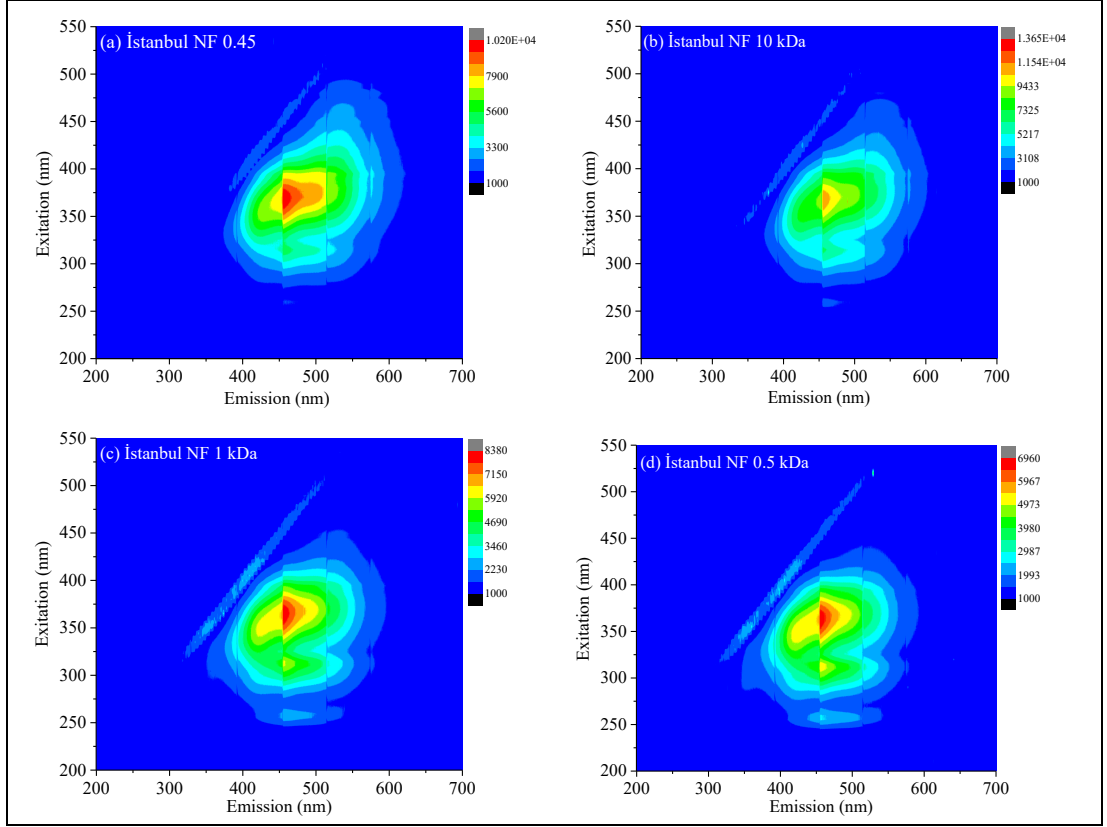
Şekil 4.10: Farklı Membran Boyutlarında Moleküler Boyut Dağılımları, a) Kocaeli NF Konsantre, b) Kocaeli NF Konsantre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Koagülasyon Sonrası.

Bu verilerden elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde maddeler halinde sıralanacak olursa;

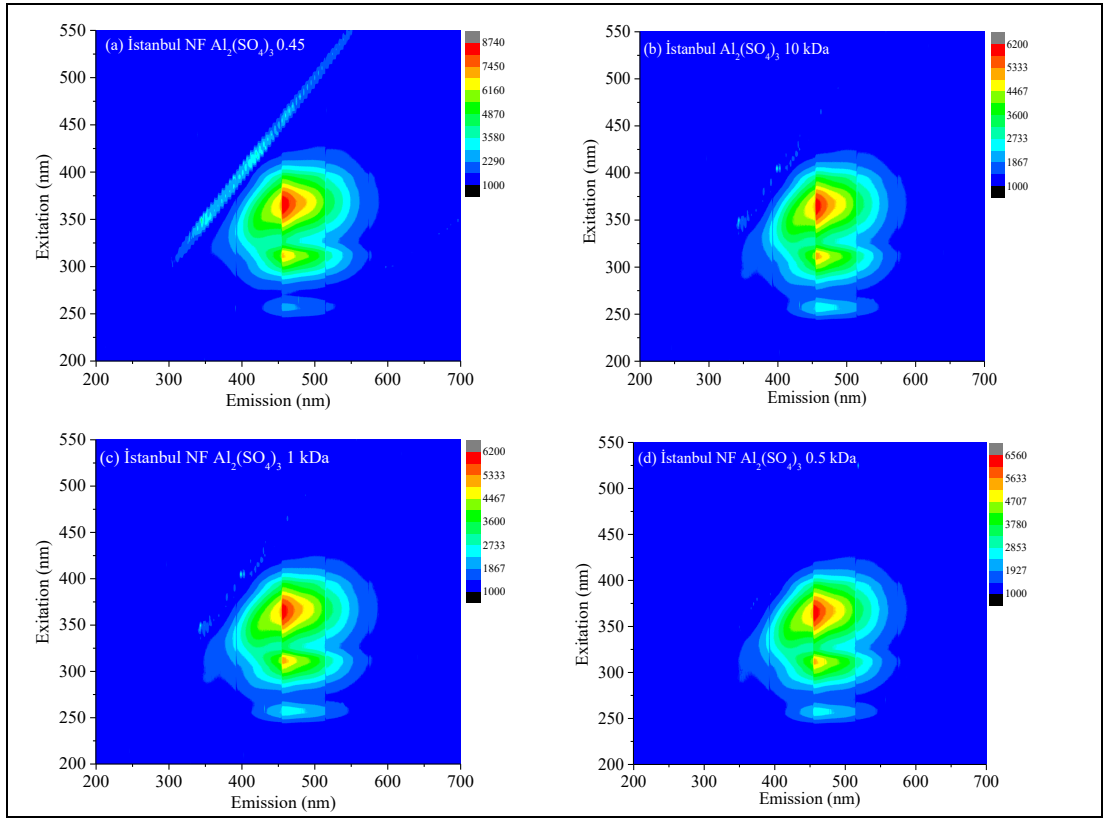
- Koagülasyon sonucunda öncelikle büyük moleküllü (İstanbul NF için 10,000-300,000; Kocaeli NF için 20,000-200,000 Da) kirleticilerin tamamen giderildiği
- Arıtım esnasında ham atık suda olmayan yeni küçük moleküllü bileşiklerin oluştuğu
- Oluşan yeni moleküllerin boyut dağılımının kullanılan koagülantın anyon iyon türüne göre benzer davranışlar sergilediği görülmektedir.

4.4. EEM Analizleri

Yapılan floresanli spektrofotometre analizlerinde İstanbul NF konsantre ham atık suyu 0.45 µm' lik membrandan süzöldöğünde Şekil 4.11.a)' da göröldöğü üzere Ex/Em 360/450 ve 312/450 olmak üzere iki ana pik oluşmuştur. Tablo 2.10' a göre bu emisyonlar atık su da hümkik ve fulvik benzeri maddelerin varlığını göstermektedir. 10 kDa, 1 kDa ve 0.5 kDa boyutlarındaki membranlardan geçirilen ham atık su da Ex/Em 260/450 nm'de yeni bir pik daha oluşmuştur. 10 kDa' dan küçük boyuttaki organik maddelerin emisyon yoğunluğu ortalama %12.5 değerde artmıştır (Şekil 4.11.a) ve Şekil 4.11.b)). Ex/Em 360/460 nm' deki emisyon yoğunluklarına bakıldığında; İstanbul NF konsantre ham atık suyu 0.45 µm' de 10,200 yoğunluğuna sahipken Al₂(SO₄)₃ ile arıtıldıktan sonra aynı membran boyutunda yoğunluğu %14 azalarak 8,740, 10 kDa' dan küçük boyuttaki organik maddelerin emisyonu koagölasyon sonrasında %46 azalarak 6,200' e, 1 kDa' un altındaki organik maddelerin emisyon yoğunluğu atık suyun arıtılmasıyla %26 oranında ve 0.5 kDa' un altındaki emisyon yoğunluğu ise koagölasyon ile %5.7 azalarak 6,960' dan 6,560' a düşmüştür (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12). En çok yoğunluk değışimi DOC' nin en çok gideriliğı 10 kDa' luk membranlarda olmuştur. Tablo 2.10 ' da belirtildiğı üzere, hümkik ve fulvik benzeri hidrofobik organik maddelerin varlığını gösteren ve yapılan çalışmada da elde edilen (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12) Ex/Em 312/450 nm' deki emisyon yoğunluklarına, hem ham atık suda hem de koagölasyon sonrasında bakıldığında; 0.45 µm' de 5,600 yoğunluğ a sahipken arıtıldıktan sonra yoğunluğu 6,805' e düşerek %21 arttığı, 10 kDa' da 6,271 yoğunluktan arıtılarak 5,333' e düşerek %15 azaldığı, 1 kDa' da ise 5920 yoğunluktan koagölasyon sonrası 5,333' e düşerek %9.9 azaldığı ve 0.5 kDa' da koagölasyon ile yoğunluğun % 5.48 azaldığı görölmektedir. 260_{Ex}/450_{Em}' da oluşan emisyon yoğunluklarının alanları membran boyutları küçöldükçe ve arıtıldıktan sonra artmasına rağmen arıtıldıktan sonra, emisyon yoğunlukları 10 kDa, 1 kDa ve 0.5 kDa boyutlarında sırasıyla %44.7, %19 ve %3.97 azalmıştır (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).

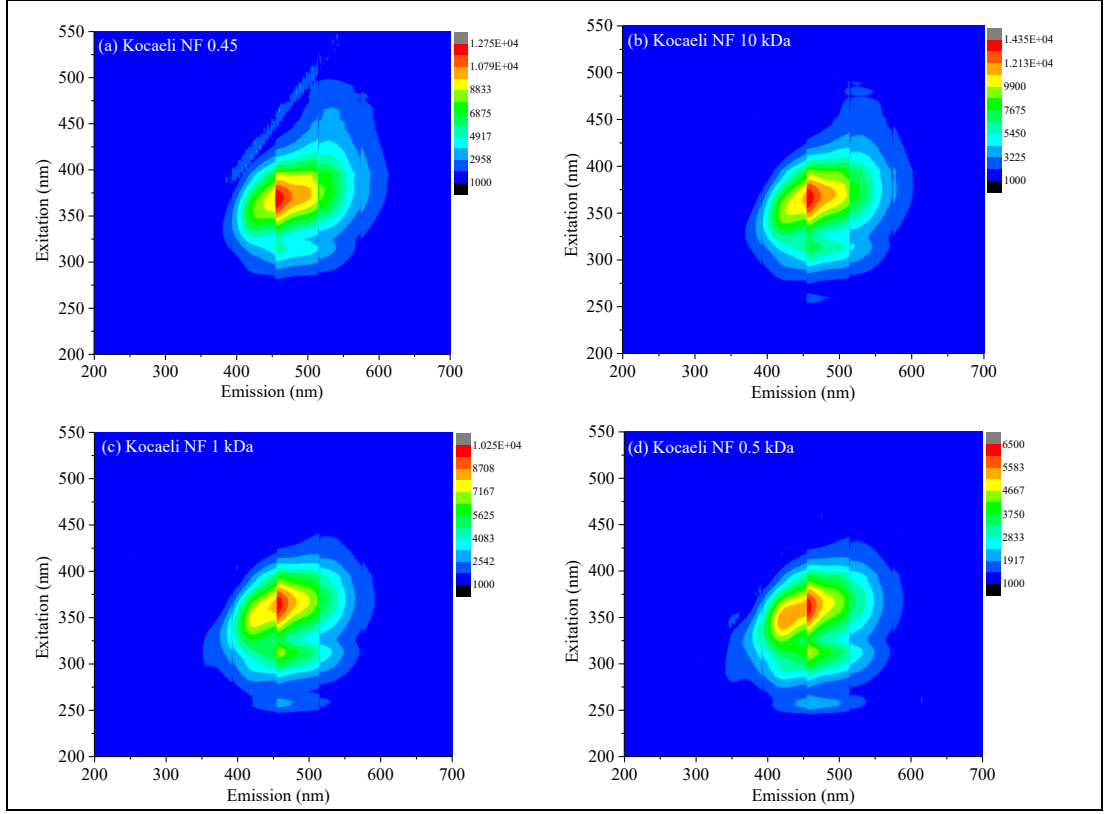


Şekil 4.11: İstanbul NF Konsantre Atık Suyunun Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları, a) 0.45 μm , b) 10 kDa, c) 1 kDa, d) 0.5 kDa.

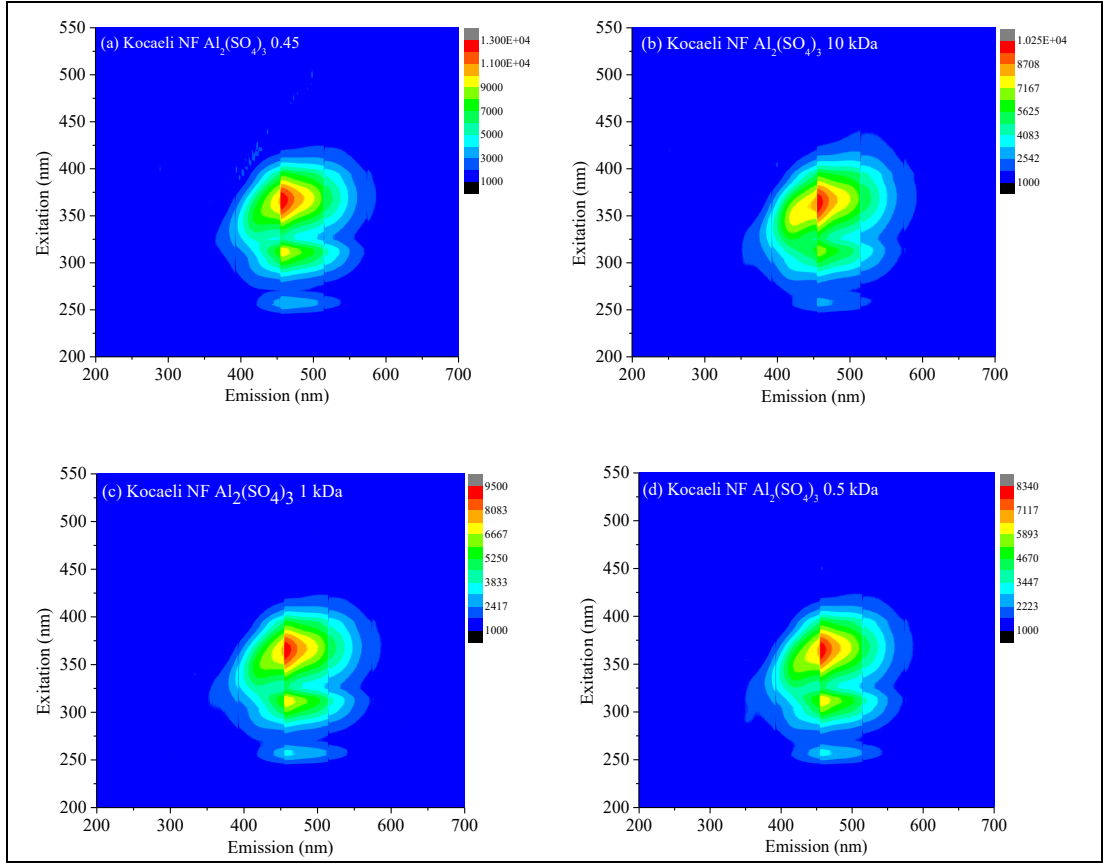


Şekil 4.12: İstanbul NF Konsantre Atık Suyunun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Koagülasyonunda Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları, a) 0.45 μm , b) 10 kDa, c) 1 kDa, d) 0.5 kDa.

Kocaeli NF konsantre ham ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile koagülasyonu sonrası farklı membran boyutlarındaki EEM analizlerine bakıldığında; İstanbul NF atık suyunda olduğu gibi $360_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$, $312_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$ ve $260_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$ nm dalga boylarında emisyon verdiği görülmektedir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Tablo 2.10’ da verildiği gibi bu dalga boylarında hümik ve fulvik asitlerin emisyon verdiği görülmektedir. Kocaeli NF konsantre atık suyunun emisyon yoğunluklarında genellikle artış gözlemlenmiştir. Sadece $360_{\text{Ex}}/450_{\text{Em}}$ nm’deki yoğunluklarda koagülasyon ile 10 kDa ve 1 kDa’daki emisyonlarda sırasıyla %28.57 ve %7.31 azalma görülmüştür. Emisyon yoğunluklarındaki artışın sebebi ortamda bulunan hümik ve fulvik asitler dışındaki maddelerin büyük moleküllü kirleticilerin giderimiyle aynı dalga boylarında emisyon vermeleri olarak açıklanabilir.



Şekil 4.13: Kocaeli NF Konsantre Atık Suyunun Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları, a) 0.45 μm , b) 10 kDa, c) 1 kDa, d) 0.5 kDa.



Şekil 4.14: Kocaeli NF Konsantre Atık Suyunun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile Koagülasyonunda Farklı Membran Boyutlarındaki Excitation Emission Matrix (EEM) Sonuçları; (a) 0,45 μm , (b) 10 kDa, (c) 1 kDa, (d) 0,5 kDa.

5.SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucunda; söz konusu TÜBİTAK projesi için elektrooksidasyondan önce ön arıtım prosesi olarak uygulanan kimyasal koagülasyon deneylerinde, hem İstanbul NF konsantre atık suyu için hem de Kocaeli NF konsantre atık suyu için $Al_2(SO_4)_3$ optimum koagülant ve pH 5 de optimum pH olarak belirlenmiştir. İstanbul NF için 1.2 g Al^{3+}/L doz için KOİ giderim verimi %60.66, TOK giderim verimi %61.4 ve işletme maliyeti 0.326 \$/kg KOİ iken, Kocaeli NF konsantresi için, 1.2 g Al^{3+}/L doz için KOİ giderim verimi %69.4, TOK giderim verimi %64.33 ve işletme maliyeti 0.359 \$/kg KOİ'dir ve elde edilen verimler ön arıtım prosesi için yeterlidir.

Yük nötralizasyonu ve kompleksleşme mekanizmalarıyla her iki atık sudan NOM' ların ve diğer kirleticilerin uzaklaştırıldığı söylenebilir. $SUVA_{254}$ değerlerine göre her iki ham atık suda NOM' lar ve diğer kirleticilerin karışık moleküler ağırlıkta ve hem hidrofilik hem de hidrofobik türlerin varlığı görülmektedir. Kimyasal koagülasyon ile İstanbul NF konsantre atık suyundan 1 kDa 'dan büyük boyuttaki hidrofobik NOM'' ların büyük bir kısmı giderilirken, Kocaeli NF konsantre atık suyunda ise koagülasyon sonrasında da hidrofilik ve hidrofobik türlerin karışım halinde olduğu söylenebilir.

DOC fraksiyonlarına bakıldığında; İstanbul NF konsantre ham atık suyunun DOC miktarının (5,083 mg/L) %18. 85' ini 10 kDa' dan büyük kirleticiler, %43.28' ini 10 kDa-1 kDa arasındaki kirleticiler, %10.76' sını 1 kDa-0.5 kDa arasındaki kirleticiler ve %27' sini ise 0.5 kDa' dan küçük boyuta sahip kirleticilerin oluşturduğu görülmektedir. Koagülasyon işleminden sonra en fazla giderilen kirleticiler %94.81 giderim verimiyle 10 kDa-1kDa arasındaki kirleticilerdir. 0.5 kDa' dan küçük boyuttaki kirleticiler ise kimyasal koagülasyon ile %6.46 giderim verimiyle en az oranda giderilerek koagülasyon sonrasındaki DOC miktarının (1858.5 mg/L) %69' unu oluşturduğu hesaplanmıştır. Kocaeli NF konsantre atık suyunun DOC' sinin (3897 mg/L) %34.27' sini 10 kDa 'dan büyük kirleticiler, %34.34' ünü 10 kDa-1 kDa arasındaki kirleticiler, %8.23' ünü 1 kDa-0.5 kDa arasındaki kirleticiler ve %23.16' sını da 0.5 kDa' dan küçük kirleticiler oluşturduğu hesaplanmıştır. Koagülasyon sonrasında, İstanbul NF konsantresinde olduğu gibi Kocaeli NF konsantresinde de en

çok giderim %94.6 ile 10 kDa-1 kDa boyutları arasındaki kirleticilerde olmuştur ve en az giderim de %3.74 ile 0.5 kDa' dan küçük boyuttaki kirleticilerde olmuştur.

HPSEC analizlerinin sonuçlarına göre; kimyasal koagülasyon sonucunda öncelikle büyük moleküllü (İstanbul NF için 10,000-300,000; Kocaeli NF için 20,000-200,000 Da) kirleticilerin tamamen giderildiği, arıtım esnasında ham atık suda olmayan yeni küçük moleküllü bileşiklerin oluştuğu ve oluşan yeni moleküllerin boyut dağılımının kullanılan koagülantın anyon iyon türüne göre benzer davranışlar sergilediği görülmektedir.

Floresanlı spektrofotometrede yapılan Excitation Emission Matrix (EEM) analiz sonuçlarına bakıldığında; İstanbul NF konsantre ve Kocaeli NF konsantre atık sularının aynı dalga boylarında emisyon verdiği görülmektedir ($360_{Ex}/450_{Em}$, $312_{Ex}/450_{Em}$ ve $260_{Ex}/450_{Em}$ nm). Bu da her iki atık suyun içerik olarak birbirine benzediğini göstermektedir. Hümik asit, fulvik asit ve protein benzeri hidrofobik ve hidrofilik NOM' ların her iki atık suda da var olduğu söylenebilir. Kimyasal koagülasyon sonrasında; İstanbul NF konsantre atık suyundaki emisyon yoğunlukları genellikle azalırken, Kocaeli NF konsantre atık suyunda emisyon yoğunluklarının genellikle arttığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak oluşan küçük boyuttaki maddelerin daha çok emisyon vermesi veya ortamda bulunan farklı içerikteki floresan yayma özelliği taşıyan maddelerin giderimle birlikte atık suda oluşan seyrelme sonrasında emisyon vermesi olarak açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- Ahmed F.N., Lan C.Q., (2012), "Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: a review", *Desalination*, 287, 41-54.
- Ahn W.Y., Kang M.S., Yim S.K., Choi K.H., (2002), "Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process", *Desalination*, 149, 109–114.
- Akkaya E., Demir A., Varank G., (2011), "Characterisation of odayeri sanitary landfill leachate", *Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma* 3, 238-251.
- Alexandra Sanchez A., Mladenov, N., Wasswa, J., (2020), "Fluorescent compounds retained by ultrafiltration membranes for water reuse", *Journal of Membrane Science*, 600 (January), 117867.
- Alvarez Vazquez H., Jefferson B., Judd S.J., (2004), "Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: A brief review", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1043-1049.
- Amokrane A., Comel C., Veron J., (1997), "Landfill leachates pretreatment by coagulation flocculation", *Water Research*, 31, 2775-2782.
- Aziz H.A., Alias S., Asaari A.H., Adlan M.N.A., (2007), "The use of alum, ferric chloride and ferrous sulphate as coagulants in removing suspended solids, colour and COD from semi-aerobic landfill leachate at controlled pH", *Waste Management Research*, 25, 556–565.
- Bakas I., Leonidas M., (2015), "Municipal waste management in Turkey", EEA. European Environment Agency. p. 11. Retrieved 3 April 2015.
- Benefield L.D., Judkins J.F., Weand B.L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Berge N.D., Reinhart D.R., Batarseh E.S., (2009), "An assessment of bioreactor landfill costs and benefits", *Waste Management*, 29, 1558-1567.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2017), "Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review". *Chemosphere*, 166, 497–510.
- Bohdziewicz J., Kwarciak A., (2008), "The application of hybrid system UASB reactor-RO in landfill leachate treatment", *Desalination*, 222, 128–134.
- Bove D., Merello S., Frumento D., Arni S.A., Aliakbarian B., Converti A., (2015), "A critical review of biological processes and technologies for landfill leachate treatment", *Chemical Engineering Technology*, 38, 2115-2126.

Bruggen B.V.D., Lejon L., Vandecasteele C., (2003), "Reuse treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes", *Environmental Science and Technology*, 37, 3733–3738.

Calabro P.S., Sbaffoni S., Orsi S., Gentili E., Meoni C., (2010), "The landfill reinjection of concentrated leachate: findings from a monitoring study at an Italian site", *Journal of Hazardous Materials*, 181, 962–968.

Chiemchaisri C., Chiemchaisri W., Nindee P., Chang C. Y., Yamamoto K., (2011), "Treatment performance and microbial characteristics in two-stage membrane bioreactor applied to partially stabilized leachate, *Water Science and Technology*", 64, 1064-1072.

Clarke B.O., Anumol T., Barlaz M., Snyder S.A., (2015), "Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants", *Chemosphere*, 127, 269-275.

Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M., (2011), "Evaluation of Fenton and ozonebased advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments", *Journal of Environmental Management*, 92, 749-755.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Raporu, (2010), "Sızıntı Suyu Yönetimi İhtisas Komisyonu Taslak Çalışma Raporu", Ağustos, p. 74.

Dacanal M., Beal L.L., (2010), "Anaerobic filter associated with microfiltration membrane treating landfill leachate", *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 15, 11–18.

Do A.T., Prieto A.L., Yeh D.H., (2009), "Anaerobic membrane bioreactor (MBR) for removal of EDCs from landfill leachate: A pretreatment strategy for municipal wastewater treatment plants, *Proceedings of the Water Environment Federation*", WEFTEC 2009: Session 61 through Session 70, vol. 19, 2009, pp. 4220–4238.

Fernandes A., Labiadh L., Ciriaco L., Pacheco M.J., Gadri A., Ammar S., Lopes A., (2017), "Electro-Fenton oxidation of reverse osmosis concentrate from sanitary landfill leachate: Evaluation of operational parameters", *Chemosphere*, 184, 1223-1229.

Fleck E., Gewehr A.G., Cybis L.F.A., Gehling G.R., Juliano V.B., (2016), "Evaluation of the treatability of municipal waste landfill leachate in a SBR and by coagulation-flocculation on a bench scale", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 33, 851-861.

Foo K.Y., Hameed B.H., (2009), "An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*", 171, 54–60.

Gengeç E, (2012), "Melanoidin ve Melanoidin İçeren Maya Endüstrisi Atık Sularının Elektrokimyasal Arıtımı", *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.

Ghafari S., Aziz H.A., Isa M.H., Zinatizadeh A.A., (2008), “Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum”, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 650-656.

Gören S., Özdemir F., (2010), “Regulation of waste and waste management in Turkey”, *Waste Management and Research*, 29, 433–441.

He R., Wei X.M., Tian B.H., Su Y., Lu Y.L., (2015), “Characterization of a joint recirculation of concentrated leachate and leachate to landfills with a microaerobic bioreactor for leachate treatment”, *Waste Management*, 46, 380-388.

He, X., Xi, B., Li, X., Pan, H., An, D., Bai, S., Li, D., (2013), “Chemosphere Fluorescence excitation – emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification”, *Chemosphere*, 04, 039.

Hou, C., Lu G., Zhao L., Yin P., Zhu L., (2017), “Estrogenicity assessment of membrane concentrates from landfill leachate treated by the UV-Fenton process using a human breast carcinoma cell line”, *Chemosphere*, 180, 192-200.

Huang J., Chen J., Xie Z., Xu X., (2015), “Treatment of nanofiltration concentrates of mature landfill leachate by a coupled process of coagulation and internal microelectrolysis adding hydrogen peroxide”, *Environmental Technology*, 36, 1001-1007.

Ignatev, A., Tuhkanen, T., (2019), “Chemosphere Monitoring WWTP performance using size-exclusion chromatography with simultaneous UV and fluorescence detection to track recalcitrant wastewater fractions. *Chemosphere*, 214, 587–597.

Insel G., Dagdar M., Dogruel S., Dizge N., Ubay-Cokgor E., Keskinler B., (2013), “Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, 260, 825– 832.

Kang K.H., Shin H.S., Park H., (2012), “Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications”, *Water Research*, 36, 4023-4032.

Kaza S., Yao L.C., Bhada Tata P., Van Woerden F., (2018), “What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050”, *Urban Development*; Washington, DC: World Bank.

Korotta-Gamage, S. M., Sathasivan, A. (2017), “A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process”. *Chemosphere*, 167, 120–138.

Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., (2006), “Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 443-455.

Lai, C. H., Chou, Y. C., Yeh, H., (2015), "Assessing the interaction effects of coagulation pretreatment and membrane material on UF fouling control using HPSEC combined with peak-fitting", *Journal of Membrane Science*.

Labiadh L., Fernandes A., Ciriaco L., Pacheco M.J., Gadri A., Ammar S., Lopes A., (2016), "Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate", *Journal of Environmental Management*, 181, 515-521.

Li G.D., Wang W., Du Q.Y., (2010), "Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate", *Journal of Applied Polym. Science*, 116, 2343–2347.

Liu X., Li X.M., Yang Q., Yue X., Shen T.T., Zheng W., Luo K., Sun Y.H., Zeng G.M., (2012), "Landfill leachate pretreatment by coagulation-flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology", *Chemical Engineering Journal*, 200-2002 39-51.

Long Y., Xu J., Shen D., Du Y., Feng H., (2017), "Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation", *Chemosphere*, 167, 512-519.

Maranon E., Castrillon L., Nava Y.F., Mendez A.F., Sanchez A.F., (2008), "Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant", *Journal of Hazards Materials*, 156, 538-544.

Mikola, M., Rämö, J., Sarpola, A., Tanskanen, J. (2013), "Removal of different NOM fractions from surface water with aluminium formate", *Separation and Purification Technology*, 118, 842–846.

Mohd-Salleh S.N.A., Mohd-Zin N.S., Othman N., Mohd-Amdan, Mohd-Shahli F., (2018), *MATEC Web of Conferences*, 250, 1-11.

Oloibiri, V., Coninck, S. De, Chys, M., Demeestere, K., Hulle, S. W. H. Van., (2017), "Chemosphere Characterisation of landfill leachate by EEM-PARAFAC-SOM during physical-chemical treatment by coagulation- flocculation, activated carbon adsorption and ion Exchange". *Chemosphere*, 186, 873–883.

Omar H., Rohani S., (2015), "Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: a review", *Front. Chem. Sci. Engineering*, 9, 15–32.

Orescanin V., Ruk D., Kollar R., Mikelic I.L., Nad K., Mikulic N., (2011), "A combined treatment of landfill leachate using calcium oxide, ferric chloride and clinoptilolite", *Journal of Environmental Science and Health A*, 46, 323-328.

Pasalari H., Farzadkia M., Gholami M., Emamjomeh M.M., (2019), "Management of landfill leachate in Iran: valorization, characteristics, and environmental approaches", *Environmental Chemistry Letters*, 17, 335–348.

Qasim S.R., Chiang W., (1994), "Sanitary Landfill Leachate: Generation, Control and Treatment", CRC Press LLC, Boca Raton, USA.

Ratanatamskul C., Nilthong N., (2009), “Performance of biological powder activated carbon membrane bioreactor (BPAC-MBR) for old-landfill leachate treatment”, *International Journal of Environmental Waste Management*, 4, 271–281.

Rebolledo L.P., Arana V.A., Trilleras J., Barros G.E., Gonzalez-Solano A.J., Maury-Ardila H., (2019), “Efficiency of combined processes coagulation/solar photo Fenton in the treatment of landfill leachate”, *Water*, 11, 1351 1-6.

Ren X., Liu D., Chen W., Jiang G., Wu Z., Song K., (2018), “Investigation of the characteristics of concentrated leachate from six municipal solid waste incineration power plants in China”, *RSC Advances*, 8, 13159-13166.

Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., (2008), “Landfill leachate treatment: Review and opportunity”, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 468-493.

Reynolds, (1977), *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, Second Edition.

Robinson T., (2007), “Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality”, *Filtration and Separation*, 44, 38–39.

Rui L.M., Daud Z., Latif A.A., (2012a), “Coagulation-Ffoculation in leachate treatment using combination of PACl with cationic and anionic polymers”, *International Journal of Engineering Research and Application*, 2, 1935-1940.

Rui L.M., Daud Z., Latif A.A., (2012b), “Coagulation-Ffoculation in leachate treatment by using micro sand”, *International Journal of Engineering Research and Application*, 2, 227-236.

Schoeman J.J., Steyn A., Slabbert J.L., Venter E.A., (2003), “Treatment of landfill leachate from hazardous and municipal solid waste”, Report to the Water Research Comission no: 1167/1/03, ISBN: 1-86845-976-4, February 2003.

Schiopu A., Gavrilesco M., (2010), “Options for the treatment and management of municipal landfill leachate: Common and Specific Issues”, *Clean Soil Air Water*, 38, 1101–1110.

Schwarzenbeck N., Leonhard K., Wilderer P.A., (2004), “Treatment of landfill leachate -High tech or low tech? A case study”, *Water Science and Technology*, 48, 277–284.

Setiadi T., Fairus S., (2003), “Hazardous waste landfill leachate treatment using an activated sludge-membrane system”, *Water Science and Technology*, 48, 111-117.

Talalaj I.A., Biedka P., (2015), “Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis”, *Ecological Engineering*, 85, 185-192.

TUIK, (2018), Atık Bertaraf Yöntemine Göre Atık Miktarları, Türkiye İstatistik Kurumu.

TUIK, (2018), Kişi Başı Ortalama Belediye Atık Miktarları, Türkiye İstatistik Kurumu.

Ulu, F., Gengec, E., Kobya, M. (2019), “Removal of natural organic matter from Lake Terkos by EC process: Studying on removal mechanism by floc size and zeta potential measurement and characterization by HPSEC method”, Journal of Water Process Engineering, 100831.

Ulu, F., (2016), “Humic Substances And Nom Removal From Aqueous Solutions And Lake Waters (Terkos-Turkey And Saimaa-Finland) By Electrocoagulation”, Doctora Thesis. Gebze Technical University.

Ulu, F., Barişçi, S., Kobya, M., Sillanpää, M., (2015), “An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation” Chemosphere, 125, 108–114.

Urbanowska, A., Kabsch-Korbutowicz, M. (2016), “The properties of NOM particles removed from water in ultrafiltration, ion exchange and integrated processes”, Desalination and Water Treatment, 57(29), 13453–13461.

Wang Q.G., Le C., Fu P.F., Jiang W.L., Han Y., Zhuo R.F., Huang X.G., (2014), “Study on the treatment of concentrated water from nanofiltration of bio-treated landfill leachate by caustic soda-soda ash process, coagulation-sedimentation and electrochemical oxidation process”, Environmental Science and Technology, 9, 1308-1312.

Wang H., Wang Y., Li X., Sun Y., Wu H., Chen D., (2016), “Removal of humic substances from reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) concentrated leachate using continuously ozone generation-reaction treatment equipment”, Waste Management, 56, 271–279.

Wang, H., Cheng, Z., Sun, Z., Zhu, N., Yuan, H., Lou, Z., Chen, X., (2020), “Molecular insight into variations of dissolved organic matters in leachates along China’s largest A/O-MBR-NF process to improve the removal efficiency”, Chemosphere, 243, 125354.

Wang P., Feng S.Y., (2010), “Fluorescence self-quenching and charge transfer of a novel A- σ - π - σ -A type of silicon-bridged compound”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 214, 241–247.

Web 1, (2015), <https://www.ebelediye.info/belediyelerde-kati-atik-yonetimi> (Erişim Tarihi: 10/09/2018)

Web 2, (2015), <https://atikyonetimi.ibb.istanbul/hizmetlerimiz/cop-sizinti-suyu-arutma-tesisi/> (Erişim Tarihi: 19/08/2018)

Wiszniewski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V., (2006), “Landfill leachate treatment methods: A review”, *Environmental Chemistry Letters*, 4, 51–61.

Wu, J., Zhang, H., Shao, L., He, P. (2012), “Fluorescent characteristics and metal binding properties of individual molecular weight fractions in municipal solid waste leachate”. *Environmental Pollution*, 162, 63–71.

Xie Z., Wang Z., Wang Q., Zhu C., Wu Z., (2014), “An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification”, *Bioresource Technology*, 161, 29–39.

Xu Y.D., Yue D.B., Zhu Y., Nie Y.F., (2006), “Fractionation of dissolved organic matter in mature landfill leachate and its recycling by ultrafiltration and evaporation combined processes”, *Chemosphere*, 64, 903–911.

Yan, M., Wang, D., Ni, J., Qu, J., Chow, C. W. K., Liu, H., (2008), “Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics”, *Water Research*, 42(13), 3361–3370.

Yao P., (2017), “Perspectives on technology for landfill leachate treatment”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2567–S2574.

Ye, Z., Zhang, H., Zhang, X., Zhou, D., (2016), “Treatment of landfill leachate using electrochemically assisted UV / chlorine process: Effect of operating conditions, molecular weight distribution and fluorescence EEM-PARAFAC analysis”, *Chemical Engineering Journal*, 286, 508–516.

Yıldız, Ş., Balahorli, V., (2008), “Çöp Sızıntı Sularının Membran biyoreaktör (MBR)+Nanofiltrasyon Sistemi ile Nihai Arıtımı”, *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları’08 Sempozyumu, İstanbul, Kasım*

Ying D., Peng J., Xu X., Li K., Wang Y., Jia J., (2012), “Treatment of mature landfill leachate by internal micro-electrolysis integrated with coagulation: a comparative study on a novel sequencing batch reactor based on zero valent iron”, *Journal of Hazardous Materials*, 229–230 426–433.

Zayen A., Mnif S., Aloui F., Feki F., Loukil S., Bouaziz M., et al., (2010), “Anaerobic membrane bioreactor for the treatment of leachates from Jebel Chakir discharge in Tunisia”, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 918–923.

Zhang Q.Q., Tian B.H., Zhang X., Ghulan A., Fang C.R., He R., (2013), “Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants”, *Waste Management*, 33, 2277–2286.

Zhang L., Yue D., (2017), “Evaluation of treatment technologies for leachate concentrate from NF/RO using analytic hierarchy process”, *Proceedings Sardinia 2017 / Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium/ 2 - 6 October 2017, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy/2017 by CISA Publisher, Italy.*

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Artvin Borçka’ da doğan Ayşenur TURAN; ilk ve orta öğrenimini Borçka’ da, lise öğrenimini ise Trabzon’ da tamamladı. 2016 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Turan A., İskurt Ç., Gengeç E., Kobya M., (2019), “Molecular Weight Distribution Analysis and Coagulation of Nanofiltration Concentrate of a Municipal Landfill Leachate Treatment Plant”, IV. Eurasian Conference on Civil and Environmental Engineering, 668-694, Istanbul/Avcılar/Turkey, 17-18 June 2019.