

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ATIK SAHASI SIZINTI SULARININ ARITIM TESİSİ
(MBR+UF+NF) NANOFİLTRASYON KONSANTRELERİNİN
ARITIMI İÇİN ETKİLİ BİR ELEKTROOKSİDASYON
REAKTÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

ÇİSEL İSKURT
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ATIK SAHASI SIZINTI SULARININ
ARITIM TESİSİ (MBR+UF+NF)
NANOFİLTRASYON
KONSANTRELERİNİN ARITIMI İÇİN
ETKİLİ BİR ELEKTROOKSİDASYON
REAKTÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

ÇİSEL İSKURT
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2023

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

**DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE
ELECTROOXIDATION REACTOR FOR
THE TREATMENT OF
NANOFILTRATION CONCENTRATES
FROM MUNICIPAL LANDFILL
LEACHATE TREATMENT PLANT
(MBR+UF+NF)**

ÇİSEL İSKURT
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/12/2022 tarih ve 2022/66 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/01/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Çisel İSKURT'un tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL

ÜYE

: Prof. Dr. Alireza KHATAEE

ÜYE

: Prof. Dr. Orhan Taner CAN

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan GENGEÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tez çalışması, kompleks atıksu karakterizasyonu ve yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip sızıntı suyu membran konsantreleri (SSMK) arıtımında kullanılabilecek etkili bir reaktörün geliştirilebilmesi için sistemin anlaşılmasına yöneliktir. Koagülasyon, elektrooksidasyon (EOx) prosesi öncesinde bir ön arıtım olarak tercih edilmiştir. Çalışmalarda EOx sırasında üretilen proses gazının havaya salındığı (Reaktör-1) ve sistem içerisine geri devrettirildiği (Reaktör-2) iki farklı reaktör kullanılmıştır. Ön arıtımı gerçekleştiren atıksu iki farklı anot materyali (TiO_2 - RuO_2 - IrO_2 (TRI)) ve bor katkılı elmas (BDD)) kullanılarak arıtılmıştır. Farklı akım yoğunluklarında (J) ve başlangıç pH (pHi) değerlerinde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), amonyak ve toplam Kjeldahl azotu (TKN) giderim verimleri ve toplam aktif klor (TAK) konsantrasyonları incelenmiştir. Elektrokimyasal prosesler tarafından bir dezavantaj olarak ortaya çıkan, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri olan nitrat, halojenli organik bileşikler (HOB'ler) ve adsorplanabilen organik halojenler (AOX) gibi yan ürün oluşum kapasiteleri de incelenmiştir.

Tez çalışması sonucunda organik madde gideriminde BDD anot etkiliyken, nitrat üretme kapasitesinin TRI anotta daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. En uygun maliyetli (3.429 \$/kg KOİ) SSMK arıtımı Reaktör-1'de iki BDD anot ve bir paslanmaz çelik (SS) katot kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilmiştir. Bu koşuldaki kirletici giderim verimleri, KOİ için %97.25, amonyak için %95.52 ve TKN için %99.25 olarak elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan anot malzemelerinin atıksu ile olan uyumu detaylıca anlaşılmış, etkili bir arıtım ve daha az yan ürün oluşumu için koşullar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların yüksek kirletici giderim kapasitesine sahip sızıntı suyu membran konsantrelerinin arıtımına ışık tutacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı suyu membran konsantresi, koagülasyon, elektrooksidasyon, organik madde, nitrat, adsorplanabilen organik halojenler.

SUMMARY

The thesis is aimed at understanding the system in order to develop an effective reactor that can be used in complex wastewater characterization and treatment of landfill leachate membrane concentrates (LLMC) with high pollutant concentrations. Coagulation was preferred as a pretreatment before the electrooxidation (EOx) process. The pretreated wastewater was treated using two different anode materials (TiO_2 - IrO_2 - RuO_2 (TRI)) and boron doped diamond (BDD). Chemical oxygen demand (COD), ammonia, total Kjeldahl nitrogen (TKN) removal efficiencies and total active chlorine (TAK) concentrations were investigated at different current densities (J) and initial pH (pHi) values. By-product formation capacities such as nitrate, halogenated organic compounds (HOCs) and adsorbable organic halogens (AOX), which are disadvantageous by electrochemical processes and have negative effects on environment and human health, were also investigated.

As a result of the thesis, it was observed that while BDD was effective in organic matter removal, the nitrate producing capacity was higher at the TRI anode. The most cost-effective LLMC treatment was obtained in the experiment using two BDD anodes and a stainless steel (SS) cathode in Reactor-1. 97.25% for COD, 95.52% for ammonia and 99.25% for TKN removal efficiencies were obtained under these conditions.

Within the scope of this thesis, compatibility of the anode materials used in the studies with the wastewater was understood in detail, and the conditions for an effective treatment and less by-product formation were determined. It is thought that the results obtained will shed light on the treatment of wastewater with high pollutant removal capacity.

Key Words: Leachate membrane concentrate, coagulation, electrooxidation, organic matter, nitrate, adsorbable organic halogens.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca tezimin oluşmasında ve tamamlanmasında yoğun katkıları olan, Sayın Prof. Dr. Mehmet KOBYA'ya, sağlamış olduğu motivasyon ve yakın ilgiden dolayı,

Tez çalışmama her anlamda katkı sağlayan sayın hocalarım Doç. Dr. Erhan GENGEÇ, Prof. Dr. Ali Reza Khataee, Prof. Dr. M.Salim ÖNCEL ve Prof.Dr. Orhan Taner CAN'a

118Y171 No'lu “Katı Atık Sahası Sızıntı Sularının Arıtım Tesisi (MBR+UF+NF) Nanofiltrasyon Konsantrlerinin Arıtımı için Etkili Yeni Bir Elektrooksidasyon Reaktörünün Geliştirilmesi” projesi ile tez çalışmamı destekleyen ve bana proje asistanı olarak çalışma imkânı sağlayan TÜBİTAK'a,

Laboratuvarda her türlü desteği gösteren Emil ALİYEV'e, Arş.Gör. Okan KARATAŞ'a ve Dr.Faruk CAN'a,

Hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen Doç. Dr. Çiğdem BALÇIK, Doç. Dr. Bahar ÖZBEY ÜNAL, Arş. Gör. Işıl ÇELİK SAĞLAM, Arş. Gör. Gizem ÇELİK YARAN, Dr. Hilal YILMAZ ve Dr. Cevdet DOĞAN'a

Doktora sürecine başlamamda ve devamında benden desteklerini esirgemeyen ÇAŞUR, EKER, ARAS, İSKURT ve ŞENGİZER ailelerine,

Bu zorlu sürecin her aşamasında en büyük destekçim olan eşim Onur İSKURT'a

Bu zorlu süreci katlanabilir kılan herkese ve özellikle bir adım daha atabilme gücünü hissetmeme sebep annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Küresel ve Ulusal Çerçeve de Katı atık yönetimi	4
2.2. Sızıntı Sularının Karakteristiği	6
2.2.1. Sızıntı Sularının Oluşumu	6
2.2.2. Evsel Katı Atıkların Stabilizasyon Süreçleri	7
2.2.3. Sızıntı Sularının Kompozisyonu	11
2.2.4. Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemleri	13
2.2.4.1. Sızıntı Sularının Membran Biyoreaktör ile Arıtımı	16
2.3. Sızıntı Suyu Membran Konsantrelerinin Kompozisyonu	18
2.3.1. Sızıntı Suyu Membran Konsantrelerinin Arıtım Yöntemleri	22
2.3.1.1. Konvansiyonel Prosesler	23
2.3.1.2. İleri Arıtım Prosesleri	26
2.3.1.3. Hibrit Prosesler	34
2.4. Elektrokimyasal Oksidasyon (EOx)	36
2.4.1. Atıksu Arıtımında EOx Giderim Mekanizması	37
2.4.2. EOx Prosesi Tasarımı	41
2.4.2.1. Elektrot Materyali	41
2.4.2.2. Reaktör Tasarımı	44

2.4.2.3. İşletme Şartları	46
3. MATERYAL VE METOT	48
3.1. İstanbul Kömürcüoda Tesisi Hakkında Bilgi ve Sızıntı Suyu Karakterizasyonu	48
3.2. Koagülasyon Çalışmaları	51
3.3. EOx Deney Düzenegi	53
3.4. Analiz Yöntemleri	55
3.5. Hesaplamalar	57
4. BULGULAR	59
4.1. Reaktör-1 Çalışma Sonuçları	59
4.1.1. BDD Anotta Akım Yoğunluğunun Etkisi	59
4.1.2. BDD ve TRI Anotlarda Başlangıç pH Değerinin Etkisi	63
4.1.3. Sistemin Yan Ürün Oluşumu ve Toplam Aktif Klor Türleri Açısından Değerlendirilmesi	69
4.2. Reaktör-1 ve Reaktör-2 Çalışma Sonuçlarının Karşılaştırılması	75
4.2.1. Tekli Anot Kullanımının Karşılaştırılması	77
4.2.2. Anot Kombinasyonlarının Karşılaştırılması	83
4.3. NFK Atık Suyuna Uygulanan EOx Çalışma Sonuçları	88
4.3.1. Akım Yoğunluğu Etkisi	88
4.3.2. Başlangıç pH Etkisi	90
4.4. Çalışmaların Maliyet Açısından Değerlendirilmesi	92
4.5. R1 ve R2 İşletilirken Karşılaşılan Sorunlar	97
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	119
EKLER	120

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Al	: Alüminyum
CH ₄	: Metan gazı
Cl ⁻	: Klorür iyonu
Cl•	: Klor radikali
H ₂	: Hidrojen gazı
HCO ₃ ⁻	: Bikarbonat
HO•	: Hidroksil radikali
IrO ₂	: İridyum dioksit
<i>J</i>	: Akım yoğunluğu (A/m ²)
N ₂	: Azot gazı
NH ₄ ⁺	: Amonyum iyonu
NO ₃ ⁻	: Nitrat iyonu
O ₂	: Oksijen gazı
O ₃	: Ozon gazı
Pt	: Platin
<i>Q</i>	: Spesifik elektriksel yük
RuO ₂	: Rutenyum dioksit
SnO ₂	: Kurşun dioksit
SO ₄ •-	: Sülfat radikali
SO ₄ ⁻²	: Sülfat iyonu
TiO ₂	: Titanyum dioksit
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG°	: Standart serbest enerji
A1-A2-O	: Anoksik-aerobik-oksik
AN	: Anaerobik oksidasyon ile arıtım
AOP	: İleri oksidasyon prosesleri
AOX	: Adsorplanabilen organik halojenler
AS	: Havayla sıyırma

BDD	:	Bor katkılı elmas anot materyali
BDD*	:	BDD/SS/BDD
BOİ ₅	:	Biyolojik oksijen ihtiyacı
C _{EO}	:	EOx prosesi maliyeti
C-F	:	Koagülasyon-Flokülasyon
C _K	:	Koagülasyon prosesi maliyeti
CW	:	Yapay sulak alanlar
DCMD	:	Direk temaslı membran distilasyon
DCP	:	Diklorofenol
DN-N	:	Denitrifikasyon-nitrifikasyon
DYÜ	:	Dezenfeksiyon yan ürünleri
E ⁺	:	Elektroliz
EC	:	Elektrokoagülasyon
EF	:	Elektrofenton
EGSB	:	Genişletilmiş granüler çamur yatağı
EKA	:	Evsel katı atık
EOx	:	Elektrooksidasyon
EP	:	Elektro-persülfat
Esp	:	Spesifik enerji tüketimi
FBBR	:	Akışkan yataklı biyofilm reaktör
GAK	:	Granüler aktif karbon
GCE	:	Genel akım verimliliği
HAA	:	Haloasetikasitler
H/EC/PDS	:	Isı destekli peroksidisülfat + EC
HFA	:	Hümkik ve fulvik asitler
HOB	:	Halojenli organik bileşikler
ICME	:	Demir-karbon-mikro-elektroliz prosesi
IK	:	İnorganik karbon
IME	:	Mikro elektroliz
KK	:	Kombine klor
KMO	:	Karışık metal oksit
Koa	:	Kimyasal koagülasyon prosesi
KOM	:	BDD/SS/TRI

KOİ	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
KOİ ₀	:	KOİ giriş konsantrasyonu
LLNCU	:	UF membran arıtımından sonraki Ss nanofiltrasyon konsantresi
MBBR	:	Hareketli yatak biyofilm reaktör
MBR	:	Membran biyoreaktörler
MBR	:	Membran biyoreaktör
MCP	:	Monoklorofenol
MF	:	Mikrofiltrasyon
MLSS	:	Askıda katı madde
MW	:	Mikrodalga
NF	:	Nanofiltrasyon
NFK	:	Sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi
OER	:	Oksijen evrim reaksiyonu
PCB	:	Polikarbonlubifeniller
PDS	:	Peroksidisülfat
PEC	:	Foto-elektro katalitik
PEF	:	Foto-elektro fenton
PEO	:	Foto-elektro oksidasyon
PES	:	Polieter sülfon
pHa	:	Anlık pH değeri
pHi	:	Başlangıç pH değeri
PMS	:	Peroksimonosülfat
PNFK	:	Koagülasyon ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş atık su
PVDF	:	Poliviniliden diflorit
R1	:	Reaktör-1
R2	:	Reaktör-2
RBC	:	Döner biyofilm disk
RO	:	Ters osmoz
ROK	:	Sızıntı suyu RO konsantresi
S	:	Çöktürme
SAK	:	Serbest aktif klor
SBR	:	Ardışık kesikli reaktör

SS	:	Paslanmaz elik katot
Ss	:	Sızıntı suyu
SSMK	:	Sızıntı suyu membran konsantresi
TAK	:	Toplam aktif klor
TCP	:	Triklorofenol
TDS	:	Toplam özünmüş katı
TF	:	Damlatmalı filtre
THM	:	Trihalometan
TK	:	Toplam karbon
TKN	:	Kjeldahl azotu
TOK	:	Toplam organik karbon
TRI	:	TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ anot materyali
TRI*	:	TRI/SS/TRI
UASB	:	Yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler
UF	:	Ultrafiltrasyon
UV	:	Ultraviyole radyasyon
UYA	:	Uçucu yağ asitleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Düzenli depolama sahası örneği.	6
2.2: Düzenli depolama alanı depo gazı ve sızıntı suyu oluşumunda zamanla gözlemlenen değişimler.	8
2.3: Tek aşamalı batık MBR sistem.	16
2.4: Tekli ve/veya daha fazla biyolojik aşamadan oluşan harici MBR sistem.	17
2.5: MBR sistem ardına eklenmiş membran sistem arıtımı (MBR + NF/RO).	18
2.6: Elektrokoagülasyon prosesinin şematik gösterimi.	32
2.7: Elektrofenton prosesinin şematik gösterimi.	33
2.8: Elektrokimyasal reaktörün kavramsal diyagramı.	37
2.9: Doğrudan ve dolaylı oksidasyon mekanizmaları.	38
2.10: Elektrokimyasal reaktörlerin hücre konfigürasyonu, elektrot geometrisi ve akış tipi açısından sınıflandırılması.	45
3.1: İSTAÇ çöp sızıntı suyu arıtma tesisi işletim şeması.	49
3.2: Jar testi düzeneği.	51
3.3: EOx deney düzeneği.	53
3.4: Tez çalışmasında kullanılan elektrot materyalleri.	54
3.5: Tez çalışmasında kullanılan EOx düzeneği.	55
4.1: Akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) KOİ giderim verimi, b) TOK giderim verimi, c) X konsantrasyonu (TK, TOK, IK) ve d) TKN giderim verimi.	61
4.2: Akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) NH ₃ -N giderim verimi, b) TAK konsantrasyonu.	62
4.3: pHi etkisinin incelenmesi; a) KOİ giderim verimi, b) TOK giderim verimi ve c) TKN giderim verimi.	65
4.4: pHi etkisinin incelenmesi; a) pH _a , b) TAK konsantrasyonu ve c) NH ₃ -N giderim verimi.	67
4.5: pH değerine göre kloraminlerin dağılım grafiği .	70
4.6: Kombine klor ve serbest aktif klor fraksiyonlarının zaman bağlı değişimi; a) BDD, b) TRI.	70
4.7: a) NO ₃ ⁻ konsantrasyonu ve b) AOX konsantrasyonu değişimi.	72

4.8:	PNFK atık suyuna ait BDD/SS/BDD ile gerçekleştirilen EOx prosesine ait a) 2 saat, b) 4 saat, c) 6 saat ve d) 8 saat periyotlarındaki gaz türlerinin değişimi (DeneySEL koşullar: R1, 333 A/m ² , pHi 5.5).	76
4.9:	R1 ve R2 şematik gösterimi.	78
4.10:	Tekli anot etkisi; TOK giderim verimi a), NH ₃ -N giderim verimi b) (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).	79
4.11:	Tekli BDD anotta elde edilen KK ve SAK konsantrasyonlarının zaman bağlı değişimi; a) R1 ve b) R2.	80
4.12:	Tekli TRI anotta elde edilen KK ve SAK konsantrasyonlarının zaman bağlı değişimi; a) R1 ve b) R2.	81
4.13:	Tekli anot etkisi; a) NO ₃ ⁻ konsantrasyonu değişimi, b) AOX konsantrasyonu değişimi (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).	82
4.14:	Anot kombinasyonu çalışmaları; a) R1 ve b) R2'nin şematik gösterimi.	83
4.15:	Anot kombinasyonu etkisi; TOK giderim verimi a), NH ₃ -N giderim verimi b) (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).	84
4.16:	Reaktör-1 anot kombinasyonu etkisi; a) BDD* , b) TRI* ve c) KOM.	85
4.17:	Reaktör-2 anot kombinasyonu etkisi; a) BDD* , b) TRI* ve c) KOM.	86
4.18:	Anot kombinasyonu etkisi; a) NO ₃ ⁻ konsantrasyonu değişimi, b) AOX konsantrasyonu değişimi (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).	87
4.19:	NFK atık suyuna akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) TOK giderim verimi, b) TKN giderim verimi.	89
4.20:	NFK atık suyuna akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) NH ₃ -N giderim verimi, b) TAK konsantrasyonu.	90
4.21:	NFK atık suyuna pHi etkisinin incelenmesi; a) TOK giderim verimi, b) TKN giderim verimi ve c) NH ₃ -N giderim verimi.	91

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Evsel katı atık depolama sahası sızıntı suyu sınıflandırması ve özellikleri.	12
2.2: Sızıntı suyu arıtım yöntemleri.	13
2.3: Sızıntı suyu membran konsantrelerinin ana karakteristik özellikleri.	20
2.4: Sızıntı suyu membran konsantresi arıtımında kullanılan arıtım yöntemleri.	23
2.5: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan ozon bazlı prosesler.	27
2.6: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan fenton bazlı prosesler.	29
2.7: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan elektrokimyasal prosesler.	30
2.8: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan proseslerin hibrit kullanıldığı çalışmalar.	34
2.9: Yaygın kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri .	40
2.10: Yaygın olarak kullanılan bazı anot materyallerinin oksidasyon potansiyelleri .	42
3.1: Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası Atıksu Arıtma Tesisinden alınan atıksuların karakterizasyonu.	50
3.2: Ön arıtımı gerçekleşen sızıntı suyu membran konsantresi karakterizasyonu.	52
4.1: Çalışmanın maliyet değerleri.	93
4.2: Çalışmanın giderim verimi değerleri.	95
4.3: Tez çalışmasının diğer bazı çalışmalarla maliyet değerlerinin karşılaştırılması.	96

1. GİRİŞ

Tüm dünyada hızlı endüstriyel ve ekonomik gelişmeye bağlı olarak katı atık miktarları ve çeşitliliği de artmaktadır. Katı atık düzenli depolama alanları, sanayileşmiş ve gelişmekte olan ülkelerde endüstriyel ve kentsel katı atıklar için en yaygın nihai bertaraf alanlarıdır. Toplanan katı atıklar geri dönüşüm ve kompostlaştırma gibi yöntemlerle geri kazanıldıktan sonra kalanı düzenli depolama sahalarına, depolanmayan kısmı ise modern yakmaya gönderilmektedir [1]. Ancak, düzenli depolama sahalarında ortaya çıkan proses gazları ve sızıntı suyu uygun şekilde yönetilmelidir.

Sızıntı suyu, yağmur sularının düzenli depolama alanlarında biriken atık içinden süzülmesi sırasında çözünmüş-çözünmemiş atık bileşenleriyle fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Bir depolama sahasında üretilen sızıntı suyunun miktarı ve içeriği, depolama sahasının yaşı, atık bileşimi, atık su içeriği, atık stabilizasyonu, bölgesel iklim (yağmur suyu filtrasyonu ve buharlaşma), depolama sahası çalışma modu ve yeraltı suyu akışı gibi parametrelerden etkilenir [2]. Sızıntı suyunun atık içeriği açısından, düzenli depolama sahasının yaşı önemlidir, çünkü düzenli depo sahası yaşı arttıkça kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) biyolojik olarak parçalanabilir kısmı dolayısıyla da BOİ₅/KOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı) oranı zamanla düşer. Bu kalan kısım ksenobiyotik olarak adlandırılır ve hümit ve fulvik asitleri, aromatik bileşikler, uzun zincirli organik bileşikler, halojenli hidrokarbonları vb. parçalanması oldukça zor bileşenler içerir [3]. Sızıntı sularını arıtmak için biyolojik, fizikokimyasal, membran ve ileri oksidasyon arıtma prosesleri ve bu proseslerin kombinasyonları gibi birçok yöntem kullanılmaktadır.

Membran biyoreaktör (MBR) prosesi, en yaygın olarak kullanılan sızıntı suyu arıtma yöntemidir. Proses, biyolojik arıtma ünitesinde anoksik ve aerobik tankların yanı sıra harici ve/veya dahili olarak membran proses adımlarını da içerir. MBR prosesi, sızıntı suyu arıtımında yüksek çıkış suyu kalitesini sağlayabilmektedir. Basınç sürücülü işletilen membran prosesler fiziksel alıkoyma prensibiyle işletilirler. Dolayısıyla en önemli dezavantajı, yüksek kirletici yüküne sahip atıksu oluşturmalarıdır. Konsantre sızıntı suyu olarak adlandırılan bu kısım, arıtma tesisine giren sızıntı suyunun yaklaşık %10-40'ını oluşturmaktadır [4]. SSMK'ler çok düşük BOİ₅/KOİ oranına sahip atık sular ve arıtımı için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem

kullanılmaktadır. Bunlar düzenli depolama alanına geri devir, koagülasyon, buharlaştırma ve ileri oksidasyon prosesleri (AOP'ler) SSMK arıtımı için kullanılan en yaygın yöntemlerdir. Bu yöntemlerin birçok avantajının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, buharlaştırma işlemi, ikincil konsantre atık üretir [5]. Koagülasyon, SSMK'leri arıtmak için uygun maliyetli bir yöntem olmasına rağmen hem ek çamur oluşumu gözlemlenir hem de organik maddelerin tamamını gideremez. SSMK'lerin depolama sahasına geri devri, bu arıtma yöntemleri arasında en uygun maliyetli olanıdır. Ancak bu geri devir düzenli depolama sahasının biyogaz üretim verimliliğini azaltır ve oluşan sızıntı suyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğini zorlaştırır. Dolayısıyla bu durum sızıntı suyu arıtma tesisinin arıtılabilirlik performansına zarar vermektedir [6].

Öte yandan AOP'ler, sızıntı suyu konsantrelerindeki ksenobiyotikleri doğrudan oksitleyebilir ve daha basit organiklere dönüştürebilir. Basit organiklere dönüştürmek atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırabilir [7]. Ancak, büyük kirletici konsantrasyonlarına sahip SSMK'yi arıtmak için yalnızca AOP'lerin kullanılması oldukça yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Bu nedenle, özellikle son yıllarda SSMK'lerin arıtılmasında AOP'ler, biyolojik ve/veya diğer fizikokimyasal prosesler ile kullanılmaktadır [8]. Birçok ileri oksidasyon prosesi ve her bir prosesin çeşitli avantaj ve dezavantajları mevcuttur [9]. Bunlar arasında EOx kolay işletilmesi, ek kimyasal gerektirmemesi, çamur oluşumuna neden olmaması, uygulamadan sonra atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırarak kirletici giderimini kolaylaştırması gibi avantajları vardır [10].

SSMK'lerin EOx ile arıtım çalışmalarında IrO_2 , Ir-TiO_2 , PbO_2 , Ru-TiO_2 , TiO_2 - IrO_2 - RuO_2 gibi karışık metal oksit (KMO) anotlar ve BDD anotlar en çok tercih edilen türleridir [11]. Özellikle oldukça pahalı olan BDD, yüksek iletkenlik, korozyona karşı yüksek direnç, uzun ömür, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, anot yüzeyinde polimer tabakası oluşumuna karşı dirençli olması ve geniş potansiyel değerlerde çalışma imkanıyla atıksu arıtımında kullanılmasında cazip hale gelmiştir.

1.1. Amaç ve Kapsam

Sızıntı suyu, çeşitli organik bileşenler, biyolojik organizmalar, parçalanması zor bileşenler (ksenobiyotik), ağır metaller, inorganik tuzlar ve amonyak muhtevası olan

kirlilik yükü oldukça yüksek bir atıksudur. Deşarj standartları için uygulanan katı yönetmelikler konvansiyonel yöntemlerle entegre olarak membran proseslerin kullanılmasını vazgeçilmez hale getirmiştir. Kullanılan yöntemde yüksek çıkış suyu kalitesi elde edilmesinin yanı sıra en büyük dezavantajı daha yüksek kirlilik yüküne sahip membran konsantresi üretmesidir. Geleneksel yöntemlerle arıtımı neredeyse imkânsız olan membran konsantreleri, ancak konvansiyonel yöntemlere ek olarak AOP'ler (bir veya daha çok AOP yönteminin bir arada) ile bir arada kullanılmasıyla arıtımı sağlanabilmektedir.

Tez çalışmasının amacı; yüksek konsantrasyonda çözünmüş organik bileşikler, inorganik bileşikler ve biyolojik parçalanmaya dirençli ksenobiyotik organik bileşikler içeren sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi (NFK) atık suyunun uygun maliyetli olarak arıtılabilmesine yönelik EOx reaktörünün araştırılması, prosesinin davranışının anlaşılması ve prosesi etkileyen parametrelerin optimizasyonudur.

Tez çalışmasının kapsamı çerçevesinde iki farklı reaktör uygulaması yer almaktadır. Reaktör-1 (R1) proses gazının atmosfere salındığı ve Reaktör-2 (R2) proses gazının sistem içerisine devrettirildiği çalışmalarda aktif ve inaktif anotların reaktörler içerisindeki davranışlarının anlaşılmasını amaçlamaktadır. Davranışlar kirlletici giderim verimleri ve yan ürün oluşturma potansiyelleri ile takip edilmiştir. Ayrıca dolaylı oksidasyon ve yan ürün oluşturma potansiyellerinin anlaşılabilmesi için TAK, serbest aktif klor (SAK) ve kombine klor (KK) konsantrasyonlarının anot türlerine göre değişimi incelenmiştir. Arıtımının uygun maliyetle gerçekleşebilmesi için ön arıtım olarak NFK atık suyuna EOx ve koagülasyon prosesleri çalışmaları gerçekleştirilmiş ve gerçekleştirilen tüm deneylerin maliyet hesaplamaları sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Küresel ve Ulusal Çerçeve de Katı Atık Yönetimi

Katı atık yönetimi, dünyadaki her insanı etkileyen evrensel bir konudur. Hükümetler ve bireyler tarafından yönetilen atıklar, sürdürülebilir yöntemler uygulanmadığında; dünya okyanuslarını kirletmekte, kanalizasyonları tıkayıp taşkınlara neden olmakta, vektörlerin üremesi yoluyla hastalıkları bulaşmasına sebep olmakta, atıkların yakılmasından kaynaklanan havadaki partiküller yoluyla solunum problemlerini artırmakta, bilmeden atıkları tüketen hayvanlara zarar vermekte ve atıklardan kaynaklanan sera gazları da iklim değişikliğini oldukça etkilemektedir. Yalnızca toplum ve çevre sağlığı açısından değil turizmin bu bölgelerde azalması da ekonomik kalkınmayı oldukça etkilemektedir.

Atıkların yönetilmesi, ülkelerin gelir seviyelerine ve nüfus yoğunluklarına göre değişiklik göstermektedir. Refah seviyesi ve kırsaldan kentlere göç arttıkça, kişi başına düşen atık üretimi de artmaktadır. Ayrıca, hızlı kentleşme ve nüfus artışı, daha büyük nüfus merkezleri oluşturarak tüm atıkların toplanmasını, arıtılmasını ve bertarafı için arazi teminini giderek zorlaştırmaktadır.

Dünya bankası ‘What a Waste 2.0’ Raporuna göre 2016 yılı küresel çapta üretilen evsel katı atık miktarının 2.01 milyar ton olduğunu belirtmiştir. Bu veriler ışığında ‘Waste Generation Projection Methodology’ aracı kullanılarak 2030 yılında 2.59 milyar ton ve 2050 yılında ise 3.4 milyar ton katı atık üretileceği tahmin edilmektedir. Bu verilere dayanarak 2016 yılı küresel çerçevede kişi başına günde 0.74 kg atık üretilirken, ulusal çerçevede bu değer 0.11-4.54 kg/kişi.gün aralığında değişim göstermektedir.

Rapora göre dünya genelinde evsel katı atık kompozisyonunun % 44’ünü gıda ve yeşil atıklar, %38’ini kuru geri dönüştürülebilir maddeler (plastik, kâğıt ve karton, metal ve cam), %17’sini kauçuk ve deri atıklar, %14’ünü diğer atıklar ve %2’sini ahşap ve odun atıklarının oluşturduğu belirtilmiştir. Küresel oranda katı atık kompozisyonuna genel bakış, ülkelerin gelir seviyesine göre değişiklik göstermektedir. Ülkelerin gelir düzeyi yükseldikçe, katı atık akışındaki geri dönüştürülebilir maddelerin miktarının (yaklaşık %50) arttığı gözlemlenmektedir. Geri kazanımda en önemli artış ise kâğıdın geri kazanılmasında gözlemlenmektedir.

Bu ülkelerde atıkların üçte birinden fazlası geri dönüşüm ve kompostlaştırma yoluyla geri kazanılmaktadır. Küresel olarak ele alındığında; atıkların yaklaşık %37'si düzenli, %33'ü ise vahşi depolama ile bertaraf edilmektedir. Geriye kalan %19'luk kısım geri dönüşüm ve kompostlama yoluyla malzeme geri kazanımına, %11'lik kısım ise modern yakma yoluna tabi tutulmaktadır [12]. Ülkelerin gelir seviyesi arttıkça geri dönüşüm ve kompostlaşma gibi geri kazanım yöntemlerine yönelirken, gelir seviyesi azaldıkça vahşi depolamaya ayrılan oran artmaktadır.

Atık yönetimi genel ilkeleri doğrultusunda atıkların öncelikli olarak oluşumunun önlenmesi, kaynağında azaltılması, geri kazanımı, enerji geri kazanımı ve son olarak bertaraf yöntemlerine yöneltilmesi gerekmektedir. Ülkemizde atık yönetimi konusunda politika ve strateji belirlemek amacıyla 2016-2023 yıllarını kapsayan Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı hazırlanmıştır. Plana göre 2014 yılında Türkiye genelinde oluşan belediye atığı miktarı 27,126,138 ton, kişi başı üretilen atık miktarı ise 0.96 kg/kişi.gün olarak ortaya konulmuştur. Toplanan atık karakterizasyonun ise %55.5 biyo-atıklar, %8.11 kağıt-karton atıkları, %5.86 plastik atıklar, %3.38 cam, %1.37 metal, %17.28 yanabilir atıklar, %0.43 evsel tehlikeli atıklar, %8.03 diğer atıklardan oluştuğu belirtilmiştir [13].

Ülkemizde uygulanan atık yönetim sistemlerini düzenli depolama, termal (yakma ve gazifikasyon) ve biyolojik (biyostabilizasyon, biyokurutma, kompostlaştırma ve biyometanizasyon) işlemler olarak 3 kategoride değerlendirmek mümkündür. 2014 yılında Türkiye’de belediye atığının (ambalaj atığı hariç) %64’ü düzenli depolama, %6’sı geri kazanım yöntemiyle bertaraf edilmiş olup geri kalan %30’u ise düzensiz döküm şeklinde araziye bırakıldığı belirtilmiştir.

Türkiye’de katı atık bertaraf tesislerinin kurulmasına yönelik yapılan çalışmalar neticesinde; 2020 yılı itibarıyla 90 düzenli depolama tesisi ile 1194 belediyede 65.6 milyon nüfusa hizmet verilmektedir. TÜİK 2020 yılı atık envanterine göre Türkiye’de toplanan atık miktarı 32,324,472 ton/yıl; kişi başı ortalama toplanan atık miktarı 1.13 kg/kişi.gün olarak tespit edilmiştir[14].

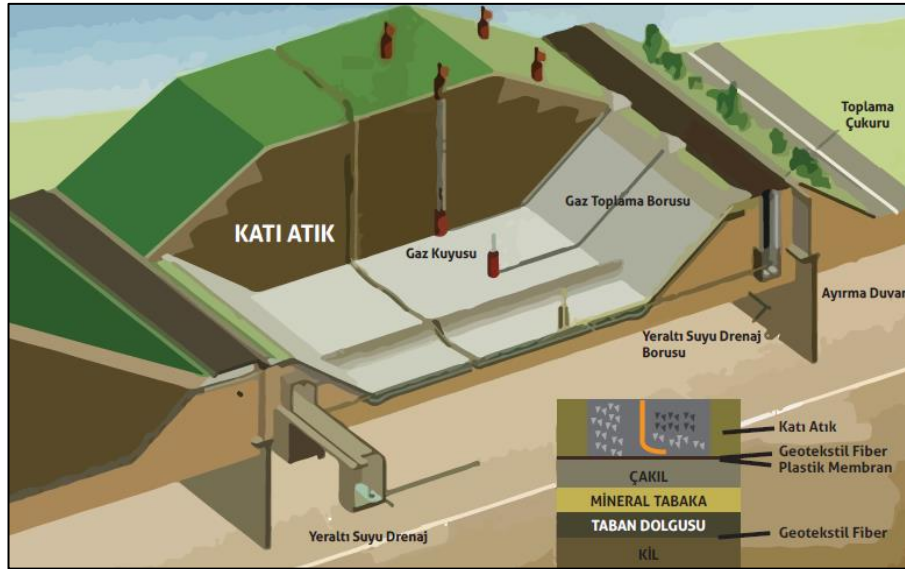
Ulusal ve uluslararası ölçekte doğal kaynakların ve ekosistemlerin korunup geliştirilmesi ile mevcut ve gelecek nesiller için sağlıklı ve yaşanabilir bir çevre oluşturulmasını sağlamak için atık yönetimi zaruridir.

2.2. Sızıntı Sularının Karakteristiği

2.2.1. Sızıntı Sularının Oluşumu

Evsel katı atıkların (EKA) toplanması ve bertarafı yakın zaman kadar önemsenmemekteydi. Ne zaman ki insan ve çevre sağlığına olan olumsuz etkileri yadsınamayacak seviyelere ulaştı, sadece ulusal değil küresel olarak bütüncül şekilde çözümlenmesi gereken bir sorun olduğu çarpıcı şekilde anlaşıldı. Elli yıl öncesine kadar, tüm dünyada çoğu EKA vahşi depolama alanlarında veya çöplüklerde bertaraf edilirdi. 1959 yılında ‘Amerikan İnşaat Mühendisleri Derneği’ tarafından düzenli depolama kontrollü bir operasyon olarak tanımlandı [15].

Vahşi depolama, katı atıkların geliş güzel bir biçimde direk olarak toprak veya kaya tabakasının üzerine boşaltılmasıyla tanımlanabilir. Tam aksine düzenli depolama ise, katı atıkların üzerine boşaltıldığı geçirimsiz bir membran tabakadan, zamanla oluşan sızıntı suyu (Ss) toplama ve taşıma sistemlerinden, gaz çıkış kuyusundan ve atıkların üzerinin kaplandığı bir örtüden oluşan mühendislik yapısıdır (Şekil 2.1) [13]. Düzenli depolama sistemi hem katı atıkları depolamak hem de bu atıkları arıtmak için tasarlanmış yapılarıdır.



Şekil 2.1: Düzenli depolama sahası örneği.

EKA sahalarından çevreye salınan majör kirlilik kaynakları fiziksel, biyolojik ve kimyasal reaksiyonların sonucu oluşan sızıntı suları ve depo gazıdır [16]. Anaerobik

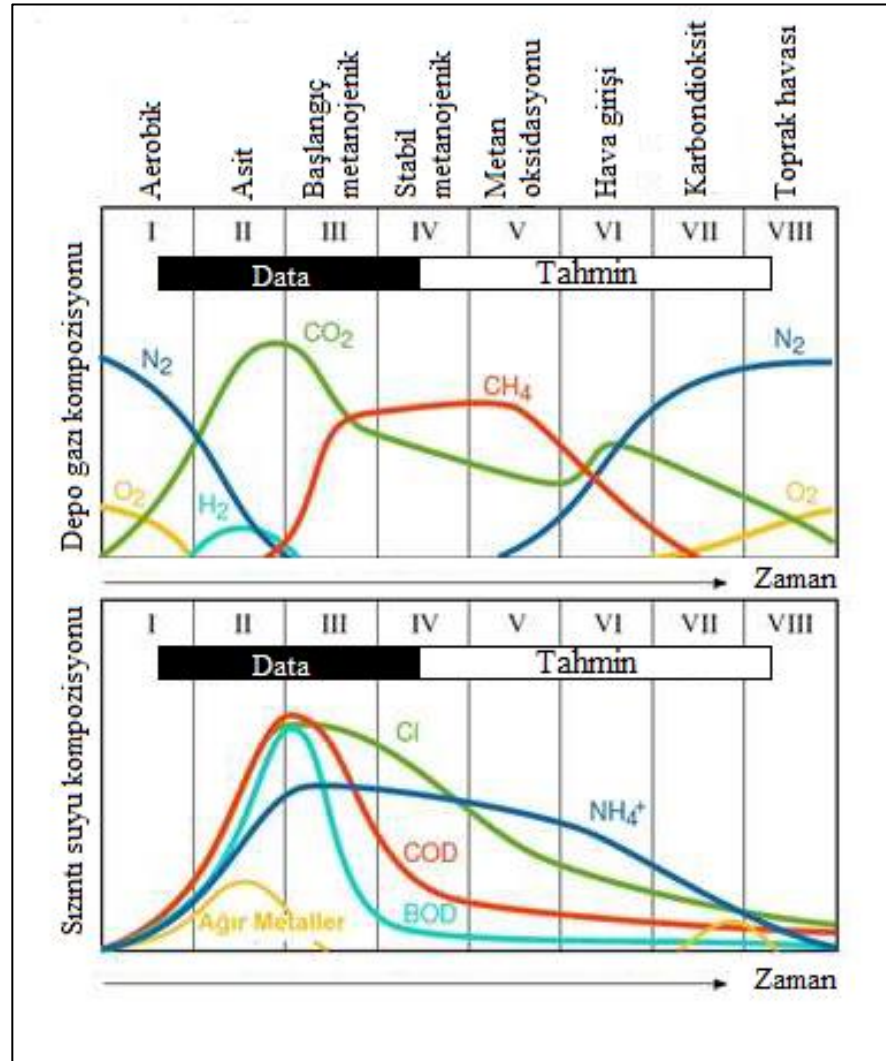
reaksiyonlar ürünü olarak elde edilen depo gazı ya da biyogaz yaklaşık ~%50-55 v/v metan (CH₄) gazı, %45-50 v/v karbondioksit (CO₂) gazı, ~%1'den az miktarda metan olmayan organik bileşiklerden ve eser miktarda inorganik bileşiklerden oluşmaktadır. Bilindiği üzere CH₄ ve CO₂ önemli sera gazlarındandır. 100 yıllık periyotta metanın atmosferdeki ısıyı tutmada CO₂'den 28-36 kat daha etkili bir sera gazı olduğu tespit edilmiştir [17]. Dolayısıyla atmosfere salınmadan önce bertaraf edilmesi gerekmektedir. Sera gazı olmasının yanı sıra metan gazı kalorifik değeri olan bir gazdır. %40-60 metan içeren bir depo gazının ısı değeri ~17,765 kJ/Nm³ iken %34 enerji dönüşüm verimliliği ile elde edilebilen elektrik enerjisi ise ~2,5 kW h/N m³'tür [18]. Dünyaya bakıldığında birçok çöp depolama sahası, sera gazı emisyonlarını azaltırken aynı zamanda bu yenilenebilir enerji kaynağından yararlanmak için gönüllü olarak depo gazlarını toplar ve enerji elde etmek için kullanır.

Yağmurun sızıntı sularının oluşumunda büyük etkisi vardır. Yağış, biriken atık içinden süzülür ve çözünmüş-çözünmemiş atık bileşenleriyle fiziksel ve kimyasal reaksiyonlara girer. Yeraltı sularını sızması, yüzey akışı, atıktaki sıvı fraksiyonlar ve toprak örtüsü nem içeriği sızıntı sularının oluşumuna katkıda bulunurlar. Düzenli depolama yöntemi, sıvı geçirimsiz membran örtüler, kil, jeotekstiller ve/veya plastik malzemeler gibi yalıtım katmanları içerdiğinden depolama sahasına ulaşan su miktarını dolayısıyla da oluşacak Ss hacmini kontrol eder. Ayrıca oluşan sızıntı sularının yayılma riskinin azaltılmasında önemli rol oynar. Ss oluşumu, yağışların depolama sahasına girişini ve buharlaşma kayıplarından etkilediği için iklim koşullarından da büyük ölçüde etkilenir. Ayrıca, Ss oluşumu, bertaraf edilen atığın karakterine, atığın su muhtevasına ve üst katı atık dolgu katmanlarının sıkıştırma derecesine de bağlıdır [19].

2.2.2. Evsel Katı Atıkların Stabilizasyon Süreçleri

EKA'nın düzenli depolama sahasına gömülmesiyle başlayan karmaşık kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar sürecine ilişkin bir anlayış geliştirilmiştir. Christensen ve Kjeldsen'e göre bu süreç beş veya daha fazla alt aşamada gerçekleşebilir [20]. Şekil 2.2'de bir düzenli depolama alanında katı atıklar ayrışırken depo gazı ve Ss bileşimindeki değişim gösterilmektedir [21]. İyi izlenen depolama alanlarının çoğunun 30 yaşından küçük olması ve hala kararlı metanojenik fazda olması sebebiyle faz VI'da

aerobik koşulların başlangıcından itibaren bir saha verisi bulunmamaktadır. Bu yüzden data ve tahmin olarak şekil üzerinde belirtilmiştir [22].



Şekil 2.2: Düzenli depolama alanı depo gazı ve sızıntı suyu oluşumunda zamanla gözlemlenen değişimler.

- Aerobik faz (I)

Bu aşamada, toprakta ve katı atık içerisinde bulunan serbest oksijen gazı (O_2) hızla tüketilir ve bu da CO_2 üretimine sebep olur. Ayrıca atık sıcaklığında bir artışa da neden olabilir. Depolama sahasındaki aerobik faz sadece birkaç gün sürer çünkü atığın üzeri membranla kapatıldıktan sonra (oksijen girişi olmadığından) ortamda bulunan oksijen kısa sürede tüketilir. Bu aşamada aerobik mikroorganizmalar tarafından EKA'nın kolayca parçalabilen biyolojik kısmı ayrıştırılır [23]. Ayrıca bu fazda üretilen Ss'nin çoğu, atığın sıkışması sırasında nemin serbest salınmasıyla yanı ve ek olarak

geri devri yapılan SS'nin kısa-devre yapmasından kaynaklanır [24]. Ss'nin geri devri, biyoreaktör içerisindeki mikrobiyal büyümeyi artırabilmek için gerekli olan nemi sağlamak amacıyla yapılır.

- Asit fazı (II)

Oksijen kaynakları tükendikçe EKA, fermantasyon reaksiyonlarının gerçekleşebileceği anaerobik ortam haline gelir. Depolama sahası ekolojisi değiştikçe, organik madde ile nitrat (NO_3^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) reaksiyona girer ve azot gazı (N_2) ile hidrojen sülfür oluşabilir. EKA'daki organik maddelerin ilk hidrolizi, fermentatif mikroorganizmalar ve anaerobik oksitleyiciler (NO_3^- ve SO_4^{2-} vb.) tarafından kompleks bileşiklerin basit şekerlere, amino asitlere ve yağ asitlerine dönüştürülmesiyle gerçekleşir. Bu organik monomerler ayrıca ara ürünler olarak asidojenik bakteriler tarafından asetat, bütirat, propiyonat ve laktata indirgenir. Ardından da asetik, bütirik, propiyonik ve laktik asit gibi uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüştürülürler [23]. Bir depolama sahasının ilk aşamalarında yüksek nem ve organik madde içeriği ile asit fermantasyonu için uygun koşullardır. Bu fazlarda gözlemlenen başlıca Ss özellikleri, yüksek UYA konsantrasyonu, düşük pH değeri, artan ağır metal konsantrasyonu, yüksek BOI_5 ve KOI değerleridir. Ayrıca, büyük miktarda hidrojen gazı (H_2) ve az miktarda N_2 üretilir [25].

- Başlangıç metanojenik (III)

Metanojenik fazın başlangıcı, EKA'nın pH değerinin metanojenik bakterilerin çoğalabilmesi için gereken nötral pH koşulları sağlandığında gerçekleşir. pH değerinin artmasıyla beraber çözünür haldeki metal iyonları organik maddeyle kompleksleşme reaksiyonuna girerek çökelti oluştururlar ve ortamdan giderilirler [26]. Bu faz sırasında asit fazında biriken asitler metanojenik bakteriler tarafından tüketilerek metan ve karbondioksit dönüştürülür, pH (6.8-8.0) değerleri artar, BOI_5 , KOI ve iletkenlik konsantrasyonları azalır. Ayrıca BOI_5/KOI oranı UYA konsantrasyonu tüketildikçe azalacaktır.

- Stabil metanojenik faz (IV)

Kararlı metanojenik fazda, metan üretim hızı maksimuma ulaşacak ve karboksilik asit konsantrasyonu azaldıkça azalacaktır. pH değeri az miktarda da olsa

artmaya devam eder. Ss'de bir miktar KOİ mevcuttur, ancak bunlar çoğunlukla hümik ve fulvik asitler (HFA) gibi giderilmesi zor bileşiklerdir. BOİ₅/KOİ oranı bu aşamada genellikle 0.1'in altına düşecektir, çünkü UYA'leri üretildikleri kadar hızlı tüketilirler. Bu aşama, EKA'nın anaerobik bozunma süreçlerinin son aşamasıdır. EKA sahası Ss özellikleri sabit bir seviyede kalır.

Yukarıda açıklanan EKA'ların ayrıştırmasının dört aşaması hem saha hem de laboratuvar ölçekli veriler temelinde tanımlanmıştır [22]. Bununla birlikte, depolama sahasındaki çevresel koşulların, EKA'nın bozunma hızı ve akabinde metan üretiminin sifıra indiği noktaya kadar bozunmaya devam etmesi için gereken süre oldukça fazladır.

- Metan oksidasyonu (V)

Kararlı metanojenik faz sayesinde gaz üretim hızı sürekli olarak düşmektedir. Gaz toplama sistemlerine sahip olan, olmayan çöp sahalarına, görece geçirgen örtülerle kaplanmış depolama sahalarına çeşitli sebeplerle hava girişi gözlemlenebilir. Depolama sahasına giren oksijen, metanın oksidasyonunu teşvik edecektir. Metan oksidasyonu çoğunlukla örtü toprağında veya gaz havalandırma ızgaralarını çevreleyen atık kütlelerinde gerçekleşecektir.

- Hava girişi (VI)

Metan üretimi sürekli azaldıkça, hava kapağın içinden geçerek atık kütlelerine girecektir. Bazı zamanlarda, üretilen metanın neredeyse tamamı atık kütlelerinde ve kapakta oksitlenecektir. Bu, depolama sahası içindeki ortalama metan içeriğinin sürekli olarak azalacağı ve metan oksidasyon reaksiyonunda karbondioksit konsantrasyonlarının artmasının beklenebileceği anlamına gelir. Ek olarak, hava girişi nedeniyle nitrojen içeriği artarken, hızlı tüketimi nedeniyle oksijen neredeyse algılanamaz hale gelecektir.

- Karbondioksit (VII)

Faz VII'de metan üretimi önemsiz olacaktır ve depolama sahasına giren oksijen, depolama sahasında gömülü kalan metan, organik maddeler ve indirgenmiş inorganik türlerin (kükürt, azot ve demir içeren türler) oksidasyonu için tüketilecektir. Aerobik koşullar altında, lignoselülozik substratın bir kısmı anaerobik koşullara göre aerobik

koşullar altında daha fazla bozunabilir olduğundan, ek atık oksidasyonu meydana gelecektir. Gaz bileşimi büyük ölçüde CO₂, O₂ ve N₂'den oluşacaktır [22]. Ortaya çıkan CO₂ üretiminin hem çöplerde hem de çökeltilerde bir pH düşüşüne sebep olacaktır. Atık kütlelerinin pH'ı üzerinde etkili olan diğer bir faktör, indirgenmiş kükürt, azot ve demirin oksidasyonudur, çünkü bu oksidasyon reaksiyonlarının her biri protonları serbest bırakır. pH azaldıkça metal karbonat çökeltilerinin çözüneceği ve karbonat salınımının pH'ı tamponlayacağı öne sürülmüştür [27]. Bu evreye hümik evre de denilmektedir [28].

Aşama V-VII boyunca Ss bileşimindeki değişiklikler değerlendirilir. Aşama V-VII'deki düzenli depolama alanlarından elde edilen saha verileri mevcut olmadığından, bu değerlendirme teoriye ve sınırlı laboratuvar verilerine dayanmaktadır.

2.2.3. Sızıntı Sularının Kompozisyonu

Depolama sahası sızıntı sularının bileşimi son derece heterojendir ve EKA'ların stabilizasyon süreçlerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. SS'yi karakterize eden kirleticiler dört gruba ayrılır;

- Çözünmüş organik maddeler (UYA, karboksilik asitler, askıda katı maddeler (MLSS)) [22];
- Makro inorganik bileşenler (amonyum (NH₄⁺), sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, mangan, demir, klorür (Cl⁻), SO₄⁻², bikarbonat (HCO₃⁻) vb.) [29]
- Ağır metaller (krom, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, cıva ve kurşun vb.) [30]
- Ksenobiyotik organik bileşikler (aromatik hidrokarbonlar, fenoller, HFA, klorlu alifatikler ve pestisitler vb.) [31]

Genel olarak Ss; KOİ, toplam organik karbon (TOK), BOİ₅, MLSS, pH, NH₄⁺, iletkenlik, renk ve ağır metal konsantrasyonları gibi geleneksel parametrelerle karakterize edilir. BOİ₅/KOİ ve TOK/KOİ oranları, organik bileşiklerin biyolojik olarak bozunabilirliği ve organik karbonun oksitlenmiş durumu için tipik göstergelerdir. EKA depolama sahası Ss özellikleri, depolama sahası yaşı, atık türü ve bileşimi [32], saha hidrojeolojisi, mevsimsel hava değişimi, yağışla seyreltme, yağış ve depolama sahası içindeki ayrışma derecesi gibi birçok faktörden etkilenebilir [29]. Bunlar arasında depolama sahası yaşı, Ss kompozisyonunu kontrol eden belirleyici bir

faktördür. Bölüm 2.2.2’de detaylı şekilde bir depo sahasının zaman içerisinde geçirdiği evrelerden bahsedilmiş ve birçok parametrenin önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Evsel katı atık depolama sahası sızıntı sularını genel olarak dört kategoride sınıflandırılabilir (Tablo 2.1) [33], [34].

Tablo 2.1: Evsel katı atık depolama sahası sızıntı suyu sınıflandırması ve özellikleri.

Parametre	Genç	Geçiş	Orta	Yaşlı
Yaş (yıl)	<5	5-10	10-20	>20
Periyot	Geçiş	Asit oluşumu	Metan fermantasyonu	Son olgunlaşma
Faz	Asidojenik	-	Metanojenik	Stabilizasyon/ Metanojenik
Renk	Açık sarı			Koyu siyah- yeşil
KOİ (mg/L)	500-60,000	1500-60,000	150-1000	30-20,000
BOİ ₅	100-81,000	1000-81,000	100-3500	4-550
BOİ ₅ /KOİ	>0.3	0.1-0.3		<0.1
TOK/KOİ	<0.3	0.3-0.5		>0.5
NH ₄ -N (mg/L)	10-1500	10-3000	6-430	6-5000
NO ₃ ⁻ (mg/L)	5-40 (<2yıl)		5-10 (>10 yıl)	
TKN (mg/L)	75-150000		1100-1670	140-1680
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	1000-10000 (<2yıl)		200-1000 (>10 yıl)	
Ağır metaller	Düşük-orta	Düşük	Düşük	Düşük
pH	6.5		6.5-7.5	>7.5
Organik bileşenler	%80 UYA	%5-30 UYA, HFA		HFA

Depolama sahası yaşı arttıkça Ss parametreleri önemli ölçüde değişir. BOİ₅ ve KOİ konsantrasyonları, Ss’deki organik atıkların bozunması nedeniyle artan depolama yaşıyla birlikte azalmaktadır [35]. Dolayısıyla atığın biyolojik olarak bozunabilirliğini ifade eden gösterge olan BOİ₅/KOİ oranı zamanla azalır. Yani Ss yaşı arttıkça organik maddelerin biyolojik olarak bozunabilen fraksiyonu azalırken, parçalanması zor olan refrakter fraksiyonu birikim göstermektedir.

Ss'nin yaşı ya da periyodunu tanımlayabilen en önemli parametre BOI_5/KOI oranı ve BOI_5 , KOI konsantrasyonlarıdır [36]. Bununla birlikte sızıntı suyunun pH değeri yaşla birlikte artar [37] ve ağır metal konsantrasyonları artan pH değeriyle birlikte azalma göstermektedir (çökelme sebebiyle) [27]. Aksine, amonyak nitrojen konsantrasyonu, seyreltme etkileri dışında zamanla belirgin bir azalma eğilimi göstermez [36].

2.2.4. Sızıntı Suyu Arıtım Yöntemleri

Depolama sahası sızıntı sularının geleneksel yöntemlerle arıtılmaları genellikle üç ana gruba ayrılır: (i) biyolojik arıtım yöntemleri (aerobik veya anaerobik); (ii) fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemleri; (iii) biyolojik ve fiziksel-kimyasal süreçlerin bir kombinasyonu [31]. Ss arıtımında tercih edilen yöntemler Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2: Sızıntı suyu arıtım yöntemleri.

	<u>Aerobik arıtım yöntemleri</u>	
	- Havalandırma lagünleri - Aktif çamur - Ardışık kesikli reaktörler (SBR) - Biyofilm sistemler (damlatmalı filtre (TFs), döner disk (RBC), akışkan yataklı biyofilm reaktör (FBBR), hareketli yatak biyofilm reaktör (MBBR) - Membran biyoreaktör (MBR) - Yapay sulak alanlar (CWs)	
Biyolojik arıtım yöntemleri	<u>Anaerobik arıtım yöntemleri</u>	
	- Anaerobik arıtım (AN) - Anaerobik filtre - Yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler (UASB) - Anaerobik amonyum oksidasyonu (anammox) - Anaerobik arıtım (AN) - Koagülasyon-Flokülasyon (C-F)	

Tablo 2.2: devam

Fiziksel ve kimyasal prosesler	- Adsorpsiyon - Membran filtrasyon - İyon değıştirici reçineler - Havayla sıyırma (AS) - Kimyasal oksidasyon/İleri arıtım yöntemleri - Elektrokimyasal arıtım
Kombine sistemler	<u>İki ya da daha fazla fiziksel-kimyasal yöntemin birleşmesiyle</u> - Koagülasyon/fenton - Nanofiltrasyon (NF)/adsorpsiyon - NF/koagülasyon - Ozon/adsorpsiyon - C-F /ozon - Elektrokoagülasyon (EC)/NF - C-F/fenton - Koagülasyon/foto-oksidasyon - Koagülasyon/ozon - NF/adsorpsiyon/ozon - Ultrafiltrasyon (UF)/adsorpsiyon <u>İki veya daha fazla biyolojik yöntemin birleşmesiyle</u> <u>Fiziksel-kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birleşmesiyle</u> - UASB/RO - Aktif çamur/RO - Adsorpsiyon/Nitrifikasyon - Koagülasyon/UASB - SBR/EOx - SBR/adsorpsiyon - CW/adsorpsiyon - MBR/UF/EOx - TF/EC - Foto-fenton/MBR - Aktif çamur/koagülasyon/foto-fenton

- Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik arıtma, basitliği, güvenilirliği ve yüksek oranda fayda maliyet etkinliği nedeniyle yüksek miktarda organik madde içeren sızıntı sularının giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aerobik koşullar altında, mikroorganizmalar organik bileşikleri elektron alıcısı olarak O_2 'yi kullanarak CO_2 ve çamura, anaerobik koşullar altında ise elektron alıcısı olarak oksijen yerine sülfat, nitrat vb. inorganikleri kullanarak biyogaza (örn; CO_2 ve CH_4) ayrıştırır. Biyolojik arıtma, yüksek BOI_5/KOI oranı ile sızıntı sularından organik ve azotlu maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir [38]. Oksijen miktarına bağlı olarak biyolojik arıtma aerobik arıtma ve anaerobik arıtma olmak üzere ikiye ayrılabilir.

- Fiziksel ve kimyasal arıtma yöntemleri

Fiziksel-kimyasal işlemler başlıca; (1) pıhtılaşma flokülasyon; (2) kimyasal çökeltme; (3) adsorpsiyon; (4) membran filtrasyonu; (5) iyon değişimi; (6) hava sıyırma; (7) kimyasal oksidasyon/AOP ve (8) elektrokimyasal işlemleri içerir. Bu teknikler genellikle biyolojik olarak parçalanamayan (örneğin hümik ve fulvik asitler) ve/veya istenmeyen bileşiklerin (örneğin ağır metaller, AOX ve polikarbonlubifeniller (PCB)) çöp sahası sızıntı sularından uzaklaştırılması için uygulanır [39], [40]. Fiziksel-kimyasal yöntemler, biyolojik yöntemlerle birlikte biyolojik yöntemlerle birlikte kullanılabilir ve biyolojik oksidasyon prosesi refrakter maddelerin mevcudiyeti tarafından engellendiğinde, arıtma verimliliğini artırmak veya bunları mümkün kılmak için kullanılabilir.

- Kombine sistemler

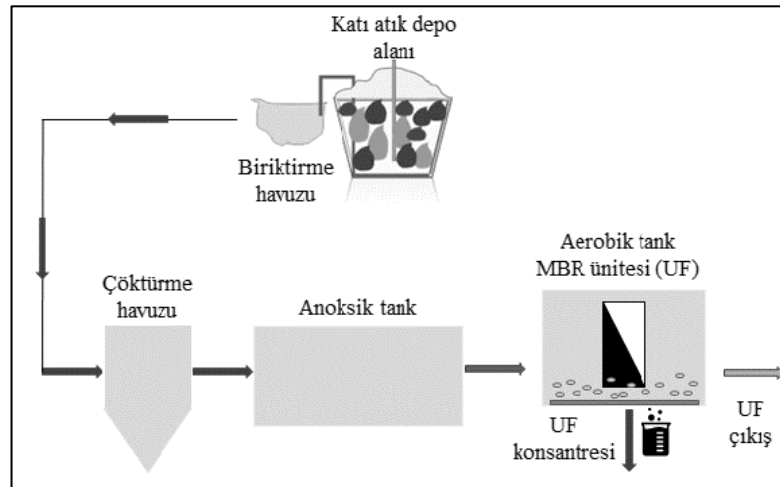
İki veya daha fazla arıtma teknolojisinin kombinasyonu, depolama sahası sızıntı suları için bireysel arıtmadan daha verimli ve etkili olduğu kanıtlanmıştır [41]–[43]. Bu, iki veya üç aşamalı arıtımın, ilgili sınırlamaların üstesinden gelerek tekil arıtım yöntemleri avantajlarını sinerjik (birlikte etkisi artarak) hale getirebilmesi getirebilmektedir [44], [45]. Arıtma sisteminin verimi ve etkinliği, maliyeti ve çevresel etkileri, çöp sızıntı suları için sürdürülebilir bir arıtma teknolojisi geliştirilmesinde dikkate alınması gereken kriterlerdir.

2.2.4.1. Sızıntı Sularının Membran Biyoreaktör ile Arıtımı

Düzenli depolama alanından elde edilen Ss ilk olarak (genellikle) biyolojik arıtmaya tabi tutulur. Konvansiyonel biyolojik arıtma yöntemleri (anaerobik, oksik ve anoksik arıtma prosesleri) genellikle Ss'den biyolojik olarak parçalanabilen organik bileşikler ve amonyağı gidermek için kullanılır. Ancak HFA ve bazı mikro kirleticiler gibi refrakter organik bileşikler konvansiyonel biyolojik arıtım yöntemleriyle etkin bir şekilde giderilemezler.

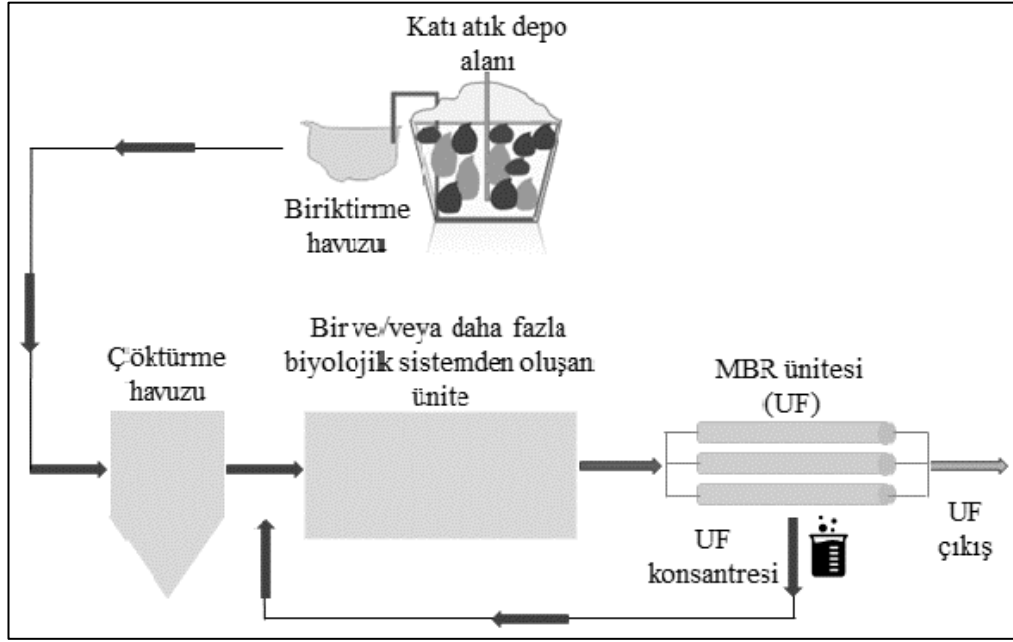
Ss arıtımında anaerobik ve aerobik MBR prosesleri diğer biyolojik arıtma proseslerine göre daha gelişmiş ve verimlidir. MBR'ler yüksek oranda MLSS (biyokütle) tutabilme özelliğinden dolayı yüksek miktarda organik yük arıtabilme kapasitesi, yüksek çıkış suyu kalitesi ve çamur oluşmaması gibi önemli avantajları nedeniyle oldukça dikkat çeken bir uygulama olmuştur. Bu avantajların Ss karakterizasyonu ile uyumu sebebiyle, yeni tasarlanan depolama sahası sızıntı suyu arıtma tesislerinin çok büyük bir kısmı MBR teknolojisi ile gerçekleştirilmektedir [46]. Özellikle anoksik/oksik MBR işlemi (tek ve/veya iki aşamalı MBR olabilir), nitrifikasyon ve denitrifikasyon yoluyla yüksek oranda azot giderim verimliliği nedeniyle Ss arıtımında kullanımı çokça görülmektedir [47].

MBR'lar, membranın biyolojik aşamada kullanıldığı konuma göre batık MBR (Şekil 2.3) ya da harici MBR (Şekil 2.4) olarak adlandırılabilirler. Ayrıca MBR işlemi aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibi konvansiyonel biyolojik adımın içerisinde ya da hemen sonrasında da kullanılabilir.



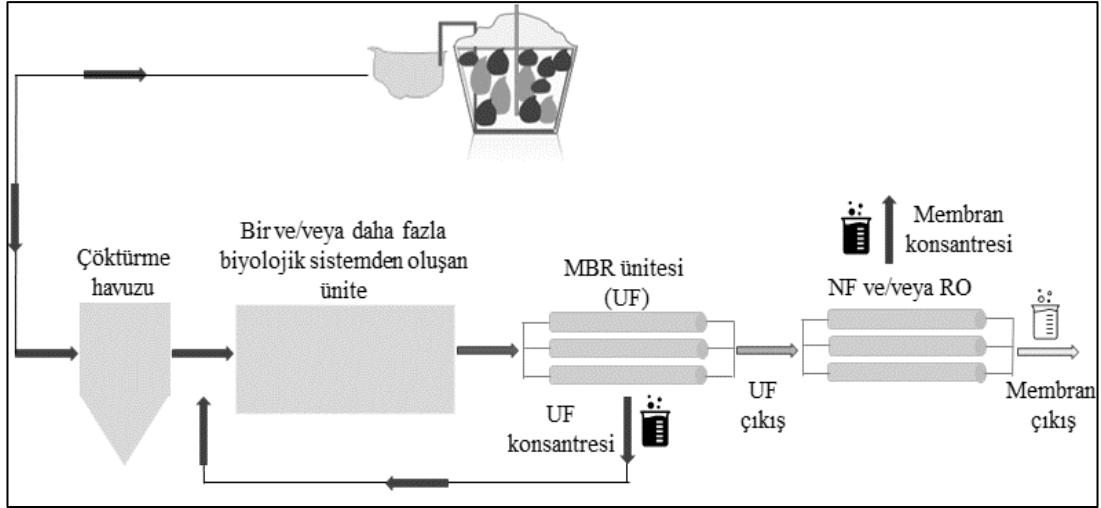
Şekil 2.3: Tek aşamalı batık MBR sistem.

MBR'ler, depolama sahası yaşına bakılmaksızın %90'ın üzerinde yüksek BOI_5 ve amonyak giderimi ve ayrıca %75'ten daha yüksek KOI giderimi sağlayabilirler [46]. Ancak MBR prosesi ile yüksek miktarlarda BOI_5 , KOI ve amonyak giderimi sağlanabilmesine rağmen hala alıcı ortam deşarj standartlarını karşılanmayabilir. Bu durumda MBR adımı ardına gözenek boyutu daha küçük olan NF ve/veya RO membran eklenerek istenilen deşarj değerleri elde edilebilmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.4: Tekli ve/veya daha fazla biyolojik aşamadan oluşan harici MBR sistem.

MBR + NF/RO prosesi, biyolojik arıtma sırasında parçalanamayan organik ve inorganik kirlleticileri etkin bir şekilde ayırabilir ve yüksek kalitede çıkış suyu elde edilebilir [48]. MBR + NF/RO işleminin giderim verimi hem KOI hem de BOI_5 için > %97 olabilmektedir. Ahn ve arkadaşları Ss artımı için konvansiyonel biyolojik arıtma prosesinin ardına MBR + RO proseslerini entegre ederek bir çalışma ortaya koymuşlardır [49]. Çalışmanın sonucunda ise MBR işleminin nitrifikasyon oranını ve BOI_5 giderim verimini artırdığını, RO prosesinin ise biyolojik olarak parçalanamayan maddeleri ve inorganik azotu giderdiğini bulmuşlardır. Amaral ve arkadaşları MBR + NF kullanılarak gerçekleştirdikleri Ss arıtma çalışmalarında, amonyağın %85-95'ini, KOI 'nin %80-96'sını, fosforun %78-99.8'ini ve rengin %98-99.9'unu giderebildiklerini belirtmişlerdir [50].



Şekil 2.5: MBR sistem ardına eklenmiş membran sistem arıtımı (MBR + NF/RO).

Membran prosesler, yüksek çıkış suyu kalitesine sahip olmasına rağmen yüksek işletme ve yatırım maliyeti, kısa membran ömrü ve membran konsantresi gibi ikincil bir kirlilik oluşturma dezavantajları mevcuttur.

2.3. Sızıntı Suyu Membran Konsantrelerinin Kompozisyonu

Genel olarak membran prosesine giren atıksuyun yaklaşık %60-85'i arıtılırken, %15-40'lık kısmı membran konsantresi olarak elde edilir. Membran prosesler basıncın sürücü kuvvet olduğu, fiziksel bir ayırım prosesi olduğundan bir taraftan büyük hacimli yüksek kalitede çıkış suyu elde edilirken, diğer taraftan daha küçük hacimli ancak kirlilik yükü oldukça fazla olan atık sular elde edilir [51]. Membran proses uygulanarak elde edilen SSMK konsantrasyonu, Ss'den 2-4 kat daha yüksek kirletici konsantrasyonuna sahip olduğu gözlemlenmiştir [52]. Bunun sebebi; arıtımda kullanılan farklı kirletici türlerini alıkoymada etkili olan membranların kullanılmasıdır. Örneğin; mikrofiltrasyon (MF)/(UF) membranlarla arıtım yapıldığında SSMK, yüksek konsantrasyonlarda MLSS ve kolloidal partikül içermektedir. Ancak NF ya da RO kullanıldığında SSMK'da daha yüksek konsantrasyonda iyon ve küçük molekül ağırlığına sahip organiklerin olduğu bilinmektedir [53].

SSMK'ler genel olarak beş kirletici grubu ile karakterize edilir: (i) ana kirleticiler (KOİ , BOİ_5 , $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$, TOK, TN, $\text{NH}_3\text{-N}$, vb.), (ii) inorganik tuzların

iyonları (klorür, nitrat, sülfat vb.), (iii) ağır metaller, (iv) HFA ve (v) ksenobiyotik organikler (aromatik bileşikler, halojenli hidrokarbonlar, endokrin bozucu kimyasallar vb.) [54].

Tablo 2.3’de bazı SSMK’lardaki kirletici konsantrasyonları özetlenmiştir ve görülmektedir ki NFK ve RO konsantreleri (ROK), yüksek KOİ (NFK için 1100– 6800 mg/L; ROK için 400-49,500 mg/L) değerleri ve düşük BOİ₅ (NFK için 3-290 mg/L ve ROK için 95-4800 mg/L) konsantrasyonları nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilirlik indeksi <0.10’dan düşük atıksulardır. Düşük BOİ₅/KOİ oranına sahip SSMK’lar, düşük konsantrasyonlarda UYA’lara ve nispeten daha yüksek miktarlarda HFA’lara sahip olmaları ile karakterize edilir. Bu nedenlerle, SSMK’ların karakteristiği ham sızıntı suyundan büyük ölçüde farklıdır ve membran konsantresinden KOİ, TOK ve BOİ₅ ‘i verimli bir şekilde uzaklaştırmak zordur [52].

SSMK’lar 10 ile 100 mS/cm toplam çözünmüş katı (TDS) değerine sahiptir ve genellikle bu yüksek iletkenlik değerinin büyük çoğunluğu Cl⁻ ve sülfat içeriğinden oluşmaktadır. Tuz konsantasyonu fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleriyle giderilemedikleri için membran konsantrelerinde birikirler. Bu nedenle, SSMK’ların tuz konsantrasyonu son derece yüksektir (~ 2500–6500 mg/L klorür, 400–2000 mg/L sülfat ve 8000–67.000 mg/L TDS).

Ham ve konsantre sızıntı suyundaki en ciddi kirleticilerden biri As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn gibi ağır metallerdir. Konsantrasyonları çok değişkendir ve ağır metal içeriği düzenli depolama sahalarında bertaraf edilen tehlikeli atıklara bağlıdır. Ağır metallerin ham sızıntı suyundaki konsantrasyonları genellikle depolama yaşı arttıkça azalır, bu nedenle SSMK’daki konsantrasyonu ham Ss’den daha azdır [55]. Ancak bazı metallerin (Zn, Cr, Ni, Pb ve As) konsantrasyonları bazı konsantre sızıntı sularında 1 mg/L’nin üzerinde olduğu belirtilmiştir. Bazı metallerin EC₅₀ dozunun 1 mg/L’nin altında olması, bu metallerin bakterilere karşı yüksek toksisiteye sahip olduğunu düşündürmektedir [7]. Metaller, yüksek değerlikli formlarında düşük değerlikli formlarına göre daha toksitirler. Tüm bu özelliklerinden farklı olarak; SSMK’larda çözünmüş organik maddelerin büyük oranını oluşturan HFA ile metal iyonlarının kompleksleşmesi, toksik etkilerin azalmasına veya ortamdan giderilmesine neden olabilir [7].

Tablo 2.3: Sızıntı suyu membran konsantrelerinin ana karakteristik özellikleri.

Ss arıtım prosesi	pH (-)	İletkenlik mS/cm	TDS mg/L	KOİ mg/L	BOİ ₅ mg/L	BOİ ₅ /KOİ (-)	TOK mg/L	TN mg/L	NH ₃ -N mg/L	NO ₃ -N mg/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ⁻² mg/L	Ref
S ⁴ +AS+EGSB ⁷ +AN-O-O+MBR+NF	7.90	22.7	-	2189	-	<0.10	-	-	-	-	-	-	[56]
S+UASB ¹ +A/O+MBR-UF+NF	5.60	-	-	5357	288	0.05	-	3042	371	666	-	-	[7]
AN ³ -DN-N+MBR+NF	7.60	12.3	-	1281	-	<0.10	454	-	14.2	187.1	3044	-	[45]
AN+MBR+NF	7.20	10.0	-	2500	180	0.07	-	-	100	-	3000	-	[57]
UASB+A1-A2-O ⁶ +MBR+NF	7.70	23.4	18,910	3896	2.6	<0.10	1347	592	44.7	221	6529	696.2	[58]
UASB+A1-A2-O+MBR+NF	7.70	-	-	3450	23	<0.10	1426	-	-	-	2519	5252	[59]
UASB+A1-A2-O+MBR+NF	8.70	23.6	-	5465	50.5	<0.10	-	-	430	-	20,122	670	[60]
UASB+MBR+NF	8.00	-	-	4700	-	<0.10	-	-	487	-	10,458	-	[61]
DN-N ⁵ +MBR+UF+NF	7.27	79.4	-	5846	-	<0.10	2082	-	42.8	150.8	-	-	[40]
DN-N+MBR+UF+NF	7.48	60.0	-	6500	200	0.03	2365	-	-	-	-	-	[62]
A2-A1+AN+MBR-UF+NF	5.42	55.0	27,500	2520	-	<0.10	697.5	-	2962	2866.5	5849	2000	[63]
AS+AN+O-A2+S+NF	8.50	-	-	1330	34	0.03	715	-	-	-	1690	3409	[59]
UASB+A1-A2-O+MBR+NF	8.70	23.6	-	5465	50.5	<0.10	-	-	430	-	20,122	670	[60]
UASB+MBR+NF	8.00	-	-	4700	-	<0.10	-	-	487	-	10,458	-	[61]
DN-N+MBR+UF+NF	7.27	79.4	-	5846	-	<0.10	2082	-	42.8	150.8	-	-	[40]
DN-N+MBR+UF+NF	7.48	60.0	-	6500	200	0.03	2365	-	-	-	-	-	[62]
A2-O+MBR-UF+NF	6.78	21.2	-	6200	-	<0.10	-	-	110	-	7663	-	[64]
A2-A1+AN+MBR-UF+NF	5.42	55.0	27,500	2520	-	<0.10	697.5	-	2962	2866.5	5849	2000	[63]
AS+AN+O-A2+S+NF	8.50	-	-	1330	34	0.03	715	-	-	-	1690	3409	[40]

Tablo 2.3: devam.

A1-O+MBR+ NF	7.62	-	-	1501	23.4	0.02	-	-	-	821.8	19,160	760.7	[41]
C-F+AN+DF-N+UF+ NF	5.56	-	-	1158	70.7	0.06	-	1051.3	46.3	641.3	177	298.2	[52]
S+UASB+A/O+MBR+ NF	5.58	-	-	1164.5	101	0.09	-	1417.5	298.1	1044.6	399	253.7	[52]
MBR+Nf	7.73	11.5	8860	2192	-	-	-	-	29.1	82.0	2949	570	[65]
MBR+Nf	6.60	25.3	-	4135	124	0.03	1440	-	-	-	-	-	[66]
MBR+Nf	7.52	11.3	-	1280	121	0.01	-	-	11.3	-	2926	-	[67]
MBR+Nf	7.04	10.2	8140	2012	-	-	1735	-	14.8	126.1	2723	52.8	[68]
MBR+Nf	7.90	3.1	-	2100	-	<0.10	990	-	<1	90	230	2000	[10]
MBR+Nf	6.75	-	-	6816	12.5	0.002		1446	65.8	-	-	-	[69]
C-F+2kademeli(DN-N)+UF+Nf+ RO	7.58	-	-	400	95.7	0.24	-	244.5	77.9	22.5	1000	298.2	[52]
UASB+ SBR ² +CMF+ RO	7.88	39.2	-	4284	28.5	<0.10	2583	-	62.9	-	-	-	[70]
A2-O+MBR+UF+ RO	7.84	10.5	-	2356	-	<0.10	818	-	64.5	170.6	-	-	[40]
A2-O/ A2-O+MBR-UF+ RO	5.16	40.2	-	3779	201	0.05		3560	792	-	-	-	[8]
Kum filtre+RO1+ RO2	7.95	38.3	23,500	8882	4800	0.55	2755	-	1550	-	10,300	<20	[71]
AS+RO1+ RO2	8.10	31.0	-	9900	4300	0.43	3600	2400	3000	-	5300	-	[72]
C-F+MBR+ RO	7.91	98.0	66,900	49,521	-	-	-	-	-	-	30,768	384	[73]
AS+MBR+DT+ RO	7.23	51,400	-	7450	365	0.05	1820	4575	1580	5620	6430	453	[74]
RO	7.94	36.1	21,500	-	-	-	1890	-	-	-	5150	4030	[75]
RO	7.36	32.5	20,200	-	-	-	1690	9590	-	-	9520	390	[75]

UASB¹ (yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör), SBR² (ardışık kesikli reaktör), AN³ (anaerobik oksidasyon), S⁴ (çöktürme), DN-N⁵(denitrifikasyon-nitrifikasyon), A1-A2-O⁶ (anoksik-aerobik-oksik), EGSB⁷ (genişletilmiş granüler çamur yatağı), AS⁸ (havayla sıyırma)

Sızıntı suyu konsantresindeki ÇOM üç ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar hümik asit, fulvik asit ve hidrofilik fraksiyon olarak adlandırılabilirler. HFA (hümik ve fulvik asitlerden oluşan kısım), membran konsantresindeki ÇOM fraksiyonun yaklaşık %60-75'ini oluşturduğu söylenmektedir [40], [52]. Hatta bazı çalışmalara göre bu oran ÇOM'un %83'ünü oluşturabilmektedir [70]. Özetlemek gerekirse HFA'lar, SSMK'ların KOİ ve/veya TOK kaynağıdır ve biyolojik olarak parçalanamaz olarak kabul edilir.

Ksenobiyotik organikler olarak adlandırılan aromatik bileşikler, halojenli hidrokarbonlar, organoklorlu pestisitler, perflorlu bileşikler, farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, endokrin bozucu bileşikler vb. Ss arıtımındaki en problemli kısım olduğu düşünülmektedir [22]. Bu bileşikler, Ss arıtımıyla tamamının arıtılması oldukça zor olduğundan NFK ve ROK'larda gözlemlenmektedirler. SSMK'lar genellikle ekosistemde östrojenisite riskine neden olma potansiyeline sahip yüksek konsantrasyonlarda endokrin bozucu bileşikler içerir. Ftalik asit esterleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, bisfenol A ve nonilfenoller gibi endokrin bozucuların bir kısmı MBR arıtımı ile giderilebilir ancak kalan kısmı hala ekosistem için toksiktir [56]. Dolayısıyla SSMK'ların arıtılması büyük önem taşımaktadır.

2.3.1. Sızıntı Suyu Membran Konsantrelerinin Arıtım Yöntemleri

SSMK'lerde, Ss'den daha yüksek konsantrasyonlarda refrakter organikler, inorganik bileşenler ve ağır metaller bulunur. Ayrıca bunlara ek olarak yükselen pH değerini düşürmek için kullanılan antiskalant kimyasallar, asitler ve çoğalan mikroorganizma popülasyonunu kontrol edebilmek için kullanılan biyositler de bulunabilmektedir. Dolayısıyla Ss'lerin arıtılmadan yüzey sularına salınmasının insan ve çevre sağlığı açısından ne kadar tehlikeliyse, SSMK'lerinin de deşarjı en az bu minvalde tehlikelidir ve arıtılarak alıcı ortama verilmelidirler. SSMK'lerin arıtımında kullanılan yöntemleri Tablo 2.4'deki gibi sıralayabilmek mümkündür [9].

Tablo 2.4: Sızıntı suyu membran konsantresi arıtımında kullanılan arıtım yöntemleri.

Konvansiyonel yöntemler

- Evaporasyon
- Solidifikasyon/stabilizasyon
- Kimyasal koagülasyon/oksidasyon
- Depo sahasına geri devri

İleri arıtım yöntemleri

- Ozon-bazlı prosesler
- Fenton bazlı prosesler
- Persülfat bazlı prosesler
- Elektrokimyasal prosesler

Hibrit/birleştirilmiş arıtım prosesleri

2.3.1.1. Konvansiyonel Prosesler

Konvansiyonel arıtma yöntemleri çoğunlukla fiziko-kimyasal süreçlere dayanmaktadır. Fayda-maliyet etkinliği ve yüksek giderim verimlilikleri nedeniyle yıllardır sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek atıksu konsantrasyonuna sahip membran konsantrelerinin arıtımı için de uygulanmıştır. SSMK'ların arıtılması ve geri kazanılması için uygulanan fiziko-kimyasal yöntemler arasında evaporasyon [76], solidifikasyon/stabilizasyon [73], kimyasal koagülasyon/oksidasyon [77] ve depolama sahasına geri devir [6] prosesleri yer almaktadır.

- **Evaporasyon (Buharlaşma)**

Evaporasyon temel olarak SSMK'nin hacmini termal yöntemlerle azaltma işlemi olarak tanımlanır ve kısmen kuru, daha sıcak araziler ve küçük hacimli sızıntı suyu için özellikle uygun bir seçenektir [78]. Doğal buharlaşmada ek bir termal yöntem gerekli değildir, ancak daha fazla alan ve daha uzun süre gerektirir. Ayrıca buharlaşma hızında sıcaklık önemli olduğundan iklimin ve yerel sıcaklığın buharlaşma verimine etkisi yüksektir [79]. Bununla birlikte yakma, yüksek miktarlarda aromatik bileşiklere ve uzun zincirli hidrokarbonlara sahip buharlaştırılmış SSMK'den enerji elde etmenin alternatif bir yöntemi olabilir. Ancak yakma genellikle çok spesifik atıklar için tercih

edilir, çünkü kalorifik değerler genellikle yeterli değildir ve nem içeriği genellikle uygun değildir [73].

Daha az mekanik parça gereksinimi nedeniyle buharlaşma havuzlarının yapımı basittir. Optimum buharlaşma oranını sağlamak için havuzun derinliği değiştirilebilir. Öte yandan, geniş alan gerekliliği, yüksek işletme maliyetleri, düşük stabilite/güvenilirlik ve ekipmanın korozyonu buharlaşmanın çalışmasını zorlaştırmaktadır [80]. Buharlaştırma teknikleri aynı zamanda bazı dezavantajlarla da karşılaşmaktadır; bunlardan biri, buharlaştırma işleminden sonra konsantre çamur tabakasının kalmasıdır. Bu katman, çevresel hasara yol açabilecek tehlikeli olarak kabul edilir. Buharlaştırma tesislerinde atıksuların baskın kısmı, uçucu klorlu organikler ve amonyumdan oluştuğundan, vakum destekli buharlaştırma gerekebilir [81]. Uçucu organik madde ve amonyağın çoğu buharlaştırma yoluyla giderilebilse de inorganik maddeler konsantre kalır ve ek bir arıtma işlemi gerektirir [82].

- Solidifikasyon/stabilizasyon

Solidifikasyon (katılaşma), tehlikeli kirleticilerin çevreye taşınmasını önlemek için kontamine malzemenin fiziksel olarak dayanıklı, hafif geçirgen bir forma dönüştürülmesi ve kapatılmasıdır [75]. Katılaştırma/stabilizasyon süreci, atıkların güvenli taşınmasını ve depolanmasını sağlamak için stabilize bir katı madde üretmek için tehlikeli atıkların hidrolik bağlayıcılarla karıştırılmasını içerir [75]. Zeolit, kum veya çakıl gibi malzemeler, katılaştırma/stabilizasyon işleminde ek agrega malzemeleri olarak kullanılır. Hatta çimento gibi malzemeler kullanılarak katılaşma sürecinden elde edilen katı ürünler, basınç ve eğilme mukavemeti testlerinden geçirilerek duvar birimlerini dökmek mümkün olabilir. Ancak, bu katılaşmış atıkların depolama veya yeniden kullanım amaçlı kullanım ömrünü tahmin etmek çok zordur [71]. Ayrıca katılaştıktan sonra ve stabilizasyon süreçlerinde genel olarak nihai atık hacminde ve kütlesinde bir artış gözlemlenmektedir [73]. Birbirleriyle kompleks oluşturma eğiliminde olan ağır metaller ve düşük miktarda biyolojik olarak parçalanabilen organiklerce zengin SSMK'lar için solidifikasyon/stabilizasyon duruma göre uygun arıtım yöntemi olabilir.

- Kimyasal koagülasyon/oksidasyon

Basit ve uygun maliyetli bir arıtma olarak koagülasyon, yüksek moleküler ağırlıklı organik maddeleri atık sudan uzaklaştırmak için en sık uygulanan

teknolojilerden biridir [9]. Ancak sadece yüksek molekül ağırlıklı organikleri gidermede değil, HFA gibi atıksudan giderilmesi oldukça zor olan düşük molekül ağırlıklı organikleri de gidermede etkili olduğu düşünülmektedir. Jin ve ark. Al-humik komplekslerin koagülasyon karakterizasyonu üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında pH 5 ve pH 7'de Al-hümik etkileşimin iki farklı etkisini gözlemlemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda pH 5'in koagülasyon sırasında Al-humik komplekslerin oluşumuna duyarlı olduğu gözlemlemişlerdir. Ancak, HFA gideriminin pH 7'de Al-humik komplekslerden ziyade adsorpsiyon veya süpürme-koagülasyon mekanizmalarıyla ilgili olduğunu ileri sürmüşlerdir [83]. Chu ve arkadaşları ise demir tuzuyla (FeCl_3) gerçekleştirdikleri çalışmalarında düşük molekül ağırlıklı organiklerin metallerle organometalik kompleksler oluşturarak SSMK'den giderim sağlandığını açıklamışlardır [84]. Eklenecek olursa koagülasyon prosesi sadece atıksudan giderilmesi zor olan organikleri gidermede değil, ayrıca uygulandığında biyolojik olarak parçalanabilirliği [65] artırdığına ve çözünmüş organik maddelerin SSMK'dan giderilme veriminin artırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır [66].

Koagülasyon prosesi optimizasyonunun en önemli adımı, atıksuya uygun koagülant tipinin, dozajının ve çöktürme pH değerinin belirlenmesidir. Koagülasyon konvansiyonel ve uygulanması kolay bir yöntem olmasının yanı sıra ekonomik olması SSMK arıtımında kullanılmasını kaçınılmaz hale getirmiştir. Ancak tek başına koagülasyon istenilen deşarj standartlarını sağlamada yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla biyolojik olarak parçalanamayan organikleri uzaklaştırmak için bir ön arıtım prosesi olarak kullanılabılır ve koagülasyondan sonra kalan SO_4^{2-} ve Cl^- gibi iyonların konsantrasyonlarındaki artış, bir elektrokimyasal işlemin verimliliğini artırmaya yardımcı olabilir. Bu iki şekilde olabilir; (i) atık sudaki iyon konsantrasyonları arttığında elektrokimyasal prosesin enerji tüketimi azalabilir ve (ii) bu iyonların oluşturduğu radikaller, kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasına katkıda bulunabilir.

- Depolama sahasına geri devir

Birçok SSMK giderim yöntemi arasından hem uygun maliyetli hem de yüksek kirletici giderim verimliliğine sahip olanı seçmek oldukça zordur. Sızıntı suyu konsantrasyonlarının düzenli depolama sahasına geri gönderilerek tekrar Ss oluşumuna katılması son yıllarda SSMK arıtımında en çok kullanılan yöntemlerinden biri olmuştur. [85]. Bu yöntemin avantajları arasında sızıntı suyu kalitesini iyileştirmesi,

depo gazı ve metan gazı üretimini artırması ve arıtma maliyetlerini azaltması sayılabilir [86]. Ancak bilinmelidir ki depolama alanına geri devre ait incelenen çalışmalar hem depo alanı yaşı hem de geri devir ve değişikliklerin izlenme süreleri açısından oldukça farklıdır. Örneğin; Talalaj ve Biedka, 28 yıllık depolama sahasına geri devir işlemi gerçekleştirdikleri çalışmalarında, geri devrin erken-ilk zamanlarında SS'nin BOI_5 , KOI ve NH_3-N konsantrasyonlarında artış gözlemlemişlerdir. Bir yıllık devridaimden sonra, metanojenik koşullar baş göstermiştir (pH artışı ve BOI_5/KOI oranında azalma vb.). KOI 'nin parçalanması zor küçük molekül ağırlıklı kısmının giderilemeden kalması, membranın (NF ve/veya RO) kirlenmesi ve ömrü açısından önem arz etmektedir [87]. Ayrıca geri devir, sızıntı suyunun inorganik içeriğini de etkilemektedir. KOI , amonyak, klorür, sülfat ve bazı ağır metal konsantrasyonunda artışlar meydana gelmektedir [6], [88]. Sızıntı suyunun depolama alanına geri devri avantajlarına rağmen göz ardı edilemeyecek dezavantajları da mevcuttur.

Özetlemek gerekirse bu değişiklikler, membran işleminin performansını bozabilir bu da enerji tüketiminin giderek artmasına neden olabilir. Yine de mühendislik uygulamalarında, maliyet etkinliği ve basitliği nedeniyle konsantrenin geri devri ve koagülasyon işlemleri diğer fiziksel işlemlere göre günümüzde en çok tercih edilen yöntemlerden olmaya devam etmektedir.

2.3.1.2. İleri arıtım Prosesleri

Bu bölüm, SSMK'lerden hem toksik ve refrakter bileşiklerin uzaklaştırılması hem de atık suların biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak için giderek daha fazla uygulanan ileri arıtım yöntemlerini kapsamaktadır. Bu başlık altında ultraviyole radyasyon (UV) bazlı prosesler ($UV/O_3/H_2O_2$), fenton bazlı prosesler (H_2O_2/Fe^{+2}), kimyasal oksidasyon (ozonlama veya H_2O_2 oksidasyonu), foto-fenton ve elektrokimyasal prosesler vb. kısaca bahsedilecektir.

- Ozon bazlı prosesler

Ozonlama, yüksek oksidasyon potansiyeline ($E_0=2.08$ V) sahip güçlü bir oksitleyici olan ozonun (O_3) atıksu arıtımda kullanılmasıdır. Bu proseste, Cl^- , H_2O , SO_4^{2-} ve diğer iyon ve moleküllerle reaksiyonu sonucunda hidroksil radikali ($HO\bullet$), serbest aktif klor ($HOCl/OCl^-$) türleri, sülfat radikali ($SO_4^{\bullet-}$) vb. gibi kuvvetli

oksidanları üretebilmektedir. Bu oksidanlar SSMK arıtım verimini artırabilmektedirler [89].

Atık suyun pH, alkalilik ve doğal organik madde gibi özellikleri, ozonun kararlılığı üzerinde oldukça önemli etkilere sahiptir. Ozonun ayrışması, artan pH veya H₂O₂ eklenmesi gibi harici müdahalelerle artırılabilir [89]. Bununla birlikte, ozonlama işlemi, HO• için yutak görevi görebilen karbonat iyonlarının varlığından olumsuz etkilenebilir. Ozonlama prosesi, yüksek molekül ağırlıklı karmaşık yapıları organikleri, düşük molekül ağırlıklı basit organiklere ayrıştırma yeteneğine sahiptir, bu nedenle de SSMK arıtımında kullanımı çekici hale gelmektedir [90]. Ozonlama ve ozon bazlı prosesler, düşük çamur oluşumu ve yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle SSMK arıtımında kullanılmaktadır ve bazı örnekleri Tablo 2.5’de gösterilmektedir.

Tablo 2.5: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan ozon bazlı prosesler.

Proses	KOI ₀ (mg/L)	KOI giderim verimi (%)	Ref
Ozonlama	-	67.6	[91]
Ozonlama (sürekli olarak)	2356	55.52	[40]
Ozonlama (sürekli olarak)	5846	43.20	[40]
Mikro kabarcık ozonlama	2930	76.0	[92]
O ₃ /H ₂ O ₂ proses	1880	44	[93]
O ₃ /UV proses	5846	56.7	[80]
Katalitik ozonlama (γ -Al ₂ O ₃)	1317.5	70	[94]
O ₃ /H ₂ O ₂	-	11.01	[95]

Ozonlama prosesi, etkinliği ve kolay işletilmesi nedeniyle gerçek uygulamalarda sıklıkla uygulanmaktadır. Ancak ozondan yararlanma veriminin düşük olması, proses sürelerinin uzaması, arıtma maliyetlerinin fazla olması, oksidasyon oranlarının yetersiz olması ozon bazlı proseslerde dezavantajdır. SSMK’lerin karmaşık matriksi nedeniyle, ozonlamanın oksidasyon verimliliği yüksek konsantrasyondaki organik kirleticilerden olumsuz etkilenebilir. Bu nedenle, daha az organik yük içeren atıksular için giderek daha fazla uygulanmaktadır. Ek olarak, yüksek moleküler ağırlıklı HFA’ları kolay bozunabilen fraksiyonlara indirgemedi oldukça etkilidir. Özellikle

H₂O₂ veya UV ile birleştğinde SSMK arıtımında biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak için giderek daha fazla uygulanmaktadır.

- Fenton bazlı prosesler

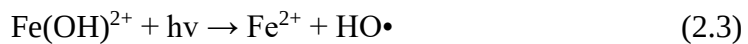
Bu alt başlık altında fenton bazlı prosesler; fenton, UV-fenton ve mikrodalga (MW)-fenton prosesi olarak kısaca bahsedilecektir (Tablo 2.6).

Fenton prosesi [96], H₂O₂'nin Fe⁺²'nin reaksiyonu sonucu HO• üretmesine dayanan zincirleme reaksiyonlardır (Eşitlik 2.1). Oluşan HO• organik madde ile reaksiyona girerek CO₂, H₂O ve diğer son ürünlere dönüşür [97]. Fenton prosesinin performansı büyük ölçüde pH değerine, H₂O₂ ve Fe⁺² dozajlarına bağlıdır ve optimize edilmediğinde performansı bile düşürebilir.



Fenton, aromatik/C=C yapısını ve C=O bağlarını başarılı şekilde parçalayarak düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler meydana getirir. Bu yüzden atıksudaki biyobozunurluğu artırdığı bilinmektedir [7]. Ancak bu gerçekleşirken fazla toksik ürün de ortaya çıkabileceği belirlenmiştir. Ayrıca oluşan fazla çamur, arıtımın düşük pH'larda gerçekleşmesi dolayısıyla uzun reaksiyon süresi gereksinimi SSMK arıtımı öncesi veya sonrasında bir ek arıtıma ihtiyaç duyulmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla bu durum arıtım maliyetlerini olumsuz etkileyecektir [41].

UV-fenton işlemi, H₂O₂'nin ayrışması yoluyla HO• üretimine (Eşitlik 2.2) ek olarak Fenton işlemini UV-vis radyasyonu ile birleştirir. Yani bir UV kaynağı uygulanarak, Fe⁺² varlığında ekstra HO• üretilir ve katalizör olarak kullanılan Fe⁺³'ün Fe⁺²'ye UV sayesinde indirgenmesiyle (Eşitlik 2.3) katalizör rejenerasyonunu gerçekleştirerek bir dizi zincirleme reaksiyonlar meydana gelir [98]. UV-fenton, refrakter organikleri parçalamadaki ve SSMK'nin biyolojik bozunabilirliğini iyileştirmedeki verimliliği ve ayrıca klasik fenton prosesinden daha verimli bir proses olduğu bazı çalışmalarca ortaya çıkarılmıştır [56], [67].



Mikrodalga enerjisinin termal ve termal olmayan etkiler sayesinde, oksidasyon ve koagülasyon reaksiyon hızını artırabilmektedir. MW-fenton prosesi sayesinde reaksiyon hızının artması, bozunmayı ve biyolojik olarak parçalanabilirliği önemli ölçüde artırır dolayısıyla reaksiyon daha kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleşerek daha az enerji tüketilmesine olanak sağlayabilir [41], [99]. Ayrıca mikrodalga enerjisi altında çamur üretimi geleneksel Fenton işlemi sırasında olduğundan çok daha düşük olduğu belirtilmektedir [41].

Tablo 2.6: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan fenton bazlı prosesler.

Proses	KOI ₀ (mg/L)	KOI giderim verimi (%)	Ref
Fenton	3060	63.5	[7]
Fenton	3300	78.9	[100]
Fenton	26771	26.5	[101]
Fenton	4284	71.81	[70]
Fenton	1120	69.9	[65]
Fenton	5780	79.4	[102]
Fenton	-	75.2	[103]
Fenton	-	79.2	[104]
UV-fenton	1280	92.8	[67]
UV-fenton	2172	94.75	[105]
UV-fenton	724	80.1	[106]
UV-fenton	2189	84.8	[56]
UV-fenton	3450	63.91	[107]
UV-fenton	-	72	[108]

- Persülfat bazlı prosesler

HO•'ye benzer şekilde, SO₄•-, yüksek oksidasyon potansiyeline (E₀ = 2.60 V) sahip olması sebebiyle refrakter organikleri (seçici olmaksızın) parçalayabilmektedir. Peroksidisülfat (PDS) veya peroksimonosülfat (PMS) gibi oksidanların uygun bir katalizör kullanılarak aktivasyonu SO₄•- oluşturur [109]. Yazıcı Güvenç çalışmasında, SSMK arıtmak için farklı persülfat aktivasyon yöntemlerini kullanmıştır. Çalışması sonucunda ısı kullanarak aktive edilen persülfat ile gerçekleştirilen deney sonucunda %56.9 KOİ giderim verimi, H₂O₂/persülfat ile gerçekleştirilen deney sonucunda

%76.2 ve Fe^{+2} ile gerçekleştirilen deney sonucunda ise %93.5 KOİ giderim verimi elde ettiğini ifade etmiştir [110].

- Elektrokimyasal prosesler

Elektrokimyasal prosesler alt başlığı altında; elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon, elektro-fenton ve fotoelektro-fenton (PEF) kısaca incelenmektedir. Elektrokimyasal prosesler organik ve inorganikler açısından zengin SSMK arıtımı için gerek çok yönlülüğü gerekse enerji verimliliği açısından son zamanlarda artan bir ilgi görmektedir

Anot ve katot arasındaki elektrik alanının yarattığı potansiyel fark, elektrolit çözeltisi içerisindeki oksidasyon/indirgenme reaksiyonlarını desteklemek için gerekli enerjiyi sağlar [111]. Elektrokimyasal prosesler, basit ekipman gereksinimi, basit çalışma, otomasyona uygunluk, yüksek enerji verimliliği ve güvenlik gibi birçok avantaja sahiptir dolayısıyla da son zamanlarda SSMK arıtımında ilgi görmeye başlamıştır [53], [54], [112]. Tablo 2.7’de SSMK arıtımı için uygulanan bazı elektrokimyasal prosesler listelenmiştir. Ayrıca bu proseslerin geniş KOİ (0.1-100 g/L) çalışma aralığında etkili oldukları da söylenmektedir [113] . SSMK’nin yüksek tuzluluğu, yalnızca elektrik enerjisi tüketimini azaltabilen mükemmel elektrik iletkenliği sağlamakla kalmaz, aynı zamanda TAK türleri tarafından dolaylı oksidasyon yoluyla proses performansını da artırır.

Tablo 2.7: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan elektrokimyasal prosesler.

Proses	KOİ ₀ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	Ref
EC	6200	45	[64]
EC	10000	57.4	[53]
EF	10000	69.4	[53]
EF	3100	71	[114]
EF	6815.42	84.68	[69]
EF	42000	40	[4]
EF	1347 (TOK)	82 (TOK)	[58]
EF	5250	60.8	[115]
Heterojen EF	990 (ÇOK)	96 (ÇOK)	[10]

Tablo 2.7: devam.

Proses	KOI ₀ (mg/L)	KOI giderim verimi (%)	Ref
EOx	3778.56	87.5	[8]
EOx	-	94 (TOK)	[116]
EOx	3100	57.7	[117]
Elektro/PMS	6200	84.2	[118]
Elektro/PDS	5250	71.4	[115]
Elektro/PDS	6200	79.6	[118]
EC/PDS/Fe ⁺³ + *Ha PDS	1281	87	[119]
EC/PDS/Fe ⁺³	1281	55	[45]

*Ha: Isı ile aktive edilen

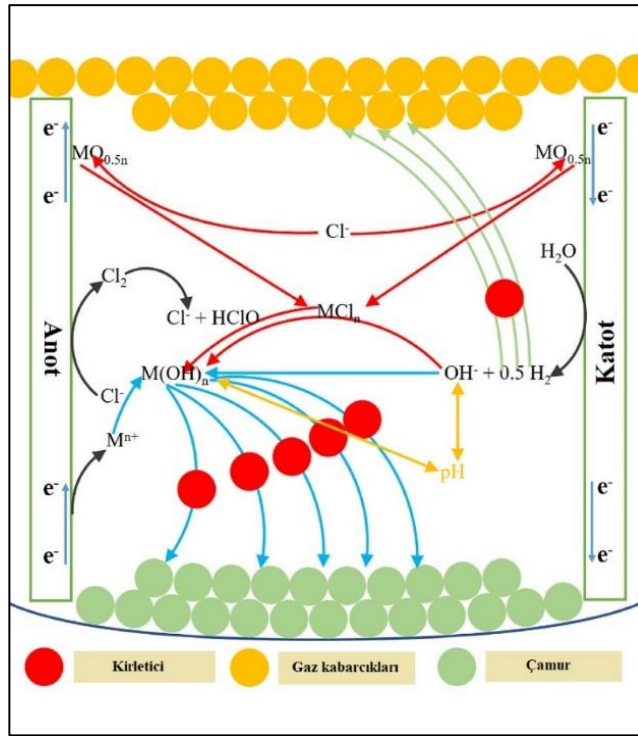
EC prosesi, tıpkı konvansiyonel koagülasyon işlemi mantığına sahiptir. Elektrik akımı uygulanan elektrotlar arasından anot, çözünerek ortama metal iyonu sağlar, ardından ortamda stabil halde bulunan kirleticilerin (askıda/çözünmüş olarak) destabilizasyonunu gerçekleştirir ve stabil halleri bozulan parçacıklar kolaylıkla bir araya gelebilen parçacıklar ya kendi ağırlıklarıyla çökmeye ya da anot ve katotta üretilen H₂ ve O₂/Cl₂ gazları yarımıyla yüzeye taşınıp, yüzeyden sıyrılma yoluyla atıksu ortamından giderilmiş olurlar (Şekil 2.6) [120].

Birçok kirletici içeren çamurun sistemden atılması EC işlemini zorlaştıran bir problemdir [121]. EC prosesinde en sık kullanılan anotlar alüminyum, demir, platin (Pt), titanyum dioksit (TiO₂), kurşun dioksit (SnO₂) ve paslanmaz çeliktir [64]. Bunlar arasında Al ve Fe, uygun maliyetli olması, temin edilebilme kolaylığı ve etkinliği nedeniyle en çok tercih edilen elektrotlardır [36]. Elektrot malzemesinin yanı sıra, pH, akım yoğunluğu ve iletkenlik dahil olmak üzere çeşitli değişkenler EC arıtma performansını etkileyebilmektedir.

Elektrofenton (EF) prosesinde HO• üretimi iyi bilinen fenton reaksiyonlarının aksine ortamda gerçekleşen bir dizi reaksiyonlar sırasında oluşmak yerine, doğrudan elektrottaki yük transferi ile elde edilen arıtma yöntemidir [120]. EF prosesi iki farklı konfigürasyonda uygulanabilir. İlk konfigürasyonda yüksek katalitik aktiviteye sahip inert anotlar kullanılarak H₂O₂ ortam içerisinde üretilirken (Eşitlik (2.42.4) katalizör elektrokimyasal hücreye dışarıdan eklenir. Ayrıca eklenen katalizör tıpkı Eşitlik 2.5’de olduğu gibi katodik reaksiyon (uygun katot ile) sonucu Fe⁺²’ye indirgenerek elektro-katalitik rejenerasyon gerçekleşir. Ayrıca indirgen durumdaki maddeler sadece

katodik reaksiyonlarla indirgenmezler, atıksu ortamında üretilen kuvvetli oksidanlar sayesinde de indirgenebilirler (Şekil 2.7). Böylelikle Fe^{+3} 'ün reaksiyon içerisinde rejenerasyonu ile çamur oluşumunun ($\text{Fe}(\text{OH})_n$) önüne geçmiş olur [122], [123].

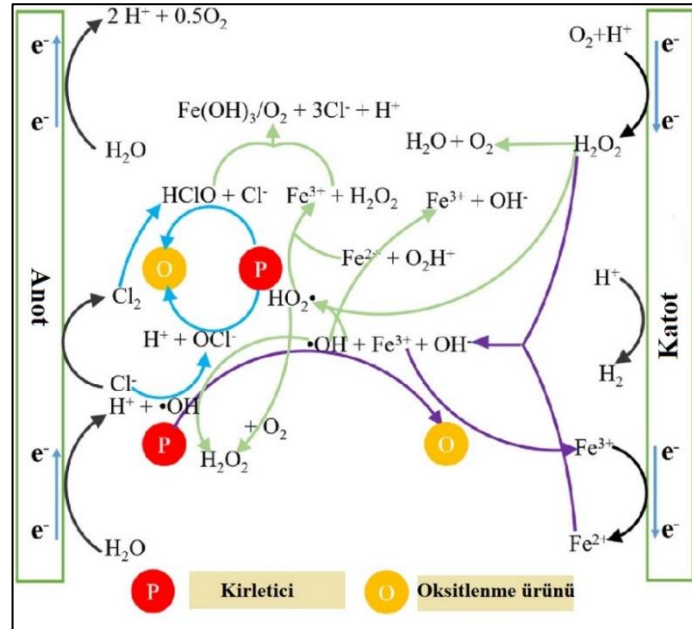
İkinci konfigürasyonda anotta çözünebilen bir elektrot kullanılarak katalizör ortamda üretilirken, H_2O_2 dışarıdan eklenir. Konvansiyonel fenton prosesine kıyasla EF'nin: i) H_2O_2 'nin ortam içerisinde üretilmesiyle reaktif maliyetini düşmesi; ii) H_2O_2 'in taşınması ve depolanmasıyla ilgili risklerin önüne geçilmesi; iii) çamur oluşumunun ortadan kalkması ve iv) yüksek oranda organik giderim verimi elde edilmesi gibi avantajları vardır [121], [124].



Şekil 2.6: Elektrokoagülasyon prosesinin şematik gösterimi.

Ayrıca ortamın pH'ına bağlı olarak, EC işlemi, $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ 'ün $\text{Fe}(\text{OH})_n$ türlerine dönüştürüldüğü ve kirlenicilerin elektrostatik çekim ve/veya kompleksleşme reaksiyonları ile giderildiği bir mekanizma yoluyla EF işlemi ile aynı anda gerçekleşebilir ve kirlenicilerin sudan uzaklaştırılmasında sinerjistik bir etkiye sahip

olabilir [53], [125]. Bu durum Neyens ve Baeyens'e göre, pıhtılaşma ve oksidasyonun baskınlığı H_2O_2/Fe^{+2} oranına bağlıdır, burada daha düşük oranlarda kimyasal pıhtılaşma ve daha yüksek oranlarda kimyasal oksidasyon hâkim olduğunu ortaya koymuşlardır [98].



Şekil 2.7: Elektrofenton prosesinin şematik gösterimi.

AOP'ler arasında, persülfatların elektrokimyasal olarak aktivasyonu (elektro-persülfat-EP), kirlenmiş suyun bozunmasını artırabilecek olası bir sinerjistik etkiye sahip etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır [126]. Persülfatın elektrokimyasal olarak aktivasyonu ya anot yüzeyindeki elektron değişimi ile ya da anotlardan çözünen metal katyonlar ile sağlanabilmektedir.

Son zamanlarda SSMK arıtımı için EP ile EF prosesinin karşılaştırıldığı bir çalışmada EP'nin organik madde gidermedeki veriminin yaklaşık %12 daha fazla olduğunu ortaya koymuştur [115]. EP prosesinde oksidanın tipi arıtma prosesinin verimini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Bu, elektrokimyasal bir süreçte PDS ve PMS oksidanlarının performansının karşılaştırıldığı yakın tarihli bir çalışmada gösterilmiştir [118] ve PMS'nin daha yüksek KOİ giderim verimi elde ettiği ortaya koyulmuştur. PDS'nin ayrışmasını katalize etmek için dışarıdan Fe^{+3} (15 mM) sağlamak zorunda kalmışlar ve buna rağmen yalnızca %55'lik bir KOİ giderim verimi elde edebilmişlerdir [45]. Aynı atık su ve reaktör kurulumu ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada [119] ise bu kez sadece elektrokimyasal/PDS/ Fe^{+3} işlemi ile ek olarak ısıyla

etkinleştirilen PDS prosesi birlikte kullanılmıştır. Isı ile aktive edilen prosesin KOİ giderim verimliliği %66 iken, elektrokimyasal destekli ısı ile aktive edilen persülfat prosesi %87 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, toksisite testi, işlemin konsantrenin akut toksisitesini tamamen ortadan kaldıracabileceğini iddia etmişlerdir.

Tezin konusu da olan EOx prosesinden detaylı olarak Bölüm 2.4’de detaylı olarak bahsedilecektir.

2.3.1.3. Hibrit Prosesler

SSMK arıtımında çoğunlukla tekli arıtım prosesleri istenilen deşarj standartlarını sağlamada yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden birçok çalışma, membran konsantrelerinin etkili bir şekilde arıtılması ve kontaminasyon riskini ortadan kaldırmak için çeşitli arıtım proseslerini bir arada uygulamaktadır [9]. Tablo 2.8’de verilen referanslar SSMK arıtma verimlerini iyileştirmek için konvansiyonel ve ileri yöntemlerini gerek aynı reaktör içerisinde gerekse ardı ardına uygulamışlardır.

İyi bilinen bir reaksiyonun yahut prosesinin (fenton, ozonlama, EOx prosesinde HO• oluşturma vb.) etkisini artırabilecek katalizör eklentisi, kimyasal eklentisi, anot malzemesinde gerçekleştirilen bir modifikasyon vb. bahsi geçen iyileştirme yöntemlerinden bir veya birkaçının kullanılmasıyla SSMK arıtım verimini artırmayı amaçlayan prosesler bu başlık altında toplanmıştır. Buna ek olarak bir veya birden fazla prosesin ardı ardına kullanılması (bir ön arıtım gibi) da bu başlığın konusuna girmektedir.

Tablo 2.8: Depolama sahası sızıntı suyu membran konsantreleri arıtımında kullanılan proseslerin hibrit kullanıldığı çalışmalar.

Proses	KOİ ₀ (mg/L)	KOİ giderim verimi (%)	Ref
PEC ¹ oksidasyon	4378	76.9	[127]
(Koagülasyon/Fe ⁺² /NaOCl) + Fenton	4700	89.19	[61]
(Koagülasyon/Fe ⁺² /NaOCl) + PEO ²	4700	93.42	[61]
MW - Fe ⁰ /H ₂ O ₂	1501	58.7	[41]
MW - Fenton	2494	84	[128]
Fe ⁺² /O ₃ /H ₂ O ₂	1501	48.82	[129]

Tablo 2.8: devam

Proses	KOI ₀ (mg/L)	KOI giderim verimi (%)	Ref
Fe ⁰ /PS ³ /O ₃	1247	84.1	[130]
EC/PDS/Fe ⁺³ + Ha PDS	1281	87	[119]
EC/PDS/Fe ⁺³	1281	55	[45]
Elektro-perokson	6635	87	[131]
E ⁺ - ozonlama	2045	74.5	[132]
Koagülasyon + O ₃	3305	50.8	[133]
Koagülasyon + COz ⁵	3305	62	[133]
Koagülasyon + ozonlama	3855	88.32	[54]
Koagülasyon + EOx	13000	94.75	[134]
Koagülasyon + EO +EC	933.15 (TOK)	96.19 (TOK)	[11]
Koagülasyon + IME ⁶ /H ₂ O ₂	6500	79.2	[62]
ICME ⁴ /aktif karbon/H ₂ O ₂	2040	86.9	[135]
Koagülasyon + IME/H ₂ O ₂	-	76.8	[136]
Fenton/foto-fenton	3450	95.36	[59]
EF+EOx	2000-2500	70-85	[57]
EC+EOx	2520	92	[63]
EC+EOx	3200.35	80.32	[137]
EOx/EF	1418	96.06	[138]
EOx+EF	9900	60	[72]
EC/EF-like ⁷	1300-1600	57	[139]
EC+EO	835.6 (TOK)	82.16	[140]
EC+EO+DCMD ⁸	835.6 (TOK)	98.85	[140]

PEC¹: Foto-elektro katalitik; PEO²: Foto-elektro oksidasyon; PS³: Peroksidisülfat; ICME⁴: Demir-karbon-mikro elektroliz prosesi; COz⁵: Katalitik ozonlama; IME⁶: Mikro elektroliz; EF-like⁷: Elektro fenton benzeri prosesi, DCMD⁸: Direk temaslı membran distilasyon

Tablo 2.8’da anlatımda kullanılan (+), ardı ardına gerçekleşen prosesleri ifade etmektedir. Örneğin; ‘**Koagülasyon + EOx**’ prosesi, SSMK’e koagülasyon işlemi uygulanmasının ardından EOx prosesi uygulandığı anlamına gelmektedir. ‘**MW–Fenton**’de bahsi geçen (-) ise bilinen fenton reaksiyonunun MW enerjisi ile etkileşime sokularak, fenton reaksiyonunun veriminin artırıldığı anlaşılmaktadır.

(Koagülasyon/Fe⁺²/NaOCl) + Fenton gibi bir anlatımda ise koagülasyon ve fenton proseslerinin ardı ardına uygulandığını anlamının yanı sıra Fe⁺²/NaOCl kimyasal eklentileri ile de koagülasyon işleminin veriminin artırılmaya çalışıldığının anlaşılması gerekmektedir. Ayrıca **PEC oksidasyon, MW-Fe⁰/H₂O₂, Fe⁰/PS/O₃**, Elektro-perokson vb. (yani + bulunmayan) çalışmaların tek bir reaktör içerisinde gerçekleştiği anlatılmak istenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında kirletici giderim verimin artırılabilmenin yanı sıra bunu görece ekonomik olarak gerçekleştirebilmek amacıyla SSMK atık suyuna öncelikle kimyasal koagülasyon işlemi ardından da EOx arıtım prosesi uygulanacaktır.

2.4. Elektrokimyasal Oksidasyon (EOx)

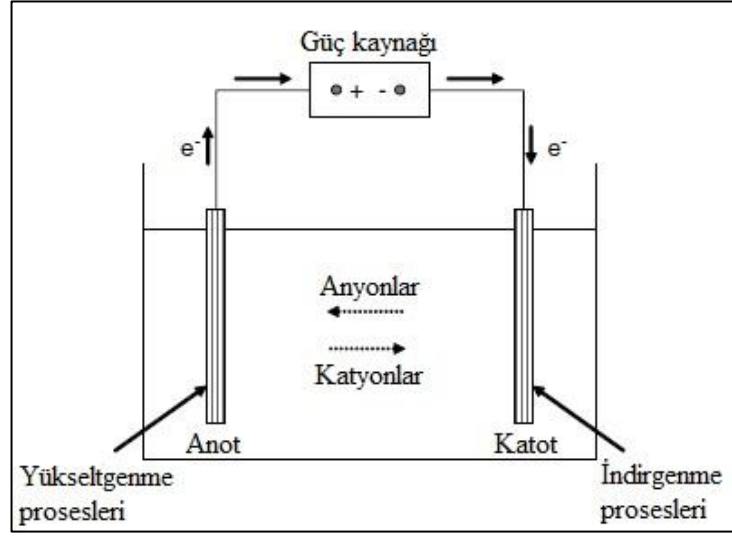
Elektrokimyanın temelleri redoks reaksiyonlarına dayanmaktadır. Bir redoks reaksiyonu yükseltgenme-indirgenme yarı reaksiyonlarından oluşmaktadır. Kimyasal yükseltgenme, bir elementin (serbest veya bileşik yapıda) değerliğinin (oksidasyon düzeyinin) kimyasal reaksiyon sonucu artması, indirgenme ise oksidasyon düzeyinin bulunduğu durumdan daha düşük bir seviyeye inmesi anlamına gelmektedir.

Redoks reaksiyonlarının gerçekleşebilirliği termodinamik esaslar çerçevesinde Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) ile belirlenmektedir. Redoks reaksiyonunun serbest enerji değişimi, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin standart serbest enerjileri (ΔG_i°) toplamından, reaksiyona giren bileşenlerin standart serbest enerjileri toplamını çıkartarak elde edilir. Enerji değişim değerinin pozitif çıkması reaksiyonun dışarıdan enerji alarak gerçekleşebileceğini anlatırken, reaksiyonun negatif çıkması redoks reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleşebileceğini ifade etmektedir [141].

Elektrot potansiyeli (E); yükseltgenme yarı potansiyeli ile indirgenme yarı potansiyelinin toplamıyla ifade edilmektedir. Birimi voltuttur (V). Yarı reaksiyon potansiyeli; indirgenme ve yükseltgenme yarı reaksiyonlarının elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi sonucu elektrot ile çözelti arasında oluşan yük farkı dolayısıyla ortaya çıkan potansiyel fark olarak tanımlanmaktadır. Serbest enerji ile elektrot potansiyeli arasındaki ilişki Eşitlik 2.6(2.6'da ifade edilmiştir “n” transfer olan elektron sayısını “F” ise Faraday sabitini (96500 coulomb/ekivalen veya 23060 kal/volt-ekivalen) ifade etmektedir.

$$\Delta G = -nFE \quad (2.6)$$

Elektrokimyasal bir hücre (Şekil 2.8) içerisinde bulunan elektrolit çözelti ve bu çözeltiye batık halde bulunan, birbirlerine bir iletken tel ile bağlanan anot ve katot elektrotlardan oluşmaktadır.



Şekil 2.8: Elektrokimyasal reaktörün kavramsal diyagramı.

Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elektrokimyasal hücrede elektrik akımı oluşturabilir. Tam tersi şekilde hücreye bir güç kaynağı sayesinde dışarıdan enerji verilerek de anot ve katot reaksiyonlarının gerçekleşmesi sağlanabilir. Bu durum ise elektrokimyasal oksidasyon olarak bilinmektedir ve özetlenirse [142]

2.4.1. Atıksu Arıtımında EOx Giderim Mekanizması

EOx prosesinin çamur oluşumuna neden olmaması, atık suyun sahip olduğu iletkenlik değeriyle ek elektrolit madde gerektirmeyen bir arıtma yöntemi olması ve kirleticileri yüksek oranda giderebilmesi sebebiyle atıksu arıtım uygulamalarında en çok kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir [36].

Kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi iki farklı oksidasyon mekanizması yoluyla gerçekleşebilir [143]:

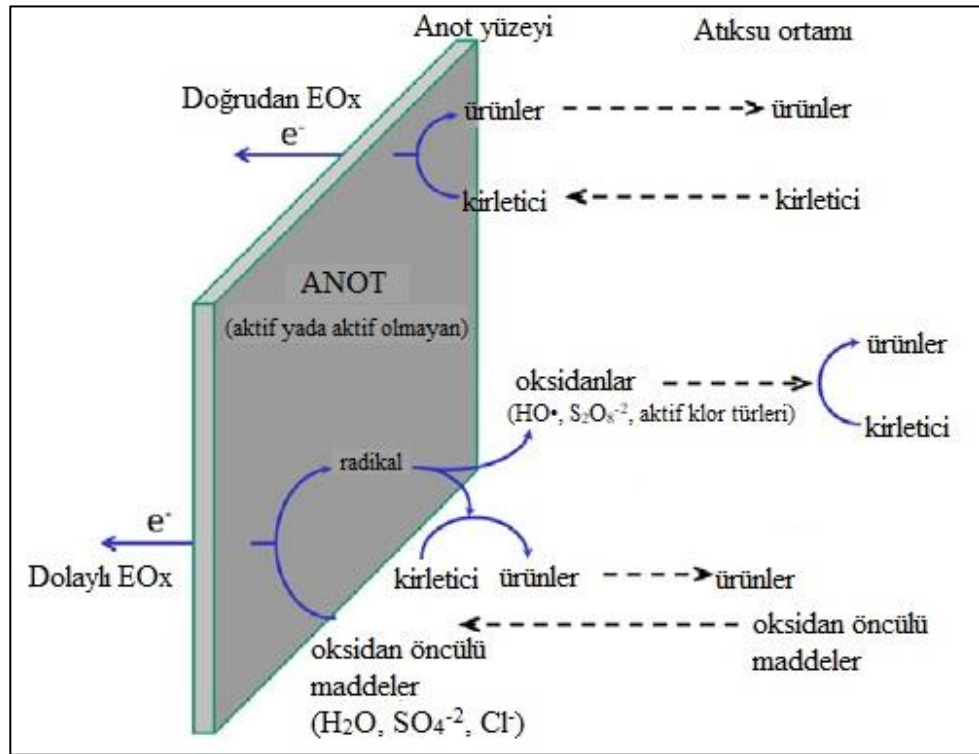
- Doğrudan oksidasyon: Kirleticilerin anot yüzeyine adsorplanmasından sonra "temiz bir reaktif" olan elektron (e^-) ile reaksiyona girerek giderilmesi,

- Dolaylı oksidasyon: Elektrokimyasal süreç içerisinde ortamda üretilen oksidanların ($\text{HO}\cdot$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SAK türlerini) kirleticiyle reaksiyonu sonucu giderilmesi şeklinde gerçekleşmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyon sırasında atıksu ortamında her iki oksidasyon mekanizmasının bir arada bulunduğu akılda tutulmalıdır [120].

Kirleticilerin doğrudan oksidasyonu iki adımda gerçekleşir: (1) kirleticilerin çözelti içerisinde anot yüzeyine difüzyonu ve (2) kirleticilerin anot yüzeyinde oksidasyonu. Sonuç olarak, elektrokimyasal işlemin verimliliği, substratın kütle transferi ile elektrot yüzeyindeki elektron transferi arasındaki ilişkiye bağlı olacaktır. Elektron transfer hızı, elektrot aktivitesi ve akım yoğunluğu ile belirlenir [144]. Organik kirleticilerin anodik oksidasyonu sırasında iki farklı yol izlenebilir;

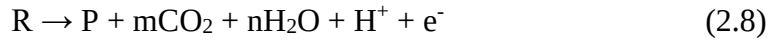
- Kısmi oksidasyon: Organik bileşikler (R) sadece kısmen oksitlenerek ara ürün (RO) oluşturduğu reaksiyonlardır (Eşitlik 2.7(2.7)). Bu nedenle müteakip bir tedavi gerekebilir.



Şekil 2.9: Doğrudan ve dolaylı oksidasyon mekanizmaları.



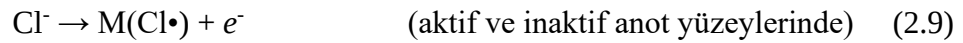
- Mineralizasyon: Organik bileşiklerin H_2O , CO_2 vb. son oksidasyon ürünlerine (P: zararsız son ürünlere) dönüştürülmesi reaksiyonlarıdır (Eşitlik 2.8).



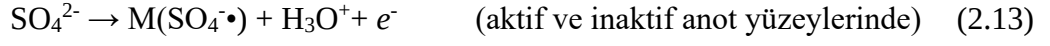
Atıksu ortamı içerisinde bulunan oksidan öncülü maddelerin (H_2O , SO_4^{2-} , Cl^- vb.) anodik oksidasyon sırasında $HO\bullet$ (10), $S_2O_8^{2-}$ (11) ve SAK (12) vb. gibi farklı oksidasyon kapasitelerine sahip oksitleyicilere dönüşmesi ve kirleticilerin bu türlerle reaksiyonuna dolaylı oksidasyon adı verilmektedir [145].

Kirleticilerin dolaylı oksidasyonu için en yaygın süreç, oldukça reaktif olan SAK'nin oluşmasıdır [142]. Eğer ortamda klorür iyonu varsa (Eşitlik 2.9(2.9 – 2.12(2.12) [146], anot yüzeyi ile reaksiyona girer Cl_2 gazını oluşturur (Eşitlik 2.9). Klor gazının suda çözünmesiyle de SAK ($HOCl/OCl^-$) meydana gelir (Eşitlik 2.11-2.12) [147].

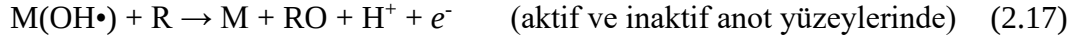
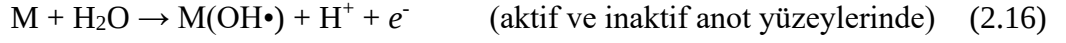
M oksidan öncüllerinin absorplanabileceği anot yüzeyini, $Cl\bullet$ klor radikalini ve $M(Cl\bullet)$ ise anot yüzeyine adsorplanmış klor radikalini temsil etmektedir.



SAK türleri kadar çalışılmamış ancak son yıllarda çokça araştırmaya konu olmuş peroksidisülfat oksidanı, klorür iyonu ile benzer bir yol (Eşitlik 2.13 – 2.15) ile oluştuğu düşünülmektedir [148]. $SO_4^{\bullet-}$ sülfat radikalini ve $M(SO_4^{\bullet-})$ ise anot yüzeyine adsorplanmış sülfat radikalini temsil etmektedir.



Anot yüzeyi ile H_2O molekülü reaksiyonu sonucu anot materyaline adsorplanmış haldeki hidroksil radikali ($\text{M}(\text{OH}^{\cdot})$) oluşur (Eşitlik 2.16). Adsorplanmış haldeki hidroksil radikali ile organik maddenin dolaylı oksidasyon reaksiyonu Eşitlik 2.17(2.17'de gösterilmektedir. Organik madde giderimi ile rekabet halinde olan oksijen gazı açığa çıkaran oksijen evrim reaksiyonu (OER) reaksiyon ise Eşitlik 2.18'de gösterilmiştir [120].



Yukarıda bahsi geçen oksidanların oksidasyon potansiyelleri Tablo 2.9'da verilmiştir [149].

Tablo 2.9: Yaygın kullanılan oksidanların oksidasyon potansiyelleri.

Oksidan	Oksidasyon potansiyeli (V)
$\text{OH}^{\cdot}$	2.8
$\text{SO}_4^{\cdot-}$	2.5-3.1
O_3	2.1
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2.1
H_2O_2	1.8
ClO_2	1.5
Cl_2	1.36
HOCl	1.49
OCl^-	0.89

İster kısmi oksidasyon reaksiyonu ister mineralizasyon reaksiyonu gerçekleşsin, OER reaksiyonu (Eşitlik 2.18) istenmeyen yan reaksiyon olarak gerçekleşecektir. Her iki yaklaşım da yüksek anot potansiyellerinin uygulanması gerekmektedir [120].

2.4.2. EOx Prosesi Tasarımı

Bir elektrokimyasal oksidasyon sistemi tasarlamak için, elektrot malzemesi, hücrenin konfigürasyonu ve işletim koşulları göz önünde bulundurulmalıdır.

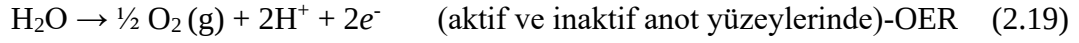
2.4.2.1. Elektrot Materyali

Elektrot malzemesinin seçimi, prosesin seçiciliğini ve verimliliğini etkilediği için büyük önem taşımaktadır. Elektrot malzemesi aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık; fiziksel aşınmalara, korozyona ve pasivasyon tabakalarının oluşumuna karşı dirençli,
- Yüksek elektriksel iletkenlik,
- Katalitik aktivite ve seçicilik,
- Düşük maliyet/elektrot ömrü oranına sahip olmalıdır.

Ucuz ve dayanıklı elektrot malzemelerinin kullanımı tercih edilmelidir. Bir anot malzemesinin seçiciliğini değerlendirmek için, anotta kirleticilerin oksidasyonu ile OER yan reaksiyonu arasındaki rekabet dikkate alınmalıdır [144].

Termodinamik olarak suyun yükseltgenme (anot reaksiyonu) reaksiyonu için gerekli olan hücre potansiyeli $E=1.2$ V'dir. (Eşitlik 2.19). Ancak işletme koşulları, sıcaklık vb. sebeplerle elektrolitik hücrenin bu reaksiyonu gerçekleştirebilmesi için 1.2 V'den daha fazla enerjiye ihtiyacı duyar. Suyun yükseltgenme denklemi için anotta O_2 açığa çıkabilmesi için termodinamik ihtiyaçtan daha fazla enerji gereksinimi olmasına oksijen gelişimi aşırı potansiyeli olarak tanımlanır. Oksijen gelişimi aşırı potansiyeli, her hücrenin tasarımına özgüdür ve aynı reaksiyon için bile hücrelere ve çalışma koşullarına göre değişir (Tablo 2.10) [150].



Tablo 2.10: Yaygın olarak kullanılan bazı anot materyallerinin oksidasyon potansiyelleri.

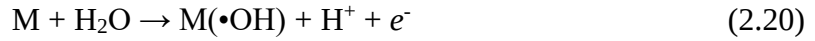
Kimyasal tutunma isteği	Anot materyali	Oksidasyon Potansiyeli (V)	Deney şartları	Kısmi oksidasyon
	Pt	1.3-1.6	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	IrO ₂	1.6	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	Grafit	1.7	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	PbO ₂	1.9	1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	SnO ₂	1.9	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	TiO ₂	2.2	1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	Si/BDD	2.3	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
	Ti/BDD	2.7	0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	
Fiziksel tutunma isteği				Mineralizasyon

Comninellis'in yayınladığı modele göre anot materyalleri basitçe 2 gruba ayrılmaktadırlar [151]:

- **Aktif anotlar**, düşük oksijen gelişimi aşırı potansiyeline sahiptirler dolayısıyla yüksek OER oluşturan anotlardır.
 - Karbon ve grafit
 - Platin bazlı anotlar (Pt)
 - İridyum bazlı oksitler (IrO₂-)
 - Rutenyum bazlı oksitler (RuO₂-)

- **İnaktif anotlar**, yüksek oksijen gelişimi aşırı potansiyeline sahiptirler dolayısıyla düşük OER oluşumu gözlemlenir.
 - Kalay oksit (SnO_2 -)
 - Kurşun dioksit (PbO_2 -)
 - BBD

Organik maddenin parçalanırken nasıl bir yol izleyeceği çok büyük ölçüde anot materyaline bağlıdır. Önerilen modelin tamamı hem aktif hem de inaktif anotlar için ilk reaksiyonun, fiziksel olarak tutunan hidroksil radikalının ($\text{M}(\bullet\text{OH})$) oluşumuna yol açan su moleküllerinin oksidasyonuna karşılık geldiğini varsayar (Eşitlik 2.20) [18]:



- a) Aktif anotlar, OER için elverişli elektrotlardır ve organik kirleticilerin kısmi olarak oksidasyona uğramasına yol açar [120]. Bunun nedeni, suyun yükseltgenme reaksiyonu sonucu oluşan serbest hidroksil radikallerinin anot materyaline kimyasal olarak tutunmasıdır. Anot materyaline kimyasal olarak tutunmuş olan bu yapıya süper oksit (MO) denir. Bu durum $\text{OH}\bullet$ üretimini sınırlamaktadır.

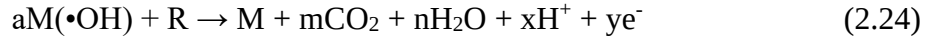


MO formlarının oksidasyon kapasitesi $\text{OH}\bullet$ 'dan düşüktür. Organiklerin seçici olarak oksidasyonundan sorumlu olabilirler. R organik maddeyi, RO ise kısmi okside olmuş organik maddeyi temsil eder.

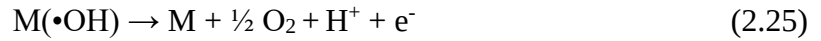


- b) İnaktif anotlarda ise durum tam tersidir. Anotta üretilen $\text{OH}\bullet$ anot yüzeyinde fiziksel olarak tutunurlar. Bu elektrotlar için organik madde gideriminin doğrudan oksidasyonla olması beklenir. Hidroksil radikalının anot yüzeyine

fiziksel tutunması sayesinde organik maddeyle direk olarak reaksiyona girerek kararlı son ürünlere dönüşür.



Ayrıca $M(\bullet OH)$ 'nin Eşitlik 2.25 ve Eşitlik 2.26 bu gibi yan reaksiyonlar da oluşturduğu bilinmektedir.



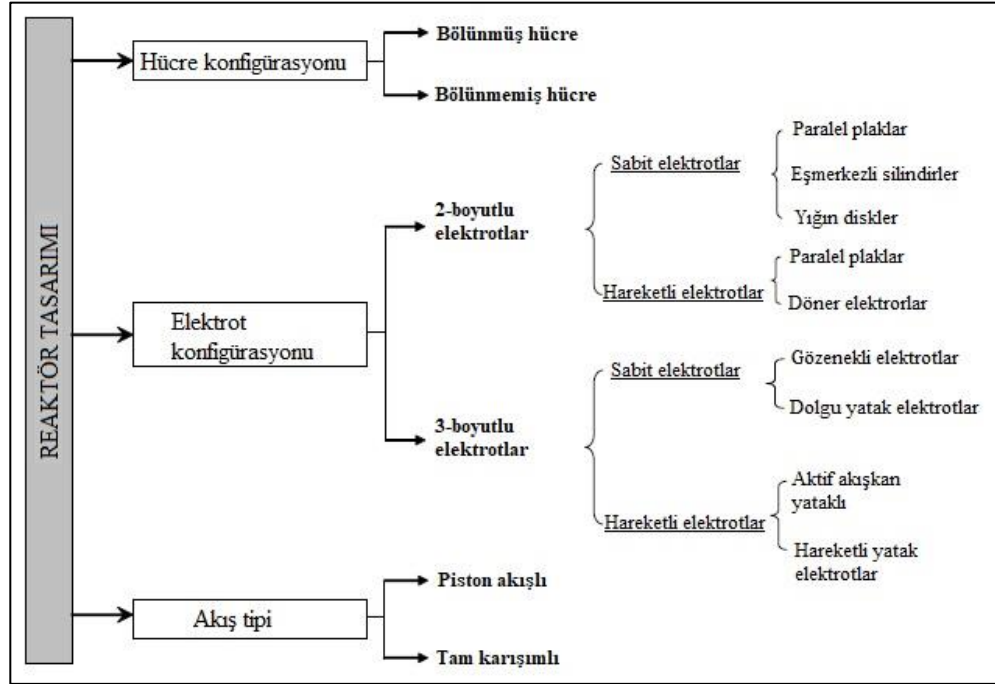
Hidroksil radikalleri anot yüzeyine ister kimyasal isterse fiziksel olarak tutunsun OER her iki durumda da yan reaksiyon olarak ortaya çıkar. Ayrıca N-N dimetil-p-nitrosoanilin ile gerçekleştirilen radikal yakalama çalışmalarında inaktif anotların aktif anotlara göre çok daha fazla $OH\bullet$ üretme kapasitesine sahip oldukları ortaya koyulmuştur. Daha yüksek konsantrasyonda hidroksil radikalının de organik maddenin mineralizasyonuna sebep olduğu düşünülmüştür [151], [152].

2.4.2.2. Reaktör Tasarımı

Elektrokimyasal oksidasyon proseslerinde gerçekleşen ana reaksiyonlar elektrot yüzeylerinde gerçekleştiği için hücre tasarımındaki en önemli konulardan biri yüksek kütle transfer hızlarını sağlamaktır. Elektrodun yüzeyine kütle transferini iyileştirmek için gaz püskürtme, yüksek sıvı hızı, bölmelerin kullanımı ve çeşitli türbülans destekçilerinin dahil edilmesi gibi yaygın yöntemler kullanılır. Yüksek bir kütle transfer hızı sağlamanın yanı sıra, hücre yapımı, hücre bileşenlerine kolay erişim ve bunların değiştirilmesini hesaba katmalıdır [153].

Şekil 2.10'da bir elektrokimyasal reaktörün tasarımında dikkate alınması gerekenler genel bir bakış ile gösterilmiştir [144]. Esas olarak iki boyutlu ve üç boyutlu yapıya sahip iki tip elektrot mevcuttur. İkincisi, elektrot yüzeyinin hücre hacim oranına yüksek bir değerini garanti eder.

Şekil 2.10’da görülebileceği gibi, her iki elektrot tipi de sabit ve hareketli elektrotlar olarak sınıflandırılabilir. Hareketli elektrotların kullanılması, türbülans katkısıyla kütle taşıma katsayısı değerlerinin artmasına neden olur. Bir filtre pres düzenlemesinde paralel plaka geometrisini kullanan hücre tasarımları, daha fazla elektrot çifti veya artan hücre sayısı ile daha büyük bir elektrot alanına ölçeklendirmenin kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [154].



Şekil 2.10: Elektrokimyasal reaktörlerin hücre konfigürasyonu, elektrot geometrisi ve akış tipi açısından sınıflandırılması.

Elektrot geometrisi ve konfigürasyonunun yanı sıra, reaktör tasarımında hücrenin konfigürasyonu (bölünmüş ve bölünmemiş hücreler) dikkate alınmalıdır. Bölünmüş hücrelerde anolit ve katolit, gözenekli bir diyafram veya iyon geçirebilen bir membran ile ayrılır. Bölünmüş hücreler için, ayırıcı diyafram veya membranın seçimi, elektrolitik işlemin düzgün çalışması için elektrot malzemelerinin uygun olarak seçilmesi kadar önemlidir. Genel olarak, mümkün olduğunca bölünmüş hücrelerin kullanımından kaçınılmalıdır, çünkü ayırıcılar maliyetlidir ve bölünmüş bir hücrenin sıkıştırılması (elektrot aralığının azaltılması) zordur ve içinde akış söz konusu olduğunda bir dizi mekanik ve korozyon sorunuyla karşılaşılabilir [153].

2.4.2.3. İşletme Şartları

Elektrokimyasal oksidasyon prosesini etkileyen değişkenler arasından akım yoğunluğu (elektrotun birim alanı başına yoğunluk), reaksiyon hızını kontrol ettiği için en sık atıfta bulunulan terim olabilir. Akım yoğunluğu (A/m^2), elektrodun birim alanı başına düşen akım miktarını tanımlar. Akım yoğunluğundaki bir artışın mutlaka oksidasyon verimliliğinde veya oksidasyon hızında bir artışa yol açmadığı bilinmelidir. Ayrıca belirli bir anot malzemesi için akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerindeki etkisinin atık suyun özelliklerine bağlı olduğu vurgulanmalıdır. Bununla birlikte, daha yüksek akım yoğunluklarının kullanılması, enerji tüketimindeki artışa sebep olacağından genellikle daha yüksek işletme maliyetlerine neden olur [120], [144].

Akım yoğunluğunun aksine, sıcaklığın EOx prosesinin genel verimliliği üzerindeki etkisi geniş çapta incelenmemiştir. Doğrudan oksidasyonun sıcaklık değişimlerinden neredeyse hiç etkilenmediği ancak dolaylı oksidasyon etkisinin artan sıcaklık ile arttığı ifade edilmiştir [154].

Atık suyun fizikokimyasal özellikleri (elektrolitin doğası ve konsantrasyonu, pH değeri ve kirleticilerin konsantrasyonu) de elektrokimyasal oksidasyon sürecini etkiler. Elektrolitin doğası ve konsantrasyonunun genel oksidasyon verimliliği üzerindeki etkisi konusunda bir anlaşmaya varılmamasına rağmen, elektrolit konsantrasyonu ne kadar yüksekse, iletkenliğin o kadar yüksek ve sonuç olarak hücre voltajının o kadar düşük olduğu akılda tutulmalıdır. Bu nedenle, arıtılacak atık sular zaten yüksek tuzluluğa sahip olduğunda, elektrokimyasal oksidasyon arıtımı daha uygun ve uygun maliyetli olabilmektedir.

Sıcaklık gibi pH değeri de yoğunlukla dolaylı oksidasyon işlemlerini etkiler. Bununla birlikte, literatür gözden geçirildiğinde EOx prosesi için pH'ın artmasının veya azalmasının kirletici giderimi destekleyip desteklemediği konusunda net bir sonuca varmak mümkün olmamaktadır. Ancak pH değeri atıksudaki iyonların konsantrasyonunu ve baskınlığını etkilediğinden dolaylı oksidasyon verimini etkileyebilir. Örneğin karbonat ve bikarbonat türlerinin hidroksil radikali yutağı olduğu bilinmektedir [150]. pH <5 değerlerinde karbonik asit baskın tür haline gelecek ve HO• ile reaksiyona girme isteğinin azalmasıyla sistemin verimi artabilir [155]. Atıksularda bulunan ve dolaylı oksidasyon etkisi iyi bilinen bir diğer iyon olan klorürü

ele alalım. Klorür iyonu bulunan atıksularda pH değeri, atık suda bulunan aktif klor türlerini belirlediği için oksidasyon hızını etkileyebilir. Ortamda klorür iyonu bulunması durumunda pH, elektrokimyasal oksidasyon hızını belirleyebilir. Çünkü EOx reaksiyonları sırasında oluşan aktif klor türlerinden hangisinin daha baskın olarak ortamda bulunacağını etkiler dolayısıyla da sistemin oksidasyon verimini değiştirebilmektedir. Kuvvetli asidik koşullarda ($\text{pH} < 3$) baskın olan aktif klor türü Cl_2 , pH değeri 3 – 7.5 arasında HOCl ve $\text{pH} > 7.5$ olduğunda ise OCl^- olmaktadır. Aktif klor türlerinin oksidasyon potansiyelleri $\text{HOCl} > \text{Cl}_2 > \text{OCl}^-$ şeklindedir. Dolayısıyla prensipte asidik koşullarda, dolaylı oksidasyon için en verimli koşullar olduğu söylenebilir. Ancak bu düşük pH değerine sahip koşullarda elektrokimyasal sistem içerisindeki reaksiyonlarla birlikte, klor gazının sistemden sıyrılmasına da sebep olabilir. Dolayısıyla atıksu içerisindeki oksidan miktarı toplamda azalacağından kirletici giderim verimini azaltabilir [156]. Hem organik madde giderimi hem de $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi atık suyun pH değerine bağlıdır [8].

Görüldüğü üzere farklı parametreler farklı olasılıkları etkileyebilmektedir. Bu yüzden her uygulama biriciktir ve kendi sistemi üzerinden yorumlanabilir. Hiçbir parametre için kesin bir yorum yapabilmek mümkün olmamaktadır.

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. İstanbul Kömürcüoda Tesisi Hakkında Bilgi ve Sızıntı Suyu Karakterizasyonu

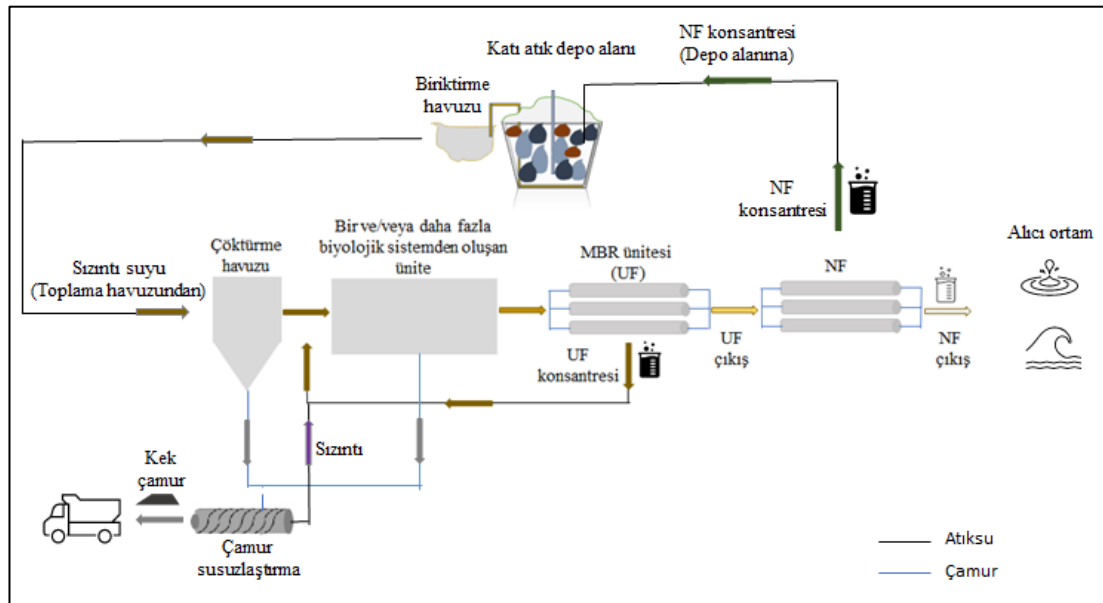
TUİK 2020 verilene göre İstanbul’da toplanan atık miktarı 6,959,481 ton/yıl; kişi başı ortalama toplanan atık miktarı ise 1.23 kg/kişi.gün’dür. Bu atıkların 6,211,307 ton/yıl düzenli depolama tesislerinde arıtılmış, 748.174 ton/yıl’ı ise geri kazanım tesislerinde işlenmiştir [14].

İstanbul ili sınırlarında 1995 yılında Odayeri ve Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası faaliyete başlamıştır. 2008 yılında ise Odayeri ve Kömürcüoda çöp gazından Enerji Üretim Tesisleri ve Düzenli Depolama Sahası Atıksu Arıtma Tesisleri faaliyete alınmıştır. Seymen düzenli depolama sahasında 2015 yılında faaliyete başlamıştır. Çöp sızıntı suyu atıma tesisinin inşaatına 2016 yılında başlanmış ve halen devam etmektedir [157].

Tez çalışması, İstanbul Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası Atıksu Arıtma Tesislerinden alınan atıksular ile gerçekleştirilmiştir. Şile-Karakiraz mevkiinde atık depolama için kurulan saha, 233 hektarlık bir arazi üzerine kurulmuştur. Asya bölgesindeki belediye atıkları geri kazanıldıktan sonra bu düzenli depolama sahasına gönderilmektedirler. 2021 yıl sonu verilerine göre Kömürcüoda’ da toplanan atık miktarı 2,155,724 ton/yıl olarak belirtilmiştir. 2000 m³/gün kapasiteli Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası Atıksu Arıtma Tesislerinde 2021 yılında toplam 417,610 m³/yıl atıksu dere deşarj standartlarında arıtılarak alıcı ortama verilmiştir [157].

Depolama sahasında bertaraf edilmesi gereken iki tür atık oluşur; çöp sızıntı suyu ve depo gazı. Depo gazı borularla enerji üretim tesisine gönderilir. Depolama alanında oluşan çöp sızıntı suyu ise çöp sızıntı suyu drenaj tabakası yardımıyla lagün/çöktürme/birikirme havuzlarında toplanmakta ve sızıntı suyu arıtma tesislerine gönderilmektedir. Önce ön çöktürme ünitesine gelen sızıntı suyu kendiliğinden çökebilir katıların çöktürülmesinin ardından süzünü biyolojik sisteme aktarılır. Çöktürme havuzundan ve biyolojik üniteye çöken çamur, çamur susuzlaştırma ünitesine gönderilir. Burada polimer çözelti ve yoğunlaştırıcı eklenerek çamur susuzlaştırılır ve kek haline gelen çamur kamyonlar yardımıyla bertaraf edilmek üzere taşınır (Şekil 3.1).

Biyolojik arıtma, basitliği, güvenilirliği ve yüksek oranda fayda maliyet etkinliği nedeniyle yüksek miktarda organik madde içeren sızıntı sularının giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aerobik arıtımında öncelikle büyük organik moleküller hidrolize uğrayarak küçük yapıları (NH_3 , CO_2 , biyokütle vb.) moleküllere dönüşürler. Nitrifikasyon bakterileri oksijeni kullanarak amonyağı nitrit ardından da nitratla dönüştürür. Nitrifikasyona uğramış olan amonyak nitratla dönüşmüştür, nitrat ise anaerobik şartlar altında azot gazına dönüşerek atmosfere salınır. Biyolojik arıtma, yüksek $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ oranı ile sızıntı sularından organik ve azotlu maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir [38]. Anaerobik kısma gelen suyun öncelikle nitrifikasyona uğramış olması gereklidir, bu yüzden aerobik havuz ile anoksik havuz arasında sürekli bir sirkülasyon olmaktadır. Bu havuzun dibindeki sirkülasyon pompalarıyla sağlanmaktadır. Ayrıca anoksik bölüme oksijen ise havuzun dibinde bulunan difüzörler yardımıyla sağlanır.



Şekil 3.1: İSTAÇ çöp sızıntı suyu arıtma tesisi işletim şeması.

Biyolojik bölümden aktarılan süzöntü harici olarak konvansiyonel sisteme dahil edilen UF membran ünitesine gelmektedir. Bu ünite boşluklu fiber poliviniliden diflorit (PVDF) membran kullanılır ve 5.5-7 bar basınçta işletilen sistemdeki süzöntü suyu NF membran sisteme devredilir. Bu kısımdan elde edilen biyokütle (çamur) ise biyolojik arıtım kısmına geri devrettirilir, böylelikle yüksek biyokütle oranına sahip yüksek organik madde giderim verimini sağlayan MBR sistemi başarıyla işletilir. UF çıkış suyu NF membran ünitesine aktarılır ve burada moleküler boyut değeri 100-

1000 Da'dan (~1nm) büyük molekülleri alıkoyulur. Bu sıkı gözenek yapısına sahip spiral sargılı membranlar (polietersülfon -PES) Kömürcüoda tesisinde 8-17 bar basınç uygulanarak işletilir [158]. NF membranlar bakteri, kist ve virüslerin tamamını, (-1) değerlikli tuzların (NaCl, CaCl₂ vb.) %20-80 ve (-2) değerlikli tuzların ise %90-98'ini alıkoyabilmektedirler. Hem NF hem UF membran ünitesi yatay akışlı olarak işletilir. NF membranı süzöntüsü alıcı ortam çıkış suyu kalitesini sağladığından dereye deşarj edilirken, NF membran konsantresi tekrar borular yardımıyla depolama alanına gönderilmektedir [159]. Tablo 3.1'de Kömürcüoda'ya ait atıksu karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 3.1: Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası Atıksu Arıtma Tesisinden alınan atıksuların karakterizasyonu.

Parametreler	Dengeleme Tankı	UF çıkışı	NFK
pH	8.0 ± 0.1	8.5 ± 0.1	7.4 ± 0.13
Renk (PCU)	8970.0 ± 4	4835 ± 1	41006 ± 3
Absorbans (UV ₂₅₄) (a.u)	31 ± 0.01	23.6 ± 0.01	178.8 ± 0.01
Absorbans (UV ₄₃₆) (a.u)	2 ± 0.01	1.5 ± 0.02	13.2 ± 0.2
İletkenlik (mS/cm)	33.4 ± 0.5	19.6 ± 0.25	21.8 ± 0.2
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	13000 ± 63
ÇKOİ (mg/L, 0.45µm)	12133.3 ± 46.2	2006.7 ± 2.31	12100 ± 51
BOİ (mg/L)	6250 ± 10	1.5 ± 0.01	5.5 ± 0.2
TOK (mg/L)	3682 ± 5	863 ± 3.61	5435 ± 23.1
BOİ ₅ /KOİ	0.496	<0.10	<0.10
TKN (mg/L)	3035 ± 10	120.1 ± 1.04	684 ± 6
NH ₃ -N (mg/L)	2024 ± 12	63.72 ± 0.74	144.6 ± 5
NO ₃ (mg/L)	14.7 ± 0.2	34.6 ± 0.3	60 ± 4.3
SO ₄ ⁻² (mg/L)	20.38 ± 1.2	7.5 ± 1.02	1144 ± 10
Cl ⁻ (mg/L)	3626 ± 2.1	3245.3 ± 15.18	5863 ± 84
Ortofosfat (mg/L)	20.38 ± 1.2	10.7 ± 0.8	63.5 ± 4.9

3.2. Koagülasyon Çalışmaları

Tez çalışmasında ön arıtım olarak koagülasyon prosesi kullanılmıştır. Koagülan türü, koagülan miktarı ve çöktürme pH değerleri maliyet analizleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası NFK atık suyuna koagülasyon prosesi uygulanmıştır.

NFK için deneyler, 1000 mL kapasiteli bir jar testi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Seçilen koagülan katı halde atıksu içerisine dökülerek ve 200 rpm'de 2 dakika tam olarak çözünene karıştırıldı. Hemen akabinde numunenin pH değeri ayarlandı ve bu zaman kadar geçen süre toplamda 5 dakikaydı (hızlı karıştırma). Ardından 30 dakika boyunca 30 rpm de 30 dk yavaş karıştırma işleminden uygulandı. Toplamda geçen 35dk ardından koagülasyon prosesinin 2h boyunca çökmesi beklendi.



Şekil 3.2: Jar testi düzeneği.

Süzüntü suyu alınarak tek bir bidon içerisinde toplandı. Tüm EOx deneyleri bu stabil karakterizasyona ulaşmış ön arıtımı gerçekleştiren (PNFK) atıksuya uygulandı (Tablo 3.2). Elde edilen sonuçlara göre her bir koagülan için optimum doz değerleri belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda optimum koşulların pH 5'te 1.2 g/L

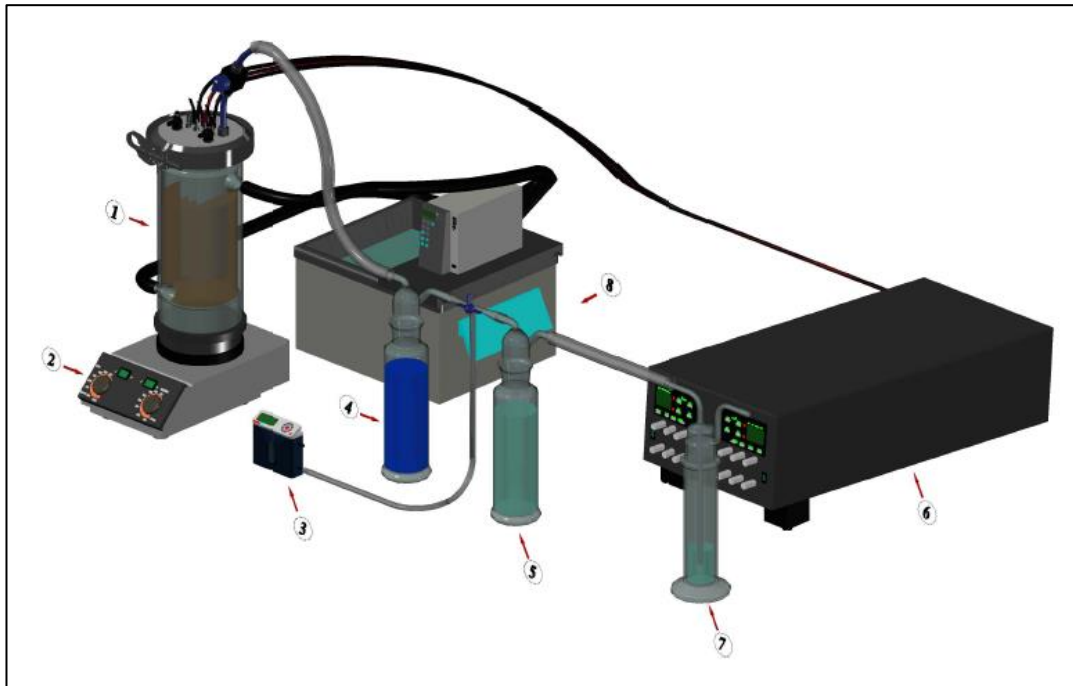
konsantrasyonundaki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ için elde edildiği sonucuna varılmıştır. PNFK'ye ait karakterizasyon verileri tabloda verilmiştir.

Tablo 3.2: Ön arıtımı gerçekleşen sızıntı suyu membran konsantresi karakterizasyonu.

Parametreler	PNFK
pH	5.54 ±0.1
Absorbans (UV_{254}) (a.u)	39.08±0.2
İletkenlik (mS/cm)	26.6 ±0.18
Toplam Alkalinite (mg/L CaCO_3)	260±2.6
KOİ (mg/L)	4900 ±29.11
ÇKOİ (mg/L, 0.45µm)	4360 ±23.0
TOK (mg/L)	1874 ±2
TKN (mg/L)	372 ±3
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	142.3 ±7
NO_3 (mg/L)	52 ±4
SO_4^{-2} (mg/L)	9000 ±21
Cl^- (mg/L)	5699 ±92
Br^- (mg/L)	<6
Al (mg/L)	0.03 ±0
B (mg/L)	9.63 ±0.3
Fe(mg/L)	13.97 ±0.5
K (mg/L)	2970 ±9
Mn (mg/L)	0.09 ±0
P (mg/L)	19.6 ±1.00
Zn (mg/L)	0.40 ±0
Cu (mg/L)	0.04 ±0
Pb (mg/L)	0.05 ±0
Cr (mg/L)	1.79 ±
Cd (mg/L)	0
Ni (mg/L)	5.11 ±0.003
Co (mg/L)	0.77 ±0

3.3. EOx Deney Düzenegi

EOx deneyleri için tasarlanan düzenek Şekil 3.3’de verilmiş olup, reaktör (1), manyetik karıştırıcı (2), gaz debi ölçer (3), silika jel (4), saf su fazı (5), DC güç kaynağı (6) organik faz (7), su sirkülatörü (8) bileşenlerini içermektedir. Elektrokimyasal oksidasyon deneyleri için bir cam reaktör tasarlanmış olup, reaktör boyu 25 cm ve iç çapı 9.8 cm’dir. Reaktörün toplam hacmi yaklaşık 1500 cm³ (1.5 L)’dir. Reaktörün cam et kalınlığı 3 mm’dir. Reaktör içindeki atıksu sıcaklığını EOx sabit tutmak için reaktörün dış tarafında yine cam malzemeden bir soğutma ceketı bulunmaktadır.

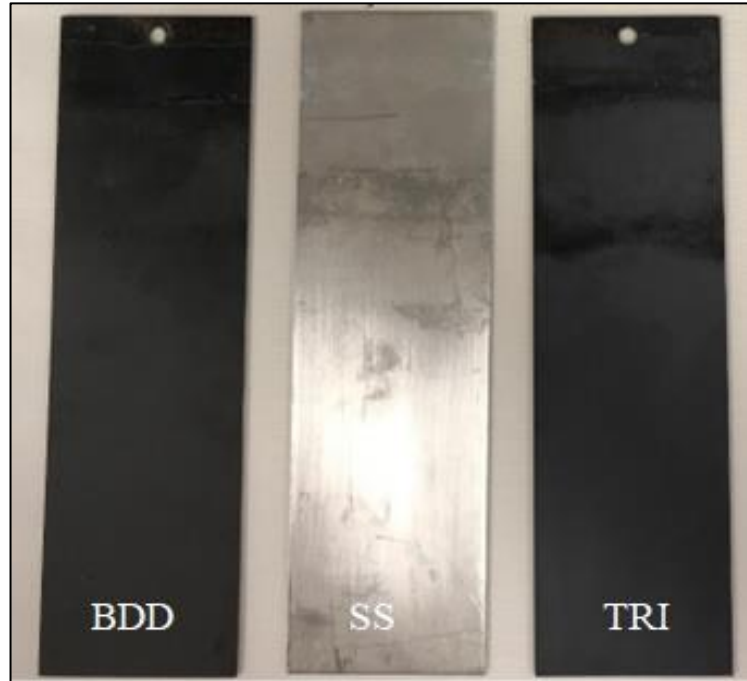


Şekil 3.3: EOx deney düzenegi.

Reaktörün üst kapak kısmı teflondan yapılmış olup bir çelik kelepçe ile reaktörün üst kısmına monte edilmiştir. Bu kapağın reaktör içine bakan kısmına metal elektrotların (anot ve katotlar) monte edileceği paslanmaz çelik yuvalar monte edilmiştir. Bu paslanmaz çelik yuvaların bir kısmı reaktör dışında olup, uygulanan akım ve voltajı sağlamak ve kontrol etmek amacıyla doğru akım güç kaynağının (Agilent 6675A model, 0-120 V, 0-18 A) pozitif ve negatif kutup başlarına bağlanmaktadır. Ayrıca üst kapak üzerinde reaktör içinden belirli EOx sürelerinde örnek almak amacıyla bir örnek alma noktası bulunmaktadır. Bu noktadan silikon tıpa içine yerleştirilen bir uzun uçlu enjektör ile örnekler alınmıştır. Üst kapakta reaktör

içinde oluşan elektroliz gazlarının sürüklenmesi amacıyla bir hat bulunmakta olup, oluşan gazların gaz yıkama şişelerinden geçmesini sağlayacak şekilde konumlandırılmıştır. Kapak kısmı çelik kelepçe ile kapatıldıktan sonra reaktör içinden herhangi bir gaz kaçağı olmamaktadır.

Deneyler, 1 L PNFK atıksuyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 500 rpm sabit karıştırma hızında, kesikli modda çalıştırılmıştır. Anot olarak Ni/BDD ve Ti/TiO₂–RuO₂–IrO₂ ve katot olarak paslanmaz çelik AISI (SS) kullanılmıştır. TRI ve BDD, sırasıyla Baoji Changli Special Metal Co., Ltd. (Çin) ve DiaCCon GmbH'den (Almanya) satın alınmıştır (Şekil 3.4). Anot ve katot (60×150×2 mm) aralarında 2 cm boşluk olacak şekilde konumlandırıldı. Reaktördeki atıksuyun karışımını sağlamak amacıyla bir manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3000D) kullanılmaktadır. EOx deneyleri süresince reaktördeki çözeltinin sıcaklığının (22 ± 2 °C) sabit kalması amacı ile bir sabit su sirkülatörü (Julabo, 13) kullanılmıştır.

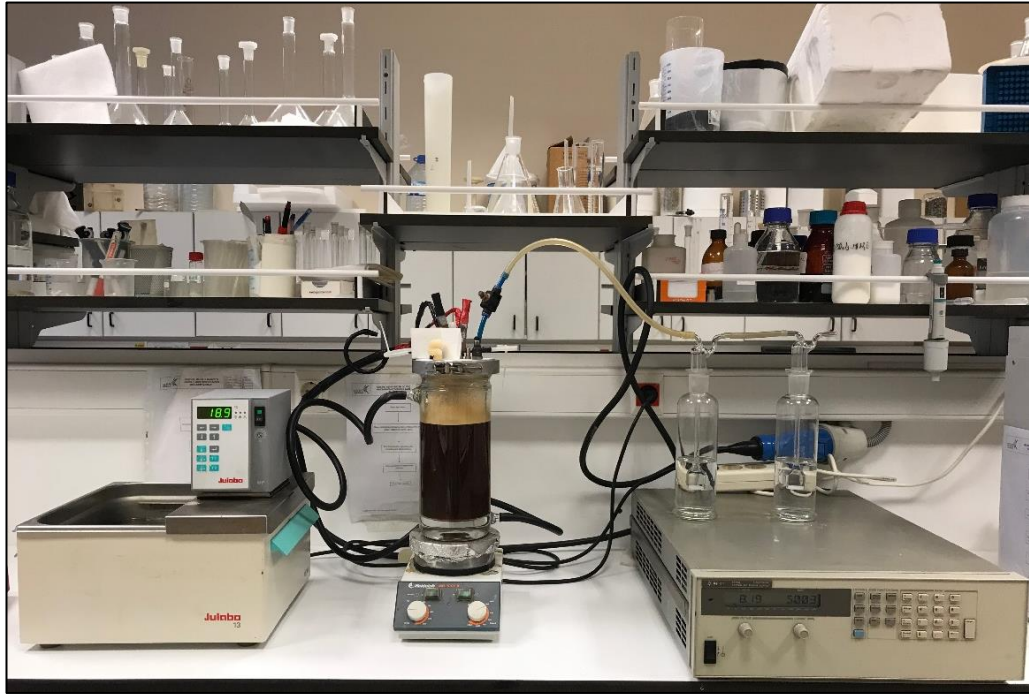


Şekil 3.4: Tez çalışmasında kullanılan elektrot materyalleri.

Oluşan EOx proses gazlarının tekrar reaktöre beslenmediği durum (R1) ve beslendiği durum (R2). olmak üzere reaktör iki şekilde işletilmiştir. PNFK'deki kirleticilerin giderim verimlerini izlemek için her bir anodun ayrı olarak ve birlikte (hibrit anot olarak) EOx performansları R1 ile incelenecektir. R2'de ise optimum şartlarda EOx prosesi boyunca oluşan proses gazlarının reaktör içine gönderilmesi ile

alışmalar gerçekleştirilecektir. Gazın herhangi bir kaçak olmadan, sürekli olarak reaktöre gönderilmesi bir süre sonra sistem içerisinde basıncın birikmesine yol açacaktır. Bunun nlenmesi amacıyla kapak kısmına çok fazla basınç artışına müsaade edilmeden, gazın belirli aralıklar ile tahliye edilmesine yardımcı bir basınç dengeleyici koyulmuştur.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler; EOx prosesinin sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi atıksuları üzerine akım yoğunluğunun etkisi, başlangıç pH değerinin etkisi, proseslerde oluşan yan ürünler ve maliyet değerleri açısından incelenmiştir. Çalışmada kullanılan reaktörün gerçek grntş şekil 3.5’de gösterilmiştir.



şekil 3.5: Tez çalışmasında kullanılan EOx düzeneği.

3.4. Analiz Yöntemleri

Koagülasyon deneyleri için alüminyum klorür (AlCl_3 , Merck, >98%), alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Tekkim, >98%, Turkey), demir (III) klor ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, > 99%) ve demir (III) sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, Baker, > 99%) kullanılmıştır. pH ayarlamaları için farklı normalitelerde sülfirik asit (H_2SO_4 (Sigma-Aldrich-99.99%) ve sodyum hidroksit NaOH (Sigma- Aldrich, $\geq 98\%$, pelet) solüsyonları hazırlanmıştır.

Analizler;

pH, İletkenlik ve sıcaklık parametreleri 'Hach Lange 40d (USA)' multimetre, renk ve absorbans değerleri 'Hach DR2800 (USA)' ve bulanıklık 'Hach 2100 P (USA)' Turbidimetre kullanılarak,

Toplam organik karbon (mg/L) (5310-B), Shimadzu marka TOC-L model (Japan) cihazı kullanılarak,

Ağır metal analizleri (mg/L) Standart metotlarda belirtilen 3030-F ön işlem prosedürüne uygun olarak ICP-OES Perkin Elmer-Optima 7000 DV (USA) cihazı kullanılarak,

Klorür ve sülfat iyonları (4110-B) Shimadzu marka iyon kromatografi cihazı kullanılarak,

Kalsiyum ve magnezyum iyonları ise ISO-11885 metodu kullanılarak Perkin Elmer OPTIMA 8300 DV Model cihaz kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı 5220-C, Kjeldahl azotu 4500-Norg-C, amonyum azotu 4500-NH₃-C ve alkalinite 2320-B metotları kullanılarak belirlenmiştir.

Serbest aktif klor ve kloramin (mg/L Cl⁻) ölçümleri için Standard methods 4500-Cl.G DPD (N,N-Dietil-p-fenilendiamin) metodu kullanılmıştır. Metot uygulanırken yüksek kloramin konsantrasyonunu serbest klora girişim yapmasını önlemek için tiyoasetamit modifikasyonu kullanılmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca ölçümler sırasında eğer organik kloramin oluşumu gözlemleniyorsa bunların serbest klor gibi okunabileceği belirtilmiştir [160].

Nitrat (mg/L) analizleri Hach marka 8039-Pillow kullanılarak kadmiyum indirgeme metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

KOİ (mg/L), TOK (mg/L), NH₃ (mg/L NH₃-N), TKN (mg/L org-N), nitrat (mg/L NO₃-N) ve DPD (mg/L Cl₂) metodu ile gerçekleştirilen aktif klor analizleri EOx prosesi dolayısıyla reaksiyonların devam etmesi girişimini en aza indirebilmek amacıyla analizler numune alınır alınmaz gerçekleştirilmiştir. Analizler gerçekleştirilirken metotlarda belirtilen girişim yapabilecek durumlara dikkat edilmiştir.

5310-B, 3030-F, 4110-B, 5220-C, 4500-Norg-C, 4500-NH₃-C, 2320-B ve 4500-G yöntemler 'Standart methods for the examination of water and wastewater'a göre gerçekleştirilmiştir [161].

AOX analizleri (mg/L Cl⁻) LCK 390-cuvette test ile 'Hach DR2800' cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune alma ve saklama koşulları ISO 9562.2004

prosedüründe belirtilen girişimler (bölüm 4) ve numune alma ve ön arıtım (bölüm 8) koşulları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Halojenli organik bileşiklerin tayini için yarı uçucu organik bileşiklerin analizi gerçekleştirilmiştir. HP-5MS kolonu (30 m × 0,25 mm, 0,25 µm) ile donatılmış GC-MS (Agilent, 7890B) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz için kullanılan cihaz koşulları şunlardır: Taşıyıcı gaz helyum, enjeksiyon modu splitless, enjeksiyon hacmi 1 µL ve akış hızı 44,5 mL/dak, basınç 15,744 psi, giriş sıcaklığı 300 °C olarak seçilmiştir [162]–[164].

Proses gazlarının analizlerinin bir kısmı ABB marka AO2020 (Almanya) model sürekli gaz analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. H₂, CO, CH₄, O₂, CO₂ gazları hacimsel yüzde değeri olarak belirlenmiştir. Ölçülen değerler kullanılan yazılım programı aracılığı alınmıştır.

3.5. Hesaplamalar

- Koagülasyon çalışmalarında kullanılan hesaplamalar

Konsantre sızıntı suyunun arıtılması için koagülasyon işlemi için işletme maliyeti (C_K, \$/kg KOİ) Eşitlik 3.1’de ifade edilmiştir. Burada koagülan, asit-baz, çamur bertaraf ve karıştırma maliyetleri sırasıyla C_{koagülan} (\$/kg KOİ), C_{asit-baz} (\$/kg KOİ), C_{çamur} (\$/kg KOİ) ve C_{karıştırma} (\$/kg KOİ) şeklindedir.

$$C_K = C_{\text{koagülan}} + C_{\text{asit-baz}} + C_{\text{çamur}} + C_{\text{karıştırma}} \quad (3.1)$$

Hızlı ve yavaş Eşitlik 3.2 ve 3.3 kullanılarak hesaplandı [165]. Bu iki değer, C_{karıştırma} değerini hesaplayabilmek için eklendi. P (watt) karıştırma gücünü, ρ (kg/m³) sıvı yoğunluğunu, N (rpm) dakikadaki dönüşü, D (m) pervane çapını ve μ (Nm/sn) sıvı viskozitesini gösterir.

Eşitlik 3.3’e göre N_{Re} hesaplandıktan sonra hızlı ve yavaş karıştırma için sırasıyla 4 ve 3,5’te N_p (güç sayısı) değerleri alınmıştır [166]. Yukarıdaki açıklamalara göre, hızlı ve yavaş karıştırma için enerji tüketim gereksinimleri sırasıyla 4.04×10⁻² kWh/m³ ve 7×10⁻⁴ kWh/m³ olarak hesaplanmıştır.

$$P = N_p \times \rho \times N^3 \times D^5 \quad (3.2)$$

$$N_{Re}=(\rho \times N \times D^2) / \mu \quad (3.3)$$

Mayıs 2022'de Türkiye piyasasına göre elektrik enerjisi fiyatları (proseste mekanik karıştırma gerekliliği) 0,099 \$/kWh'ydı. İstenilen pH'ın ayarlanması için kullanılan kimyasalların fiyatları NaOH için 0.76 \$/kg, H₂SO₄ (saflık %95-98) için 0.25 \$/kg idi. Koagülanların kullanım fiyatları alum için 0.2 \$/kg, AlCl₃ için 2.0 \$/kg, Fe₂(SO₄)₃ için 0.4 \$/kg ve FeCl₃ için 1.3 \$/kg olarak alınmıştır. Üretilen çamurun (%90 kuruluk) düzenli depolama sahasında bertaraf maliyeti 0,0476 \$/kg'dır.

- EOX çalışmaların kullanılan hesaplamalar

EOX prosesinin maliyeti (C_{EO}), pH değerini ayarlama için kullanılan asit veya baz maliyeti (C_{asit-baz}), koagülasyon arıtımı maliyeti (C_K) ve spesifik enerji tüketim (Esp) ile toplanarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.4). pH ayarlamalarında NaOH ve H₂SO₄ kullanılmıştır. Kullanılan asit ve baz maliyetleri de ilave edilmiştir (Burada NaOH'in birim maliyeti 0.76 \$/kg ve H₂SO₄'in birim maliyeti ise 0.25 \$/kg (%95-98 saflıkta) alınmıştır). pH ayarlanmasında kullanılan asit ve baz miktarı (C_{asit-baz}).

$$C_{EO} (\$/kg KOİ) = C_K + C_{asit-baz} + C_{Esp} \quad (3.4)$$

Mayıs 2022'de Türkiye piyasasına göre elektrik enerjisi fiyatlarına (0,099 \$/kWh göre belirlenmiştir. EOX prosesinin enerji tüketimi (Esp) giderilen organik yükün birim kütlesi başına tüketilen enerji (kWh/kg KOİ) olarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.5(3.5)). GCE genel akım verimliliği, F Faraday sabiti 96485 (C/mol), Vc hücre potansiyeli (volt) ve 8 oksijenin eşlenik ağırlığı (g/eq) olarak ifade edilmiştir [167].

$$Esp (kWh/kg KOİ) = (F \cdot V_c) / (3600 \cdot 8 \cdot GCE) \quad (3.5)$$

$$GCE = ((KOİ_0 - KOİ_t) \cdot F \cdot V) / (8 \cdot I \cdot t) \quad (3.6)$$

Genel akım verimliliği (GCE), 0 ve t zamanı arasındaki akım verimliliğinin ortalama değerini temsil eder. Yukarıdaki Eşitlik 3.6(3.6 kullanılarak hesaplanabilir [167]. KOİ kimyasal oksijen ihtiyacı (g O₂/L) KOİ₀ (t=0); KOİ_t (t=t), I akım değeri (A), F Faraday sabiti (96485 C/mol), t arıtım süresi (saniye), V arıtılan atık suyun hacmi (L) ve 8 oksijenin eşlenik ağırlığı (g/eq) olarak ifade edilmiştir.

4. BULGULAR

Bölümde elde edilen giderim verimleri ve konsantrasyon değerleri aksi belirtilmedikçe yalnızca uygulanan EOX prosesine ait verimlerdir. Bölüm 4.4'te NFK atıksuyu ile gerçekleştirilen tüm deneylerin toplam giderim verimleri belirtilmiştir.

4.1. Reaktör-1 Çalışma Sonuçları

Bu bölüme ait çalışmalar BDD/SS (BDD) ve TRI/SS (TRI) olmak üzere bir anot ve bir katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler kimyasal koagülasyon (Koa) ön arıtım uygulanan NFK atık suyu süzütüsü olan PNFK ile sistemde oluşan proses gazının geri devrettirilmediği R1 ile gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.1'de akım yoğunluğu etkisi ve pH etkisi ve optimum şartlardaki yan ürün oluşum potansiyelleri incelenmiştir.

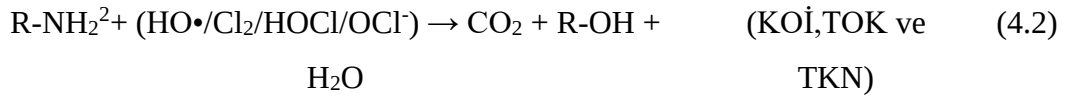
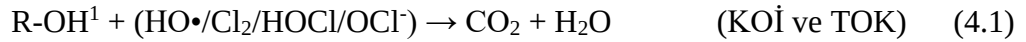
4.1.1. BDD Anotta Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğu (A/m^2), elektrotun birim alanı başına düşen akım miktarının tanımıdır. Akım miktarının birimi amper (A), aktif anot yüzeyini alanının birimi ise metrekaredir (m^2). Akım yoğunluğu, EOX dahil olmak üzere herhangi bir elektrokimyasal teknolojiye kirletici giderim verimini etkileyen en önemli deneysel parametrelerden biridir çünkü doğrudan reaksiyon kinetiği ile ilgilidir [144].

Deneysel çalışmalar, TRI anot kullanılan deneylere oranla (Bölüm 4.1.2) neredeyse iki kat daha yüksek KOİ ve TOK giderim verimliliği gösteren BDD anot ve bir paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, PNFK atık suyu pH değerinde (pH 5.5) 111 A/m^2 , 333 A/m^2 ve 555 A/m^2 olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. PNFK atık suyu, yüksek konsantrasyonlarda KOİ, TOK, TKN, NH_3-N ve ayrıca yine yüksek konsantrasyonlarda klorür ve sülfat (kullanılan koagülan nedeniyle) iyonlarını içermektedir.

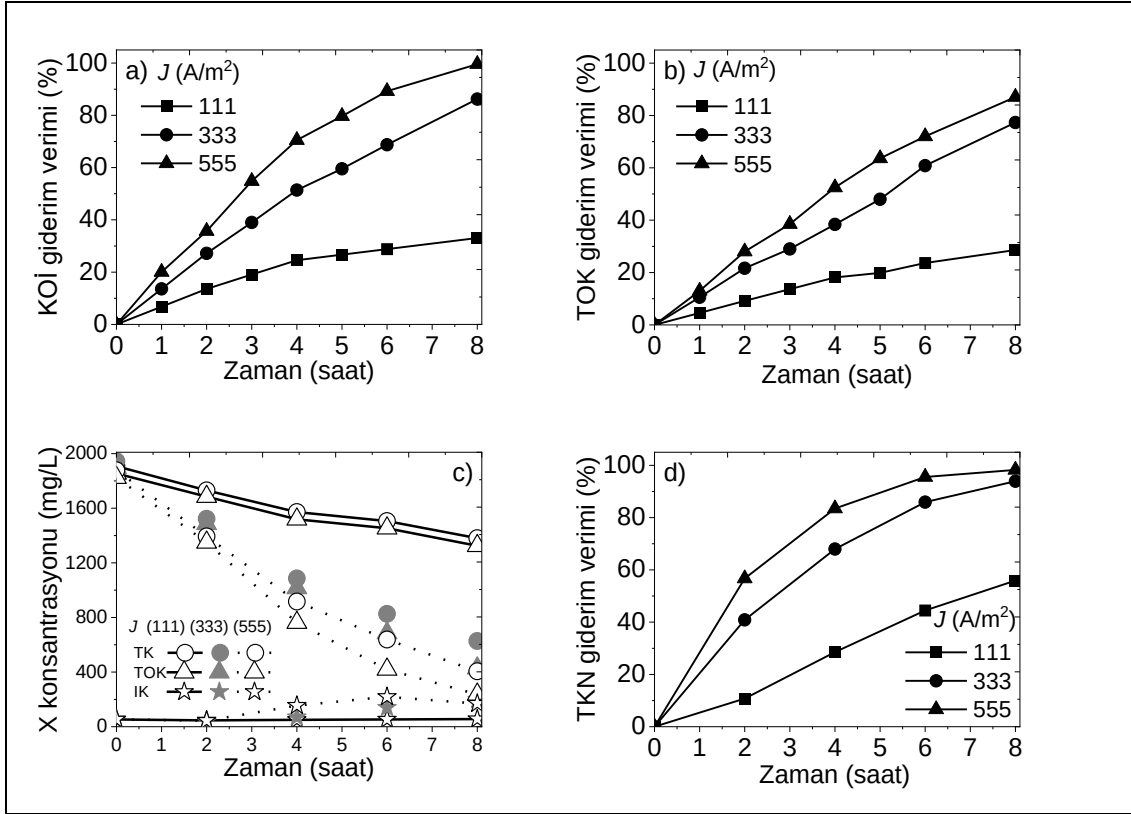
KOİ, TOK, TKN, NH_3-N giderim verimleri, toplam karbon (TK) ve inorganik karbon (IK) ve TAK konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri de takip edilmiş ve analizler anlık olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 8 saat süresince gerçekleştirilmiştir.

Kirletici maddelerin EOx prosesi ile bozunması direk ve dolaylı olmak üzere iki farklı oksidasyon yoluyla gerçekleşir (Bölüm 2.4.1). BDD anot da doğrudan oksidasyonun yanı sıra, dolaylı oksidasyon ile de bulunduğu ortamın elektrolit içeriğine bağlı olarak HO• (H₂O hidroliziyle), Cl• (Cl⁻ ile) ve SO₄^{-•} (SO₄⁻² ile) radikalleri üretebilen bir anottur. Bu radikaller ve diğer oksidatif ajanlar (TAK vb.), kirleticilerin dolaylı oksidasyon mekanizmasıyla uzaklaştırılmasına katkıda bulunurlar [168]. Rao ve arkadaşları çalışmalarında anodik oksidasyon ile yüksek klor konsantrasyonlu sızıntı suyunda KOİ, TOK ve TKN giderimlerini incelemiş ve Eşitlik 4.1 ve 4.2'yi ortaya koymuşlardır [169]. Klorür iyonunun yanı sıra, Bagastyo ve arkadaşları sülfatın KOİ, TOK ve amonyak giderimi üzerindeki etkisini araştırmış ve sülfat iyonunun kirletici giderimini artırdığını bulmuşlardır [170]. Sülfat iyonları, sülfat radikali ve/veya persülfat iyonu (radikal olmayan) ile kirleticinin anodik reaksiyonları Eşitlik 4.3 sonucu da ortamdan giderilebildiğini ifade etmişlerdir [148].



R-OH¹, azot içermeyen organik maddeyi; R-NH₂², azot içeren organik maddeyi, R³ ise azot içeren ve içermeyen organik maddeyi temsil etmektedir.

SSMK'lerin kompleks yapısından dolayı organik maddelerin oksidasyonu sonucu oluşan tüm ürünleri ayrı ayrı tespit etmek zordur. Bu nedenle KOİ ve TOK parametreleri organik bileşiklerin etkinliğini değerlendirmek için kullanılmaktadır [171]. Şekil 4.1.a) ve b)'de organik madde giderimi KOİ ve TOK parametreleri dikkate alınarak incelenmiştir. Deney süresi sonunda farklı akım yoğunluğu için gözlemlenen KOİ giderim verimleri %33.05 (111 A/m²), %86.21 (333 A/m²) ve %99.58 (555 A/m²)'dir. KOİ ve TOK giderim verimleri benzer bir trend göstermiştir, ancak KOİ giderme verimliliği TOK'den daha yüksektir. Şekil 4.1'de TK ve IK değerleri gösterilmiştir.



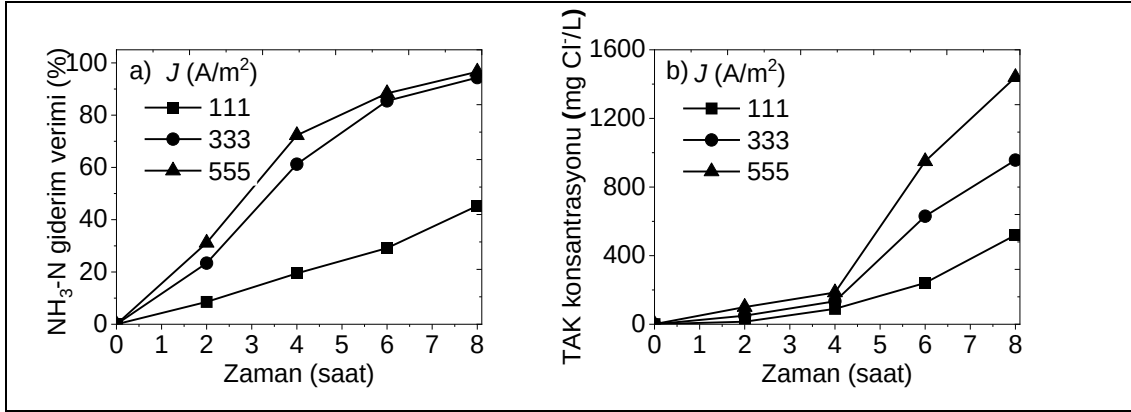
Şekil 4.1: Akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) KOİ giderim verimi, b) TOK giderim verimi, c) X konsantrasyonu (TK, TOK, IK) ve d) TKN giderim verimi.

Farklı akım yoğunlukları için elde edilen TOK giderim verimleri sırasıyla %28.59 (111 A/m²), %77.3 (333 A/m²) ve %87.03'tür (555 A/m²). TOK konsantrasyonuna ek olarak TK ve IK konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.1.c)'de gösterilmiştir. TK, TOK ile IK toplamını ifade etmektedir ve TK konsantrasyonunun reaksiyon süresi boyunca azalmıştır. 333 A/m² akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde; EOx deneyinin başında TK, TOK ve IK konsantrasyonları sırasıyla 1929 mg/L, 1874 mg/L ve 53 mg/L idi. 8 saat sonunda bu değerler 627.6 mg/L, 428.6 mg/L ve 198.9 mg/L olarak ölçüldü. TK konsantrasyonundaki bu azalma, deney süresi boyunca uçucu karbon bileşiklerinin (~ %5 CO₂ vb. bileşikler atıksudan sıyrılmıştır) oluştuğunu göstermektedir [172].

Şekil 4.1.d)'de tüm akım yoğunluklarında EOx prosesinin ilk 4 saatinde TKN'nin yaklaşık %22-83 oranında giderildiği ve deney süresi sonunda ise TKN'nin 111 A/m², 333 A/m² ve 555 A/m² akım yoğunluklarında sırasıyla %55.9, %93.9 ve %98.3'ünün giderildiği gözlemlenmiştir.

Akım yoğunluğunun amonyak giderimi üzerindeki etkileri Şekil 4.2.a)'da gösterilmektedir. Akım yoğunluğu değeri 111 A/m²'den 333 A/m²'ye yükseldiğinde

amonyum giderme verimi önemli ölçüde (%49.1) artarken, akım yoğunluğu değeri 333 A/m²'den 555 A/m²'ye yükseldiğinde ise bu fark oldukça az (%2.2) oranda artmıştır. Ancak akım yoğunluğu arttıkça giderim verimi artmış ve sırasıyla %45.3, %94.4 ve %96.6 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.2: Akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) NH₃-N giderim verimi, b) TAK konsantrasyonu.

TAK, SAK (Cl₂: HOCl/OCl⁻) ile KK türlerinin (kloraminler: NH₂Cl/NHCl₂/NCl₃) toplamını ifade etmektedir. Şekil 4.2.b) incelendiğinde ilk göze çarpan durumun tüm akım yoğunluğu değerlerinde 0-4 saat aralığında TAK konsantrasyonun az, 4-8 saat aralığında ise TAK konsantrasyonunun oldukça fazla artış göstermesidir. Chen ve arkadaşları SSMK 'sini Ti/Ru-Ir ve Ti/PbO₂ anotlarla arıttıkları çalışmalarında TAK miktarının ilk 2 saati boyunca çok düşük konsantrasyonda olduğu, 2. saatten sonra ise konsantrasyonun hızlı bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir [173]. Bu davranışın, anot yüzeyindeki organik bileşikler ve klorürün rekabetinden kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir (Eşitlik 2.7(2.7 -2.9) [174]. Deney sonunda ise 111 A/m², 333 A/m² ve 555 A/m² akım yoğunluğu değerleri için TAK konsantrasyonu sırasıyla 520 mg Cl/L, 957 mg Cl/L ve 1440 mg Cl/L olarak ölçülmüştür.

Akım yoğunluğu arttıkça elektrokimyasal sistemdeki elektron transfer hızı artar. Dolayısıyla atıksudaki doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonlarının hızları da artmaktadır [144], [174]. Çalışmamızda akım yoğunluğu arttıkça kirleticilerin giderim verimi ve TAK konsantrasyonu artmaktadır ancak bu artış akım yoğunluğu artışıyla aynı oranda değildir. Bu davranış; i) atık su matrisinin karmaşık yapısından kaynaklanan anot-kirletici arasında kütle taşınımı sınırlamaları, ii) HO• 'nun kirletici

ile reaksiyona girmeden önce sistemde tüketilmesi (Eşitlik 2.18, 2.25 ve 2.26) nedenleri dolayısıyla gözlemlenebileceği düşünülmektedir [175].

4.1.2. BDD ve TRI Anotlarda Başlangıç pH Değerinin Etkisi

EOx prosesinde pH değeri çoğunlukla ortamda üretilen oksidan türlerinin (HOCl/OCl^- vb.) hangi formda bulunacağını veya inorganik ve organik kirleticilerin kimyasal yapısını etkilemektedir [176]. Dolayısıyla pH değeri değişikliğinin daha çok dolaylı oksidasyonu etkilediğini söyleyebilmek mümkündür. Ancak asidik, bazik ya da nötral pH değerlerinin kirletici verimi üzerindeki etkisini tek bir kanıya indirgeyebilmek mümkün değildir. Her proses ve koşulları kendine özgü sonuçları doğurur.

Bu bölümde farklı başlangıç pH (pH_i) değerlerinin kirleticiler üzerindeki etkileri ve kontrol parametreleri BDD ve TRI anot malzemeleri kullanılarak incelenmiştir. Bu çerçevede KOI , TOK , TKN , $\text{NH}_3\text{-N}$ giderim verimleri, TAK konsantrasyonları ve anlık pH (pH_a) değerlerindeki değişimler anlık olarak gözlemlenmiştir. pH_i etkisini her iki anotta gözlemleyebilmek için kuvvetli asidik (pH_i 3.5), PNFK orijinal pH (pH_i 5.5) ve nötr pH değeri (pH_i 7.0) olmak üzere üç farklı değerde çalışılmıştır.

- pH alkali hale geldikçe OER reaksiyonu (pH 10'da %50) oluşum oranı oldukça artar [176], bu yüzden birçok yazar alkali pH değerlerinde $\text{HO}\cdot$ 'nun elektrokimyasal olarak oluşmasının nadiren mümkün olması [177], [178],
- SAK türleri arasında yüksek oksidasyon gücü aralığında çalışarak (pH 5.5-7.5) ($E^\circ_{\text{HOCl}} = 1.49 \text{ V} < \text{pH} 7.5 < E^\circ_{\text{OCl}^-} = 0.89 \text{ V}$) kirletici oksidasyon potansiyelinin artırılması,
- $\text{HO}\cdot$ yutağı olarak bilinen $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ etkisini en aza indirmek ($\text{pH} < 6.3$ çalışmak) [29] amacıyla alkali pH değerlerinde çalışmanın olumsuz etki göstereceği düşünülmüştür.

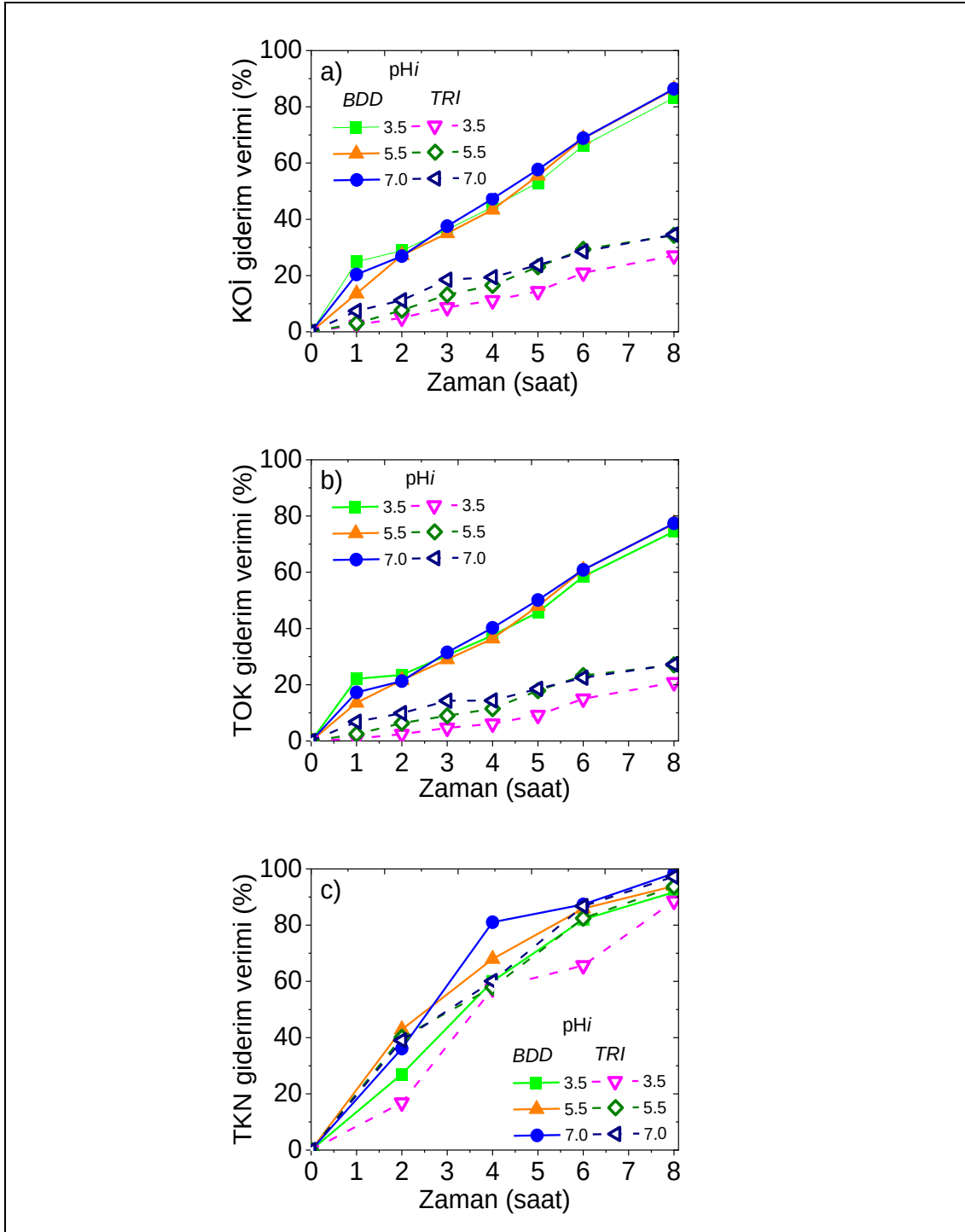
Uygulanan elektrokimyasal prosesin teknik fizibilitesi, kirleticinin ulaştığı giderim veriminden anlaşılır. Kirletici giderimi ya zaman bağlı olarak ya da spesifik elektriksel yüke (Q) bağlı olarak ifade edilebilir. Zamana bağlı olarak ifade edildiğinde oksidasyonun hızını anlatırken, spesifik elektriksel yüke bağlı ifadesi ise elektrokimyasal prosesin verimini anlatır. Spesifik elektriksel yük, birim hacme (L)

birim zamanda uygulanan elektriksel yük olarak tanımlanmaktadır ve birimi amper.saat/L 'dir (A sa/L). Anlaşılacağı üzere bu ifade proses süresince tüketilen enerjiyi ifade ettiğinden direk olarak işletme maliyetiyle alakalıdır. İşletme maliyetini belirleyen en önemli parametrelerden biri olan akım yoğunluğu Q 'ya bağlı olarak Tablo C.1.1'de grafiklendirilmiştir. %97 TOK giderim verimi sabit tutularak 333 A/m^2 ve 555 A/m^2 akım yoğunluğunda için sırasıyla elde edilen spesifik enerji yükü değerleri 30 A.sa/L ve 50 A.sa/L 'dir. Aynı organik madde giderim veriminin elde edebilmesi için neredeyse 1.5 kattan daha fazla elektrik tüketilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla maliyet açısından düşünüldüğünde 333 A/m^2 sabit akım yoğunluğu değerinde çalışmalar devam ettirilecektir.

İki farklı anot materyali kullanılarak, farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen KOİ, TOK ve TKN giderim verimleri Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Deney sonunda BDD anot kullanılarak elde edilen KOİ giderim verimleri pH 3.5 için %83.20, pH 5.5 için %86.21 ve pH 7.0 için %86.37 iken, bu değerler TRI anot kullanılarak %27.05, %34.32 ve 34.57 olarak bulunmuştur (Şekil 4.3.a)). BDD anot için TOK giderim verimleri farklı pH değerlerinde %74,49 - %77.39 aralığında değişim göstermiştir. TIR anotla elde edilen TOK sonuçları ise %20.8 - %27.23 aralığında değişmiştir (Şekil 4.3.b)). Bilindiği üzere organik maddenin bozunma sırasında izleyeceği yol esas olarak anot malzemesinin aktivitesine bağlıdır. Çünkü doğrudan ya da dolaylı oksidasyon reaksiyonlarında mı daha etkili olduğu ya da $\text{HO}\cdot$ üretimine mi Cl_2 üretimine mi daha yatkın olduğu gibi özellikleri, elektrot malzemesinin doğasıyla alakalıdır [142], [145], [179]. Beklenildiği üzere BDD anot, TRI anottan çok daha yüksek organik madde giderimi elde etmiştir.

TKN değerleri incelendiğinde ise aynı pH değerleri için BDD ve TRI anotlarda elde edilen giderim verimlerinin birbirine çok yakın değerler olduğu görülmüştür (Şekil 4.3.c)). Her iki elektrotta çalışılan pH değerlerinde TKN giderimi yüksek oranlarda gerçekleştirmiştir. En düşük TKN giderim verimleri pH 3.5'te (BDD için %91.70, TRI için %88.60) gözlenirken, en yüksek değerler pH 7.0'de (BDD için %98.42, TIR için %97.25) gözlemlenmiştir. Görüldüğü üzere TKN giderimi için TRI anotta BDD anot kadar giderim verimi elde edilmiştir. TKN gideriminin hem BDD hem de aktif anotlarca yapıldığına dair çalışmalar mevcuttur [169], [180]. Sebebinin TKN içeriğinin yaklaşık yarısı azot içeren organik maddelerden oluşması ve bu maddelerin bir kısmının da hümik maddelerden oluşması olabilir (Tablo C1.2). Bilindiği üzere hümik maddelerin yapısında organik olan amin grubu bulunabilir

[181], [182]. Bilindiği üzere EOX prosesi ile hümik maddelerin giderimi hem aktif hem de inaktif anotlarca gerçekleştiğine dair çalışmalar mevcuttur [180], [181], [183].



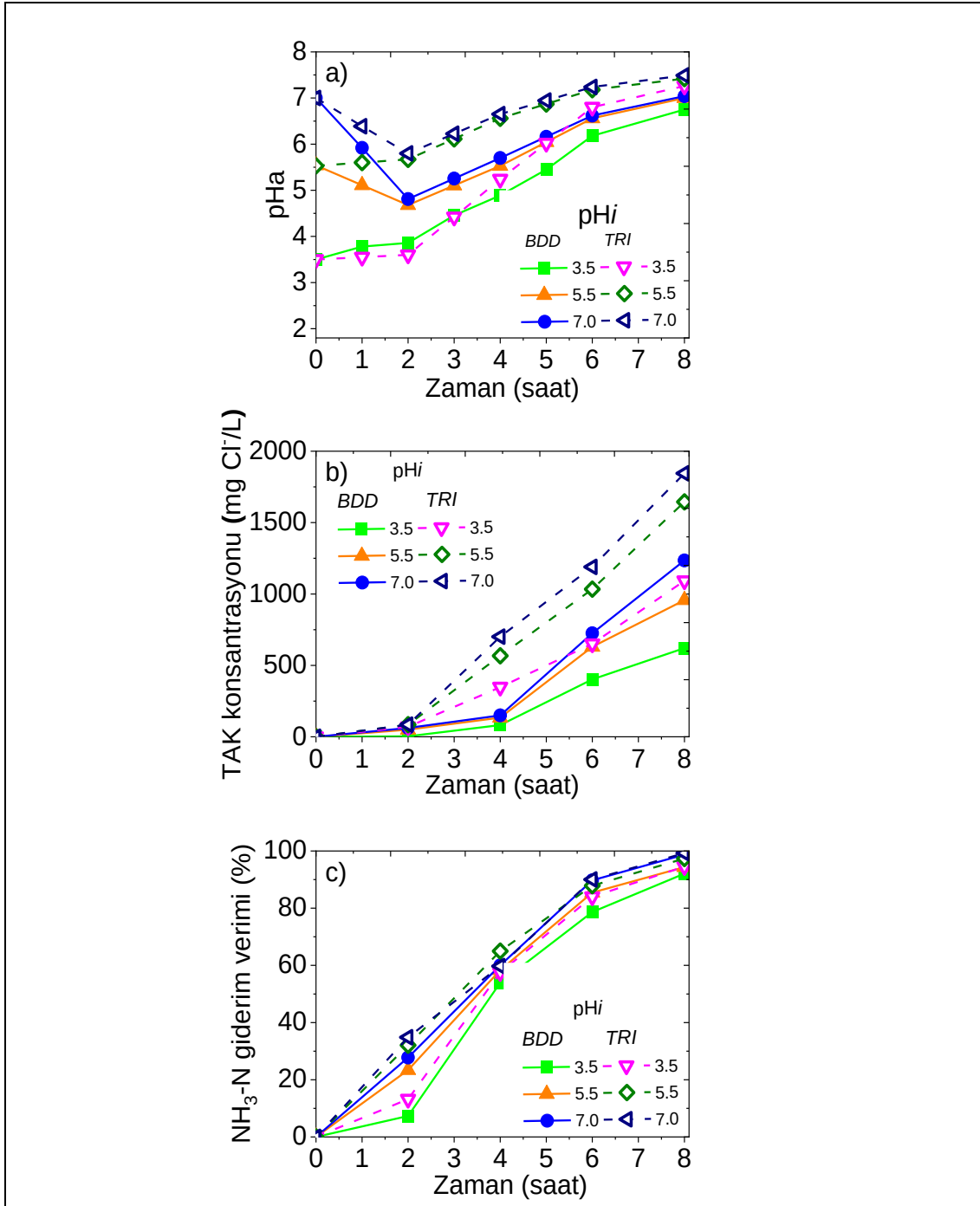
Şekil 4.3: pH_i etkisinin incelenmesi; a) KOİ giderim verimi, b) TOK giderim verimi ve c) TKN giderim verimi.

Tam karışımli reaktörden numune alındıktan hemen sonra pHa ölçümleri gerçekleştirilmiştir Şekil 4.4. Numune alınır alınmaz yüksek elektrokimyasal aktivite sebebiyle pH ölçümü ancak bir süre sonra (~0.5-1 dk) sabitlenebilmiştir. Ardı ardına alınan üç ölçümün ortalaması kaydedilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde iki farklı anot için 0-2 saat (1. kısım) ve 2-8 saat (2. kısım) arası iki farklı bölge gözlemlenmektedir. pH_i 7.0'yi incelersek, 1. kısımda BDD anot için pHa değeri 4.81'e düşerken, TRI anotta bu değer 5.81'e düşmüştür. Bu eğilimin, BDD anotta TRI anottan daha fazla gerçekleşen HO• üretimi Eşitlik 2.16 sonucu olduğu düşünülmektedir. Özellikle reaksiyonun ilk aşamalarında karşımıza çıkması (dolaylı oksidasyonun henüz baskın olmadığı zamanda) HO• ile ortamda reaksiyona giren organik maddelerin TRI anottan daha fazla olasılıkla kısa zincirli karboksilik asit üretmesi sonucu da pH düşüşüne katkı sağlayabilir [184]. Bu yüzden BDD anottaki pH düşüşü TRI anottan daha belirgin şekilde gerçekleşmiş olabilir. 2. kısımda ise pHa değeri her iki anot için sürekli olarak yükselmiştir. Reaksiyon süresi sonunda BDD anot için pHa 7.04'e yükselirken, TRI için bu değer 7.26'ya ulaşmıştır. Ukundimana ve arkadaşları bir Ss arıtma tesisinin farklı aşamalarından aldıkları atıksulara farklı anot malzemeleri kullanarak EOx ile arıtım gerçekleştirmiş ve deney sonucunda pH değerlerinin başlangıç pH değerinden daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [185]. Benzer şekilde Perez ve arkadaşları pH_i 8.2 olan değer deney süresinin ilk aşamalarında pH 4'e düştüğünü, deney sonunda ise pH 7.6'ya yükseldiğini ifade etmişlerdir. Perez ve arkadaşları bu durumu kırılma noktası klorlaması ürünlerinin oluşması ile açıklamıştır [186].

pH_i 3.5 için ise diğer değerlerden farklı bir durum gözlemlenmiş ve pHa, 1. kısımda her iki anot için neredeyse değişmeden kalmıştır. Bu durum anot materyali ister aktif ister inaktif olsun asidik pH değerlerinde anodik oksidasyon reaksiyonlarının HO• üretmek yerine Cl₂ üretme eğiliminde olduğu durumuyla açıklanabilir [178]. Ayrıca üretilen Cl₂ da bu pH değerlerinde ortamda gaz -sıvı geçiş formundadır (Eşitlik 4.4). Dolayısıyla kuvvetli asidik pH değerlerinde, Cl₂ oluşum hızı ve ortamdaki uzaklaşma hızının dengesi sayesinde pH değeri belirli bir süre boyunca az değişim göstermiş olabilir. 2. kısımda ise pHa BDD için 6.75'e yükselirken, TRI için ise bu değer reaksiyon sonunda 7.26 olarak ölçülmüştür.



Reaksiyon süresi boyunca üretilen TAK konsantrasyonu, her iki anot için $pH_i 7.0 > pH_i 5.5 > pH_i 3.5$ olarak gözlemlenmiştir. Deney sonunda TAK konsantrasyonları BDD anot kullanılan deneylerde, $pH_i 3.5$ için 621 mg Cl⁻/L, $pH_i 5.5$ için 957 mg Cl⁻/L ve $pH_i 7.0$ için 1235 mg Cl⁻/L bulunmuştur. TIR anot kullanılan deneylerde ise sırasıyla 1092.5 mg Cl⁻/L, 1645 mg Cl⁻/L ve 1845 mg Cl⁻/L'dir.



Şekil 4.4: pH_i etkisinin incelenmesi; a) pH_a , b) TAK konsantrasyonu ve c) NH_3 -N giderim verimi.

TAK konsantrasyonu, BDD için 0-4 saat aralığında, TIR anot için ise 0-2saat aralığında çok az değişim göstermiştir. Bu aralıklarda az değişim göstermesini, anot yüzeyinde organik madde (Eşitlik 2.1) ile Cl_2 oluşum (Eşitlik 2.19) reaksiyonunun rekabeti ile açıklamak mümkündür. Ayrıca literatürdeki çalışmalar TRI gibi aktif anotların organik madde gideriminden ziyade Cl_2 oluşum reaksiyonunu daha çok tercih ettikleri, BDD gibi inaktif anotların ise organik madde giderimine daha fazla eğilim gösterdikleri bilinmektedir [187]. Bu yüzden burada gözlemlenen TRI anotun 2 saat, BDD anotun ise 4 saatten sonra TAK konsantrasyonunun artışa geçebilmesinin ardındaki sebebin anot materyali eğilimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

TAK konsantrasyonunun pHi 3.5'te en düşük seviyede olması, elektrokimyasal olarak oluşan klorun düşük pH değerlerinde 0-2 saat boyunca özellikle de anoda yakın bölgelerden havaya sıyrılmasına bağlanabilir. Nötral pHi değerine gidildikçe bu sıyrılmanın ortadan kalkması oluşan tüm TAK konsantrasyonunu ortamda tutarak kirletici giderim veriminin artmasına sebep olmuş olabilir [174].

EOx prosesinde amonyumun oksidasyonu hem doğrudan hem de dolaylı mekanizmalar gerçekleşebilir. Baskın olan mekanizma (doğrudan veya dolaylı oksidasyon ile), ağırlıklı olarak ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek pH değerlerinde (>8) amonyak (serbest amonyak NH_3) anot yüzeyinde doğrudan mekanizma ile giderildiği ifade edilirken, nihai ürün olarak N_2 gazı açığa çıkardığı bilinmektedir. Düşük pH değerlerinde (pH 5.5) ise amonyum (NH_4^+) SAK türleri reaksiyona girer (dolaylı oksidasyon) ve kırılma noktası klorlaması reaksiyonları olarak iyi bilinen kloraminleri (Bölüm 4.1.3) oluşturarak ortamdan uzaklaştırılır [147]. Çalışılan pH (pHi ve pHa) değerleri incelendiğinde amonyak gideriminin dolaylı olarak gerçekleşmesi beklenmektedir.

Şekil 4.4.b)'de verilen sonuçlara göre BDD anot için amonyak giderim verimleri pHi 3.5 için %92.07, pHi 5.5 için %94.36 ve pHi 7.0 için %98.75; TRI anot için ise bu değerler sırasıyla %94.54, %97.36 ve %99.26 olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre BDD anotun TRI anot kadar amonyak gideriminde etkili olduğu gözlemlenmektedir.

SSMK'lerin EOx prosesi kullanılarak kirleticilerin giderimi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, belirli bir pH değerinin etkinliği hakkında kesin bir yargıya ulaşmak mümkün değildir. Verimli pH aralığı, atık su karakterizasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Zhou ve arkadaşları, depolama sahası sızıntı suyu konsantresi ile

gerçekleştirilen anodik oksidasyon çalışmasında, organik madde ve amonyak gideriminin en verimli olduğu pHi değerini 5.16 olarak bulurken, Zhang ve arkadaşları ise çözülmüş organik maddelerin giderimi üzerine olan çalışmasında en verimli pH değerini 2 olarak gözlemlemiştir [8], [188]. Ren ve arkadaşları ise Ss ters osmoz membran konsantresi arıtımı gerçekleştirdiği çalışmasında TOK, NH₃-N ve TN gideriminin optimum şekilde gerçekleştirildiği pHi değerini 7 olarak belirlemiştir [11].

4.1.3. Sistemin Yan Ürün Oluşumu ve Toplam Aktif Klor Türleri Açısından Değerlendirilmesi

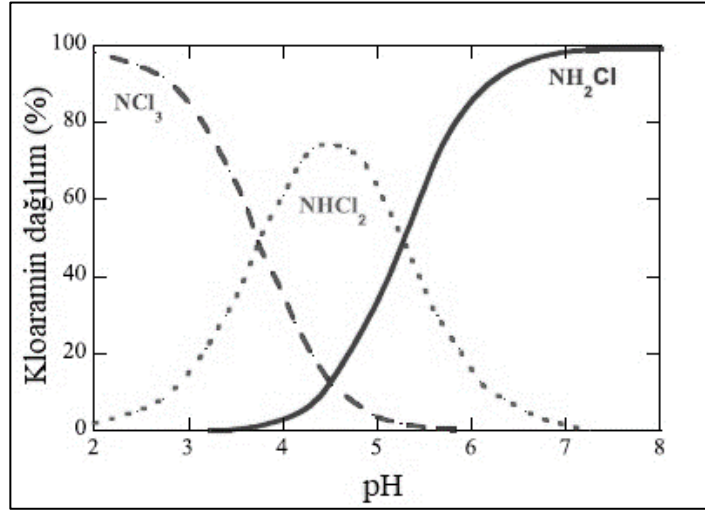
Bölüm 4.1.3’de halojenli organik bileşik türleri, SAK, KK, nitrat ve AOX konsantrasyonları zamana bağlı olarak incelenmiştir. Çalışmanın önceki bölümünde incelenen kirletici giderim verimleri, nötr pHi ve pHi 5.5 değerlerinde birbirlerine çok yakın oldukları gözlemlenmiştir. Bu nedenle, yukarıda bahsedilen analizler 333 A/m² akım yoğunluğunda ve PNFK orijinal pH değeri olan pHi 5.5 değeri için incelenmiştir.

Bilindiği üzere amonyağın dolaylı oksidasyon ile atıksudan giderilmesi, kırılma noktası klorlaması reaksiyonlarıyla gerçekleşir ve elektrokimyasal olarak kloramin oluşum reaksiyonlarının hızı oldukça fazladır [147]. Bu reaksiyonlar monokloraminleri (NH₂Cl: Eşitlik 4.5), dikloroaminleri (NHCl₂: Eşitlik 4.6) ve trikloroaminleri (NCl₃: Eşitlik 4.7) oluşturur. Ortamın pH’ına bağlı olarak (Şekil 4.5) bulundukları formlar değişiklik göstermektedir [176].

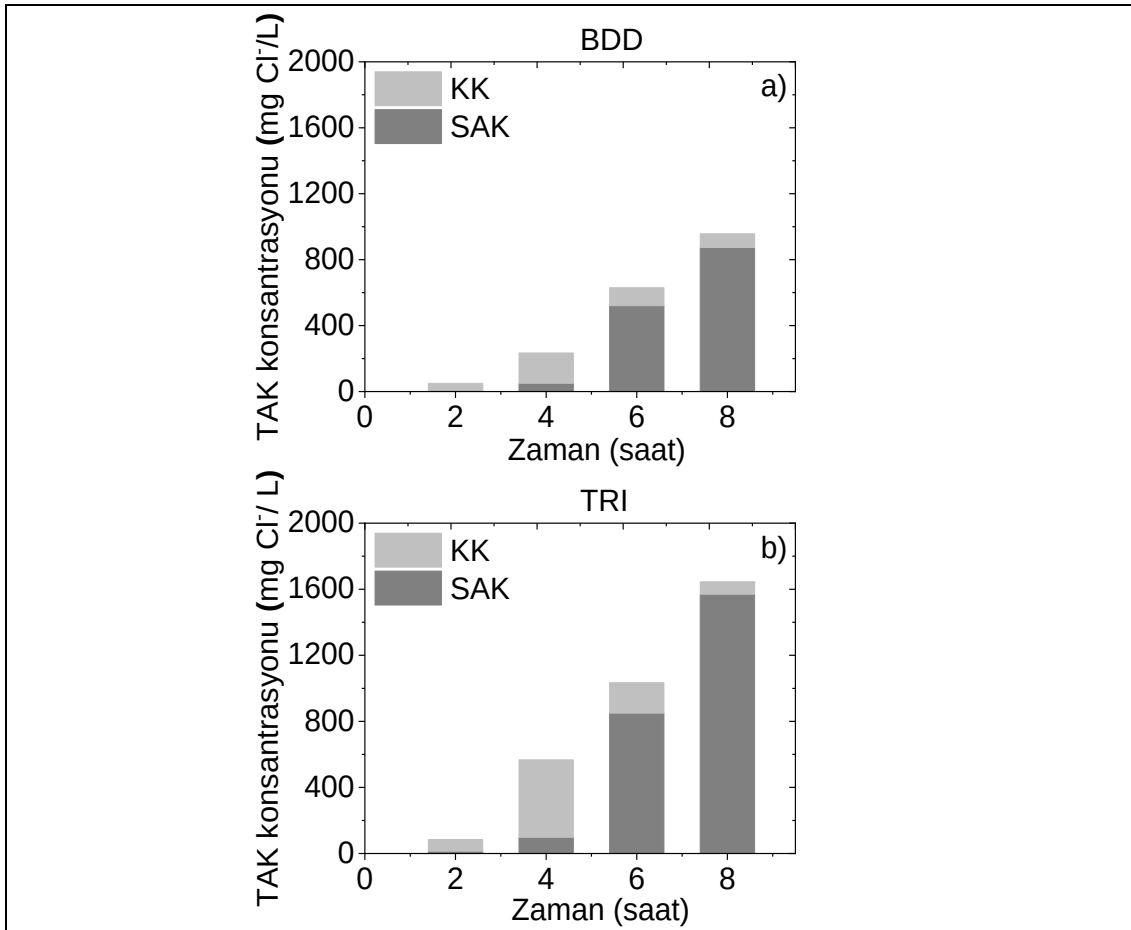


Reaksiyon başlarında ölçülemeyen SAK türleri 4. saatten sonra ortamda amonyum konsantrasyonunun azalmasıyla gözlemlenmeye ve birikmeye başlamıştır (Şekil 4.6) [147], [186]. BDD anot için 4. saatte ölçülen KK konsantrasyonu 184 mg Cl⁻/L iken, TRI anotta bu değer 469 mg Cl⁻/L olarak ölçülmüştür. Deney sonunda BDD anotta ölçülen KK konsantrasyonu ve SAK konsantrasyonu sırasıyla 83 mg Cl⁻/L ve

874 mg Cl⁻/L iken, bu değerler TRI anotta 75 mg Cl⁻/L ve 1570 mg Cl⁻/L olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5: pH değerine göre kloraminlerin dağılım grafiği.



Şekil 4.6: Kombine klor ve serbest aktif klor fraksiyonlarının zaman bağlı değişimi;
a) BDD, b) TRI.

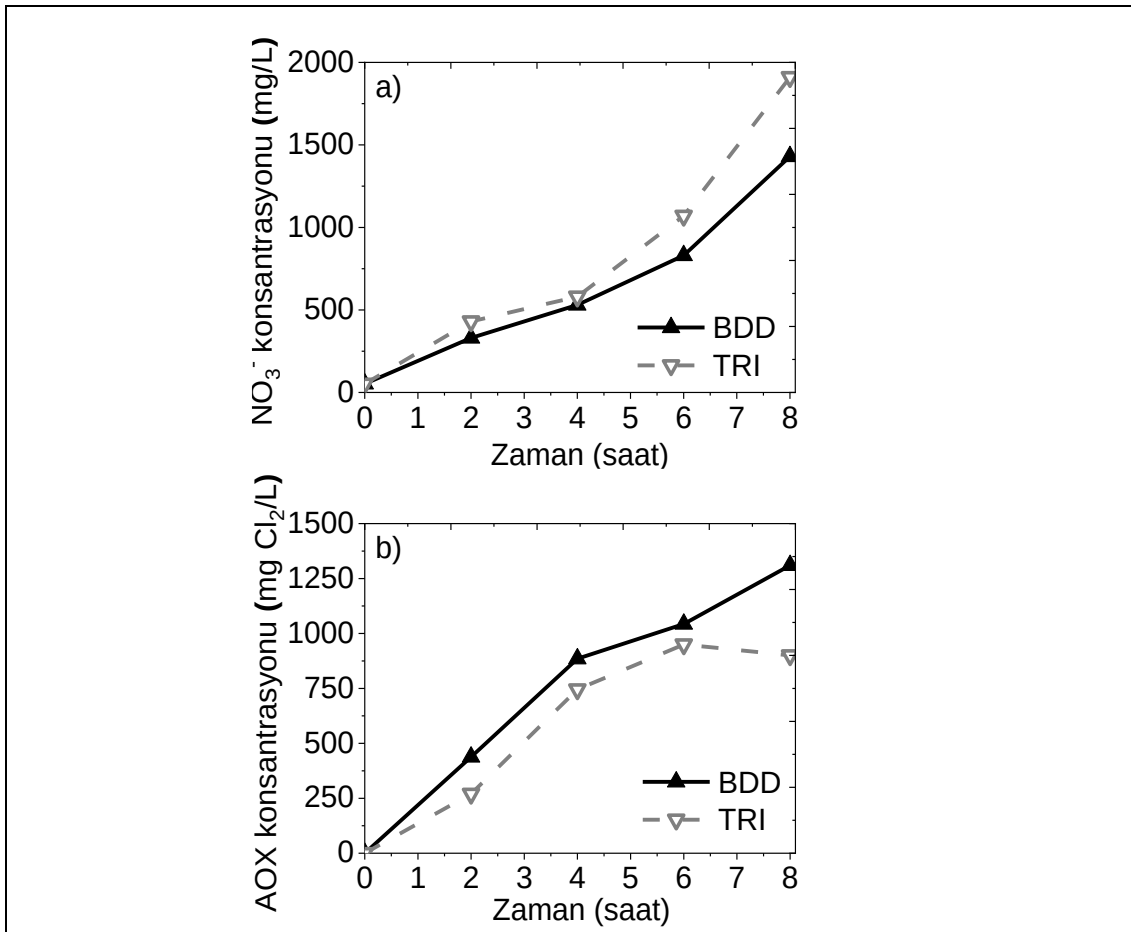
Elektrokimyasal oksidasyon sırasında NO_3^- , kırılma noktası klorlaması reaksiyonlarına göre (N_2 , NCl_3 , NO_3^-) nihai ürün olarak ortaya çıkabilir (Eşitlik 4.7-4.9) ve/veya katodik indirgeme (Eşitlik 4.10-4.11) ile ortamdan uzaklaştırılabilir [147], [189], [190]. Pressley ve arkadaşları sisteme verilen klor dozu artırıldıkça ($\text{Cl}_2:\text{NH}_3\text{-N}$ ağırlıkça), kırılma noktası klorlaması son ürünlerinin önemli ölçüde NO_3^- olarak gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Yani bu oran arttıkça NO_3^- oluşumu artmaktadır. Aynı zamanda da ortam pH değerinin NO_3^- oluşumu üzerindeki etkisini de incelemişler ve pH değeri arttıkça ortamda nitrat konsantrasyonunda artış gözlemlenmiştir [191].



Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde, son ürünün N_2 mi yoksa NO_3^- mi olacağı (hangisinin baskın olacağı) ortamın pH değerine ve kullanılan anot-katot malzemesine göre değişiklik gösterir. Lacasa ve arkadaşları BDD ve DSA anot ile EOx prosesi gerçekleştirdikleri çalışmalarında N_2 'nin nihai ürün olduğunu, ancak klorür/amonyak oranının nitratin N_2 'ye dönüşüm oranı için önemli olduğu belirtmişlerdir [192]. Bir başka EOx çalışmasında ise Perez ve arkadaşları $\text{NaCl}:\text{NH}_4^+$ oranı değişiminin son ürün (NO_3^- ve N_2) konsantrasyonlarındaki değişime etkisini incelemişler ve oran arttıkça N_2 ana ürün olmaya devam ederken NO_3^- oluşumunun arttığını ortaya koymuşlardır. Ayrıca NO_3^- konsantrasyonunun EOx reaksiyonunun erken evrelerinde arttığını, maksimum konsantrasyonuna ulaştığında ise yavaş yavaş azaldığını gözlemlenmiştir [186].

Çalışmamızda, NO_3^- konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 4.7.a)'da her iki anot için gösterilmiştir. Reaksiyon periyodu boyunca biriken NO_3^- konsantrasyonunun reaksiyon periyodu sonunda BDD için 1430 mg/L'ye, TRI için 1910 mg/L'ye ulaştığı gözlemlenmiştir. Bunun BDD'den daha fazla miktarda üretilen SAK ve KK konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. TRI anotta BDD

anottan daha yüksek konsantrasyonlarda üretilen toplam serbest klor, ortamdaki amonyak ile reaksiyona girerek daha fazla nitrat birikmesine neden olabilir. Bilindiği üzere $\text{Cl}_2:\text{NH}_4^- \text{N}$ oranının (ağırlıkça) TAK türleri oluşumunu ve nihai ürünlerin oluşumunu nasıl etkilediğinden bahsedilmiştir. Bu yorumlara dayanarak Şekil 4.7'deki sonuçları yorumlarsak; her iki anot için de kloramin konsantrasyonunun azalmaya başladığı zamanda nitrat konsantrasyonunun belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumu kırılma noktası klorlamasında $\text{Cl}_2:\text{NH}_4^- \text{N}$ oranının artmasıyla SAK oluşmaya-birikmeye başladığı kısım ile ilişkilendirilmiştir [191].



Şekil 4.7: a) NO_3^- konsantrasyonu ve b) AOX konsantrasyonu değişimi.

Klorür içeren atıksulara uygulanan elektrokimyasal uygulamaların en önemli dezavantajı, özellikle asidik pH değerlerinde daha çok üretilen HOB'lerin oluşumudur [193]. Dünya Sağlık Örgütü halojenli organiklerin çevre ve yaşam üzerinde birçok toksik ve karsinojenik etkileri olduğunu vurgulamıştır. Bu çalışmada oluşan halojenli organikler AOX olarak ölçülmüştür. AOX'ler atıksu ortamındaki organik maddelerin

(fenol, protein, karbonhidrat, hümik ve fulvik maddeler vb.) serbest halojenlerle (halojenler: Cl_2 , Br_2 ve I_2) reaksiyonu sonucu oluşurlar [194]. Ortamda bulunan klorür, bromür ve iyodür iyonlarının EOX sırasında anodik reaksiyonlar sonucu serbest halojenler oluşturduğu bilindiğinden çalışmada BDD ve TRI anotta oluşan AOX konsantrasyonu zamana bağlı olarak takip edilmiştir.

Şekil 4.7.b)'de BDD anotta deney boyunca ölçülen AOX konsantrasyonunun sürekli olarak arttığı gözlemlenmiş ve deney sonunda ise 1309 mg Cl_2/L olarak ölçülmüştür. TRI anotta ise ilk 6 saat boyunca artan AOX konsantrasyonu (950 mg Cl_2/L), reaksiyon süresinin sonunda 900 mg Cl_2/L 'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Del Moro ve arkadaşları AOX profilinin büyük ölçüde uygulanan çalışma koşullarına (akım yoğunluğu, reaksiyon süresi vb.) ve sızıntı suyundaki organik bileşiklerin türüne (alifatik veya aromatik bileşikler) bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Literatürde farklı çalışma koşullarında farklı AOX oluşum ve giderim profilleri elde edilmiş olup, araştırmalarda da genel olarak reaksiyon sürelerinin erken aşamalarında AOX oluşumunun arttığı bir süre sonra ise AOX konsantrasyonunun azaldığı belirtilmektedir [42]. Bu bulgulara ek olarak, Del Moro ve arkadaşları HOB'lerin oluşumu ve bozunması açısından yüksek akım yoğunluklarında çalışmanın daha verimli olduğu sonucuna varmıştır [42]. Bagatsyo ve arkadaşlarının çalışmasında ise elektrot tipinin (KMO & BDD) ve elektrolit bileşiminin (NaCl , NaNO_3 ve Na_2SO_4) bir fonksiyonu olarak AOX profilini incelemişler ve KMO anotunun Cl_2 üretimi için BDD anottan daha verimli olmasına rağmen, BDD anotta trihalometanların (THM) ve haloasetik asitlerin (HAA) oluşumunun daha yüksek konsantrasyonlarda olduğunu gözlemlemişlerdir [195]. Ayrıca, Jasper ve arkadaşları ise iki farklı aktif ve inaktif anot kullandıkları elektroliz çalışmalarında, BDD anotun $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$ anottan önemli ölçüde daha fazla yan ürün ürettiğini bildirmiştir [196]. Bu bulgular, BDD anot yüzeyinin halojenli radikaller ve organik moleküller ile etkileşimi ile ilgili olabileceğini düşündürmektedir [197]. BDD yüzeyinde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar ile radikallerin reaksiyonu sonucu stabilizasyon gerçekleşebilir ve bunların organik moleküller ile etkileşime girme isteklerini ve ömürlerini artırabilirler [198].

Organik moleküller ve ortam içerisinde üretilen halojenli oksidanlar arasındaki ekleme ve yer değiştirme reaksiyonlarının, halojenli organiklerin oluşumundan sorumlu olduğu düşünülmektedir. Bu oksidanlar arasında SAK ve serbest aktif brom (Br_2 , HOBr/OBr^-) türleri ile klor ve brom radikalleri yer almaktadır [199]. Her iki anot materyalinde ($J = 333 \text{ A/m}^2$; $\text{pHi } 5.5$) halojenli organik bileşik türlerinin

(konsantrasyondan bağımsız olarak) zaman içindeki değişimini incelemek için GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo C.1.1’de yer alan tabloda ham atıksuda ve PNFK atıksularında 8 adet haloalkan/alken tür ve 1 adet halonitroalkan tür tespit edilmiştir. Hem BDD hem TRI anotta ise reaksiyon süresi boyunca haloalkan/alken, halonitroalkan, halonitril, haloketon, haloalkol, haloasit, haloaldehit, haloamin ve halojenli aromatik türler tespit edilmiştir. Deney süresi sonunda BDD anotta sadece Pentan, 3-kloro-3-metil-giderilebilirken, TRI anotta Metan, dikloronitro-, Etan, 1,1,2-trikloro-, Heksan, 3-kloro-3-metil- ve Pentan, 3- atıksu ortamından giderilebilmiştir. Önemli dezenfeksiyon yan ürünlerinden (DYÜ) biri olan kloropikrinin sadece TRI anotta olduğu gözlemlenmiştir. Deney sırasında BDD anotta tespit edilen tek halonitril tür propannitril, 3-kloro- olmuştur. Her iki elektrot için reaksiyon süresi boyunca diğer tüm türler oluşmasına rağmen, deney süresi sonunda ortamdan uzaklaştırıldıkları gözlemlenmiştir.

Haloasitler arasından Dikloroasetik asit, undes-2-enil ester sadece TRI anotta gözlemlenmiştir. Bu tür EOx sırasında üretildiği ve deney süresi sonunda atıksu ortamından giderildiği tespit edilmiştir. Bunun dışındaki haloasitler sadece BDD anotta gözlemlenmiştir. BDD anotta tek adet klor içeren HOB türlerinin (asetik asit, kloro-, metil ester vb.) 4-6 saatten sonra giderildiği, klor sayısının birden fazla olduğu türlerin (trikloroasetik asit klorür vb.) ise reaksiyon süresi sonunda ortamda olduğu gözlemlenmiştir.

Jasper ve arkadaşlarının BDD ve $\text{TiO}_2/\text{IrO}_2$ ile gerçekleştirdiği EOx çalışmasında, BDD anodunun aynı akım yoğunluğu (10AhL) için neredeyse iki kat HAA konsantrasyonu ürettiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca HAA’ların BDD anotta daha hızlı oluştuğunu ve ardından giderildiğini de ortaya koymuşlardır [196]. Konsantrasyon açısından kıyaslayamamak da çalışmamızda BDD anotta daha fazla haloasit türü olduğu gözlemlenmiştir.

2-propanon türünün zamana bağlı değişimi TRI anotta açıkça gözlemlenmiştir. Klor sayısı arttıkça reaksiyonun erken evrelerinde hızlı bir şekilde olduğu görülen bu türün 8 saat sonunda ortamdan giderildiği belirlenmiştir. Her iki karbonda gerçekleşen çoklu halojenleme, tıpkı 2-propanon türünde olan değişim gibi ortamda kararsız haloketonların oluşumuyla sonuçlanabildiği literatürde gözlemlenmiştir [200].

TRI anotta önce 2-kloro-4-(1,1-dimetiletıl)-, ardından 2,6-Dikloro-4-(1,1-dimetiletıl)- üretilmiştir. Yani önce monoklorofenol (MCP) oluşmuş, ardından 6.

saatte mono ve diklorofenol (DCP) birlikte gözlenmiş ve son olarak 8. saatte sadece DCP'nin ortamda olduğu gözlemlenmiştir. Chen ve arkadaşları anodik oksidasyon sırasında klorlu fenol türlerinin oluşumunu araştırırken, klorofenol konsantrasyonlarının, reaksiyon ara maddelerinin ortak bir davranışı olan sıfıra düşmeden önce maksimuma çıkma eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir. Yani triklorofenoller (TCP) oluşurken ortamdaki MCP'leri ve DCP'leri de ölçebildiklerini ifade etmişlerdir [201].

BDD anotta EOx sırasında oluşan organobromlu (10 adet) türlerden sadece Pentan, 3-bromo-, 2-Propanon, 1-bromo-, Etanol, 2-bromo-,etan, 2-bromo-1,1-dikloro- ve Metan, bromotrikloro- tespit edilmiş ancak 8 saat sonunda bile ortamdan giderilememişlerdir. Bu türler dışında kalan türler ise EOx sırasında TRI anotta üretilmiş ve reaksiyon süresinin sonunda ortamdan uzaklaştırılmışlardır.

Metan, dibromokloro- (THM), Kloropikrin (diğer DYÜ), Asetonitril, bromokloro- (haloasetonitriller-HAN), 2-Propanon, 1,1,1-trikloro- (haloketonlar-HK'ler) gibi yaygın olarak bilinen DYÜ GC-MS sonuçlarında gözlemlenmiştir.

4.2. Reaktör-1 ve Reaktör-2 Çalışma Sonuçlarının Karşılaştırılması

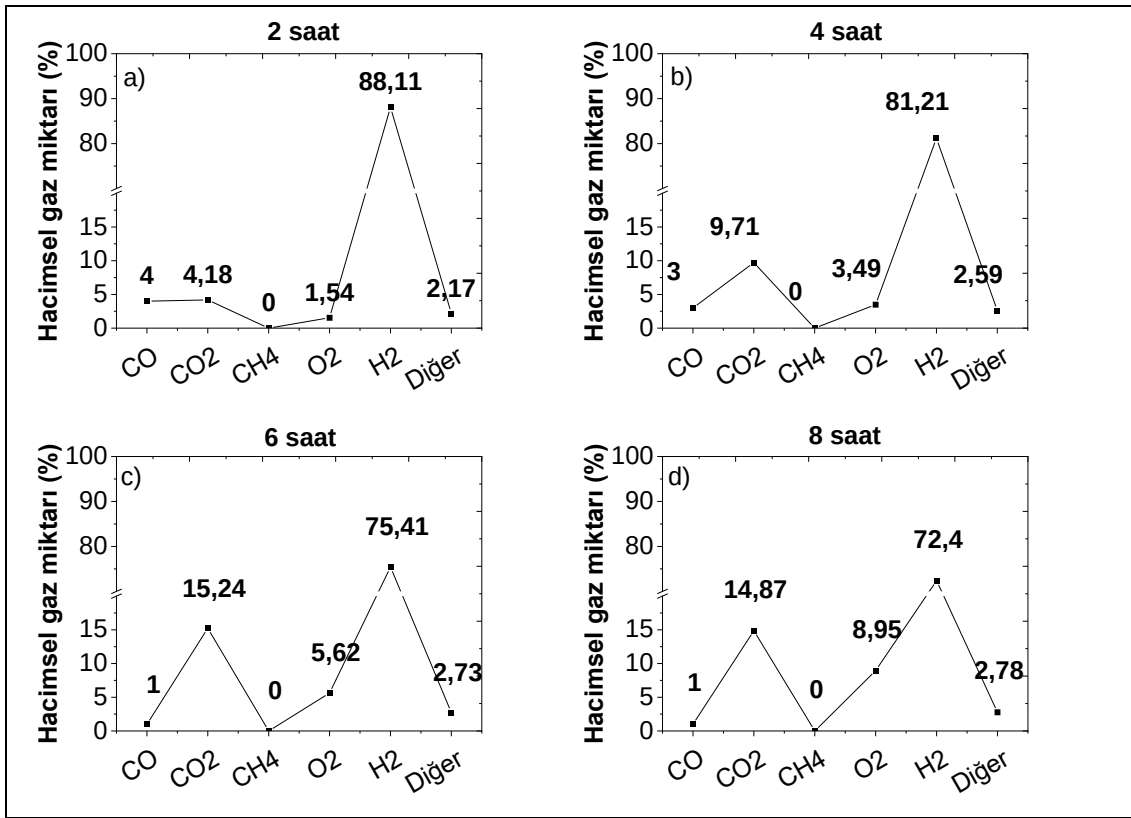
PNFK atık suyunu EOx prosesi ile arıtırken kapalı sistem içerisinde oluşan gazın reaktör içerisine geri devrettirilmesi ile gerçekleştirilen çalışmalar R2 olarak adlandırılmıştır. R1 ise oluşan gazın atmosfere salındığı deney grubudur. Bu bölümde, Bölüm 4.1'de elde edilen sonuçlara göre belirlenen optimum akım yoğunluğu 333 A/m² ve pHi 5.5 ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

EOx sistemi içerisinde üretilen proses gazının reaktörün tabanından direk olarak verilebilmesi denenmiş ancak sıvı basıncını yenemediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden proses gazı Nuotrilin marka 12V 85 kPa pistonlu DC vakum pompası yardımıyla 30 mL/dak düşük miktarda gaz geri devri olacak şekilde reaktörün dip kısmından cam difüzör yardımıyla sistem içerisine verilmiştir. Sistem geri devrin gerçekleştirildiği koşullarda çalıştırılarak öncelikle çıkan gaz debisi ölçülmüş ve reaksiyon süresince ortalama 30 mL/dak olarak belirlenmiştir. Ayrıca reaktör içerisindeki fazla miktarda gaz birikmesini önlemek amacıyla 0.05 bar basınç dengeleyici kullanılmıştır.

Bu bölüme ait deneylerde, EOx prosesi sırasında sistemde anot-katot reaksiyonları ile oluşan bazı gazların (Cl₂, N₂, H₂ ve O₂ vb.) tekrar reaktör içerisine

verilmesiyle kirlenici giderim verimleri ve oluşan türlerin değişiminin gözlemlenmesi istenmektedir. Özellikle reaktördeki çözünmeden havaya transfer olan-sıyrılan ve proses gazı içerisinde bulunan Cl_2 gazının reaktöre geri verilmesiyle dolaylı oksidasyona katkısının gözlemlenmesi amaçlanmaktadır.

Analiz ABB marka AO2020 model sürekli gaz analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. H_2 , CO , CH_4 , O_2 , CO_2 gazlarının miktarları hacimsel olarak belirlenmiştir. Türleri belirlenmeyen gazların toplamı grafikte ‘Diğer’ olarak ifade edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: PNFK atık suyuna ait BDD/SS/BDD ile gerçekleştirilen EOx prosesine ait a) 2 saat, b) 4 saat, c) 6 saat ve d) 8 saat periyotlarındaki gaz türlerinin değişimi (DeneySEL koşullar: R1, 333 A/m², pHi 5.5).

Diğer gazların, reaksiyon süresi boyunca hacimsel oranı %2.17’den %2.78’e arttığı gözlemlenmektedir. Diğer gazlar kısmında atıksu ortamı içerisinde bulunan klorür iyonu ve amonyak varlığında oluşabilecek; Cl_2 , ClO_2 , Cl_2O , N_2 , N_2O ve NO_2 gazlarının bir veya daha fazlasını içerdiği düşünülmektedir [178], [202]. Görüldüğü üzere organik madde giderimini artıracak olan gazların hacimsel ortalaması ortaya çıkan proses gazlarından oldukça az miktardadır ve reaksiyon süresi sonuna

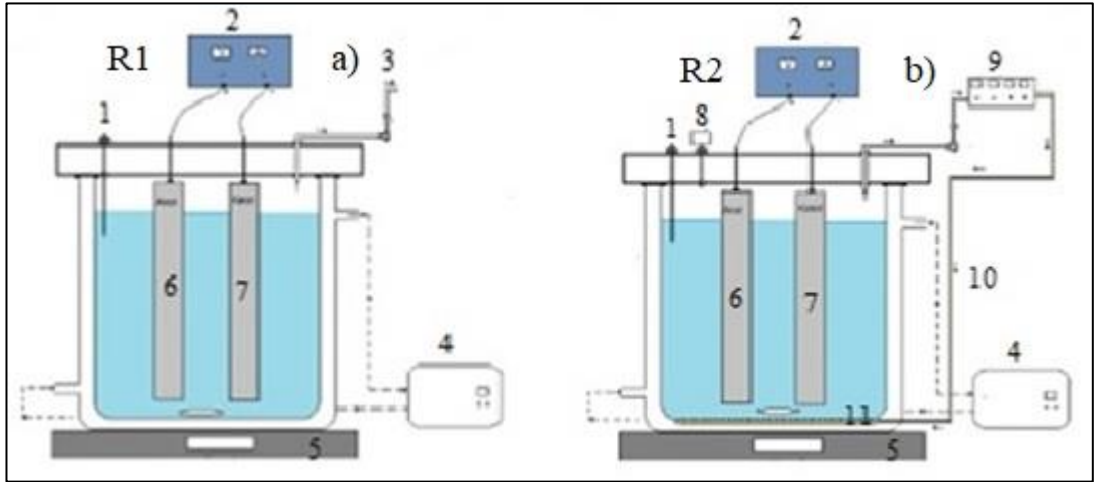
doğru ‘Diğer’ gazların hacimsel artış oranı azalmaktadır (pH artışına bağlı olarak). Bu kısımda Cl_2 gazını hacimsel olarak ayrıca belirleyemediğimizden sistemde oluşup oluşmadığını basit bir analizle anlayabilmek mümkündür.

Proses gazını suya adsorplayarak gerçekleştirdiğimiz serbest ve kombine klor türleri analizlerinde klorlu ve azotlu gaz türlerinden bir veya daha fazlasını barındırdığı düşünülmektedir. Sistemde geri devirli çalıştırılacak reaktör için çıkış proses gazında Cl_2 , N_2 , ClO_2 , vb. gaz türlerinin varlığını tanımlayabilmek adına R1 gaz çıkışına, ardı ardına 4 gaz yıkama şişesi içerisinde 200'er mL safsu koyularak gazın suya adsorplanması sağlanmıştır. DPD kolorimetrik metot yardımıyla serbest ve toplam aktif klor türleri belirlenmek istenmiştir. Deneylerde reaktör 2saat, 4saat, 6 saat ve 8 saatlik periyotlarda tek tek çalıştırılıp zaman bağlı olarak toplam sürüklenen gaz konsantrasyonlarını belirleyebilmeyi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda 2. saate kadar DPD metoduyla belirlenebilen klor gazı gözlemlenemezken, 4,6 ve 8. saatlerde gerçekleştirilen ölçümlerde her 4 gaz yıkama şişesinde de serbest klor (az miktarda) kombine klor türleri varlığı gözlemlenmiştir. Ölçülen aktif klorun tamamına yakınının kombine klor olarak tayin edilmesi bize proses gazı içerisinde azotlu ve klor türevli (N_2 , Cl_2 , Cl_2O ve ClO_2) gazlarının üretildiğini kanıtlamaktadır. Ancak gaz yıkama şişelerinde herhangi bir doygunluk değerine ulaşma gözlemlenememiştir. Toplam gaz hacmi oranına göre az bir % gaz hacim oranına sahip bu gazların, H_2 , O_2 ve CO_2 gibi yüksek hacimli gazlar sebebiyle suya adsorplanmadan (doygunluk değerine ulaşmadan) diğer gaz şişelerine de sıyrılmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Çünkü 0-4, 0-6 ve 0-8 saatlik deneyler sonunda her 4 gaz yıkma şişesinde de aktif klor ölçülmüş ancak miktar tutarlı olarak tayin edilememiştir. Ancak genel anlamda bu yapılan deney düzeneğinden çıkarılabilecek sonuç 2.saatten sonra azotlu ve klor türevli gazlarının sistem içerisinde oluştuğudur. Bu deney yukarıda gaz analizi gerçekleştirilen deney koşulları için gerçekleştirilmiştir. Aynı deney koşullarında TRI/SS/TRI anotta aynı deney tekrarlandığında 2. saatten itibaren kombine klor konsantrasyonu ölçülebildiği gözlemlenmiştir.

4.2.1. Tekli Anot Kullanımının Karşılaştırması

Bölümde R1 ve R2'ye ait optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen TOK ve NH_3-N giderim verimleri, SAK, KK, NO_3^- ve AOX konsantrasyonları karşılaştırılarak reaktörlerin davranış biçimleri anlaşılmaya çalışılmıştır. Deneylerde

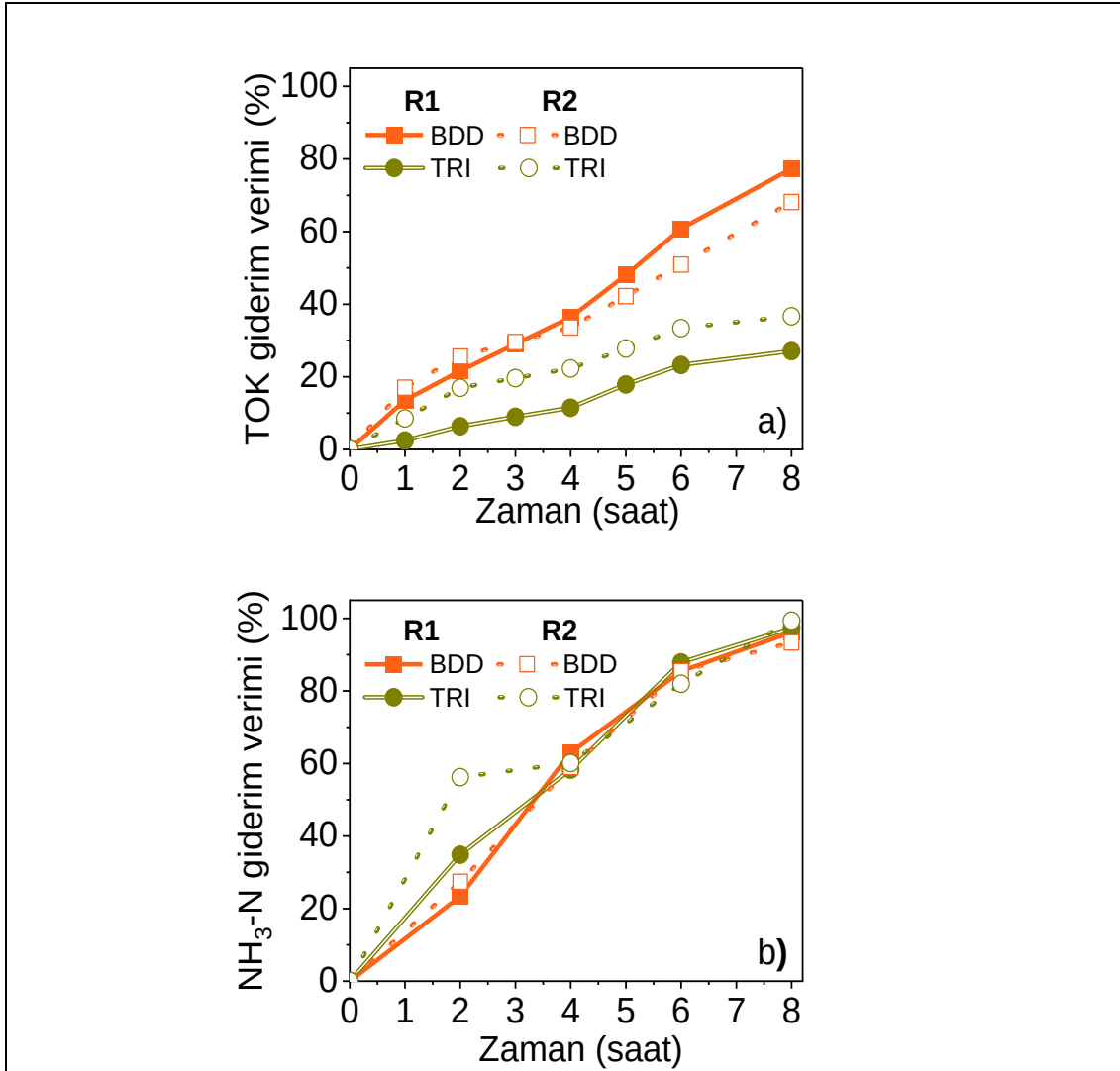
her iki reaktör için de bir anot ve bir katot (Bölüm 4.1 ile aynı) materyali kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da R1 ve R2 düzeneği, numune alma noktası (1), güç kaynağı (2), gaz çıkış noktası (3), su sirkülatörü (4), manyetik karıştırıcı (5), anot (6), katot (7), basınç dengeleyici (8), geri devir pompası (9), gaz geri devir hattı (10), cam difüzör (11) bileşenleriyle birlikte şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.9: a) R1 ve b) R2 şematik gösterimi.

Şekil 4.10.a)’da deneylerde elde edilen TOK giderim verimleri karşılaştırılmıştır. BDD anot kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon süresi sonunda R1 anodun R2 anota kıyasla daha iyi giderim verimi elde ettiği gözlemlenmiştir. TRI anotta ise durum tam tersi olarak gözlemlenmiştir. BDD anot için elde edilen TOK giderim verimleri R1 için %77.3, R2 için ise %68.11’dir. TRI anotta ise R1 ve R2’de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen TOK giderim verimleri sırasıyla %27.8 ve %36.6 olarak gözlemlenmiştir. Gaz geri devrinin organik madde üzerindeki etkisi TRI anot üzerinde olumlu olarak gözlemlenirken, BDD anotta giderim verimi kaybına sebep olmuştur. Sisteme verilen proses gazının difüzör yardımıyla tekrar reaktör içerisine verildiği sırada atıksu ortamı içerisindeki kütle transferini artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca içerisinde Cl_2 ve N_2 olduğunu bildiğimiz proses gazının sisteme geri devrinin yine dolaylı oksidasyon verimini artırması beklenmektedir. Dolayısıyla TRI anotta gerçekleşen organik madde giderim verimi artışının sebepleri olarak her iki durumun dolaylı oksidasyon verimini etkilemesi olarak görülmektedir. BDD anotta ise durumu difüzör yardımıyla sistem içerisine verilen gazın anot yüzeyi ile organik madde etkileşimini engelleyip, doğrudan

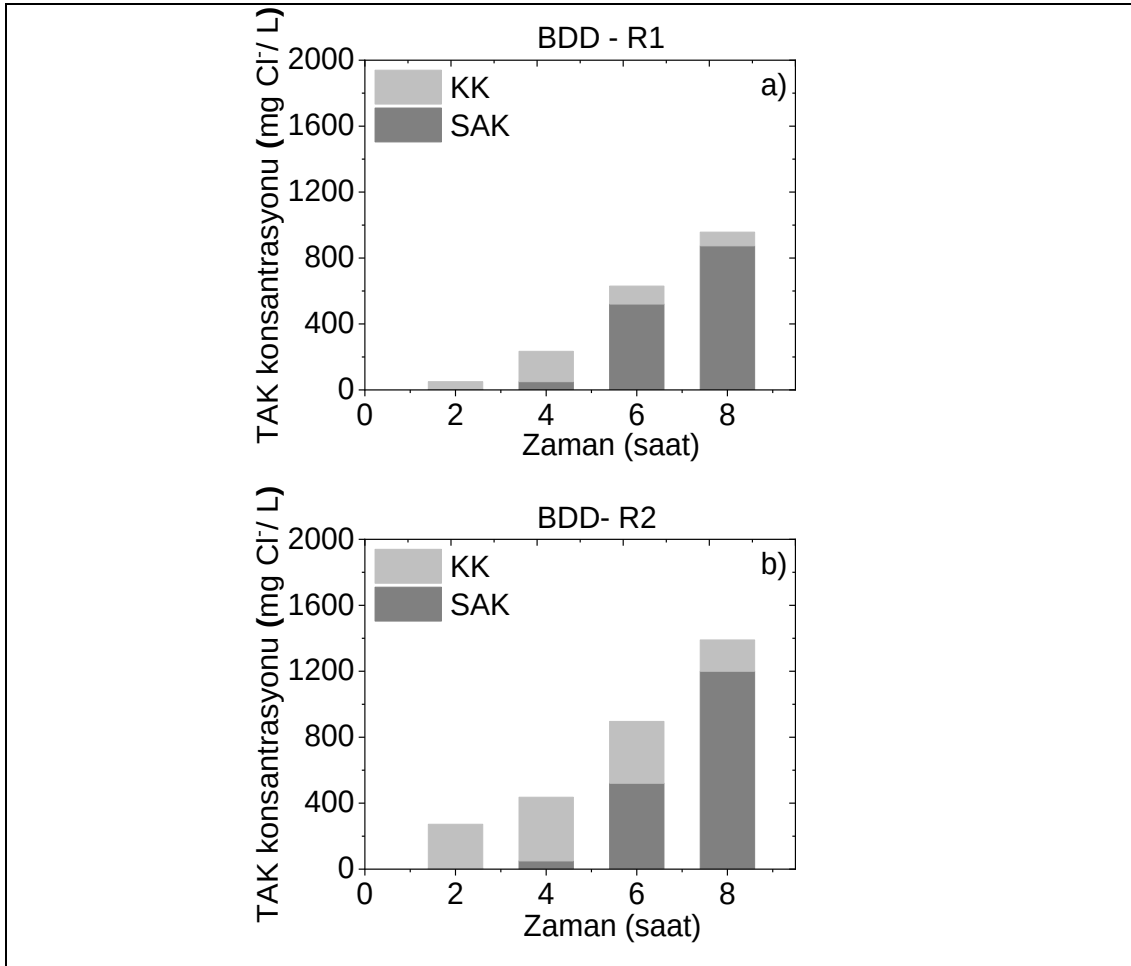
oksidasyon koşullarını sınırlaması dolayısıyla verim düşüşü gözlemlendiği düşünülmektedir.



Şekil 4.10: Tekli anot etkisi; a) TOK giderim verimi, b) NH₃-N giderim verimi (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).

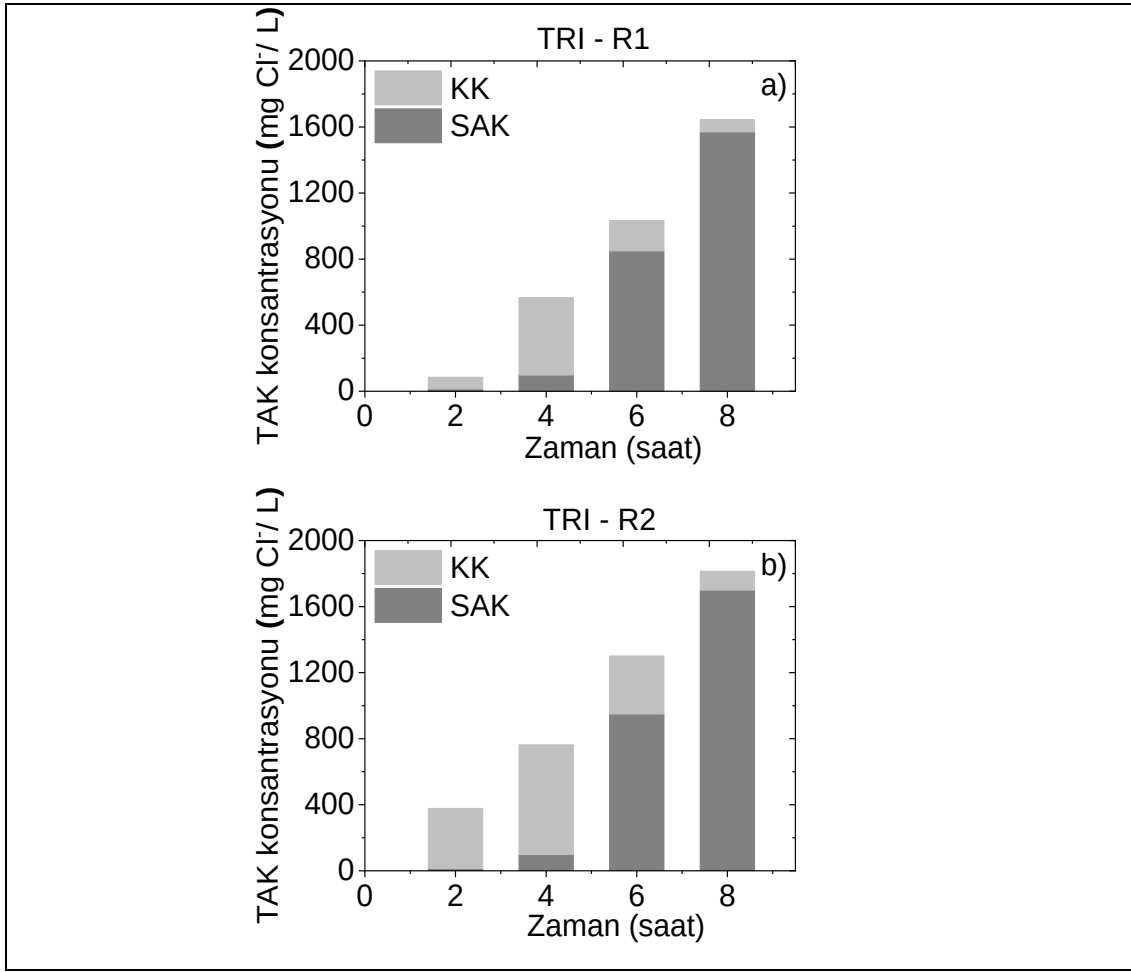
Reaksiyon süresi sonunda BDD anotta gözlemlenen amonyak giderim verimleri R1 ve R2 için sırasıyla %94.36 ve % 96.21'dir (Şekil 4.10.b)). TRI anotta ise deney sonunda R1 için % 97.37, R2 için ise %99.37 olarak bulunmuştur. Ancak TRI anotun 2. saat verilerinde bariz giderim verimi farkı gözlenmektedir. TRI ile gerçekleştirilen deneylerde R1 için % 34.86 iken R2 için bu değerin %56.25 olduğu görülmüştür. TRI anotun 2. saat TAK verilerine bakıldığında ise R1 (85 mg Cl⁻/L) ve R2 (378 mg Cl⁻/L) arasında yüksek bir konsantrasyon farkı gözlemlenmiştir. R2 deney grubunda amonyaktaki bu giderim verimi farkı ile TAK miktarları arasındaki farkın geri devirden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi hem proses

gazı içeriği hem de kütle transferini artırmanın dolaylı giderim verimi artışına sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.11’de BDD anotta ait R1 ve R2 çalışmalarında elde edilen TAK türlerinin zamana bağlı değişimleri gösterilmektedir. Gaz geri devri gerçekleştirilen çalışmada R1’den daha fazla miktarda SAK ve KK konsantrasyonu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.11: Tekli BDD anotta elde edilen KK ve SAK konsantrasyonlarının zamanla bağlı değişimi; a) R1 ve b) R2.

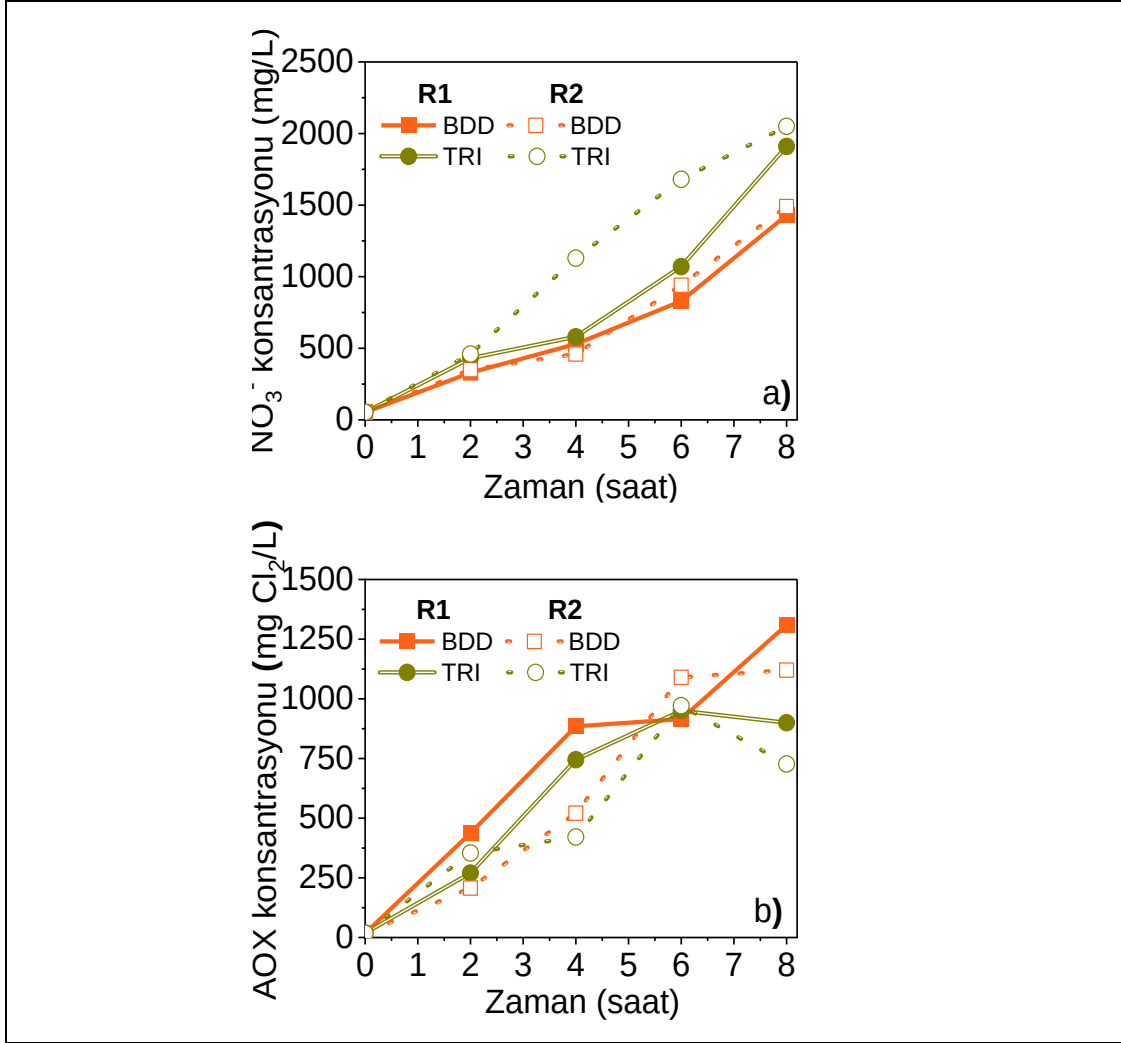
Tıpkı BDD’de olduğu gibi TRI anotta da R2’de daha fazla TAK konsantrasyonu elde edilmiştir (Şekil 4.12). R1 ve R2 çalışmalarındaki her iki anotta da TAK konsantrasyonları arasındaki fark reaksiyonların sonuna doğru kapanmaktadır. Bunun sebebi deneyin sonuna doğru artan pH sebebiyle daha az Cl_2 ve türevli gazların sistemden sıyrılması olabilir [178]. Yani 6-8. saatlerde koşullar R1’e benzemektedir. Sistemde üretilen Cl_2 ortam pH’sı sebebiyle daha çok atıksu içerisinde aktif klor türü olarak kaldığından (gaz formundan ziyade) bu fark azalmış olabilir.



Şekil 4.12: Tekli TRI anotta elde edilen KK ve SAK konsantrasyonlarının zaman bağlı değişimi; a) R1 ve b) R2.

$\text{Cl}_2:\text{NH}_4\text{-N}$ (ağırlıkça) oranının TAK türleri oluşumunu ve nihai ürünlerin oluşumunu nasıl etkilediğinden bahsedilmişti (Bölüm 4.1.3). Şekil 4.12.a)'deki sonuçları yorumlarsak; her iki anot için de kloramin konsantrasyonunun azalmaya başladığı zamanda nitrat konsantrasyonunu belirgin şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Bu durumu kırılma noktası klorlamasında serbest klor türlerinin oluşmaya-birikmeye başladığı oranda olduğu düşünülmektedir. Bu noktada klorlama ürününün nitrat olarak ortaya çıktığı bilinmektedir [191]. BDD anottaki nitrat oluşumu R1 ve R2 arasında benzer şekilde gözlemlenmektedir. Ancak yine de özellikle reaksiyon sonunda R2 (1490 mg/L)'de gözlemlenen nitrat konsantrasyonu R1 (1430 mg/L)'den fazladır. TRI anot için ise oldukça belirgin farklar gözlemlenmektedir. Geri devrettirilen sistemde özellikle 4 ve 6. saatlerde R1'den oldukça fazla miktarda nitrat oluşumu

gözlemlenmiştir (Şekil 4.13.a)). Reaksiyon sonunda ise nitrat konsantrasyonu R1’de 1910 mg/L, R2’de ise 2050 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.13: Tekli anot etkisi; a) NO_3^- konsantrasyonu değişimi, b) AOX konsantrasyonu değişimi (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).

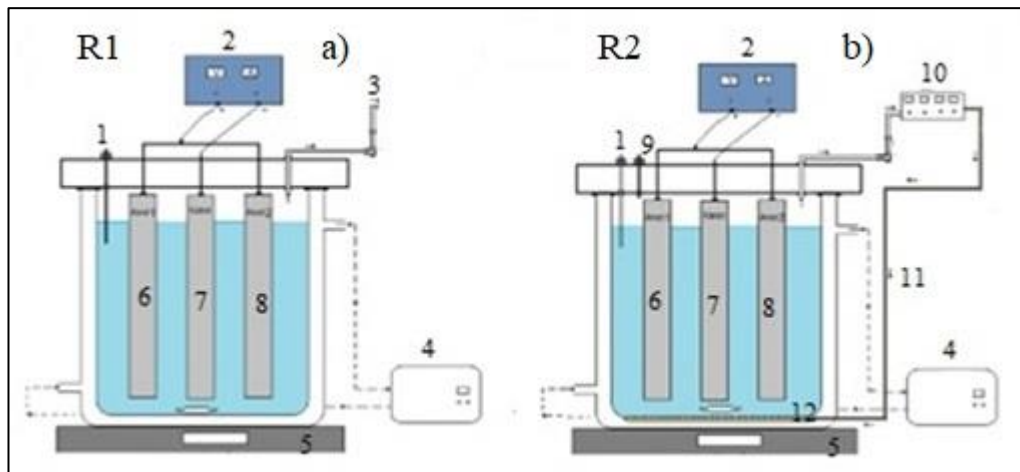
BDD anot için 0-4 saatleri aralığında ölçülen AOX konsantrasyonu $\text{R2} < \text{R1}$ şeklindedir (Şekil 4.13). Bu durum geri devir sayesinde ortamda artan kloramin konsantrasyonuyla açıklanabilir. Bilindiği üzere organik maddenin SAK ile reaksiyona girerek THM oluşturma isteği, kloraminler ile olduğundan daha fazladır [203]. Serbest aktif klor ortamda amonyak olması durumunda klorlu organik oluşturmak yerine kloramin oluşturmaya tercih edebilir. Ortamdaki kloramin, serbest klor ve organik madde dengesi değiştikçe THM oluşumu da değişiklik gösterebilir. Bu değişimler THM oluşumunu zaman zaman kontrol altında tutmaya sebep olmuş olabilir. TRI anotta ise bu durum reaksiyon süresi boyunca karmaşık şekilde

ilerlemiştir. Reaksiyon süresi sonunda her iki anot için de ölçülen AOX konsantrasyonu ise $R2 < R1$ olarak gözlemlenmiştir.

4.2.2. Anot Kombinasyonlarının Karşılaştırması

Şekil 4.14’de geri devirli ve geri devirsiz sistemde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi yer almaktadır. R1 ve R2’nin şematik gösteriminde numune alma noktası (1), güç kaynağı (2), gaz çıkış noktası (3), su sirkülatörü (4), manyetik karıştırıcı (5), anot (6), katot (7), anot (8), basınç dengeleyici (9), geri devir pompası (10), gaz geri devir hattı (11), cam difüzör (12) bileşenleri yer almaktadır.

Deneyler, Bölüm 4.2.1 ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde her iki reaktör için de iki adet anot bir katot kombinasyonları BDD/SS/BDD (BDD*), TRI/SS/TRI (TRI*) ve BDD/SS/TRI (KOM) olarak kullanılmıştır. Anot yüzey alanı artışı ve farklı anot türlerinin bir arada kullanılmasının TOK ve $\text{NH}_3\text{-N}$ giderim verimleri, SAK, KK, NO_3^- ve AOX konsantrasyonları incelenerek reaktörlerin davranış biçimleri anlaşılmaya çalışılmıştır.

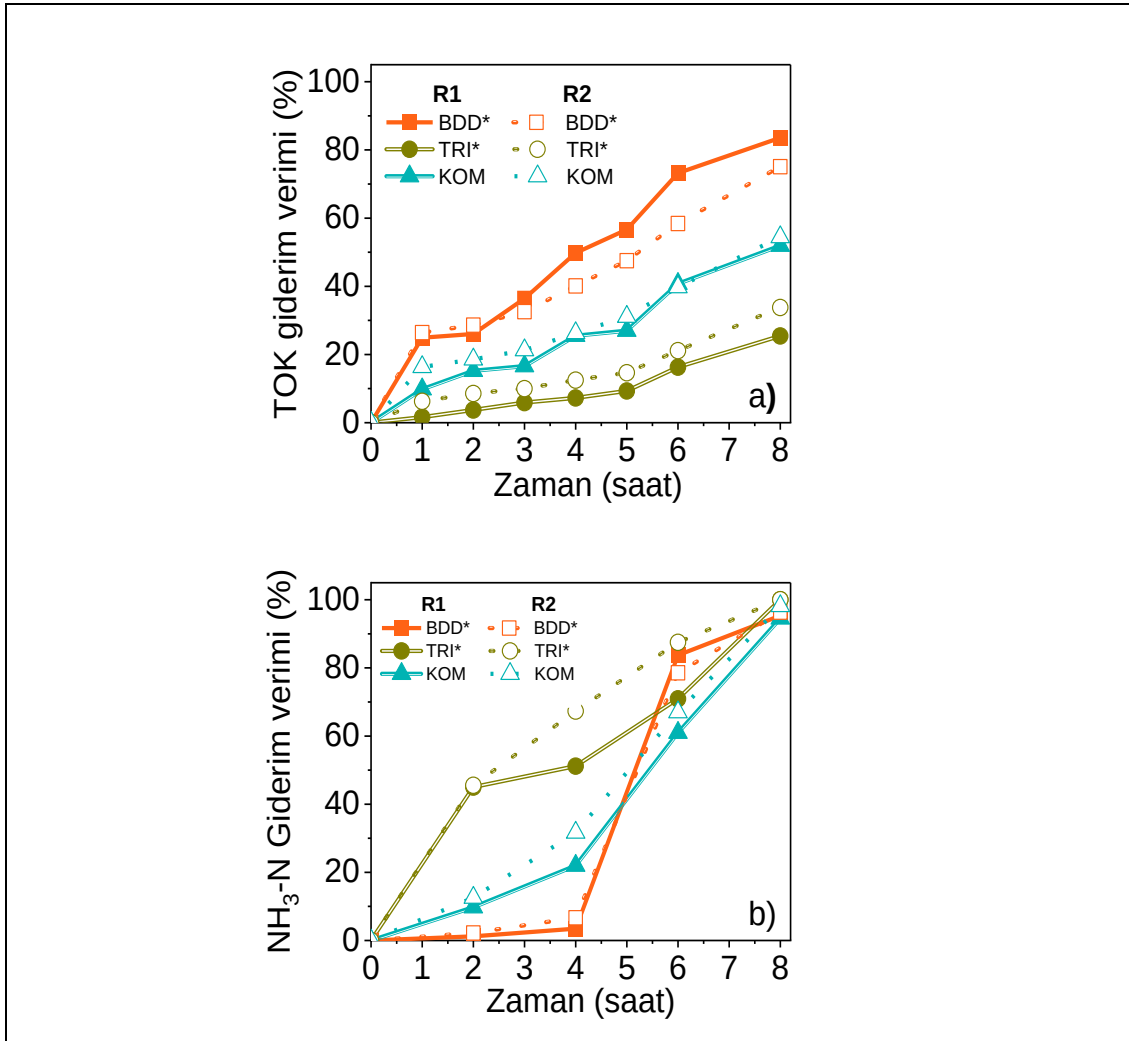


Şekil 4.14: Anot kombinasyonu çalışmaları; a) R1 ve b) R2’nin şematik gösterimi.

Şekil 4.15.a)’da PNFK atık suyunda gerçekleştirilen TOK giderim verimlerine ait veriler gösterilmektedir. 8 saatlik reaksiyon süresi sonunda TRI* ve KOM kombinasyonlarında R2’deki TOK giderim veriminin R1’den daha fazla olduğu gözlemlenirken, BDD* kombinasyonunda R1 daha verimli olduğu gözlemlenmiştir (Bölüm 4.2.1’deki gibi). Bu sonuç tekli anotlarla gerçekleştirilen deneylerde de gözlemlenmiştir (Şekil 4.10). R1 deney grubuna ait TOK giderim verimleri reaksiyon

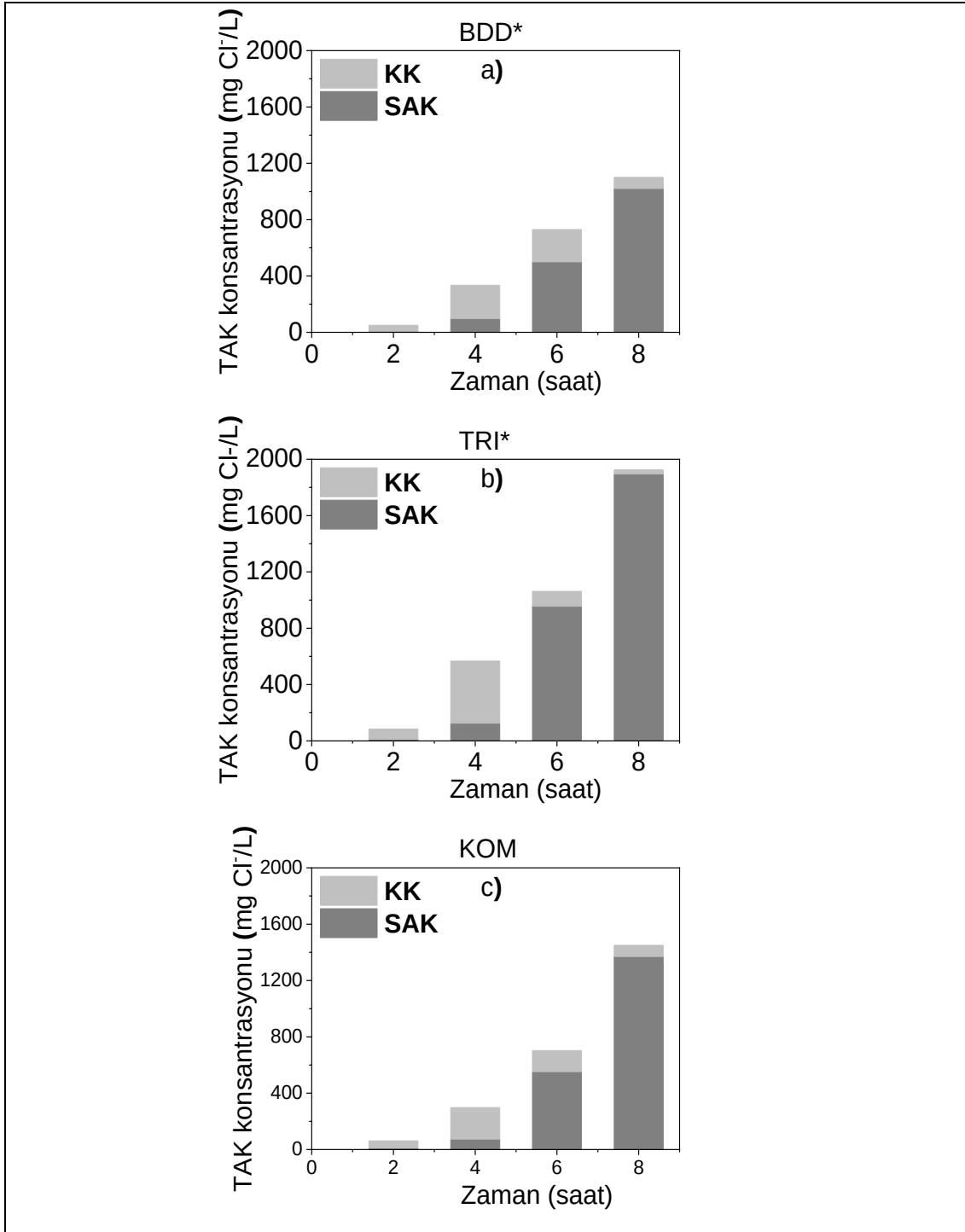
süresi sonunda BDD*, TIR* ve KOM anot kombinasyonları için sırasıyla %83.57, %25.44 ve %51.92'tür. Deney süresi sonunda R2 deney grubu için elde edilen TOK giderim verimleri ise BDD* için %75.08, TIR* için %33.78 ve KOM için %54.43 olarak gözlemlenmiştir.

Amonyak konsantrasyonundaki giderim incelendiğinde ise hem R1 hem R2 deney gruplarında TRI* anot kombinasyonunda %100 giderim verimi elde edilmiştir. R1 deney grubunda BDD* için %95.35 ve KOM için ise %95.5 NH₃-N giderim verimi elde edilirken, R2'de sırasıyla %97.55 ve %98.18'lik giderim verimleri gözlemlenmiştir (Şekil 4.15.b)). Amonyak giderim verimi her iki anot kombinasyonu için de R2 çalışmalarında artış göstermiştir.



Şekil 4.15: Anot kombinasyonu etkisi; a) TOK giderim verimi, b) NH₃-N giderim verimi (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).

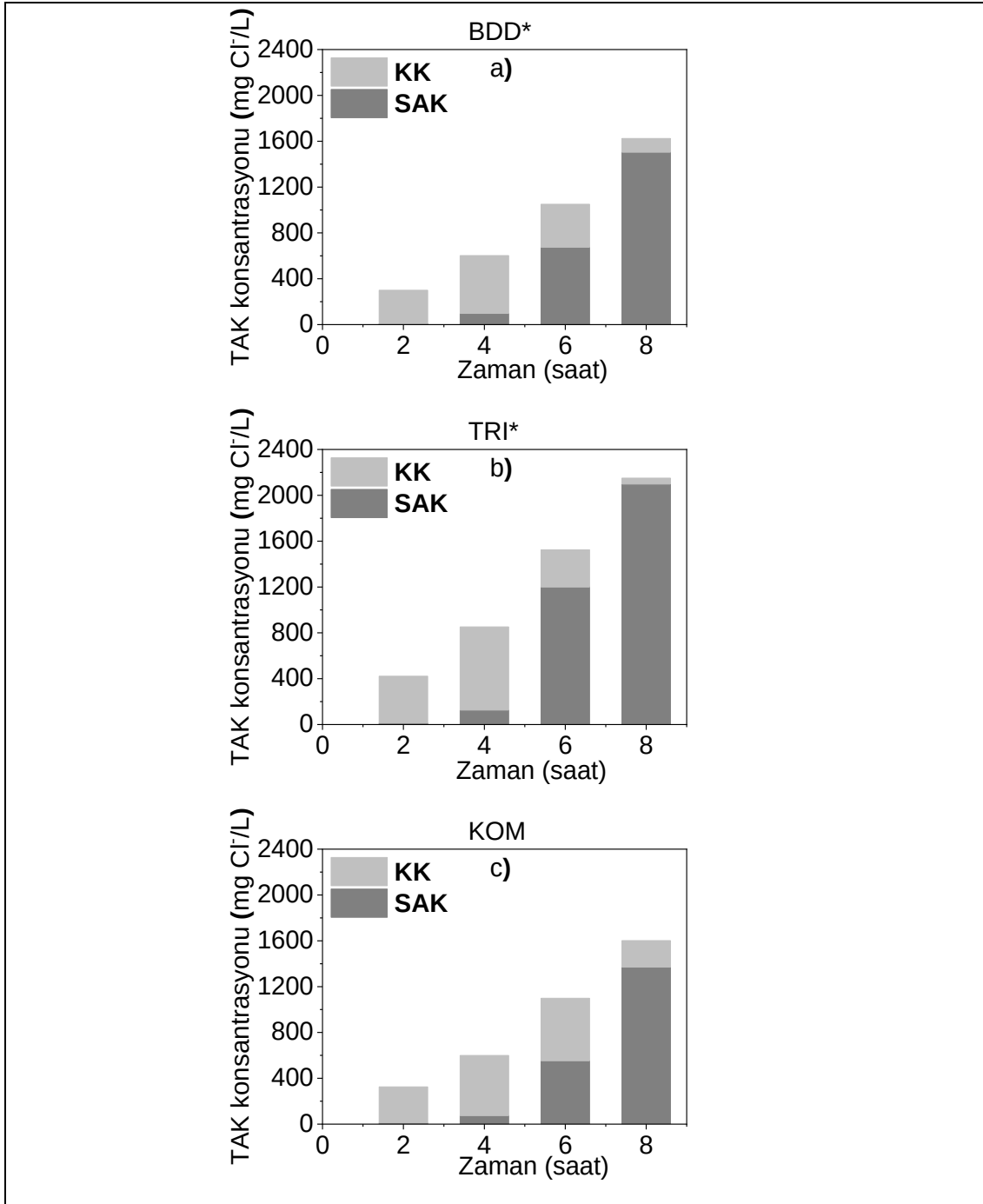
R1'e ait TAK konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir. TAK konsantrasyonu reaksiyon 6-8 saat sürelerince TRI* >KOM >BDD* olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16: Reaktör-1 anot kombinasyonu etkisi; a) BDD*, b) TRI* ve c) KOM.

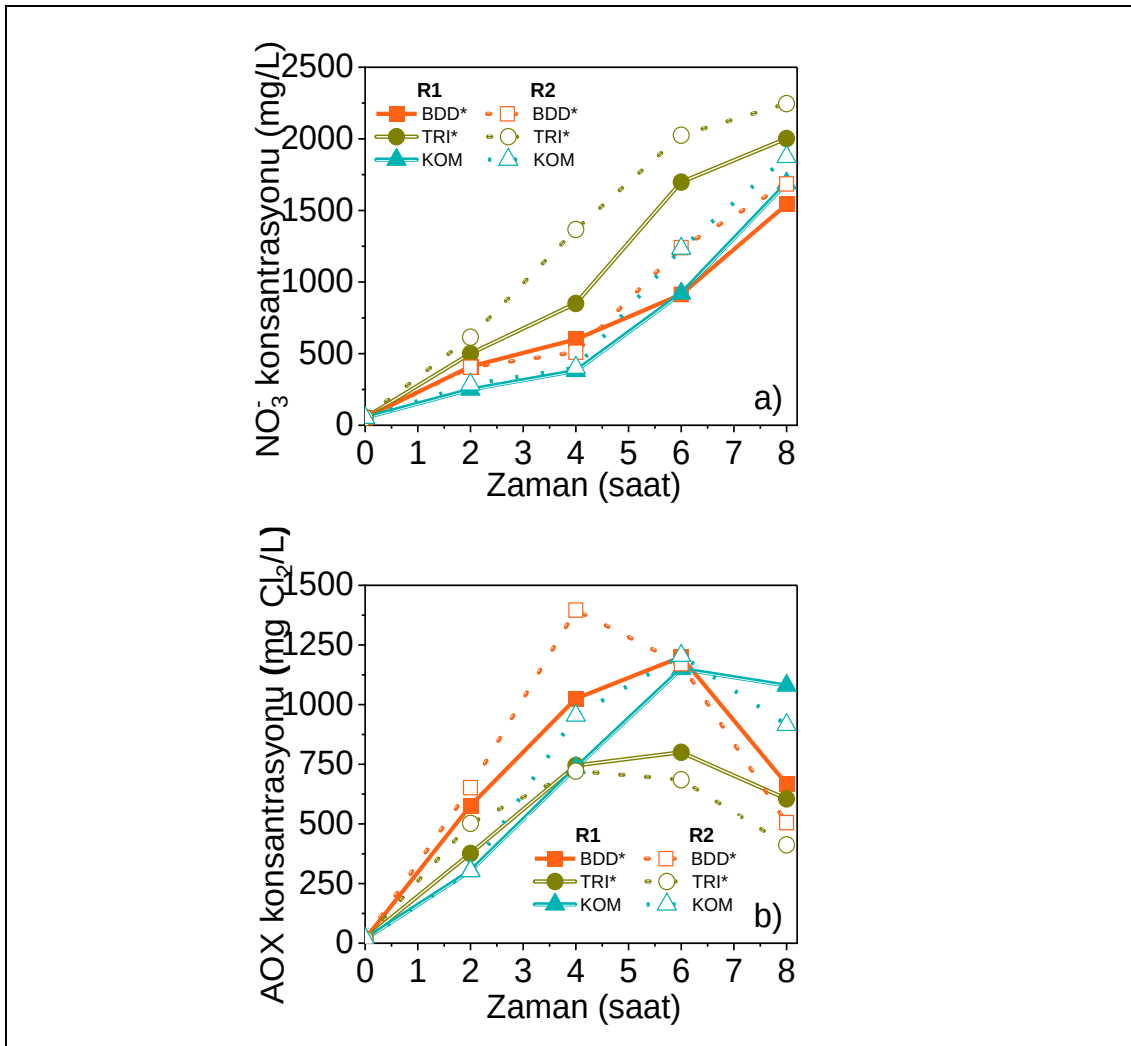
R2'e ait TAK konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.17'de gösterilmektedir. R1 ile aynı şekilde gazın geri devrettirildiği çalışmalarda da TAK

konsantrasyonu reaksiyon 6-8 saat süresince $TRI^* > KOM > BDD^*$ olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca R2'nin TAK, SAK ve KK değerlerinin R1 deney grubu çalışmalarına göre daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu gözlemlenmektedir. Gaz geri devri ile sisteme tekrar verilen proses gazı içerisinde bulunan Cl_2 ve türevli gazların TAK ve türleri ile amonyak giderimine etkisi olduğu düşünülmektedir (Bölüm 4.2.1).



Şekil 4.17: Reaktör-2 anot kombinasyonu etkisi; a) BDD*, b) TRI* ve c) KOM.

Nitrat konsantrasyonu hem R1 hem de R2’de tüm deney süresince artmaya devam etmiştir (Şekil 4.18.a)). R1 deney grubunda reaksiyon süresi sonunda elde edilen NO_3^- konsantrasyonları BDD* için 1542 mg/L, TRI* için 2002 mg/L ve KOM için 1690 mg/L olarak ölçülmüştür. R2’de ise R1 deney grubundan daha yüksek nitrat konsantrasyonları gözlemlenmiştir. R2 için 8. saat sonunda elde edilen nitrat konsantrasyon değerleri sırasıyla 1685 mg/L, 2246 mg/L ve 1874 mg/L’dir (Bölüm 4.2.1).



Şekil 4.18: Anot kombinasyonu etkisi; a) NO_3^- konsantrasyonu değişimi, b) AOX konsantrasyonu değişimi (dolu şekil: R1, boş şekil: R2).

R1 deneylerinde ilk 6 saatte en fazla AOX oluşumunun gözlemlendiği anotlar kombinasyonları sırasıyla 1200 mg Cl_2/L ile BDD*, 1150 mg Cl_2/L ile KOM ve 800 mg Cl_2/L ile TRI* olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.18.b)). Her ne kadar en fazla AOX

konsantrasyonu BDD*'de gözlemlense de deney sonunda AOX konsantrasyonunda gözlemlenen en fazla azalma yine BDD* anot kombinasyonundadır. Yani diğer anotlara göre daha çok AOX oluşumuna sebep olmasına rağmen, daha çok AOX giderimi de yine bu anotta gözlemlenmiştir. Deney sonunda anot kombinasyonlarındaki AOX konsantrasyonları ise TRI*(605 mg Cl₂/L)<BDD*(667 mg Cl₂/L)<KOM(1080 mg Cl₂/L) şeklinde gözlemlenmiştir. Aynı şekilde R2 deney grubunda da BDD* bu kez 4.saatte en yüksek konsantrasyon (1396 mg Cl₂/L) değerine ulaşmış ve bu süreden sonra düşüşe geçmiştir. Reaksiyon süresi sonunda TRI* 412 mg Cl₂/L, BDD* ise 505 mg Cl₂/L değerlerine düşerken en yüksek konsantrasyon 915 mg Cl₂/L ile KOM'da gözlemlenmiştir.

Bu bölümde gaz geri devirli ve devirsiz sistemde anot kombinasyonlarını değiştirmenin kirleticiler üzerindeki etkileri anlaşılmaya çalışılmıştır. Gaz geri devrettirmenin TAK konsantrasyonu üzerindeki etkisi ve buna bağlı olarak gelişen özellikle NH₃-N giderim verimi, nitrat ve AOX konsantrasyonu üzerindeki etkileri anlaşılmaya çalışılmıştır.

4.3. NFK Atık Suyuna Uygulanan EOx Çalışma Sonuçları

Bu bölüme ait çalışmalar BDD/SS (BDD) ve TRI/SS (TRI) olmak üzere bir anot ve bir katot kullanılarak R1'de gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler ön arıtım uygulanmayan sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantresi olan NFK atık suyunda gerçekleştirilmiştir. Bölümde bahsedilen giderim verimleri yalnızca NFK atık suyuna uygulanan EOx prosesine ait verilerdir.

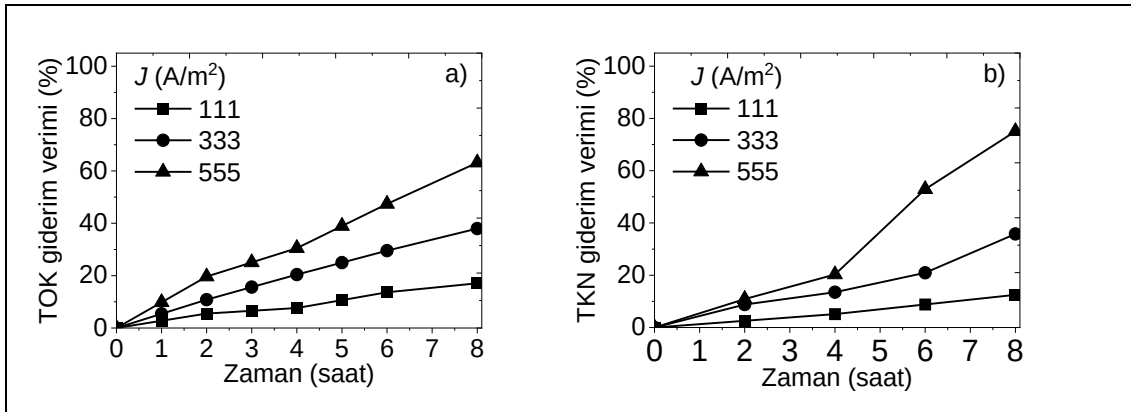
4.3.1. Akım Yoğunluğu Etkisi

EOx dahil olmak üzere herhangi bir elektrokimyasal teknolojide kirletici giderim verimini etkileyen en önemli deneysel parametrelerden biridir çünkü doğrudan reaksiyon kinetiği ile ilgilidir [144].

Deneysel çalışmalar, TRI anot kullanılan deneylere oranla (Bölüme 4.1.2) neredeyse iki kat daha yüksek KOİ ve TOK giderim verimliliği gösteren BDD anot ve bir paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, NFK atık suyu pH değerinde (pH 7.4) 111 A/m², 333 A/m² ve 555 A/m² olmak üzere üç farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. NFK atık suyu, yüksek

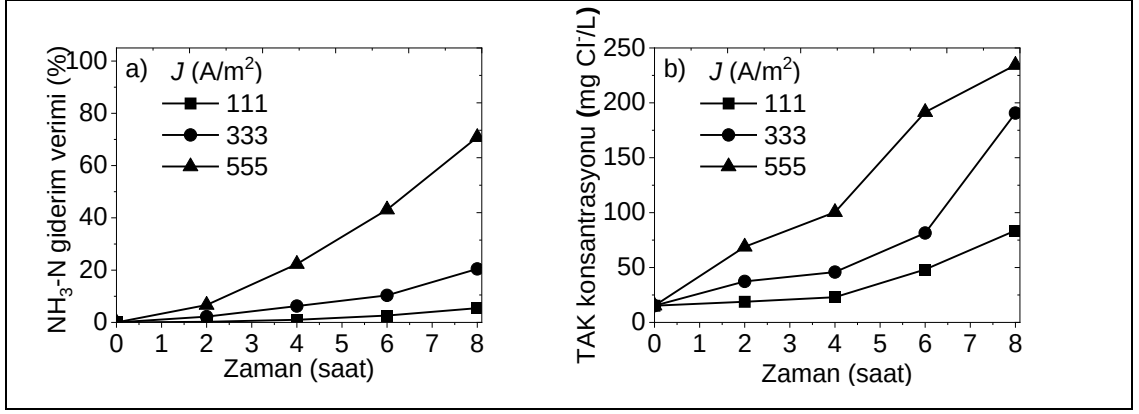
konsantrasyonlarda KOİ, TOK, TKN ve ayrıca yine yüksek konsantrasyonlara klorür ve sülfat iyonları içermektedir. TOK, TKN, $\text{NH}_3\text{-N}$ giderim verimleri ve TAK konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri gözlemlenmiştir. Deneyler 8 saat süresince uygulanmıştır.

Bu kompleks atıksudaki organik maddeyi içeriğini belirlemek için KOİ, TOK ve TKN parametreleri kullanılmıştır. Bölüm 4.1.1’de olduğu gibi KOİ ve TOK trendleri birbirine benzer olduğundan yalnızca TOK giderim verimi grafiklendirilmiştir (Şekil 4.19). BDD anot kullanılarak gerçekleştirilen EOX deneylerinde 111 A/m^2 , 333 A/m^2 ve 555 A/m^2 akım yoğunlukları için TOK giderim verimleri sırasıyla %17.09, %37.99 ve %63.15 olarak gözlemlenmiştir. TKN giderim verimi ise 111 A/m^2 için %12.50, 333 A/m^2 için %35.81 ve 555 A/m^2 için %75.07 olarak ölçülmüştür. TOK giderim veriminde belirgin olmamasına rağmen TKN giderim veriminde özellikle akım yoğunluğunu 333 A/m^2 ’den 555 A/m^2 ’e artırılmasıyla gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: NFK atık suyuna akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) TOK giderim verimi, b) TKN giderim verimi.

Akım yoğunluğunun amonyak giderimi üzerindeki etkileri Şekil 4.20.a)’da gösterilmektedir. Akım yoğunluğu değeri 111 A/m^2 ’den 333 A/m^2 ’ye yükseldiğinde amonyum giderme verimi %5.46’dan %20.47’ye artarken, akım yoğunluğu değeri 333 A/m^2 ’den 555 A/m^2 ’ye yükseldiğinde ise bu değer %70.86’ya yükseldiği gözlemlenmiştir. TAK konsantrasyonu da tıpkı diğer parametreler gibi akım yoğunluğu arttıkça konsantrasyonunda artış meydana gelmiştir. Deney sonunda ise 111 A/m^2 , 333 A/m^2 ve 555 A/m^2 akım yoğunluğu değerleri için TAK konsantrasyonu sırasıyla $520 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$, $957 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$ ve $1440 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.20: NFK atık suyuna akım yoğunluğu etkisinin incelenmesi; a) NH_3-N giderim verimi, b) TAK konsantrasyonu.

Sonuç olarak, akım yoğunluğu arttıkça elektrokimyasal sistemdeki elektron transfer hızı artmakta dolayısıyla atıksudaki doğrudan ve dolaylı oksidasyon reaksiyonlarını hızları artmaktadır [144], [174].

4.3.2. Başlangıç pH Etkisi

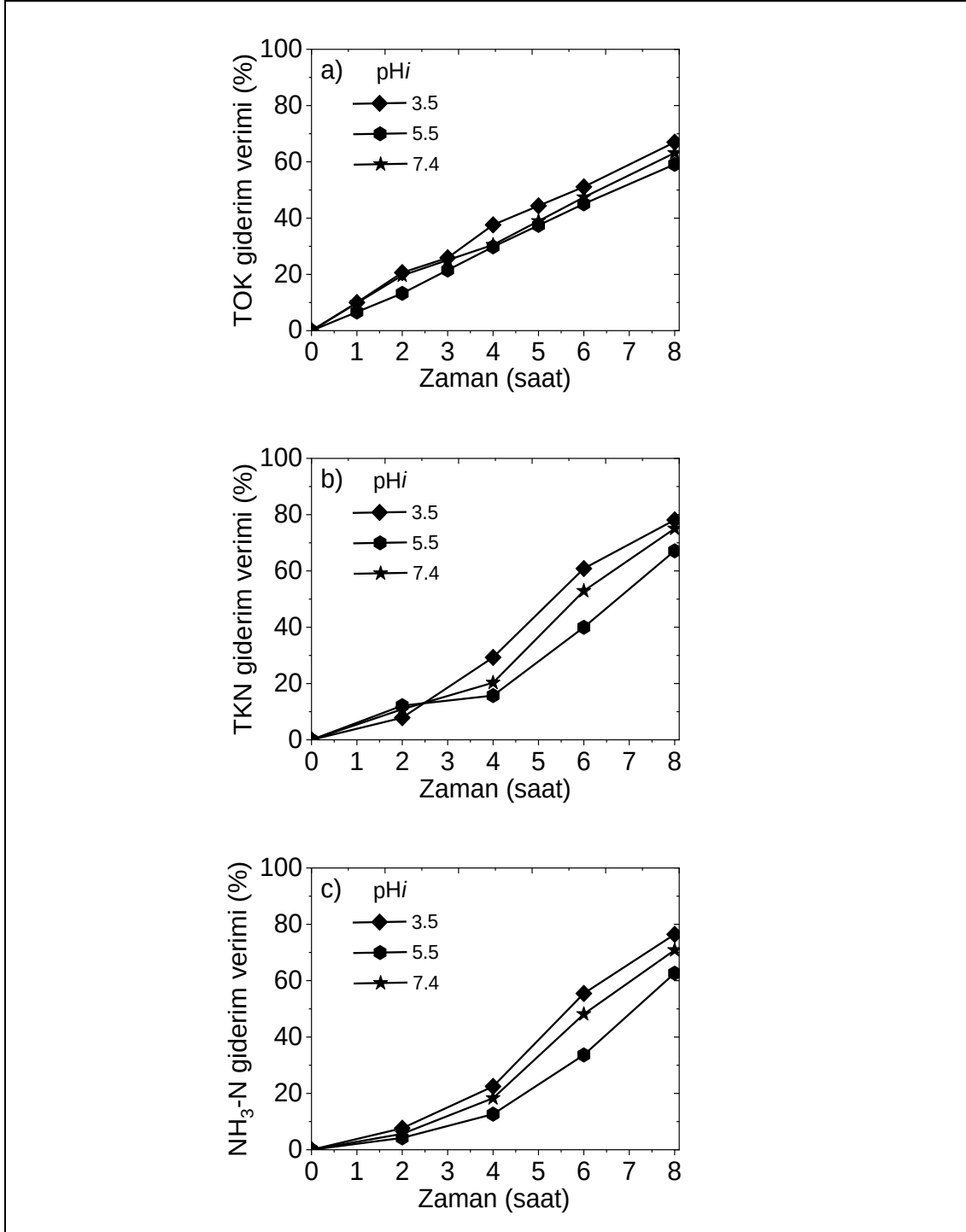
EOx prosesinde pH değeri çoğunlukla dolaylı oksidasyonu etkilediğini söyleyebilmek mümkündür. Ancak asidik, bazik ya da nötral pH değerlerinin kirleticiler üzerindeki etkisini tek bir kaniye indirgeyebilmek mümkün değildir. Her proses ve koşulları kendine özgü sonuçları doğurur.

Bu bölümde farklı pH değerlerinin kirleticiler üzerindeki etkileri ve kontrol parametreleri BDD anot kullanılarak incelenmiştir. Bu çerçevede TOK, TKN, NH_3-N giderim verimleri ve TAK konsantrasyonlarındaki değişimler anlık olarak gözlemlenmiştir. pH etkisini gözlemleyebilmek için pH 3.5, pH 5.5 ve pH 7.4 olmak üzere üç farklı değerde çalışılmıştır.

Çalışmalar Bölüm 4.3.1’de en çok kirleticiler giderim verimi elde edilen $555 A/m^2$ akım yoğunluğu ile gerçekleştirilmiştir. NFK atık suyunu ön arıtım olarak kimyasal koagülasyon mu yoksa EOx ile mi daha uygun maliyetli arıtabiliriz sorusunu aydınlatmak için koagülasyon çalışmalarında elde edilen TOK giderim verimiyle benzer giderim verimi elde edilmesine de dikkat edilmiştir.

Şekil 4.21’de BDD anot kullanılarak farklı pH ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen TOK (a) ve TKN (b) giderim verimleri gösterilmektedir. Deney sonunda elde edilen TOK giderim verimleri pH 3.5 için %66.97, pH 5.5 için %59.12 ve pH

7.4 için %63.15 olarak bulunmuştur (Şekil 4.21.a)). TKN giderimini incelendiğinde ise en yüksek giderim verimi %78.13 ile pHi3.5'te, en düşük giderim verimi ise %67.14 ile pHi5.5'te gözlemlenmiştir (Şekil 4.21.b)).



Şekil 4.21: NFK atık suyuna pHi etkisinin incelenmesi; a) TOK giderim verimi, b) TKN giderim verimi ve c) NH₃-N giderim verimi.

EOx prosesinde amonyumun oksidasyonu hem doğrudan hem de dolaylı mekanizmalar gerçekleşir. Baskın olan mekanizma (doğrudan veya dolaylı), ağırlıklı olarak ortamın pH'ına bağlı olarak değişir. Yüksek pH değerlerinde (>8) amonyak (serbest amonyak NH_3) anot yüzeyinde doğrudan mekanizma ile oksitlenir ve nihai ürün olarak N_2 gazı açığa çıkar. Düşük pH değerlerinde (pH 5.5) esas olarak amonyum (NH_4^+) SAK türleri reaksiyona girer (dolaylı oksidasyon) ve daha etkili olduğu bilinen kloraminler (Bölüm 4.1.3) oluşur [147]. Şekil 4.21.c)'da verilen sonuçlara göre amonyak giderim verimleri pH 3.5 için %76.44, pH 5.5 için %62.65 ve pH 7.4 için %70.86'dır.

4.4. Çalışmaların Maliyet Açısından Değerlendirilmesi

Tercih edilen prosesin istenilen kirletici giderim verimini sağlaması önemlidir ancak uygun maliyetli arıtımı prosesin büyük ölçekte uygulanabilirliği açısından çok önemlidir. SSMK arıtımı için birçok farklı fiziksel ve kimyasal yöntem tercih edilebilir ancak bu proseslerin tek başına kullanımları genellikle istenilen düzeyde arıtım verimini sağlayamaz veya sağlasa bile kirletici giderim maliyeti oldukça yüksektir [139].

Tablo 4.1'de yapılan tüm çalışmaların maliyet analizleri verilmektedir. Maliyet değerleri arıtmada giderilen kg KOİ başına (\$/kg KOİ) ücretlendirilmiştir. EOx prosesi uygulanan çalışmalarda her iki reaktör için pH ayarlama ve enerji maliyeti hesaba katılırken, kirlenen anotların fiziksel ve kimyasal olarak temizlenme maliyetleri ve iş gücü maliyetleri hesaplanmamıştır. Ayrıca gaz geri devrettirilen (R2) çalışmalarında vakum pompasının harcadığı enerji de hesaplanmamıştır. Koagülasyon prosesinin maliyet hesabı ise koagülan, pH ayarlama, çamur bertaraf ve karıştırma maliyetleri dahil edilerek hesaplanmıştır.

Öncelikle NFK atık suyunun arıtılabilirliğini incelemek amacıyla EOx ve kimyasal koagülasyon uygulanan gruptur. Bu deney grubunun 3.151 \$/kg KOİ ile en uygun maliyetli çalışması pH 3.5 değerinde ve 555 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiş ve %66.97'lik TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Kirletici konsantrasyonu oldukça fazla olan ve yüksek kirletici giderim verimi elde etmek için yüksek maliyet gerektiren bu kompleks matriksli atıksuyu ön arıtım yöntemi olarak kimyasal koagülasyon ile arıtılması çalışılmıştır (Bölüm 3.2). Alım kullanılan proseste koagülan maliyeti 0.327 \$/kg KOİ, pH ayarlama maliyeti

Tablo 4.1: Çalışmanın maliyet değerleri.

Deney no	Proses bilgileri					Maliyet değerleri			
	Proses	Anot kombinasyonu	Reaktör	pHi	Akım yoğunluğu	Koagülasyon	pH ayarlama	Esp	Toplam
	-	-	-	-	A/m ²	\$/kg KOİ	\$/kg KOİ	\$/kg KOİ	\$/kg KOİ
1	EOx	BDD/SS	R1	7.4	111	-	-	1.736	1.736
2	EOx	BDD/SS	R1	7.4	333	-	-	2.557	2.557
3	EOx	BDD/SS	R1	7.4	555	-	-	3.354	3.354
4	EOx	BDD/SS	R1	5.5	555	-	0.092	3.579	3.671
5	EOx	BDD/SS	R1	3.5	555	-	0.192	2.959	3.151
6	Koa+EOx	BDD/SS	R1	5.5	111	0.658	-	2.400	3.058
7	Koa+EOx	BDD/SS	R1	5.5	333	0.658	-	3.485	4.143
8	Koa+EOx	BDD/SS	R1	5.5	555	0.658	-	6.013	6.671
9	Koa+EOx	BDD/SS	R1	3.5	333	0.658	0.026	3.455	4.139
10	Koa+EOx	BDD/SS	R1	7.0	333	0.658	0.007	3.537	4.202
11	Koa+EOx	TRI/SS	R1	3.5	333	0.658	0.069	9.524	10.251
12	Koa+EOx	TRI/SS	R1	5.5	333	0.658	-	6.963	7.621
13	Koa+EOx	TRI/SS	R1	7.0	333	0.658	0.026	6.806	7.490
14	Koa+EOx	BDD/SS/BDD	R1	5.5	333	0.658	-	2.771	3.429
15	Koa+EOx	TRI/SS/TRI	R1	5.5	333	0.658	-	6.318	6.976
16	Koa+EOx	BDD/SS/TRI	R1	5.5	333	0.658	-	3.844	4.502
17	Koa+EOx	BDD/SS	R2	5.5	333	0.658	-	3.953	4.611
18	Koa+EOx	TRI/SS	R2	5.5	333	0.658	-	6.085	6.743
19	Koa+EOx	BDD/SS/BDD	R2	5.5	333	0.658	-	3.035	3.693
20	Koa+EOx	TRI/SS/TRI	R2	5.5	333	0.658	-	5.511	6.169
21	Koa+EOx	BDD/SS/TRI	R2	5.5	333	0.658	-	3.829	4.487

0.244\$/kg KOİ, çamur bertaraf maliyeti 0.086 \$/kg KOİ ve karıştırma maliyeti ise 0.0004 \$/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Yaklaşık %65 TOK giderim verimi elde edilen proseste toplam maliyet değeri 0.658 \$/kg KOİ'dir. EOx prosesiyle benzer TOK giderim verimi elde edilen proseste kimyasal koagülasyonun oldukça uygun maliyetli bir yöntem olduğu görülmektedir. Dolayısıyla yüksek giderim verimlerine uygun maliyetli bir yaklaşım getirebilmek adına kimyasal koagülasyon bir ön arıtım olarak çalışmada tercih edilmiştir ve çalışma kimyasal koagülasyon işleminden sonra EOx prosesi uygulanarak sürdürülmüştür.

Bir anot ve bir katot kullanılarak gerçekleştirilen R1 çalışmalarında (deney 6-13) en uygun giderim verimi BDD anot kullanılan deneylerde elde edilmiştir. En uygun maliyet değeri 111 A/m² akım yoğunluğu değerinde elde edilse çalışma koşullarının uygun olmaması sebebiyle 333 A/m² akım yoğunluğuyla deneylere devam edilmiştir (Bölüm 4.1.1'de bahsedilmiştir). Farklı pH değerlerindeki maliyet farkı oldukça az olduğundan (4.1-4.2 \$/kg KOİ) PNFK atık suyu orijinal pH değeri olan pH5.5 ile çalışmalara devam edilmiştir. R1 için en maliyeti uygun arıtım BDD/SS/BDD kombinasyonunda 3.429 \$/kgKOİ 'dir. Bu kombinasyon NFK atık suyu için sağlanan toplam kirletici giderim verimleri KOİ için %97.25, TOK için %94.33, NH₃-N için %95.52 ve TKN için %99.25'tir (Tablo 4.2).

Gaz geri devri gerçekleştirilen R2 deney grubunda ise tıpkı R1'de olduğu gibi organik madde giderim verimi TRI anota göre oldukça üstün olan BDD/SS/BDD kombinasyonunda gözlemlenmiştir. Bu kombinasyon NFK atık suyu için sağlanan toplam kirletici giderim verimleri KOİ için %92.78, TOK için %91.40, amonyak için %97.64 ve TKN için %99.46'tir. toplam maliyet değeri 3.693 \$/kg KOİ olarak hesaplanan bu kombinasyon aynı koşullardaki R1'e göre daha maliyetli olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.2: Çalışmanın giderim verimi değerleri.

Deney no	Proses bilgileri					KOİ giderim verimleri			TOK giderim verimleri			NH ₃ -N giderim verimleri			TKN giderim verimleri		
	Proses	Anot kombinasyonu	Reaktör	pHi	Akım yoğunluğu A/m ²	Koa	EOx	Toplam	Koa	EOx	Toplam	Koa	EOx	Toplam	Koa	EOx	Toplam
	-	-	-	-	-	%			%			%			%		
1	EOx	BDD/SS	R1	7.4	111	-	21.54	21.54	-	17.09	17.09	-	5.46	5.46	-	12.5	12.50
2	EOx	BDD/SS	R1	7.4	333	-	45.49	45.49	-	37.99	37.99	-	20.47	20.47	-	35.81	35.81
3	EOx	BDD/SS	R1	7.4	555	-	72.16	72.16	-	63.15	63.15	-	70.86	70.86	-	75.07	75.07
4	EOx	BDD/SS	R1	5.5	555	-	68.13	68.13	-	59.12	59.12	-	62.65	62.65	-	67.14	67.14
5	EOx	BDD/SS	R1	3.5	555	-	75.98	75.98	-	66.97	66.97	3.7	76.44	76.44	45	78.13	87.97
6	Koa ¹ +EOx	BDD/SS	R1	5.5	111	62	33.05	74.55	65.5	28.60	75.36	3.7	45.30	47.32	45	55.91	75.75
7	Koa+EOx	BDD/SS	R1	5.5	333	62	86.21	94.75	65.5	77.3	92.16	3.7	94.36	94.56	45	93.91	96.65
8	Koa+EOx	BDD/SS	R1	5.5	555	62	99.58	99.84	65.5	87.03	95.52	3.7	96.59	97.46	45	98.24	99.03
9	Koa+EOx	BDD/SS	R1	3.5	333	62	83.20	93.61	65.5	74.49	91.19	3.7	92.07	92.36	45	91.7	95.43
10	Koa+EOx	BDD/SS	R1	7.0	333	62	86.37	94.82	65.5	77.39	92.19	3.7	98.75	98.79	45	98.42	99.13
11	Koa+EOx	TRI/SS	R1	3.5	333	62	26.06	72.28	65.5	20.82	72.68	3.7	94.54	94.74	45	88.60	93.73
12	Koa+EOx	TRI/SS	R1	5.5	333	62	34.32	75.04	65.5	27.08	74.84	3.7	97.37	97.46	45	93.70	96.53
13	Koa+EOx	TRI/SS	R1	7.0	333	62	34.58	75.14	65.5	27.24	74.89	3.7	99.26	99.28	45	97.25	98.48
14	Koa+EOx	BDD/SS/BDD	R1	5.5	333	62	92.78	97.25	65.5	83.57	94.33	3.7	95.35	95.52	45	98.64	99.25
15	Koa+EOx	TRI/SS/TRI	R1	5.5	333	62	32.48	74.34	65.5	25.44	74.27	3.7	100	100	45	90.94	95.01
16	Koa+EOx	BDD/SS/TRI	R1	5.5	333	62	60.03	84.81	65.5	51.92	83.40	3.7	95.51	95.68	45	95.13	97.32
17	Koa+EOx	BDD/SS	R2	5.5	333	62	73.05	89.75	65.5	68.11	88.99	3.7	96.21	96.35	45	98.25	99.03
18	Koa+EOx	TRI/SS	R2	5.5	333	62	40.11	77.24	65.5	36.66	78.14	3.7	99.37	99.39	45	95.72	97.64
19	Koa+EOx	BDD/SS/BDD	R2	5.5	333	62	81.02	92.78	65.5	75.08	91.40	3.7	97.55	97.64	45	99.02	99.46
20	Koa+EOx	TRI/SS/TRI	R2	5.5	333	62	38.24	76.53	65.5	33.78	77.15	3.7	100	100	45	90.58	94.81
21	Koa+EOx	BDD/SS/TRI	R2	5.5	333	62	59.63	84.65	65.5	54.43	84.27	3.7	98.18	98.24	45	93.21	96.26

Koa¹: Koagülasyon

Tablo 4.3: Tez çalışmasının diğer bazı çalışmalarla maliyet değerlerinin karşılaştırılması.

Ss arıtım prosesi	SSMK arıtma yöntemi	Maliyet kalemleri	Toplam maliyet (USD/kg KOİ)	KOİ giderim verimi (%)	KOİ ₀ (mg/L)	Ref
MBR+NF	Koagülasyon	-	1.52	%78	4135	[66]
A1-A2-O+MBR+NF+RO	Koagülasyon	Enerji+Kimyasal+ İş gücü	0.72	%84.1 (ÇOK)	3200	[84]
Biyolojik arıtma+RO	EC/EF	Enerji	13.76	%57	1300	[139]
2kademeli(DN-N)+UF+NF+RO	GAK ¹ /O ₃	-	7.83	%55.7	1680	[204]
Disk-tube-RO	EOx/EC	-	3.86	%96	8750	[205]
AN+DN-N+MBR+NF (LLNCU ³)	H/EC/PDS ²	Enerji	8.57	%87	1281	[119]

GAK¹: Granüler aktif karbon; H/EC/PDS²: Isı destekli peroksidisülfat + EC; LLNCU³: UF membran arıtımından sonraki Ss nanofiltrasyon konsantresi;

Tablo 4.3'te sızıntı suyu membran konsantrelerinin arıtımını çalışan bazı çalışmaların maliyet değerleri verilmiştir. Ding ve arkadaşları RO konsantresini EC/EF prosesiyle arıtılması çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında aynı reaktör içerisinde hem demir hem de DSA anot kullanarak (1 adet karbon katot) iki elektrokimyasal prosesin katkısını incelemişlerdir. Bu proste %57 KOİ giderimi elde etmişler ve maliyetlerini 13.76 \$/KOİ olarak hesaplamışlardır [139]. RO konsantresi çalışan bir başka çalışmada EC ve EOx proseslerini birbiri ardına uygulayarak arıtım gerçekleştirilmiştir. Çalışmada EC ve EOx için kullanılan anotlar birbirlerine seri olarak bağlanmış ve %96'lık KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu optimum koşullara karşılık gelen maliyet değeri ise 3.86 \$/kg KOİ olarak hesaplanmıştır [205]. Tablo 4.3'daki maliyet değerleri ve giderim verimleri karşılaştırıldığında çalışmamızın çalışmalar arasında uygun maliyetli olduğu görülmektedir [139]- [119].

Koagülasyon prosesi ile arıtım gerçekleştiren çalışmaların uygun maliyetli olduğu görülmektedir [66], [84]. Ancak koagülasyon prosesinin kısıtlı kirleticiler giderme kapasitelerinin olduğu da bilinmektedir. Tablo 2.9' da literatürde detaylı bir inceleme gerçekleştirildiğinde yüksek organik madde giderim verimlerinin ancak birden fazla arıtma proseslerini bir arada kullanmayla sağlanabildiği gözlemlenmiştir. Bu tez çalışmasında uygun ön arıtım maliyetine imkân veren koagülasyon prosesini kullanmanın bu kompleks suyu arıtmada ne denli maliyet avantajı da sağladığı ortaya konulmuştur.

4.5. R1 ve R2 İşletilirken Karşılaşılan Sorunlar

Sistemde anlık olarak gaz türlerinin ve debilerinin belirlenmesi istenmiş ancak sorunlarla karşılaşmıştır. Sistemdeki gazın bir dedektör yardımıyla izlenmesi için alımın gerçekleştirileceği firmadan demo cihaz temin edilmiştir (Prosesle uygun kalibrasyonu belirleyebilmek açısından). Yapılan çalışmalar sonucu düşük amper değerlerinde bile gerçekleştirilen deneylerde yüksek miktarda üretilen gaz miktarı ve gaz kompozisyonunun yaklaşık %85 ve üzerini kapsayan H₂ gazı üretimi cihaz ölçümünde sorun çıkmasına sebep olmuştur. Oluşan gaz seyreltilme yoluna gidilmiş ancak ölçümlerin tutarsızlığı sebebiyle bu yöntemin uygulanmasına imkân sağlanamamıştır.

Sistemde üretilen gaz türlerinden bazılarını belirleyebilmek için bazı ölçümler gerçekleştirilmiştir. Deneme için yapılan ölçümlerde sadece H_2 , O_2 , CO_2 , CO ve diğer gazlar olmak üzere % hacim oranlarında gaz kompozisyonu tanımlanabilmiştir. Ayrıca belirlenmesi amaçlanan Cl_2 ve N_2 gaz türleri gerçekleştirilen analizlerde yalnızca varlığı (nicel bir gözlem yalnız hacimsel olarak elde edilebilmiştir) ispatlanabilmiştir.

Sistem içerisinde oluşan proses gazının sistem içerisine geri devrettirilmesi ile gerçekleşecek R2 çalışmalarının sistem optimizasyonunda bir hayli problem yaşanmıştır. Sistemde oluşan basıncın dengelenmesindeki problemler, tahmin edilenin tersine sistem içerisindeki gazın iç basıncı yenememesinden ötürü kendiliğinden sistemin içerisine devrinin gerçekleşmemesi, içeri verilen gaz debisinin optimizasyonunda karşılaşılan sıkıntılar, sistem içerisindeki gaz devrinin çok düşük debili bir pompa ile yapılması gerekliliği (içeride vakum oluşmaması için), pompa temini ve debi optimizasyonu karşılaşılan sorunlar vb. Sistemin içerisine verilen gaz geri devri debi artırıldıkça atıksuyun köpürmesine sebep olduğundan en yüksek 30mL/dak debi ile sistem içerisine verilebilmiştir. Bu debi aynı zamanda sistem içerisinde $333 A/m^2$ akım yoğunluğunda üretilen ortalama gaz debisine de tekabül etmektedir.

EOx prosesi kompleks yapıları atıksuların arıtımı için oldukça avantajlı bir prosesdir. Ancak yüksek organik madde giderimi gerçekleştirilen BDD anotun yüksek maliyetli olması, anotların kirlenmesi ve fiziksel ve kimyasal temizlenme ihtiyacında karşılaşılabilecek sorunlar ve temizleme maliyeti sistemin olumsuz olabileceği kısımlarıdır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

- Reaktör 1- çalışmalarına ait sonuçlar (anot/katot)

Çalışma, Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ (aktif) anot ve BDD (inaktif) anotları ile gerçekleştirilmiştir. Her iki anotun çalışılan sızıntı suyu nanofiltrasyon konsantrisindeki KOİ, TOK, TKN ve NH₃-N giderim verimleri, toplam aktif klor, serbest aktif klor, kloramin, nitrat ve AOX konsantrasyonları açısından karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve davranışları anlaşılmaya çalışılmıştır.

Organik madde gideriminde BDD anotun TRI anota göre üstünlüğü açıkça gözlemlenmiştir. Amonyak gideriminde, BDD anotun TRI anot kadar verimli olduğu gözlemlenmiştir. Toplam aktif klor, serbest aktif klor ve kombine klor konsantrasyonları TRI anotta daha yüksek değerlerde üretildiği gözlemlenmiştir. Proses başlangıcında neredeyse TAK konsantrasyonunun tamamı kombine klor türlerinden oluşurken, deney süresi sonunda SAK konsantrasyonu biriktiği gözlemlenmiştir. Nitrat deney süresi boyunca oluştuğu ve nitrat oluşum potansiyelinin TRI anotta daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. AOX oluşum-giderim profilleri, anot türüne ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişim göstermiştir. AOX oluşum potansiyelinin BDD anotta daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Aşama-1 DYÜ'lerden biri olan metan, dibromokloro- (THM'ler) ve EPA yöntemi 555.1'de belirtilen yaygın olarak bilinen 12 DYÜ'den biri olan Kloropikrin (diğer DYÜ) GC-MS analizinde gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak Asetonitril, bromokloro- (HAN'ler), 2-Propanon, 1,1,1-trikloro- (HK'ler) vb. yarı uçucu organikler de gözlenmiştir.

- Reaktör 1-2 karşılaştırmasına ait sonuçlar

Çalışmalarda, PNFK atık suyuna (pHi 5.5) 333 A/m² akım yoğunluğunda EOx prosesi uygulanmıştır. BDD ve BDD* çalışmalarının her ikisinde de anotta organik madde giderimi R1>R2 olarak gözlemlenirken, TRI ve TRI* kombinasyonlardaki organik madde giderimi R2'de daha fazla olduğu görülmüştür. Her iki kombinasyon için EOx sırasında oluşan proses gazı sisteme geri verildiğinde TAK konsantrasyonunda artış gözlemlenmiştir. Her iki anot kombinasyon çalışmalarında amonyak gideriminin R2'de daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Nitrat oluşum potansiyelinin ise R2 çalışmalarında R1'e göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu

durumun aksine gaz geri devrinin AOX oluşumunu azalttığı gözlemlenmiştir. Aktif ve inaktif anotların tek bir reaktör içerisinde birlikte kullanıldığı çalışmalarda (KOM), genellikle giderim verimlerinin BDD*ve TRI* değerlerinin arasında yer aldığı görülmüştür. Yalnızca reaksiyon süresi sonunda AOX konsantrasyonları KOM (1080 mg Cl₂/L) > BDD*(667 mg Cl₂/L) > TRI*(605 mg Cl₂/L) sıralamasıyla olduğu gözlemlenmiştir.

R1 deney grubu için uygun maliyetli arıtım BDD/SS/BDD kombinasyonunda gerçekleşmiş olup, maliyeti 3.429 \$/kgKOİ olarak hesaplanmıştır. Bu kombinasyon sızıntı suyu membran konsantresi için sağlanan toplam kirletici giderim verimleri KOİ için %97.25, TOK için %94.33, amonyak için %95.52 ve TKN için %99.25 olarak gözlemlenmiştir. Gaz geri devri gerçekleştirilen R2 deney grubunda ise tıpkı R1’de olduğu gibi organik madde giderim verimi TRI anota göre oldukça üstün olan BDD/SS/BDD kombinasyonunda gözlemlenmiştir. Bu kombinasyon sızıntı suyu membran konsantresi için sağlanan toplam kirletici giderim verimleri KOİ için %92.78, TOK için %91.40, amonyak için %97.64 ve TKN için %99.46 olarak gözlemlenmiştir. Toplam maliyet değeri 3.693 \$/kg KOİ olarak hesaplanan bu kombinasyon aynı koşullardaki R1’e göre daha maliyetli olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1]Schiopu A. M., Gavrilesu M., (2010), "Options for the treatment and management of municipal landfill leachate: common and specific issues", *Clean-Soil, Air, Water*, 38 (12), 1101–1110.
- [2]Pasalari H., Farzadkia · Mahdi, Gholami M., Emamjomeh M. M., (2019), "Management of landfill leachate in Iran: Valorization, characteristics, and environmental approaches", 17 335–348.
- [3]Kang K. H., Shin H. S., Park H., (2002), "Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications", *Water Research*, 36 (16), 4023–4032.
- [4]Fernandes A., Labiadh L., Ciríaco 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.
- [5]Calabrò 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 (1–3), 962–968.
- [6]Calabrò P. S., Gentili E., Meoni C., Orsi S., Komilis D., (2018), "Effect of the recirculation of a reverse osmosis concentrate on leachate generation: A case study in an Italian landfill", *Waste Management*, 76 643–651.
- [7]He R., Tian B. H., Zhang Q. Q., Zhang H. T., (2015), "Effect of fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process", *Waste Management*, 38 (1), 232–239.
- [8]Zhou B., Yu Z., Wei Q., Long H. Y., Xie Y., Wang Y., (2016), "Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode", *Applied Surface Science*, 377 406–415.
- [9]Keyikoglu R., Karatas O., Rezanian H., Kobya M., Vatanpour V., Khataee A., (2021), "A review on treatment of membrane concentrates generated from landfill leachate treatment processes", *Separation and Purification Technology*, 259.
- [10]El Kateb M., Trelu C., Darwich A., Rivallin M., Bechelany M., Nagarajan S., Lacour S., Bellakhal N., Lesage G., Hérán M., Cretin M., (2019), "Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates", *Water Research*, 162 446–455.

- [11]Ren X., Song K., Xiao Y., Zong S., Liu D., (2020), "Effective treatment of spacer tube reverse osmosis membrane concentrated leachate from an incineration power plant using coagulation coupled with electrochemical treatment processes", *Chemosphere*, 244.
- [12]WB, (2018), *What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050*, The World Bank.
- [13]CSB, (2016), *Ulusal atık yönetimi eylem planı 2023*, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- [14]TÜİK, (2020), *Atık istatistikleri*, Türkiye İstatistik Kurumu.
- [15]Vaverková M. D., (2019), "Landfill impacts on the environment-Review", *Geosciences* , 9 (10), 431–447.
- [16]Letcher Trevor M., Vallero Daniel A., (2019), "Waste: A Handbook for Management", 2nd Edition, Elsevier Inc.
- [17]LMOP, (2021), *LFG energy project development handbook*, Landfill Methane Outreach Program.
- [18]Zappini G., Cocca P., Rossi D., (2010), "Performance analysis of energy recovery in an Italian municipal solid waste landfill", *Energy*, 35 (12), 5063–5069.
- [19]Costa F. M., Daflon S. D. A., Bila D. M., Fonseca F. V., Campos J. C., (2018), "Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes", *Waste Management*, 76, 606–613.
- [20]Christensen T. H., Kjeldsen P., (1995), "Landfill emissions and environmental impact: An introduction", *Proceedings of Sardinia 95 - Fifth International Landfill Symposium*, 3-12,Cagliari, Italy 1-6 October.
- [21]CSB, (2014), *Düzenli depolama tesisleri saha yönetimi ve işletme kılavuzu*, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- [22]Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H., (2002), "Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (4), 297–336.
- [23]Christensen T. H., Kjeldsen P., (1989), "Basic biochemical processes in landfills", In: "Sanitary Landfilling: Process, Technology, and Environmental Impact", Christensen T. H, Cossu R., Stegmann R., Editors, Academic Press, Elsevier Inc.
- [24]Reinhart D. R., McCreanor P. T., Townsend T., (2002), "The bioreactor landfill: Its status and future", *Waste Management & Research*, 20 (2), 172–186.

- [25]Kumar S., Chiemchaisri C., Mudhoo A., (2011), "Bioreactor landfill technology in municipal solid waste treatment: An overview", *Critical Reviews in Biotechnology*, 31 (1), 77–97.
- [26]Kim H., Jang Y.-C., Townsend T., (2011), "The behavior and long-term fate of metals in simulated landfill bioreactors under aerobic and anaerobic conditions", *Journal of Hazardous Materials*, 194 369–377.
- [27]Calmano W., Hong J., Förstner U., (1993), "Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential", *Water Science and Technology*, 28 (8–9), 223–235.
- [28]Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I., (1999), "Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release", *Science of the Total Environment*, 228 (2–3), 135–152.
- [29]Mandal P., Dubey B. K., Gupta A. K., (2017), "Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope", *Waste Management*, 69 250–273.
- [30]Robinson T., (2017), "Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates", *Waste Management*, 63 299–309.
- [31]Luo H., Cheng Y., He D., Yang E. H., (2019), "Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash", *Science of The Total Environment*, 668 90–103.
- [32]Moody C. M., Townsend T. G., (2017), "A comparison of landfill leachates based on waste composition", *Waste Management*, 63 267–274.
- [33]Aziz S. Q., Aziz H. A., Baskir M. J. K., Mojiri A., (2014), "Municipal landfill leachate treatment techniques: An overview", In: "Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems", 1st Edition., IJSRPUB.
- [34]Show P. L., Pal P., Leong H. Y., Juan J. C., Ling T. C., (2019), "A review on the advanced leachate treatment technologies and their performance comparison: an opportunity to keep the environment safe", *Environmental Monitoring and Assessment*, 191 227–255.
- [35]Torretta V., Ferronato N., Katsoyiannis I. A., Tolkou A. K., Airoidi M., (2016), "Sustainability novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: a review", *Sustainability*, 9, 9–48.
- [36]Fernandes A., Pacheco M. J., Ciriaco L., Lopes A., (2015), "Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future", *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 183–200.
- [37]Deng Y., Englehardt J. D., (2007), "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment", *Waste Management*, 27 (3), 380–388.

- [38] Miao L., Yang G., Tao T., Peng Y., (2019), "Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments – A review", *Journal of Environmental Management*, 235, 178–185.
- [39] Kurniawan T. A., Lo W., Chan G. Y. S., (2006), "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 129 (1–3), 80–100.
- [40] 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.
- [41] Chen W., Zhang A., Gu Z., Li Q., (2018), "Enhanced degradation of refractory organics in concentrated landfill leachate by Fe⁰/H₂O₂ coupled with microwave irradiation", *Chemical Engineering Journal*, 354 680–691.
- [42] Del Moro G., Prieto-Rodríguez L., De Sanctis M., Di Iaconi C., Malato S., Mascolo G., (2016), "Landfill leachate treatment: Comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter", *Chemical Engineering Journal*, 288 87–98.
- [43] Silva A. J. C., Santos E. V., Oliveira Morais C. C., Martínez-Huitle C. A., Castro S. S. L., (2013), "Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor", *Chemical Engineering Journal*, 233 47–55.
- [44] Barbosa Segundo I. D., Silva T. F. C. V., Moreira F. C., Silva G. v., Boaventura R. A. R., Vilar V. J. P., (2019), "Sulphur compounds removal from an industrial landfill leachate by catalytic oxidation and chemical precipitation: From a hazardous effluent to a value-added product", *Science of The Total Environment*, 655, 1249–1260.
- [45] Cui Y. H., Xue W. J., Yang S. Q., Tu J. L., Guo X. L., Liu Z. Q., (2018), "Electrochemical/peroxydisulfate/Fe³⁺ treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration", *Chemical Engineering Journal*, 353, 208–217.
- [46] Ahmed F. N., Lan C. Q., (2012), "Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review", *Desalination*, 287, 41–54.
- [47] Liu J., Zhang H., Zhang P., Wu Y., Gou X., Song Y., Tian Z., Zeng G., (2017), "Two-stage anoxic/oxic combined membrane bioreactor system for landfill leachate treatment: Pollutant removal performances and microbial community", *Bioresource Technology*, 243, 738–746.
- [48] Zhao R., Novak J. T., Goldsmith C. D., (2012), "Evaluation of on-site biological treatment for landfill leachates and its impact: A size distribution study", *Water Research*, 46 (12), 3837–3848.

- [49] Ahn W. Y., Kang M. S., Yim S. K., Choi K. H., (2002), "Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process", *Desalination*, 149 (1–3), 109–114.
- [50] Amaral M. C. S., Moravia W. G., Lange L. C., Roberto M. M. Z., Magalhães N. C., dos Santos T. L., (2015), "Nanofiltration as post-treatment of MBR treating landfill leachate", *New Pub: Balaban*, 53 (6), 1482–1491.
- [51] Safarpour M., Vatanpour V., Khataee A., Zarrabi H., Gholami P., Yekavalangi M. E., (2017), "High flux and fouling resistant reverse osmosis membrane modified with plasma treated natural zeolite", *Desalination*, 411 89–100.
- [52] Zhang Q. Q., Tian B. H., Zhang X., Ghulam A., Fang C. R., He R., (2013), "Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants", *Waste Management*, 33 (11), 2277–2286.
- [53] Guvenc S., Dincer K., Engineering G. V.-J. of W. P., 2019 undefined, (2019), "Performance of electrocoagulation and electro-fenton processes for treatment of nanofiltration concentrate of biologically stabilized landfill leachate", *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100863.
- [54] Chen W., Gu Z., Wen P., Li Q., (2019), "Degradation of refractory organic contaminants in membrane concentrates from landfill leachate by a combined coagulation-ozonation process", *Chemosphere*, 217, 411–422.
- [55] Carvajal-Flórez E., Santiago-Alonso Cardona-Gallo, (2019), "Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate", *Environmental Science and Pollution Research*, 26 (16), 15725–15753.
- [56] 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.
- [57] Xiong C., Li G., Zhang Z., Xia Z., Li J., Ye H., (2015), "Technique for advanced electrochemical oxidation treatment of nanofiltration concentrate of landfill leachate", *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 19 (4), 355–360.
- [58] Wang Y., Li X., Zhen L., Zhang H., Zhang Y., Wang C., (2012), "Electro-fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, 115–121.
- [59] Li J., Zhao L., Qin L., Tian X., Wang A., Zhou Y., Meng L., Chen Y., (2016), "Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – fenton processes", *Chemosphere*, 146, 442–449.
- [60] Li X., Zhu W., Wu Y., Wang C., Zheng J., Xu K., Li J., (2015), "Recovery of potassium from landfill leachate concentrates using a combination of cation-exchange membrane electrolysis and magnesium potassium phosphate crystallization", *Separation and Purification Technology*, 144, 1–7.

- [61] Qiao M., Zhao X., Wei X., (2018), "Characterization and treatment of landfill leachate membrane concentrate by $\text{Fe}^{2+}/\text{NaClO}$ combined with advanced oxidation processes", *Scientific Reports*, 8 (1), 1–9.
- [62] Huang J., Chen J., Xie Z., Xu X., (2014), "Treatment of nanofiltration concentrates of mature landfill leachate by a coupled process of coagulation and internal micro-electrolysis adding hydrogen peroxide", *Environmental Technology*, 36 (8), 1001–1007.
- [63] Soomro G. S., Qu C., Ren N., Meng S., Li X., Liang D., Zhang S., Li Y., (2020), "Efficient removal of refractory organics in landfill leachate concentrates by electrocoagulation in tandem with simultaneous electro-oxidation and in-situ peroxone", *Environmental Research*, 183, 109249.
- [64] Top S., Sekman E., Hoşver S., Bilgili M. S., (2011), "Characterization and electrocaogulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant", *Desalination*, 268 (1–3), 158–162.
- [65] Xu J., Long Y., Shen D., Feng H., Chen T., (2017), "Optimization of fenton treatment process for degradation of refractory organics in pre-coagulated leachate membrane concentrates", *Journal of Hazardous Materials*, 323, 674–680.
- [66] 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.
- [67] Zhao J., Ouyang F., Yang Y., Tang W., (2020), "Degradation of recalcitrant organics in nanofiltration concentrate from biologically pretreated landfill leachate by ultraviolet-fenton method", *Separation and Purification Technology*, 235, 116076.
- [68] Ye W., Liu H., Jiang M., Lin J., Ye K., Fang S., Xu Y., Zhao S., van der Bruggen B., He Z., (2019), "Sustainable management of landfill leachate concentrate through recovering humic substance as liquid fertilizer by loose nanofiltration", *Water Research*, 157, 555–563.
- [69] Fu J., He X., Zhu J., Gu W., Li X., (2018), "Three-dimensional electro-fenton oxidation of landfill leachate concentrates using MnO_2 -doped TiO_2 -coated granular activated carbon as catalytic particle electrodes", *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 5872–5887.
- [70] Wu Y., Zhou S., Qin F., Ye X., Zheng K., (2010), "Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM)", *Journal of Hazardous Materials*, 180 (1–3), 456–465.
- [71] Hunce S. Y., Akgul D., Demir G., Mertoglu B., (2012), "Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials", *Waste Management*, 32 (7), 1394–1400.

- [72] Labiadh L., Fernandes A., Ciríaco 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.
- [73] Kallel A., Ellouze M., Trabelsi I., (2017), "Co-management of landfill leachate concentrate with brick waste by solidification/stabilization treatment", *Arabian Journal of Geosciences*, 10 (4), 1–12.
- [74] Xingxing Q., Chaojie Z., Ying Z., (2015), "Treatment of Landfill Leachate RO Concentrate by VMD", *Proceedings of the 2015 AASRI International Conference on Circuits and Systems*, 13–17, Paris, France, 9-10 August.
- [75] Hendrych J., Hejralová R., Kroužek J., Špaček P., Sobek J., (2019), "Stabilisation/solidification of landfill leachate concentrate and its residue obtained by partial evaporation", *Waste Management*, 95, 560–568.
- [76] Yue D., Xu Y., Mahar R. B., Liu F., Nie Y., (2007), "Laboratory-scale experiments applied to the design of a two-stage submerged combustion evaporation system", *Waste Management*, 27 (5), 704–710.
- [77] Ye Z. L., Hong Y., Pan S., Huang Z., Chen S., Wang W., (2017), "Full-scale treatment of landfill leachate by using the mechanical vapor recompression combined with coagulation pretreatment", *Waste Management*, 66, 88–96.
- [78] Yang B. Q., Yang J. M., Yang H., Liu Y. M., Li X. K., Wang Q. Z., Pan X. J., (2018), "Co-bioevaporation treatment of concentrated landfill leachate with addition of food waste", *Biochemical Engineering Journal*, 130, 76–82.
- [79] Benyoucef F., Makan A., el Ghmari A., Ouatmane A., (2016), "Optimized evaporation technique for leachate treatment: Small scale implementation", *Journal of Environmental Management*, 170, 131–135.
- [80] Wang H. wei, Li X. yue, Hao Z. peng, Sun Y. jie, Wang Y. nan, Li W. hua, Tsang Y. F., (2017), "Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/UV)", *Journal of Environmental Management*, 191, 244–251.
- [81] Martin-Utrillas M., Reyes-Medina M., Curiel-Esparza J., Canto-Perello J., (2014), "Hybrid method for selection of the optimal process of leachate treatment in waste treatment and valorization plants or landfills", *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17 (4), 873–885.
- [82] di Palma L., Ferrantelli P., Merli C., Petrucci E., (2002), "Treatment of industrial landfill leachate by means of evaporation and reverse osmosis", *Waste Management*, 22 (8), 951–955.
- [83] Jin P. K., Ren W. A., Wang X. C. C., (2012), "Characterization of Al-Humic complexation and coagulation mechanism", *Advanced Materials Research*, 337–377, 964–970.

- [84]Chu D., Ye Z.-L., Chen S., (2020), "Interactions among low-molecular-weight organics, heavy metals, and Fe (III) during coagulation of landfill leachate nanofiltration concentrate", *Waste Management*, 104, 51–59.
- [85]Sun Y., Sun X., Zhao Y., (2011), "Comparison of semi-aerobic and anaerobic degradation of refuse with recirculation after leachate treatment by aged refuse bioreactor", *Waste Management*, 31 (6), 1202–1209.
- [86]Dzolev Nikola M, Vujic Goran V, (2016), "Impact assessment of concentrate recirculation on the landfill gas production", *Thermal Science*, 20 (4), 1283–1294.
- [87]Talalaj I. A., Biedka P., (2015), "Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis", *Ecological Engineering*, 85, 185–192.
- [88]Talalaj I. A., (2015), "Mineral and organic compounds in leachate from landfill with concentrate recirculation", *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (4), 2622–2633.
- [89]Rosenfeldt E. J., Linden K. G., Canonica S., von Gunten U., (2006), "Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂", *Water Research*, 40 (20), 3695–3704.
- [90]Von Gunten U., (2003), "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation", *Water Research*, 37 (7), 1443–1467.
- [91]Zheng K., Zhou S. Q., Sha S., Yang M. M., (2011), "Degradation kinetics of ozone oxidation on landfill leachate rejected by RO treatment", *Huanjing Kexue/Environmental Science*, 32 (10), 2966–2970.
- [92]Wang H., Wang Y., Lou Z., Zhu N., Yuan H., (2017), "The degradation processes of refractory substances in nanofiltration concentrated leachate using micro-ozonation", *Waste Management*, 69, 274–280.
- [93]Amaral-Silva N., Martins R. C., Castro-Silva S., Quinta-Ferreira R. M., (2016), "Ozonation and perozonation on the biodegradability improvement of a landfill leachate", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (1), 527–533.
- [94]He Y., Zhang H., Li J. J., Zhang Y., Lai B., Pan Z., (2018), "Treatment of Landfill Leachate Reverse Osmosis Concentrate from by Catalytic Ozonation with γ -Al₂O₃", 35 (5), 501–511.
- [95]Chen W. M., Zhang A. P., Li M., Jiang G., Li Q., (2017), "Decomposition of organics in concentrated landfill leachate with ozone/hydrogen peroxide system: Oxidation characteristics and Spectroscopic analyses", *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*, 37 (6), 2160–2172.

- [96]Fenton H. J. H., (1894), "LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron", Journal of the Chemical Society, Transactions, 65, 899–910.
- [97]Ghasemi M., Khataee A., Gholami P., Soltani R. D. C., Hassani A., Orooji Y., (2020), "In-situ electro-generation and activation of hydrogen peroxide using a CuFeNLDH-CNTs modified graphite cathode for degradation of cefazolin", Journal of Environmental Management, 267, 110629.
- [98]Neyens E., Baeyens J., (2003), "A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique", Journal of Hazardous Materials, 98 (1–3), 33–50.
- [99]Qi C., Liu X., Lin C., Zhang H., Li X., Ma J., (2017), "Activation of peroxymonosulfate by microwave irradiation for degradation of organic contaminants", Chemical Engineering Journal, 315, 201–209.
- [100]Teng C., Zhou K., Zhang Z., Peng C., Chen W., (2020), "Elucidating the structural variation of membrane concentrated landfill leachate during fenton oxidation process using spectroscopic analyses", Environmental Pollution, 256, 113467.
- [101]Koc-Jurczyk J., Jurczyk Ł., (2019), "Influence of pH in AOP on humic compounds removal from municipal landfill leachate concentrate after reverse osmosis", Journal of Ecological Engineering, 20 (2), 161–168.
- [102]Wu Y., Zhou S., Zheng K., Ye X., Qin F., (2011), "Mathematical model analysis of fenton oxidation of landfill leachate", Waste Management, 31 (3), 468–474.
- [103]Wu Y., Zhou S., Qin F., Lai Y., Peng H., (2009), "Oxidation and coagulation of humic substances from landfill leachate by fenton's reagent", Huagong Xuebao/CIESC Journal, 60 (10), 2609–2613.
- [104]Xu Y., Fan L., Huang Y., (2014), "Treatment of MBR-NF concentrate of landfill leachate by Fenton process.", Chinese Journal of Environmental Engineering, 8 (9), 3711–3717.
- [105]Wang G., Lu G., Yin P., Zhao L., Jimmy Yu Q., (2016), "Genotoxicity assessment of membrane concentrates of landfill leachate treated with fenton reagent and UV-fenton reagent using human hepatoma cell line", Journal of Hazardous Materials, 307, 154–162.
- [106]Hong M., Lu G., Hou C., She S., Zhu L., (2017), "Advanced treatment of landfill leachate membrane concentrates: performance comparison, biosafety and toxic residue analysis", Water Science and Technology, 76 (11), 2949–2958.
- [107]Seibert D., Diel T., Welter J. B., de Souza A. L., Módenes A. N., Espinoza-Quñones F. R., Borba F. H., (2017), "Performance of photo-fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate", Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (5), 4462–4470.

- [108] Yang Z., Wei W., (2016), "Comparison study of oxidative treatment of concentrated landfill leachate by UV-fenton, fenton and O₃", *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10 (7), 3853–3858.
- [109] Kolthoff I. M., Miller I. K., (1951), "The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium", *Journal of the American Chemical Society*, 73 (7), 3055–3059.
- [110] Yazici Guvenc S., (2019), "Optimization of COD removal from leachate nanofiltration concentrate using H₂O₂/Fe²⁺/heat – Activated persulfate oxidation processes", *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 7–17.
- [111] Kobya M., Soltani R. D. C., Omwene P. I., Khataee A., (2020), "A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms", *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100519.
- [112] Mojiri A., Ziyang L., Hui W., Ahmad Z., Tajuddin R. M., Abu Amr S. S., Kindaichi T., Aziz H. A., Farraji H., (2017), "Concentrated landfill leachate treatment with a combined system including electro-ozonation and composite adsorbent augmented sequencing batch reactor process", *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 253–262.
- [113] Brillas E., Martínez-Huitle C. A., (2015), "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643.
- [114] Hu Y., Lu Y., Liu G., Luo H., Zhang R., Cai X., (2018), "Effect of the structure of stacked electro-Fenton reactor on treating nanofiltration concentrate of landfill leachate", *Chemosphere*, 202, 191–197.
- [115] Varank G., Yazici Guvenc S., Dincer K., Demir A., (2020), "Concentrated leachate treatment by electro-fenton and electro-persulfate processes using central composite design", *International Journal of Environmental Research*, 14 (4), 439–461.
- [116] Li Z., Zhen L., Li X., Pan X., Wang Y., (2014), "Anodic oxidation of landfill leachate nanofiltration concentrates using BDD electrode", *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8 (11), 4662–4668.
- [117] Wang Q., Le C., Zhuo R., Deng P., Huang X., Han Y., Zhang Z., (2015), "landfill leachate by electrochemical oxidation process Treatment of concentrated water from nanofiltration of bio-treated", *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 9 (3), 1308–1312.
- [118] Varank G., Yazici Guvenc S., Demir A., (2020), "Electro-activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate oxidation of leachate nanofiltration concentrate: multiple-response optimization", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17 (5), 2707–2720.

- [119]Xue W. J., Cui Y. H., Liu Z. Q., Yang S. Q., Li J. Y., Guo X. L., (2020), "Treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration by electrochemically assisted heat activation of peroxydisulfate", *Separation and Purification Technology*, 231,115928.
- [120]Comninellis C., Chen G., (2010), "Electrochemistry for the environment", 1st Edition, Springer.
- [121]Sirés I., Brillas E., Oturan M. A., Rodrigo M. A., Panizza M., (2014), "Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review", *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (14), 8336–8367.
- [122]Nidheesh P. v., Gandhimathi R., (2012), "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview", *Desalination*, 299, 1–15.
- [123]Brillas E., Sirés I., Oturan M. A., (2009), "Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry", *Chemical Reviews*, 109 (12), 6570–6631.
- [124]Oturan N., Oturan M. A., (2018), "Electro-fenton process: Background, new developments, and applications", In: "Electrochemical Water and Wastewater Treatment", Martinez-Huitle C. A., Rodrigo M. A., and Scialdone O., Editors, Elsevier Inc.
- [125]Atmaca E., (2009), "Treatment of landfill leachate by using electro-fenton method", *Journal of Hazardous Materials*, 163 (1), 109–114.
- [126]Wang Y. R., Chu W., (2011), "Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode", *Water Research*, 45 (13), 3883–3889.
- [127]Zhou X., Zheng Y., Zhou J., Zhou S., (2015), "Degradation kinetics of photoelectrocatalysis on landfill leachate using codoped TiO₂/Ti photoelectrodes", *Journal of Nanomaterials*, 2015, 810579.
- [128]Zhang A., Gu Z., Chen W., Li Q., Jiang G., (2018), "Removal of refractory organic pollutants in reverse-osmosis concentrated leachate by microwave-fenton process", *Environmental Science and Pollution Research International*, 25 (29), 28907–28916.
- [129]Huang Z., Gu Z., Wang Y., Zhang A., (2019), "Improved oxidation of refractory organics in concentrated leachate by a Fe²⁺- enhanced O₃/H₂O₂ process", 26, 35797–35806.
- [130]Ji F., Zhang H., Li J., Lai B., (2017), "Treatment of reverse osmosis (RO) concentrate from an old landfill site by Fe⁰/PS/O₃ process", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92 (10), 2616–2625.

- [131]Li Z., Yuan S., Qiu C., Wang Y., Pan X., Wang J., Wang C., Zuo J., (2013), "Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment", *Electrochimica Acta*, 102, 174–182.
- [132]Wang H., Shen Y., Lou Z., Zhu N., Yuan H., Liu C., (2019), "Hydroxyl radicals and reactive chlorine species generation via E⁺-ozonation process and their contribution for concentrated leachate disposal", *Chemical Engineering Journal*, 360, 721–727.
- [133]Qin H., Chen H., (2016), "Pretreatment of concentrated leachate by the combination of coagulation and catalytic ozonation with Ce/AC catalyst", *Water Science and Technology*, 73 (3), 511–519.
- [134]İskurt Ç., Aliyev E., Gengec E., Kobya M., Khataee A., (2022), "Electrochemical oxidation of pretreated landfill leachate nanofiltration concentrate in terms of pollutants removal and formation of by-products", *Chemosphere*, 307 (3), 135954.
- [135]Song J., Li W., Li Y., Mosa A., Wang H., Jin Y., (2019), "Treatment of landfill leachate RO concentration by iron-carbon micro-electrolysis (ICME) coupled with H₂O₂ with emphasis on convex optimization method", *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 31 (1), 49–55.
- [136]An Z., Xu X., Xu X., (2012), "Treatment of Concentrated Liquid of Landfill Leachate by Coagulation and Micro-Electrolysis Strengthened by H₂O₂", *Advanced Materials Research*, 573–574, 492–496.
- [137]Sun X., Wang X., Liu Y., Lian Y., Meng L., Su Z., (2022), "Removing refractory organic matter from nanofiltration concentrated landfill leachate by electrooxidation combined with electrocoagulation: Characteristics and implication for leachate management", *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102747.
- [138]Wang Y., Zhou C., Meng G., Bai J., Geng X., LV Y., Chen X., (2020), "Treatment of landfill leachate membrane filtration concentrate by synergistic effect of electrocatalysis and electro-fenton", *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101458.
- [139]Ding J., Jiang M., Zhao G., Wei L., Wang S., Zhao Q., (2021), "Treatment of leachate concentrate by electrocoagulation coupled with electro-fenton-like process: Efficacy and mechanism", *Separation and Purification Technology*, 255, 117668.
- [140]Chen L., Li F., He F., Mao Y., Chen Z., Wang Y., Cai Z., (2022), "Membrane distillation combined with electrocoagulation and electrooxidation for the treatment of landfill leachate concentrate", *Separation and Purification Technology*, 291, 120936.
- [141]Rajeshwar Krishnan., Ibanez J. G., (1997), "Environmental electrochemistry : fundamentals and applications in pollution abatement", 1st Edition. Elsevier Science & Technology Books.

- [142]Sillanpää M., Shestakova M., (2017), "Electrochemical methods for water treatment: fundamentals, methods and full scale applications", 1st Edition., Elsevier Inc.
- [143]Martínez-Huitle C. A., Panizza M., (2018), "Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment", *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 62–71.
- [144]Anglada Á., Urtiaga A., Ortiz I., (2009), "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (12), 1747–1755.
- [145]Wang J. L., Xu L. J., (2012), "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (3), 251–325.
- [146]Ferro S., de Battisti A., Duo I., Comninellis C., Haenni W., Perret A., (2007), "Chlorine evolution at highly boron-doped diamond electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (7), 2614–2619.
- [147]Kapałka A., Katsaounis A., Michels N. L., Leonidova A., Souentie S., Comninellis C., Udert K. M., (2010), "Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtOx-IrO₂", *Electrochemistry Communications*, 12 (9), 1203–1205.
- [148]Cai J., Niu T., Shi P., Zhao G., (2019), "Boron-doped diamond for hydroxyl radical and sulfate radical anion electrogeneration, transformation, and voltage-free sustainable oxidation", *Small*, 15 (48), 1900153.
- [149]Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Singh D. N., Rodríguez-Chueca J., (2018), "Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review", *Water*, 10 (12), 1828–1848.
- [150]Anglada A., Urtiaga A., Ortiz I., (2009), "Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes", *Environmental Science & Technology*, 43 (6), 2035–2040.
- [151]Comninellis C., (1994), "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment", *Electrochimica Acta*, 39 (11–12), 1857–1862.
- [152]Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.-A., Rodrigo M. A., Comninellis Ch., (2003), "Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (3), D79.
- [153]Wendt H., Kreysa G., (1999), "Electrochemical Engineering", 1st Edition. Springer.

- [154]Cañizares P., Paz R., Lobato J., Sáez C., Rodrigo M. A., (2006), "Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant", *Journal of Hazardous Materials*, 138 (1), 173–181.
- [155]Liao C. H., Gurol M. D., (1995), "Chemical Oxidation by Photolytic Decomposition of Hydrogen Peroxide", *Environmental Science and Technology*, 29 (12), 3007–3014.
- [156]Cañizares P., Paz R., Lobato J., Sáez C., Rodrigo M. A., (2006), "Electrochemical treatment of the effluent of a fine chemical manufacturing plant", *Journal of Hazardous Materials*, 138 (1), 173–181.
- [157]İBB, (2021), İSTAÇ faaliyet raporu 2021, İstanbul Büyükşehir Belediyesi.
- [158]Web 1, (2022), <https://cevre.ibb.istanbul/atik-yonetimi-mudurlugu-subemudurlugu/cop-sizinti-suyu-aritma-tesisleri/>, (Erişim Tarihi: 17/11/2022).
- [159]CSB, (2010), Sızıntı suyu yönetimi ihtisas komisyonu taslak çalışma raporu, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- [160]How Z. T., Kristiana I., Buseti F., Linge K. L., Joll C. A., (2017), "Organic chloramines in chlorine-based disinfected water systems: A critical review", *Journal of Environmental Sciences*, 58, 2–18.
- [161]Rice E. W., Baird R. B., (2017), "Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, American Water Works.
- [162]Godwin P. M., Pan Y., Xiao H., Afzal M. T., (2019), "Progress in Preparation and Application of Modified Biochar for Improving Heavy Metal Ion Removal From Wastewater", *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 4 (1), 31–42.
- [163]Qian H., Wang J., Yan L., (2020), "Synthesis of lignin-poly(N-methylaniline)-reduced graphene oxide hydrogel for organic dye and lead ions removal", *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5 (3), 204–210.
- [164]Shao J., Ni Y., Yan L., (2021), "Oxidation of furfural to maleic acid and fumaric acid in deep eutectic solvent (DES) under vanadium pentoxide catalysis", *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6 (1), 39–44.
- [165]McCabe W. L., Smith J. C., Harriott P., (1993), "Unit operations of chemical engineering", 1st Edition, McGraw-hill.
- [166]Mesa D., Brito-Parada P. R., (2019), "Scale-up in froth flotation: A state-of-the-art review", *Separation and Purification Technology*, 210, 950–962.
- [167]Panizza M., Cerisola G., (2009), "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants", *Chemical Reviews*, 109 (12), 6541–6569.

- [168]Farhat A., Keller J., Tait S., Radjenovic J., (2017), "Assessment of the impact of chloride on the formation of chlorinated by-products in the presence and absence of electrochemically activated sulfate", *Chemical Engineering Journal*, 330, 1265–1271.
- [169]Nageswara Rao N., Rohit M., Nitin G., Parameswaran P. N., Astik J. K., (2009), "Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor", *Chemosphere*, 76 (9), 1206–1212.
- [170]Bagastyo A. Y., (2020), "Impact of sulfate ion addition on electrochemical oxidation of anaerobically treated landfill leachate using boron-doped diamond anode", *Research on Chemical Intermediates*, 46, 4869–4881.
- [171]Hems R., Gauthier-Signore C., Bejan D., Bunce N. J., (2016), "Kinetic models for the oxidation of organic substrates at boron-doped diamond anodes", *Chemical Engineering Journal*, 300, 404–413.
- [172]Fernandes A., Pastorinho M. R., Sousa A. C., Silva W., Silva R., Nunes M. J., Rodrigues A. S., Pacheco M. J., Ciriaco L., Lopes A., (2019), "Ecotoxicological evaluation of electrochemical oxidation for the treatment of sanitary landfill leachates", *Environmental Science and Pollution Research*, 26, (1), 24–33.
- [173]Chen L., Chen Z., Wang Y., Mao Y., Cai Z., (2021), "Effective treatment of leachate concentrate using membrane distillation coupled with electrochemical oxidation", *Separation and Purification Technology*, 267, 118679.
- [174]Anglada Á., Urtiaga A., Ortiz I., Mantzavinos D., Diamadopoulos E., (2011), "Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products", *Water Research*, 45 (2), 828–838.
- [175]Zhang H., Ran X., Wu X., Zhang D., (2011), "Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 188 (1–3), 261–268.
- [176]Garcia-Segura S., Mostafa E., Baltruschat H., (2019), "Electrogeneration of inorganic ammonium chloride, urea and synthetic urine matrix", *Water Research*, 160, 107–117.
- [177]Enache T. A., Chiorcea-Paquim A. M., Fatibello-Filho O., Oliveira-Brett A. M., (2009), "Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode", *Electrochemistry Communications*, 11 (7), 1342–1345.
- [178]Mostafa E., Reinsberg P., Garcia-Segura S., Baltruschat H., (2018), "Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl₂, Cl₂O and ClO₂", *Electrochimica Acta*, 281, 831–840.

- [179]Martinez-Huitle C. A., Ferro S., (2007), "Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes", *Chemical Society Reviews*, 35, 1325-1340.
- [180]Fernandes A., Santos D., Pacheco M. J., Ciríaco L., Lopes A., (2016), "Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: Influence of anode material, chloride concentration and current density", *Science of the Total Environment*, 541, 282–291.
- [181]Silva M. E., Santos M., Brás I., (2019), "Characterization of wastewater from landfills - Amount and type of humic substances extracted from leachate", *E3S Web of Conference*, 80, 03002.
- [182]Sáez-Plaza P., Navas M. J., Wybraniec S., Michałowski T., Asuero A. G., (2013), "An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part II. Sample Preparation, Working Scale, Instrumental Finish, and Quality Control", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 43 (4), 224–272.
- [183]Cui L., Zhang Y., He K., Sun M., Zhang Z., (2022), "Ti4O7 reactive electrochemical membrane for humic acid removal: Insights of electrosorption and electrooxidation", *Separation and Purification Technology*, 293, 121112.
- [184]Feng H., Chen Z., Wang X., Chen S., Crittenden J., (2021), "Electrochemical advanced oxidation for treating ultrafiltration effluent of a landfill leachate system: Impacts of organics and inorganics and economic evaluation", *Chemical Engineering Journal*, 413, 127492.
- [185]Ukundimana Z., Koby M., Omwene P. I., Gengec E., Can O. T., (2020), "Anodic Oxidation of Effluents from Stages of MBR-UF Municipal Landfill Leachate Treatment Plant", *Environmental Engineering Science*, 37 (10), 702–714.
- [186]Pérez G., Saiz J., Ibañez R., Urtiaga A. M., Ortiz I., (2012), "Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates", *Water Research*, 46 (8), 2579–2590.
- [187]Fernandes A., Santos D., Pacheco M. J., Ciríaco L., Lopes A., (2014), "Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO₂, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ and Si/BDD", *Applied Catalysis B: Environmental*, 148–149, 288–294.
- [188]Zhang Z., Teng C., Zhou K., Peng C., Chen W., (2020), "Degradation characteristics of dissolved organic matter in nanofiltration concentrated landfill leachate during electrocatalytic oxidation", *Chemosphere*, 255, 1–9.
- [189]Ambauen N., Weber C., Muff J., Hallé C., Meyn T., (2020), "Electrochemical removal of Bisphenol A from landfill leachate under Nordic climate conditions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 50 (11), 1175–1188.

- [190]Pressley T. A., Bishop D. F., Roan S. G., (1972), "Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination", *Environmental Science and Technology*, 6 (7), 622–628.
- [191]Lacasa E., Llanos J., Cañizares P., Rodrigo M. A., (2012), "Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes", *Chemical Engineering Journal*, 184, 66–71.
- [192]Aquino Neto S., de Andrade A. R., (2009), "Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect", *Electrochimica Acta*, 54 (7), 2039–2045.
- [193]Noma Y., Yamane S., Kida A., (2001), "Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 3, 126–134.
- [194]Bagastyo A. Y., Batstone D. J., Rabaey K., Radjenovic J., (2013), "Electrochemical oxidation of electrodialysed reverse osmosis concentrate on Ti/Pt-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb and boron-doped diamond electrodes", *Water Research*, 47 (1), 242–250.
- [195]Jasper J. T., Yang Y., Hoffmann M. R., (2017), "Toxic Byproduct Formation during Electrochemical Treatment of Latrine Wastewater", *Environmental Science and Technology*, 51 (12), 7111–7119.
- [196]Karimi L., Abkar L., Aghajani M., Ghassemi A., (2015), "Technical feasibility comparison of off-grid PV-EDR and PV-RO desalination systems via their energy consumption", *Separation and Purification Technology*, 151, 82–94.
- [197]Martínez-Huitle A.C., Andrés Rodrigo M., Scialdone O., (2018), "Electrochemical water and wastewater treatment", 1st Edition, Elsevier Inc.
- [198]Costa C. R., Montilla F., Morallón E., Olivi P., (2009), "Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions", *Electrochimica Acta*, 54 (27), 7048–7055.
- [199]Woo Y. T., Lai D., McLain J. L., Manibusan M. K., Dellarco V., (2002), "Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products", *Environmental Health Perspectives*, 110, 75–87.
- [200]Chen L., Campo P., Kupferle M. J., (2015), "Identification of chlorinated oligomers formed during anodic oxidation of phenol in the presence of chloride", *Journal of Hazardous Materials*, 283, 574–581.
- [201]Michels N. L., Kapalka A., Abd-El-Latif A. A., Baltruschat H., Comninellis C., (2010), "Enhanced ammonia oxidation on BDD induced by inhibition of oxygen evolution reaction", *Electrochemistry Communications*, 12 (9), 1199–1202.

- [202]Alan C. Twort, Don D. Ratnayaka, Malcolm J. Brandt, (2000), "Water supply", 5th Editon. Elsevier Inc.
- [203]Wang H., Zhang C., Wang Y., Sun Y., Fu Y., Gong Z., Liu K., (2022), "Simultaneous degradation of refractory organics, antibiotics and antibiotic resistance genes from landfill leachate concentrate by GAC/O₃", Journal of Cleaner Production, 380, 135016.
- [204]Sato Y., Zeng Q., Meng L., Chen G., (2021), "Importance of Combined Electrochemical Process Sequence and Electrode Arrangements: A Lab-scale Trial of Real Reverse Osmosis Landfill Leachate Concentrate", Water Research, 192, 9.

ÖZGEÇMİŞ

Çisel İskurt 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2012 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başlayıp 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. Gebze Teknik Üniversitesinde eğitim gördüğü süre zarfında birçok projede proje asistanı olarak görev aldı.

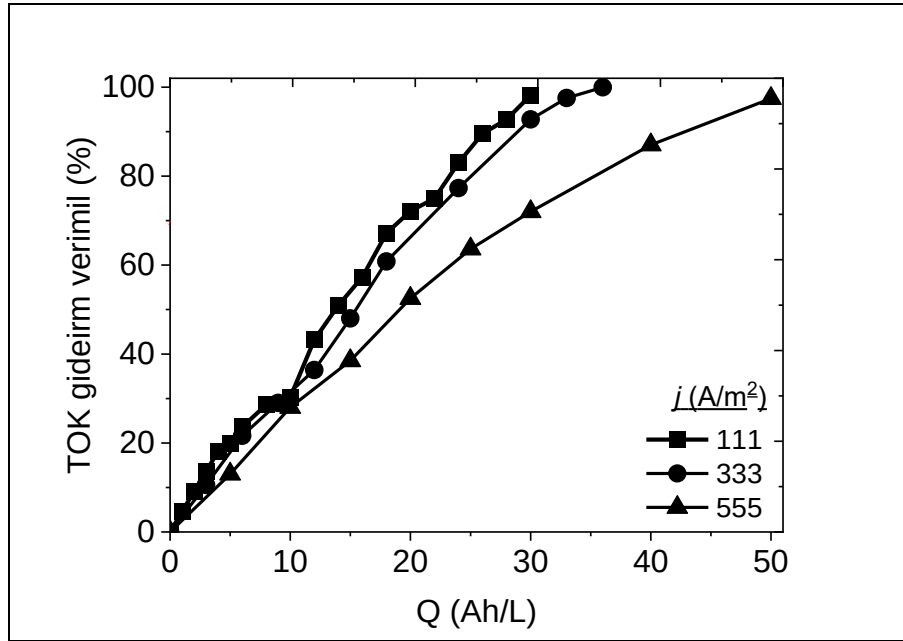
EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

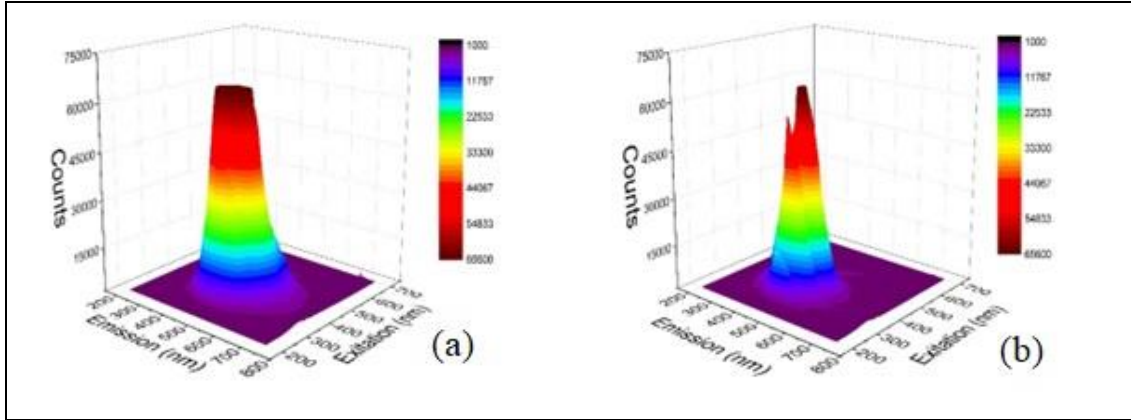
İskurt Ç., Aliyev E., Gengec E., Kobya M., Khataee A., (2022), "Electrochemical oxidation of pretreated landfill leachate nanofiltration concentrate in terms of pollutants removal and formation of by-products", Chemosphere, 307, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135954>

Ek B: Açıklamalar

Ek C: Diğer Ekler



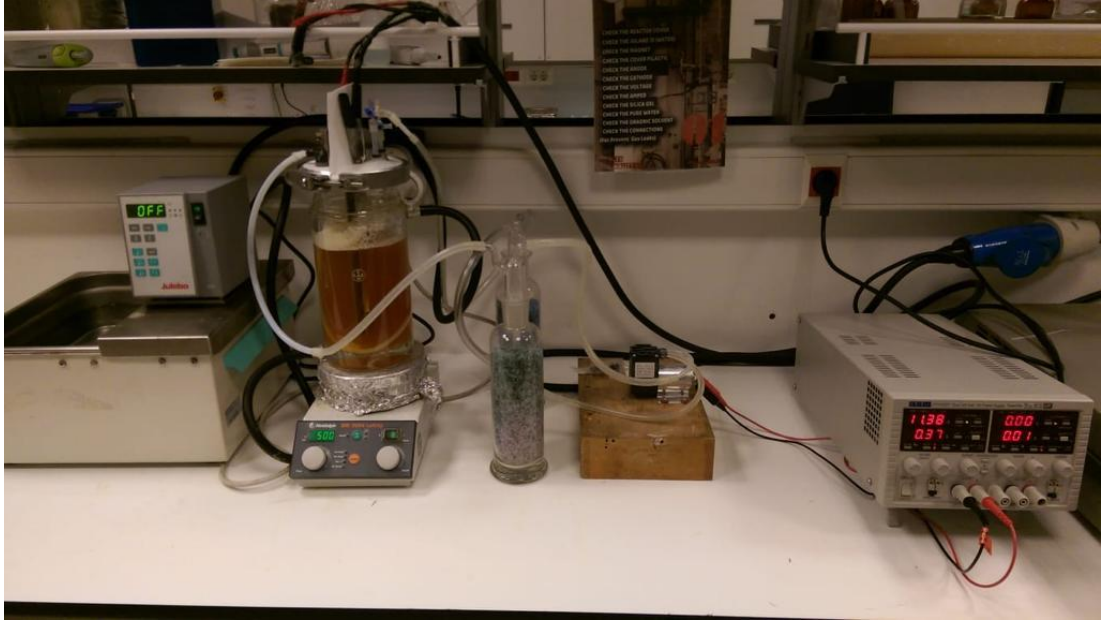
Şekil C1.1: Akım yoğunluğu etkisinin TOK giderim verimi ve spesifik yük açısından değerlendirilmesi (Deneysel koşullar: pH_i: 5.5; BDD/SS).



Şekil C1.2: 3D-EEM sonuçları; a) NFK-0.45 μm , b) PNFK-0.45 μm (Örnekler 1/100 oranında seyreltilmiştir).



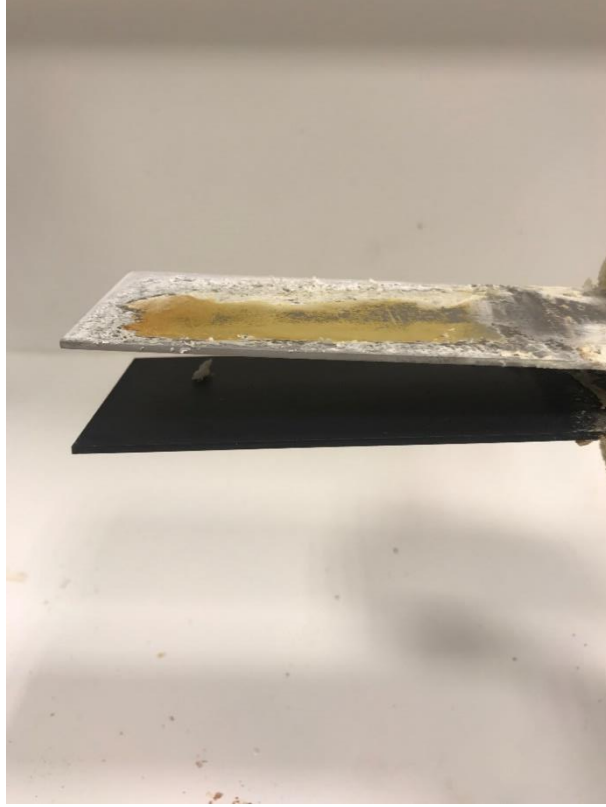
Şekil C1.3: Reaktör-1 deney düzeneği.



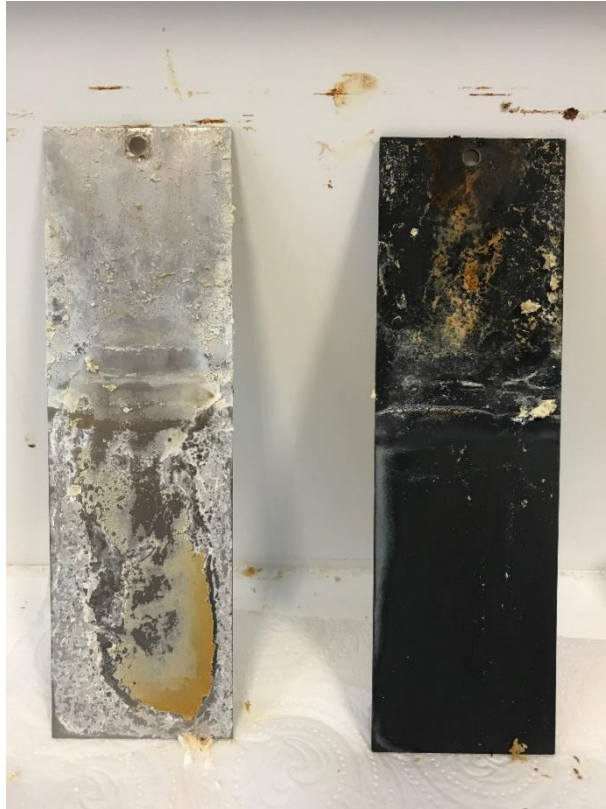
Şekil C1.4: Reaktör-2 deney düzeneği.



Şekil C1.5: KOM kombinasyonunda işletilen sistemin deney sonu fotoğrafı.



Şekil C1.6: Kirlenmiş katot materyali.



Şekil C1.7: Deney sonrası anot ve katot materyali görüntüsü.

Tablo C1.1: Halojenli organik bileşenlerin listesi.

Halojenli organik bileşen adı	CAS	NFK	PNFK	BDD				TRI				Sınıf
				2h	4h	6h	8h	2h	4h	6h	8h	
Ethane, pentachloro-	76-01-7	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	halo-alkane/alkene
Tetrachloroethylene	127-18-4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	halo-alkane/alkene
Ethane, 1,1,2,2-tetrachloro-	79-34-5	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	halo-alkane/alkene
Methane, dichloronitro-	7119-89-3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	halonitroalkane
Ethane, 1,1,2-trichloro-	79-00-5	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Ethane, 1,1,1,2-tetrachloro-	630-20-6	+	+	+	-	+	+	-	-	-	+	halo-alkane/alkene
Pentane, 2-chloro-2-methyl-	4325-48-8	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	halo-alkane/alkene
Hexane, 3-chloro-3-methyl-	43197-78-0	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Pentane, 3-chloro-3-methyl-	918-84-3	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,2,3-trichloro-	96-18-4	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Ethane, hexachloro-	67-72-1	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,2,2-trichloro-	3175-23-3	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,2,2,3-tetrachloro-	13116-53-5	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Carbon Tetrachloride	56-23-5	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	halo-alkane/alkene
1-Propene, 1,2,3-trichloro-	96-19-5	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	halo-alkane/alkene
Methane, dibromochloro-	124-48-1	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,2,3-trichloro-2-methyl-	1871-58-5	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,1,2,3-tetrachloro-	18495-30-2	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,3-dichloro-	142-28-9	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Methane, bromotrichloro-	75-62-7	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Butane, 2,3-dichloro-2-methyl-	507-45-9	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene

Tablo C1.1: devam

Halojenli organik bileşen adı	CAS	NFK	PNFK	BDD				TRI				Sınıf
				2h	4h	6h	8h	2h	4h	6h	8h	
Ethane, 2-bromo-1,1-dichloro-	683-53-4	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Pentane, 3-bromo-	1809-10-5	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
1-Propene, 1,2,3-trichloro-, (Z)-	13116-57-9	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,1-dichloro-	78-99-9	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
Propane, 1,1,2-trichloro-	598-77-6	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halo-alkane/alkene
1,3-Dichloro-2-butene	926-57-8	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	halo-alkane/alkene
Bis(.beta.-chloroethyl) sulfone	471-03-4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	halo-alkane/alkene
1,2-Dichlorooctane	21948-46-9	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	halo-alkane/alkene
Butane, 1,1'-oxybis[4-chloro-	6334-96-9	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	halo-alkane/alkene
1-Propene, 1,2,3-trichloro-, (E)-	13116-58-0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	halo-alkane/alkene
Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	1000156-09-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	halo-alkane/alkene
Trichloronitromethane (chloropicrine)	76-06-2	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	halonitroalkane
Ethane, 1,1-dichloro-1-nitro-	594-72-9	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	halonitroalkane
Propanenitrile, 3-chloro-	542-76-7	-	-	+	+	+	+	-	+	+	-	halonitrile
2-Propenenitrile, 2-chloro-	920-37-6	-	-	+	+	+	-	+	+	-	-	halonitrile
Acetonitrile, bromochloro-	83463-62-1	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	halonitrile
Propanenitrile, 2,2,3-trichloro-	813-74-1	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	halonitrile
trans-2,3,4-Trichloro-2-butene nitrile; tentative id	181529-83-9	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	halonitrile
Butanenitrile, 3-chloro-3-methyl-	53897-47-5	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	halonitrile
Bromodichloroacetonitrile	60523-73-1	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	halonitrile
Butanenitrile, 4-chloro-	628-20-6	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	halonitrile
2-Propanone, 1,3-dichloro-	534-07-6	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	haloketone

Tablo C1.1: devam

Halojenli organik bileşen adı	CAS	NFK	PNFK	BDD				TRI				Sınıf
				2h	4h	6h	8h	2h	4h	6h	8h	
2-Propanone, 1,1,3-trichloro-	921-03-9	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	haloketone
2-Propanone, 1,1,3,3-tetrachloro-	632-21-3	-	-	+	-	-	+	+	+	+	-	haloketone
2-Propanone, 1,1,1,3-tetrachloro-	16995-35-0	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	haloketone
2-Propanone, 1,1,1,3,3-pentachloro-	1768-31-6	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	haloketone
2-Propanone, 1,1,1-trichloro-	918-00-3	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	haloketone
2-Propanone, 1-bromo-	598-31-2	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	haloketone
.alpha.,.alpha.-Dichloroacetophenone	2648-61-5	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	haloketone
2-Butanone, 1,1-dichloro-3,3-dimethyl-	22591-21-5	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	haloketone
2-Chloropropionyl chloride (1,2-dichloro-1-propanone)	7623-09-8	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	haloketone
Ethanol, 2-bromo-	540-51-2	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	haloalcohols
2-Propanol, 1,3-dichloro-	96-23-1	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	haloalcohols
1-Propanol, 2,3-dichloro-	616-23-9	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	haloalcohols
Ethanol, 2,2-dichloro-	598-38-9	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	haloalcohols
2-Propanol, 1-chloro-, phosphate (3:1)	13674-84-5	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	haloalcohols
1,1-Dimethyl-3-chloropropanol	1985-88-2	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	haloalcohols
2-Butanol, 3-chloro-, (R*,S*)-	10325-41-4	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	haloalcohols
Ethanol, 2,2,2-trichloro-	115-20-8	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	haloalcohols
Ethanol, 2-chloro-, acetate	542-58-5	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	haloalcohols
1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4,5,5-hexachloro-	77-47-4	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	haloalcohols
2-Propanol, 1,3-dibromo-	96-21-9	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	haloalcohols

Tablo C1.1: devam

Halojenli organik bileşen adı	CAS	NFK	PNFK	BDD				TRI				Sınıf
				2h	4h	6h	8h	2h	4h	6h	8h	
Acetic acid, chloro-, methyl ester	96-34-4	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	haloacids
Trichloroacetic acid chloride	76-02-8	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	haloacids
Propanoic acid, 3-chloro-, methyl ester	6001-87-2	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	haloacids
3-Chloropropionic acid chloride	625-36-5	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	haloacids
Dichloroacetic acid, undec-2-enyl ester	1000299-43-6	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	haloacids
Phenol, 2,4,6-trichloro-	88-06-2	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	halogenated aromatics
Phenol, 2-chloro-6-(1,1-dimethylethyl)-	4237-37-0	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	halogenated aromatics
2,6-Dichloro-4-(1,1-dimethylethyl)phenol	1000305-55-5	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	halogenated aromatics
Phenol, 2-chloro-4-(1,1-dimethylethyl)-	98-28-2	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	halogenated aromatics
Benzene, chloro-	108-90-7	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	halogenated aromatics
Benzene, 1-chloro-2-(1-methylethyl)-	2077-13-6	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	halogenated aromatics
o-Dichlorobenzene	95-50-1	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	halogenated aromatics
p-Dichlorobenzene	106-46-7	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	halogenated aromatics
Propanal, 2,3-dichloro-2-methyl-	10141-22-7	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	haloaldehydes
N,N-Dichlorobenzenesulfonamide	473-29-0	-	-	-	+	-	-	-	+	+	-	haloamines/haloamides

