KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARSTİK SİSTEMLERDE TRİKLOROETİLENİN POTASYUM PERMANGANATLI YERİNDE KİMYASAL OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ İLE TEMİZLENMESİ

Nihat Hakan AKYOL

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARSTİK SİSTEMLERDE TRİKLOROETİLENİN POTASYUM PERMANGANATLI YERİNDE KİMYASAL OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ İLE TEMİZLENMESİ

Nihat Hakan AKYOL

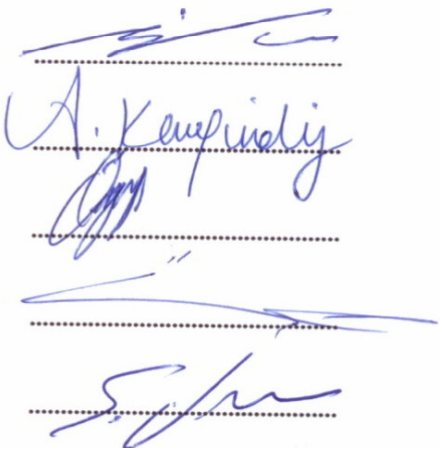
Doç.Dr. İrfan YOLCUBAL
Danışman, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ
Jüri Üyesi, GYTE

Yrd.Doç.Dr. Ömer Faruk ÇELİK
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Ömer Feyzi GÜRER
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Ertan DURMUŞOĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 07.05.2012

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde Doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma KOU Jeoloji Mühendisliği ve TÜBİTAK (Proje No: 104Y063)'ün olanaklarıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın her safhasında çok büyük katkısı bulunan değerli görüşlerini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. İrfan YOLCUBAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

ABD'de bulunduğum süre içerisinde değerli görüşlerini esirgemeyen Dr. Mark Brusseau, simülasyon çalışmalarındaki yardımlarından ötürü Dr. Ann Russo Lee ve katkılarından ötürü Andrew Borden'a teşekkür ederim.

Arazi ve laboratuvar çalışmalarındaki katkılarından ötürü Dr. Cafer ÖZKUL'a , Jeo. Yük. Müh. Özge Can GÜNDÜZ, Jeo. Yük. Müh. Emir Altıntaş, Jeo. Müh. Ekrem Baydoğan ve Jeo. Müh. Mustafa Durmaz'a, TCE analizlerin yapılmasında laboratuar imkanlarını kullanımımıza sunan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünden Sayın Doç. Dr. Ahmet Karagündüz'e ve analiz aşamasındaki yardımlarından dolayı Dr. Derya İmer'e, tezin yazım aşamasındaki katkılarından ötürü Dr. Ercan SANGU'ya ve bu çalışmanın yapılmasına destek veren ve katkı sağlayan TÜBİTAK' a ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak çalışmanın başından sonuna kadar her daim yanımda olan desteğini esirgemeyen sevgili meslektaşım ve eşim Gökçe AKYOL ve aileme teşekkürü borç bilirim... .

Mayıs-2012 Nihat Hakan AKYOL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ ix
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR x
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Karst ve DNAPL 2
1.2. Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisi 6
1.3. DNAPL Çözünümü 16
1.4. TCE'nin Tutunma ve Geri Bırakma Davranışı 18
2. MALZEME ve YÖNTEM 20
2.1. Fiziksel Ortamın Özellikleri 20
2.2. Çözeltiler 24
2.3. Kesikli Deneyleri 25
2.3.1. Toprağın doğal yükseltgeyici talebinin ve yükseltgeyici tüketim kinetiğinin belirlenmesi 26
2.3.2. TCE'nin toprağa tutunma potansiyelinin ve tutunma-geri bırakma kinetiğinin belirlenmesi 27
2.3.3. Toprak ortamında çözünmüş ve saf TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiğinin belirlenmesi 29
2.3.4. TCE'nin çözünme kinetiğinin belirlenmesi 30
2.4. 1-D Kolon Deneyleri 30
2.4.1. TCE'nin toprağa tutunma kapasitesinin belirlenmesi 32
2.4.2. Toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyelinin belirlenmesi 33
2.4.3. Çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon oranının belirlenmesi 34
2.4.4. Saf fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon oranının belirlenmesi 36
2.5. 2-D Reaktör Deneyleri 38
2.6. Kimyasal Analizler 40
2.6.1. Permanganat analizi 40
2.6.2. UV-VIS spektrofotometresi ile TCE analizi 41
2.6.3. Gaz kromatografi ile TCE ve DCE analizleri 42
2.6.4. İyon seçici elektrotlar ile suda bromür ve klorür iyonu analizi 44
2.7. Toprağın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi 46
2.8. Veri Analizleri 46
2.9. Matematiksel Modelleme 47
2.9.1. Fiziksel dengede/dengede olmayan adveksiyon dispersiyon denklemi (LNE) 49

2.9.2. Doğrusal/doğrusal olmayan denge adveksiyon dispersiyon denklemleri (LE/NE) 51
2.9.3. Doğrusal/doğrusal olmayan, dengede olmayan adveksiyon dispersiyon denklemleri 52
3.BULGULAR 55
3.1. Kesikli Deneyleri 55
3.1.1. Karbonatlı toprağın yükseltgeyici tüketme kapasitesi ve kinetiği 55
3.1.2. TCE tutunma izotermi 60
3.1.3. TCE tutunma-geri bırakma kinetiği 62
3.1.4. TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiği 67
3.1.5. TCE'nin çözünme kinetiği 71
3.1.6. Saf faz TCE'nin oksidasyonu 76
3.2. Kolon Deneyleri 80
3.2.1. Reaktif olmayan iz taşınımı 80
3.2.2. Karbonatlı toprağa TCE'nin tutunma ve geri bırakma davranışı 85
3.2.3. TCE taşınım modellemesi 87
3.2.4. Dinamik akım koşullarında karbonatlı toprağın $KMnO_4$ tüketimi 99
3.2.5. Çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon performansı 107
3.2.6. Saf fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon performansı 116
3.3. 2-D Reaktör Deneyleri 124
3.3.1. Ana kaya kontağında hapsolmuş TCE NAPL kütlelerinin permanganat ile oksidasyon performansı 124
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 136
KAYNAKLAR 139
KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER 151
ÖZGEÇMİŞ 153

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. DNAPL kütlesinin yeraltında dağılımı 3
Şekil 1.2. Karstik sistemlerde kirletici taşınım yollarının genel görünümü 4
Şekil 1.3. Karstik ortamlarda DNAPL depolanma alanları 5
Şekil 2.1. Antalya iline bağlı Varsak ve Topçular mevkiinden alınan karbonatlı örtü toprağından bir görünüm 20
Şekil 2.2. Karbonatlı toprağın tane boyu dağılımı 21
Şekil 2.3. Karbonatlı toprağın XRD paterni 23
Şekil 2.4. Çatlak ve erime boşlukları içeren traverten örneğinden bir görünüm 23
Şekil 2.5. TCE'nin oksidasyonu sırasında varolan kavramsal model 25
Şekil 2.6. Kesikli oksidasyon deney düzeneği 27
Şekil 2.7. TCE kesikli tutunma deney düzeneği 28
Şekil 2.8. 1-D kolon deney düzeneği 31
Şekil 2.9. 2-D reaktör deney düzeneği 39
Şekil 2.10. Permanganat kalibrasyon grafiği örneği 41
Şekil 2.11. Spektrofotometrik yöntemle hazırlanan TCE kalibrasyon grafiği örneği 41
Şekil 2.12. Gaz kromatografi'de kullanılan DCE kalibrasyon grafiği örneği (0,1-1,2 mg/L) 43
Şekil 2.13. Gaz kromatografi'de kullanılan TCE kalibrasyon grafiği örneği (0,1-5 mg/L) 43
Şekil 2.14. Gaz kromatografi'de kullanılan TCE kalibrasyon grafiği örneği (0,001-0,5 mg/L) 44
Şekil 2.15. Suda ve farklı $KMnO_4$ konsantrasyonları (0,9 mM, 4,7 mM ve 23,5mM) içeren çözeltilerde iyon seçici elektrot yöntemi ile hazırlanmış klorür kalibrasyon grafiği 45
Şekil 2.16. İyon seçici elektrot yöntemi ile hazırlanmış bromür kalibrasyon grafiği örneği 45
Şekil 3.1. Topraktaki doğal organik maddenin potasyum permanganat ile oksidasyonu öncesi ve sonrası 56
Şekil 3.2. Permanganat göreceli konsantrasyonunun (C/Co) zamana bağlı olarak değişimi 57
Şekil 3.3. $KMnO_4$'ın karbonatlı topraktaki görünür 1. derece tüketilme kinetiği (2-20 mM $KMnO_4$) 58
Şekil 3.4. $KMnO_4$'ın karbonatlı topraktaki görünür 1. derece tüketilme kinetiği (40-120 mM $KMnO_4$) 58
Şekil 3.5. $KMnO_4$'ın karbonatlı toprakta yavaş hızdaki (>40 dak) görünür 1. derece tüketilme kinetiği (40-120 mM $KMnO_4$) 60
Şekil 3.6. TCE Freundlich tutunma izotermi (1-122 mg/L) 61
Şekil 3.7. TCE doğrusal tutunma izotermi (122-1300 mg/L) 61
Şekil 3.8. TCE tutunma kinetiği 62
Şekil 3.9. 10 ve 103 mg/L TCE'nin doğal karbonatlı toprakta 1. derece tutunma kinetiği 65

Şekil 3.10. Organik madde içeriği uzaklaştırılmış toprakta TCE'nin göreceli konsantrasyonunun (C/Co) zamana bağlı değişimi 65
Şekil 3.11. Doğal ve organik madde içeriği uzaklaştırılmış karbonatlı toprakta TCE tutunma kinetiğinin karşılaştırılması 66
Şekil 3.12. 2 ve 100 mg/L TCE'nin organik madde içeriği uzaklaştırılmış karbonatlı toprakta 1. derece tutunma kinetiği..... 66
Şekil 3.13. Karbonatlı toprakta TCE geri bırakma kinetiği..... 67
Şekil 3.14. 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin $KMnO_4$ (2-80 mM) ile görünür 1. derece oksidasyon kinetiği 68
Şekil 3.15. Karbonatlı toprakta 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin $KMnO_4$ (Co= 2 ve 5 mM) ile görünür 1. derece oksidasyon kinetiği 68
Şekil 3.16. Karbonatlı toprakta 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin $KMnO_4$ (Co= 10 ve 40 mM) ile görünür 1. derece oksidasyon kinetiği 69
Şekil 3.17. TCE'nin (0,7 mM) $KMnO_4$ ile toprakta oksidasyon kinetiği..... 70
Şekil 3.18. TCE'nin (0,7 mM) topraktaki oksidasyonu sırasında MnO_4'ın zamana bağlı değişimi 71
Şekil 3.19. Su ve karbonatlı toprak ortamında TCE'nin çözünme kinetiğinin karşılaştırması (50-100µl saf TCE) 73
Şekil 3.20. Su ve karbonatlı toprak ortamında TCE'nin çözünme grafiklerinin karşılaştırması (5-10 µl saf TCE) 73
Şekil 3.21. Su ortamında TCE'nin çözünme kinetiği a) 5-10 µl TCE, b) 5-100 µl TCE) 74
Şekil 3.22. Karbonatlı toprak ortamında TCE'nin çözünme kinetiği a) 5-10 µl TCE, b) 5-100 µl TCE) 75
Şekil 3.23. Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin oksidasyonu sonucu oluşan Cl üretiminin zamana göre değişimi (5-10µl saf TCE) 77
Şekil 3.24. Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin oksidasyonu sonucu oluşan MnO_4 tüketiminin zamana göre değişimi (5-10µl saf TCE)..... 78
Şekil 3.25. Suda saf TCE'nin oksidasyonu sonucu Cl üretiminin zamana bağlı olarak değişimi (5-10µl saf TCE) 78
Şekil 3.26. Suda saf faz TCE oksidasyonu sonucu meydana gelen MnO_4 tüketiminin zamana bağlı değişimi 79
Şekil 3.27. Karbonatlı toprak ortamında saf TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunda klorür üretim kinetiği 79
Şekil 3.28. Su ortamında saf TCE'nin görünür 1. derece oksidasyon kinetiği 80
Şekil 3.29. PFBA ve Br iz deneylerinden elde edilen konsantrasyon değişim eğrilerinin karşılaştırılması 83
Şekil 3.30. Karbonatlı toprakta suya doygun akım koşullarında farklı hızlarda yürütülen kolon deneylerinden elde edilen Br iz konsantrasyon değişim grafiklerinin karşılaştırılması..... 83
Şekil 3.31. Karbonatlı toprakta suya doygun akım koşullarında yavaş akım hızlarda yürütülen kolon deneylerinden elde edilen Br iz konsantrasyon değişim grafiklerinin karşılaştırılması 84
Şekil 3.32. Karbonatlı toprakta suya doygun akım koşullarında yüksek akım hızlarında (5,7 cm/saat) elde edilen Br iz konsantrasyon değişim grafikleri ve simülasyonları..... 84

Şekil 3.33. Kolon deneylerinden elde edilen TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin yükselim kısımları 86
Şekil 3.34. Kolon deneylerinde farklı konsantrasyonlarda ve hızlarda elde edilen TCE konsantrasyon değişim grafikleri.....87
Şekil 3.35. TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,56 cm/saat, 110 mg/L TCE) 89
Şekil 3.36. TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 2,76 cm/saat, 113 mg/L TCE)..... 89
Şekil 3.37. TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,49 cm/saat, 1300 mg/L TCE)..... 90
Şekil 3.38. TCE konsantrasyon değişim eğrilerinin özellikle elüsyon kısmının farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 2,76 cm/saat, 113 mg/L TCE)..... 90
Şekil 3.39. TCE konsantrasyon değişim eğrilerinin özellikle elüsyon kısmının farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,56 cm/saat, 110 mg/L TCE)..... 91
Sekil 3.40. TCE konsantrasyon değişim eğrilerinin özellikle elüsyon kısmının farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,49 cm/saat, 1300 mg/L TCE)..... 91
Şekil 3.41. TCE konsantrasyon değişim grafiğinin Olasılık Yoğunluk Modeli (PDF) ile simülasyonu (v= 5,67 cm/saat, 110 mg/L TCE)..... 94
Şekil 3.42. TCE konsantrasyon değişim grafiğinin Olasılık Yoğunluk Modeli (PDF) ile simülasyonu (v= 2,76 cm/saat, 113 mg/L TCE)..... 94
Şekil 3.43. TCE konsantrasyon değişim grafiğinin Olasılık Yoğunluk Modeli (PDF) ile simülasyonu (v= 5,49 cm/saat, 1300 mg/L TCE)..... 95
Şekil 3.44. Olasılık Yoğunluk Modelinde (PDF) a) F, b) k_2, ve c) $vark_2$ parametre değerlerinin TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin simülasyonuna etkisi (5,56 cm/saat, 110 mg/L)..... 96
Şekil 3.45. Olasılık Yoğunluk Modelinde (PDF) a) F, b) k_2, ve c) $vark_2$ parametre değerlerinin TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin simülasyonuna etkisi (2,76 cm/saat, 113 mg/L)..... 97
Şekil 3.46. Olasılık Yoğunluk Modelinde (PDF) a) F, b) k_2, ve c) $vark_2$ parametre değerlerinin TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin simülasyonuna etkisi (5,49 cm/saat, 1300 mg/L)..... 98
Şekil 3.47. Farklı akım hızlarında ve yükseltgeyici konsantrasyonlarında yürütülen oksidasyon deneylerinde permanganat konsantrasyonun zamana bağlı değişim grafikleri 99
Şekil 3.48. 10 mM MnO_4 kolon deneyinde farklı anlarda permanganat yüklemesinin konumu.....100
Şekil 3.49. Farklı akım hızlarında ve yükseltgeyici konsantrasyonlarındaki oksidasyon deneylerinde ortamın oksidasyon-redüksiyon potansiyelinin (ORP) zamana bağlı değişimi..... 101
Şekil 3.50. Farklı akım hızlarında ve yükseltgeyici konsantrasyonlarında yürütülen oksidasyon deneylerinde elüsyon pH'ının zamana bağlı değişimi 101
Şekil 3.51. 80 mM $KMnO_4$ (v=5,73 cm/saat) kolon deneyi sonunda karbonatlı toprakta meydana gelen MnO_2 çökeliminden bir görüntü 102
Şekil 3.52. Karbonatlı toprağın oksidasyon öncesi ve sonrası XRD paterni.... 104

Şekil 3.53. 80 mM $KMnO_4$ yüklemesi öncesi ve sonrasında karbonatlı toprakta yapılan reaktif olmayan Bromür iz testlerinde konsantrasyon değişim grafiklerinin karşılaştırılması 105
Şekil 3.54. 40 mM $KMnO_4$ kolon deneyinde sistemden farklı zamanlarda alınmış fotoğraf görüntüleri 106
Şekil 3.55. TCE oksidasyonu (Deney 1) öncesi karbonatlı toprağın permanganat çözeltisi ile yıkanması sonucunda elde edilen permanganat konsantrasyon değişim grafiği (Q= 2 ml/dk, 80 mM $KMnO_4$, 1 PV= 1,31 saat)..... 108
Şekil 3.56. Yükseltgeyici talebi ortandan kaldırılmış karbonatlı toprakta (Deney 1) TCE'nin (121 mg/L) permanganat (80 mM) ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimleri..... 109
Şekil 3.57. Yükseltgeyici talebi ortandan kaldırılmış karbonatlı toprakta (Deney 1) TCE'nin (121 mg/L) permangat (80 mM) ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl ve pH değişimi 109
Şekil 3.58. Karbonatlı toprakta çözünmüş faz TCE oksidasyonu öncesi ve sonrasında yapılan iz testlerinden elde edilen Bromür konsantrasyon değişim grafikleri 110
Şekil 3.59. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (126 mg/L) permanganat (80mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimi 112
Şekil 3.60. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (1300 mg/L) permanganat (80mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimi 112
Şekil 3.61. 126 ve 1300 mg/L TCE oksidasyon deneyleri süresince (Deney 2a ve 2b) elüsyon pH'ının değişimi 113
Şekil 3.62. Karbonatlı toprakta yürütülen oksidasyon deneylerinde TCE konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi..... 113
Şekil 3.63. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (92 mg/L) permanganat (40mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimi 114
Şekil 3.64. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (92 mg/L) permanganat (40mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen pH ve TCE konsantrasyonu değişimi 115
Şekil 3.65. Çözünmüş TCE (92 mg/L) ve $KMnO_4$ (40 mM) kütlelerinin karbonatlı toprağa simültane yüklenişi sırasında gelişen tercihi akım yollarının farklı zamanlarda görünümü..... 115
Şekil 3.66. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin 40 mM $KMnO_4$ ile oksidasyon deneyi esnasında (Deney 1) TCE, Cl ve pH değişimi 117
Şekil 3.67. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin 40 mM $KMnO_4$ ile oksidasyon deneyi esnasında okside olan ya da sistemi terk eden TCE kütlesinin kümülatif dağılımı 117
Şekil 3.68. Karbonatlı toprakta saf faz TCE kütlesinin permanganat (40 mM) ile oksidasyonunun farklı zamanlarda fotoğraf görüntüsü..... 119

Şekil 3.69. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin (320 mM) $KMnO_4$ ile oksidasyon deneyi esnasında (Deney 2) TCE, Cl ve pH değişimi. 121
Şekil 3.70. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin $KMnO_4$ (320 mM) ile oksidasyonunda tüketilen toplam TCE kütlesinin zamana bağlı değişimi 121
Şekil 3.71. Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin oksidasyonu öncesi ve sonrasında (Deney 2) gerçekleştirilen iz deneylerinden elde edilen bromür konsantrasyon değişim eğrilerinin karşılaştırması.. 122
Şekil 3.72. Saf faz TCE (50µl) içeren karbonatlı toprağın su ile yıkanması neticesinde gözlenen TCE elüsyon davranışı..... 123
Şekil 3.73. 2-D reaktör deneyleri öncesi gerçekleştirilen iz deneylerine ait bromür konsantrasyon değişim grafiği örneği..... 125
Şekil 3.74. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL kütlesinin permanganat ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve pH değişimi (Deney 1) 127
Şekil.3.75. Traverten ana kaya-toprak kontağında TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonu (Deney 1) sonucu oluşan MnO_2 çökelimi. 127
Şekil 3.76. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonun zamana bağlı değişimi (Deney 1)..... 128
Şekil 3.77. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL kütlesinin permanganat ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve pH değişimi (Deney 2) 129
Şekil 3.78. Traverten ana kaya-toprak kontağında TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonu (Deney 2) sonucu oluşan MnO_2 çökelimi..... 129
Şekil 3.79. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonun (Deney 2) zamana bağlı değişimi..... 130
Şekil.3.80. Traverten ana kaya-toprak kontağında TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonu (Deney 2) sonucu oluşan MnO_2 çökelimi..... 130
Şekil 3.81. 3 nolu deneyde TCE NAPL kaynak bölgelerinin traverten-toprak kontağında dağılımı 131
Şekil 3.82. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL zonunun $KMnO_4$ ile sürekli yıkanması sırasında elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve pH değişimi (Deney 3) 133
Şekil 3.83. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL zonunun $KMnO_4$ ile sürekli yıkanması sırasında elüsyonda gözlenen TCE ve MnO_4 değişimi (Deney 3) 134
Şekil 3.84. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonun (Deney 3) zamana bağlı değişimi..... 134
Şekil 3.85. Reaktör içerisinde permanganat solüsyonun traverten-toprak kontağında hareketinin farklı zamanlarda görüntüsü 135

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Karbonatlı örtü toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri 21
Tablo 2.2. Antalya traverten platosu üzerinden alınan örtü toprağın ve traverten ana kaya örneğinin ana ve iz element konsantrasyonları .. 22
Tablo 2.3. Karbonatlı toprağın mineral faz dağılımı ve ana oksit kimyası 22
Tablo 2.4. İz ve TCE tutunma deneyi koşulları 33
Tablo 2.5. Çözünmüş faz TCE ile yürütülen oksidasyon kolon deneyi koşulları..... 35
Tablo 2.6. Saf faz TCE ile yürütülen oksidasyon kolon deneyi koşulları..... 36
Tablo 2.7. Saf faz TCE ile yürütülen 2-D reaktör deney koşulları 38
Tablo 2.8. Gaz kromatografi analiz parametreleri 42
Tablo 3.1. Toprak ortamında permanganat tüketim hızları ve yarılanma süreleri 59
Tablo 3.2. Karbonatlı toprak eşliğinde ve yokluğunda 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin permanganat ile oksidasyon kinetiği 69
Tablo 3.3. Su ve karbonatlı toprak ortamında TCE çözünme kinetiği..... 72
Tablo 3.4. Saf faz TCE'nin su ve karbonatlı toprak ortamında $KMnO_4$ ile oksidasyonu. 77
Tablo 3.5. Reaktif olmayan iz kolon deneyi akım koşulları..... 82
Tablo 3.6. TCE tutunma deneylerinde kolon deneyi koşulları ve sonuçları 86
Tablo 3.7. TCE kolon deneyleri giriş ve model simülasyon parametreleri..... 92
Tablo 3.8. TCE kolon deneyleri PDF taşınım parametreleri 95
Tablo 3.9. Karbonatlı toprağın $KMnO_4$ öncesi ve sonrası oksit içeriği 103
Tablo 3.10. Karbonatlı toprağın $KMnO_4$ öncesi ve sonrası element içeriği..... 104
Tablo 3.11. Karbonatlı topraktaki $KMnO_4$ enjeksiyonu öncesi ve sonrası hidrodinamik akım koşulları ve simülasyon değerleri. 105
Tablo 3.12. Karbonatlı toprakta çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonun incelendiği kolon deneyleri sonuçları..... 107
Tablo 3.13. Karbonatlı topraktaki $KMnO_4$ enjeksiyonu öncesi ve sonrası hidrodinamik akım koşulları ve simülasyon değerleri 110
Tablo 3.14. Saf faz TCE oksidasyon kolon deneyi sonuçları..... 116
Tablo 3.15. Karbonatlı topraktaki saf faz TCE'nin $KMnO_4$ enjeksiyonu öncesi ve sonrası hidrodinamik akım koşulları ve simülasyon değerleri 122
Tablo 3.16. Saf faz TCE 2-D reaktör deneyleri sonuçları..... 124

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Al	: Alüminyum
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
As	: Arsenik
Br	: Bromür
BTEX	: Benzen, Toluen, Xylene
C	: Çözünmüş konsantrasyon
Ca	: Kalsiyum
$CaCO_3$	: Kalsiyum karbonat
C/Co	: Göreceli konsantrasyon
Cl	: Klorür
DCE	: Dikloroetilen
DNAPL	: Dense non aqueous phase liquids (Yoğun suyla karışmayan kirletici)
EC	: Elektriksel iletkenlik
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Örgütü)
F	: Hızlı tutunma fraksiyonlarının oranı
Fe	: Demir
Fe_2O_3	: Demir (III) oksit
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografi
H_2SO_4	: Sülfürik asit
ICP-MS	: Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrofotometresi
ISCO	: In situ chemical oxidation (Yerinde kimyasal oksidasyon)
K	: Potasyum
K_2O	: Potasyum oksit
$KMnO_4$	: Potasyum permanganat
LE	: Doğrusal, dengede taşınım modeli
LNE	: Doğrusal, kimyasal dengede olmayan taşınım modeli
NLNE	: Doğrusal olmayan, kimyasal dengede olmayan taşınım modeli
NRC	: National Research Council (Ulusal Araştırma Konseyi)
Mg	: Magnezyum
MgO	: Magnezyum oksit
Mn	: Manganez
MnO_2	: Mangan (IV) oksit
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel oksit
OM	: Organik madde
ORP	: Yükseltgenme indirgenme potansiyeli
O_3	: Ozon
P	: Fosfor
Pb	: Kurşun
PCA	: Tetrakloroetan

PCE : Tetrakloroetilen
PDF : Olasılık yoğunluk dağılımı
P_e : Peclet katsayısı
PTFE : Pentaflorobenzoikasit
PV : Boşluk hacmi
R : Gecikme katsayısı
R^2 : Anlamlılık belirleme katsayısı
RMSE : Kök ortalama hata kriteri
rpm : Rate per minute (Dakikada hız)
RT : Kalış süresi
SiO_2 : Silisyum oksit
S_2O_8 : Persülfat
TCA : Trikloroetan
TCE : Trikloroetilen
TİC : Toplam inorganik karbon
TiO_2 : Titanyum oksit
XRD : X ışını difraktometre
XRF : X ışını floresans
VC : Vinilklorür
v : Boşluk suyu hızı
Zn : Çinko
C_m : Hareketli zonda solüsyondaki çözünmüş madde konsantrasyonu
C_{im} : Hareketsiz zonda solüsyondaki çözünmüş madde konsantrasyonu
Co : Kobalt
CO_2 : Karbondioksit
Cr : Krom
Cu : Bakır
C_s : Topraktaki kirletici konsantrasyonu
C_n : Uniformite katsayısı
C_w : Sudaki kirletici konsantrasyonu
D : Hidrodinamik dispersiyon katsayısı
D^* : Moleküler difüzyon
d_{50} : Efektif tane çapı
k_d : Toprak su ayrımlaşma katsayısı
k_F : Freundlich dağılım katsayısı
k_{La} : NAPL çözünme katsayısı
k' : Görünür 1. dereceden hız sabiti
k* : Klorür üretim katsayısı
k_1 : 1. derecede tutunma hız sabiti
k_2 : Desorpsiyon (geri-bırakma katsayısı)
β : Hareketli-hareketsiz bölge oranı
β : Katı fazda tutunmanın çok hızlı olduğu kısmın oranı
ω : Kütle transfer katsayısı
ω : Hidrodinamik kalış süresinin karakteristik tutunma süresine oranı
α : Dispersivite katsayısı
θ_N : NAPL doygunluğu
ρ_b : Birim hacim ağırlığı
ρ_N : NAPL yoğunluğu

KARSTİK SİSTEMLERDE TRİKLOROETİLENİN POTASYUM PERMANGANATLI YERİNDE KİMYASAL OKSİDASYON TEKNOLOJİSİ İLE TEMİZLENMESİ

ÖZET

Yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisi yeraltı ortamlarında klorürlü organik çözücüler gibi DNAPL kaynak zonlarının temizlemesinde kullanılan etkin teknolojilerden biridir. DNAPL kaynak zonları epikarst içerisinde genellikle örtü toprağında ya da ana kaya kontağında depolanmaktadır. Kaynak zonlarında depolanan TCE kütlesinin potasyum permanganatlı yerinde yok edilmesindeki performansı değerlendirilmiştir. Başarılı bir yerinde kimyasal oksidasyon için gerekli optimal koşullar, teknolojinin performansını etkileyen faktörler (toprağın yükseltgeyici talebi, mineraloji, pH, heterojenlik) ve süreçler (tutunma, geri-bırakma, çözünme, oksidasyon ve taşınım) ayrıca değerlendirilmiştir. Bu amaçla, farklı koşullarda bir dizi kesikli, bir boyutlu kolon ve iki boyutlu reaktör deneyleri yürütülmüştür. Karbonatlı toprağın yükseltgeyici talebi yüksek olup, TCE'nin oksidasyonu yüksek yükseltgeyici konsantrasyonlarında (>40 mM $KMnO_4$) permanganatın tüketiminden yüksektir. TCE'nin taşınımı reaktif olmayan ize göre belirli oranda gecikmeye (R=1,8-3) uğramıştır. TCE'nin karbonatlı topraktaki organik maddeye tutunma ve geri bırakma hızının farklı olması kinetikle sınırlı geri bırakma davranışına neden olmaktadır. Sistemdeki saf TCE kütlesinin tamamına yakını permanganat oksidasyonu ile başarılı bir şekilde yok edilmesine rağmen, ISCO teknolojisinin etkinliği TCE çözünme oranı ve kinetikle sınırlı geri bırakma davranışı tarafından sınırlanmıştır. Temas süresi ve başlangıç yükseltgeyici konsantrasyonu epikarst içerisinde oksidasyon performansının etkinliğini kontrol etmiştir. Potasyum permanganatlı yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisi ile epikarst içerisindeki DNAPL kaynak zonları başarılı bir şekilde yok edilmesine rağmen, teknolojinin başarısı sahaya özgü olup arazi koşullarında detaylı bir şekilde test edilmelidir.

Anahtar Kelimeler: DNAPL, Epikarst, Potasyum Permanganat, Trikloroetilen, Yerinde Kimyasal Oksidasyon,

IN SITU CHEMICAL OXIDATION OF TRICHLOROETHYLENE USING POTASSIUM PERMANGANATE IN KARST ENVIRONMENT

ABSTRACT

In situ chemical oxidation (ISCO) is one of the effective technologies used for source zone remediation of Dense Nonaqueous Phase Liquids (DNAPLs) such as chlorinated solvents in the subsurface environments. DNAPL source zones are resided in epikarst where the contaminant is generally trapped in cover soil or at the regolith contact with carbonate bedrock. This study aims to investigate the performance of oxidation of residual trichloroethylene found in such environments by potassium permanganate. Optimum conditions required for a successful ISCO were determined by evaluating the factors (soil oxidant demand, mineralogy, pH, heterogeneity) and processes (sorption, desorption, dissolution, oxidation and transport) influencing its performance. A series of batch and flow-cell experiments were conducted to achieve the research objectives. The oxidant demand of the calcareous soil was significant and the rate of oxidation of TCE was faster than the consumption of permanganate at the high oxidant concentrations (>40 mM $KMnO_4$). The transport of TCE was significantly retarded compared to non–reactive tracer (R=1.8-3). The difference for the rate of sorption of TCE onto organic matter and its desorption led to rate-limited desorption behavior. Although highly significant fraction of residual TCE mass in the system was destroyed by permanganate oxidation, the efficiency of ISCO was limited by the rate of TCE dissolution and the rate-limited desorption of TCE. The residence time and the initial concentration of oxidant also controlled the performance of ISCO in epikarst. Although, results revealed that ISCO technology using permanganate is capable of destroying DNAPLs in epikarst, the success of this technology would be site-specific and needs to be tested under field conditions.

Keywords: DNAPL, Epikarst, Potassium Permanganate, Trichloroethylene, In Situ Chemical Oxidation.

GİRİŞ

Klorlu çözücüler yeraltısuyu akifer sistemlerinde gözlenen önemli organik kirletici gruplarındandır. Bu bileşikler yeraltında çoğunlukla DNAPL olarak bulunduğundan çok büyük hacimlerde yeraltısuyu kaynaklarını kirletme potansiyeline sahiptir. Karstik akifer sistemleri gerek dünyada gerekse ülkemizde önemli miktarlarda içme suyu potansiyeline sahip olmasına rağmen hidrojeolojik özelliklerinden ötürü kirlenmeye kolaylıkla maruz kalmaktadır. DNAPL'lar birçok karstik saha içerisinde epikarst toprağında yada epikarst/karbonat ana kaya kontağında depolanmaktadır.

Yerinde Kimyasal Oksidasyon (ISCO) Teknolojisi, akiferlerin kaynak zonlarındaki DNAPL kütlelerini uzaklaştırmada kullanılan en önemli temizleme teknolojilerinden biridir. Potasyum permanganat enjeksiyonuna dayanan yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisi üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla gevşek akifer malzemeleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Karstik akifer sistemlerinde ISCO teknolojilerinin etkinliği üzerinde gerek laboratuvar gerekse pilot test çalışmalar çok yetersizdir. Bu gibi ortamlarda teknolojinin başarısını kontrol eden faktörlerin laboratuvar çalışmaları ile tespit edilmesi ve optimal temizleme koşullarının belirlenmesi arazi çalışmalarının başarısı açısından oldukça önemlidir.

Çalışma kapsamında potasyum permanganatlı ISCO teknolojisinin karst akifer sistemlerinin kaynak zonlarında (karbonatlı örtü toprağı ve ana kaya kontağı) depolanan TCE kütlesini (NAPL ve çözünmüş) yerinde yok etmesindeki performansı araştırılmıştır. Ayrıca, oksidasyon reaksiyonunun performansını etkileyen fiziksel ortamın yükseltgeyici tüketme potansiyeli ve kinetiği, TCE'nin fiziksel ortama tutunma istekliliği ile geri bırakma kinetiği ve TCE çözünme kinetiği gibi birçok etken statik ve dinamik akım koşullarının yansıtıldığı deneylerle detaylı bir şekilde incelenmesi amaçlanmıştır. TCE'nin karbonatlı topraktaki tutunumu ve taşınımının incelendiği kesikli ve kolon deneylerine ek olarak bazı taşınım parametrelerin (doğrusal/doğrusal olmayan tutunma, kinetikle sınırlı tutunma ve geri-bırakma) kütle taşınım modellemesi çalışmaları ile ortaya çıkartılması ayrıca amaçlanmıştır.

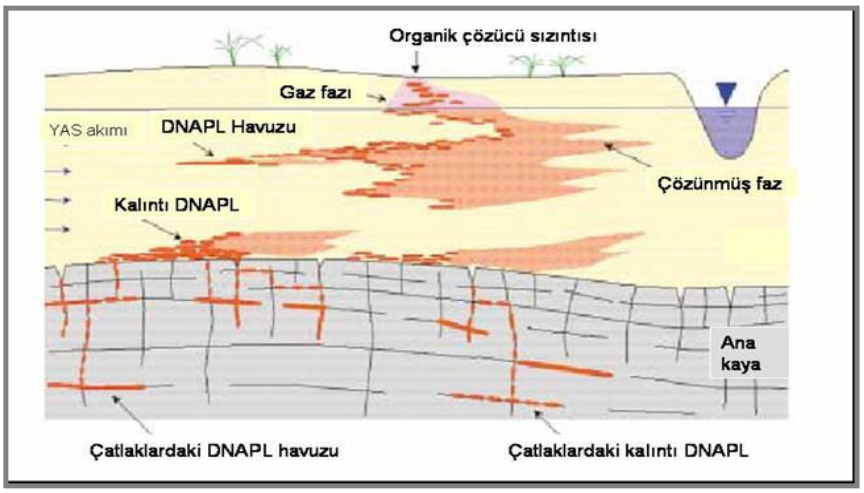
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Karst ve DNAPL

Klorlu çözücüler önemli DNAPL (Yoğun Suyla Karışmayan Organik Kirletici) kirletici gruplarından olup metal sanayinde ve havacılıkta yağ çözücü, kuru temizleme ve elektronik sanayi gibi birçok alanda ise kimyasal çözücü olarak kullanılmaktadır. Trikloroetilen (TCE) yeraltı suyunda en çok gözlenen klorlu organik bileşiklerden biridir. TCE'nin sudaki çözünürlülüğü düşük olmasına karşın (~1300 mg/L), içme suyunda müsade edilen sınır değeri (5 μg/L) ile karşılaştırıldığında göreceli çözünürlülüğü oldukça yüksektir (Pankow ve Cherry, 1996). TCE ile kirlenmiş sahalarda yeraltı sularında gözlenen TCE konsantrasyonları genellikle 0,5-30 mg/L arasında yer almaktadır (Kao ve diğ., 2008; Ryan, 2010; Brusseau ve diğ., 2011) Bazı sahalarda ise TCE konsantrasyonları oldukça yüksek olup 600 mg/L seviyelerinin de üzerindedir (DOE, 1999; Siegrist ve diğ., 2002; Rivette ve Feenstra, 2005; Ryan, 2010). TCE konsantrasyonları çözünürlük değerinin % 1'ini aştığında (>13 mg/L) yeraltında NAPL olarak bulunduğu dolaylı olarak bilinmektedir (Cohen ve Mercer, 1993) NAPL'lar yeraltında çok az miktarlarda bulunsalar dahi çok büyük hacimlerde yeraltı su kütlelerini kirletme riski mevcuttur.

Klorlu çözücüler yeraltına çözünmüş fazda yada DNAPL olarak girerler. Suya göre yoğunluklarının yüksek ve viskozitelerinin ise düşük olması nedeniyle yeraltında yerçekiminin etkisiyle aşağıya doğru fiziksel bir bariyer ile karşılaşıncaya kadar taşınırlar (Şekil 1.1) (Schwille, 1988; Cohen ve Mercer, 1993; Pankow ve Cherry, 1996). DNAPL'ların yeraltındaki hareketi DNAPL miktarına, özelliğine, fiziksel ortam özelliklerine ve akım koşullarına bağlıdır (Feenstra ve Cherry, 1988). DNAPL'lar doygun zona doğru düşey yönde göç ederken yanal yönde de yayılma göstermektedir. Yeterli miktarda DNAPL mevcudiyetinde ise, NAPL kütlesi su tablasından aşağıya doğru hareketine geçirgenliği düşük bir katmanla karşılaşıncaya kadar devam eder (Mercer ve Cohen, 1990). Doygun zonda DNAPL kütlesinin bir kısmı suda çözünmeye başlarken bir kısmı ise küçük gözeneklerde hapsolarak hareketsiz kalabilir. Yeraltında DNAPL'ların varlığı, akifer sistemlerinin kolaylıkla

kirlenmesine neden olurken içme suyu potansiyeli açısından da uzun vadede problem teşkil etmektedir. Karstik akiferler, kirleticilerin kolaylıkla depolandığı ve taşındığı sistemler olup aynı zamanda sahip olduğu su potansiyeli ile içme suyu temini açısından büyük önem arz etmektedir (Cost Action 65, 1995).

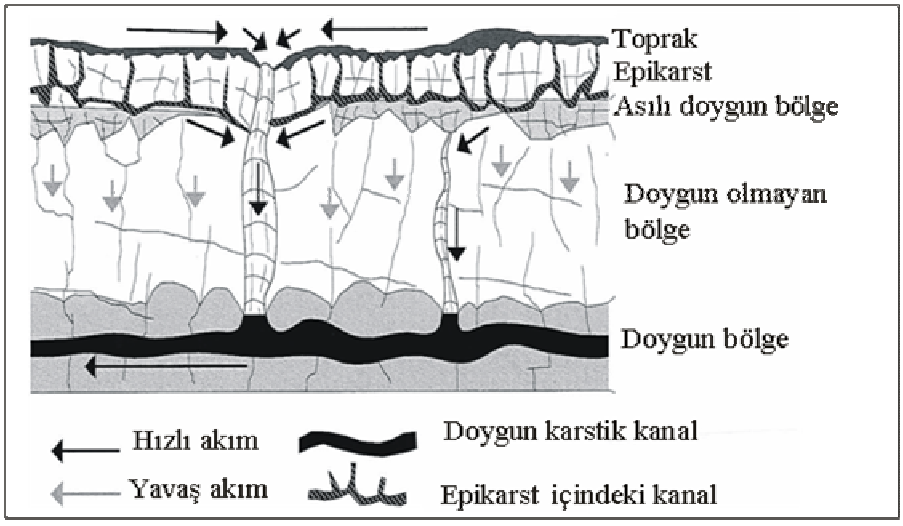


Şekil 1.1. DNAPL kütlesinin yeraltında dağılımı (Pankow ve Cherry, 1996)

Karstik su kaynakları dünya nüfusunun yaklaşık olarak % 25'ine içme suyu sağlamaktadır (Ford ve Williams, 1989). Türkiye'de karbonat kayaları, ülkenin yaklaşık üçte birini kaplamakta ve önemli derecede içme suyu potansiyeli taşımaktadır. Geniş yayılım alanlarına sahip olan karstik akifer sistemleri kendilerine özgü hidrojeolojik karakterlerinden dolayı diğer akifer sistemlerine göre kirlenmeye daha kolay ve fazla maruz kalmaktadır (Wolfe ve Conor, 2001).

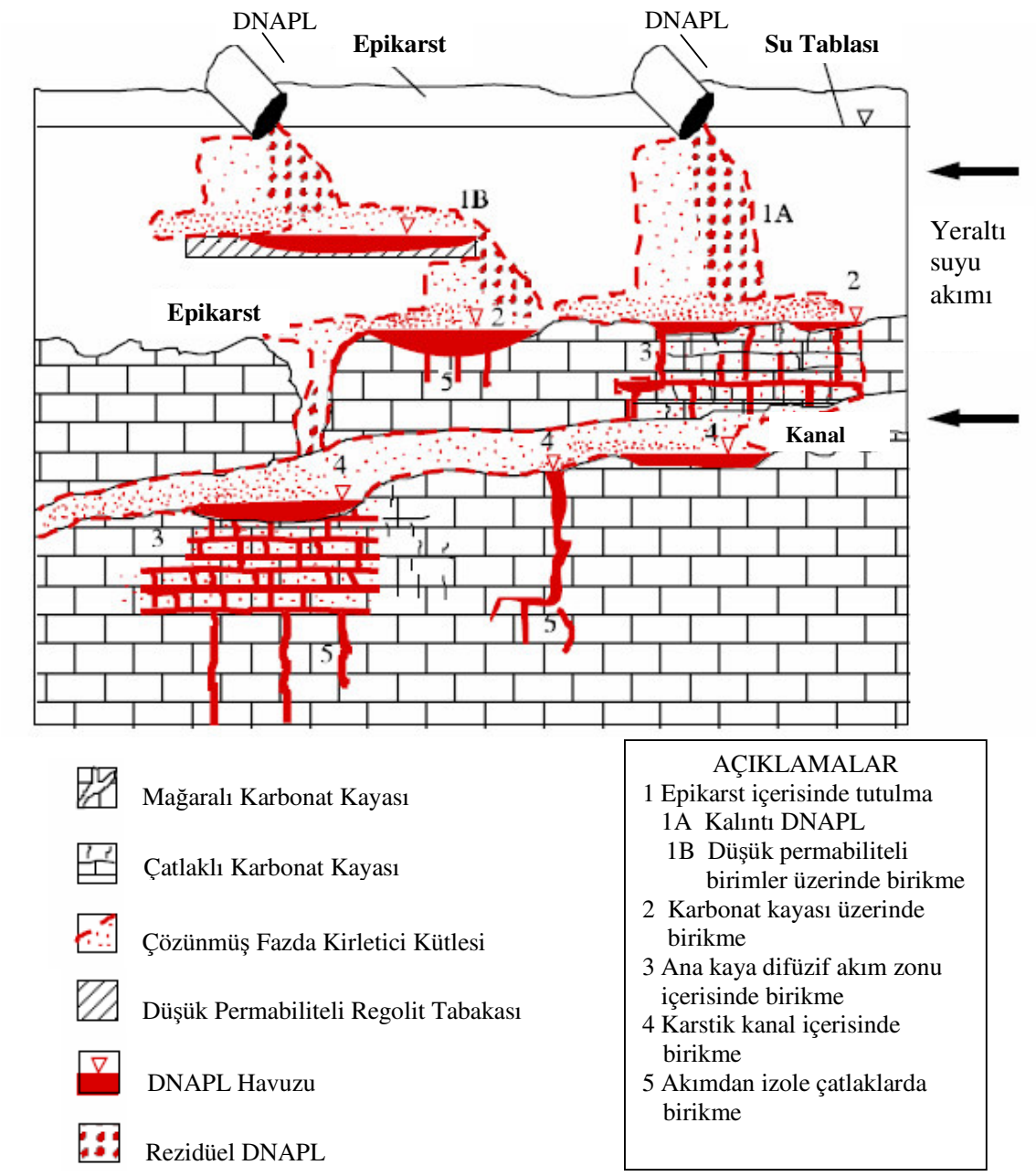
Kirletici kaynakları karstik akifer sistemleri içerisinde çok karmaşık yollar izleyerek hareket etmektedir (Şekil 1.2). Kirleticiler, bu sistemler içerisinde yeraltı ve yerüstü yapılarının (düdenler, dolin, kaybolan nehirler vs.) iyi gelişmiş çatlak ağlarıyla birbirine bağlı olmaları sonucu hızlı bir şekilde taşınabilmektedir. Bu taşınma yolları, suyun akış hızının çok yüksek olmasından dolayı kirleticilerin fiziksel ortama tutunması için yeterli zamanı tanımamakta ve çok kısa sürelerde akiferin kirlenmesine ve kirliliğin geniş alanlara yayılmasına sebep olmaktadır (Cost Action 65, 1995; Vesper ve diğ., 2001). Kirleticilerin karstik akifer sistemlerine önemli bir giriş noktası da örtü toprakları ve epikarst boyuncadır (Şekil 1.2). Epikarst, bozuşmuş ana karbonat kayasının üst kısmıdır. Karbonat çözünmesi ve ayrışmadan

dolayı çok çatlaklıdır. Epikarst zonun kalınlığı genelde bir kaç on metre civarındadır, ancak akifere göre sıfır ile 30 m arasında değişebilir. Bu alanlarda yeraltı suyu akımı, karstik kanallarda gözlenen akımın aksine oldukça yavaş ve genellikle ikincil çatlaklarda ve matriks boşluklarında gerçekleşmektedir. Epikarst ve onu üzerleyen topraklar içinde hem hızlı hemde yavaş süzülme süreçlerinin bilinmesi ve su depoloma kapasitelerinin olması, bu zonların kirleticilerin depolanması açısından önemini ortaya çıkartmıştır (Williams, 1983).



Şekil 1.2. Karstik sistemlerde kirletici taşınım yollarının genel görünümü (Cost Action 65, 1995'den değiştirilmiştir)

DNAPL kirletici grupları gözenekli akifer sistemlerinde olduğu gibi karstik akifer sistemlerinde de depolanmaktadır (Wolfe ve Conor, 2001; Krothe, 2003). Karstik sistemlerde DNAPL'lar 5 farklı ana bölgede depolanabilir (Şekil 1.3): 1) Epikarst toprağı, 2) Ana karbonat kayası üzeri, 3) Karbonat kayası içerisindeki difüzif akım zonunda, 4) Karstik kanallar içerisinde, kanal içerisinde bulunan sedimanlara tutunma, 5) Yeraltısuyu akımından izole olmuş çatlaklar içerisinde (Wolfe ve diğ., 1997, Loop ve White, 2001). Birçok karstik sahada DNAPL'ların genelde epikarst toprağı içerisinde yada epikarst/karbonat ana kaya kontağında depolandığı bilinmektedir (Aley, 2001). Bu kaynak zonları uzun vadede karst su kaynakları için potansiyel bir risk oluşturmaktadır. Bu zonların yayılımını yerinde kontrol altına alacak ya da temizleyecek teknolojilerin geliştirilmesi önemli su potansiyellerine sahip olan karstik akifer sistemlerin korunması için gereklidir.



Şekil 1.3. Karstik ortamlarda DNAPL depolanma alanları (Wolfe ve diğ., 1997)

DNAPL'lar ile kirlenmiş akiferlerin temizlenmesinde yıllarca geleneksel pompala ve arıt (pump and treat) teknolojisi uygulanmıştır. Organik kirletici kütlesinin saf fazdan çözünmüş faza geçiş kinetiğinin çok yavaş olması, kirliliğin pompala ve arıt gibi yöntemlerle temizleme süresini uzatmakta ve DNAPL kütlesini ortamdan tamamen uzaklaştırmak için oldukça yüksek hacimlerde su ile yıkama gerektirmektedir (Kim ve Chrysikopoulos, 1999; Mckay ve diğ., 2000). Bazı sahalarda, pompala ve arıt

teknolojisi ile kirletici kütlesinin konsantrasyonu hızlı bir şekilde azalmasına karşın, arıtma işlemi sonlandırıldıktan belirli zaman sonra DNAPL çözünmesinden ötürü yeraltısuyu konsantrasyonunda tekrardan bir artış görülebilmektedir (EPA, 1989, 1994, 2004; Dettmers ve diğ., 2006; Brusseau ve diğ., 2007; Dickson ve Stenson, 2011). Bu durum 'pompala ve arıt teknolojisinin' yeraltısularında DNAPL kirliliğinin temizlenmesindeki performansının zayıf olduğunu işaret etmiş ve alternatif arıtma teknolojilerinin geliştirmesi gerekliliğini doğurmuştur (NRC, 1994).

Yerinde kimyasal yıkama teknolojileri, akiferlerin kaynak zonlarındaki DNAPL kütlelerini uzaklaştırmada kullanılan en önemli arıtma teknolojilerinden biridir. Bu teknolojide yüzey aktif madde, alkol, yada kompleks şekerler gibi kimyasalların suya ilavesi ile DNAPL'ların çözünürlüğü arttırılarak ve yüzey gerilimi azaltılarak su ile yıkamaya göre daha etkin bir uzaklaştırma sağlanmaktadır (Boving ve Brusseau, 2000; Tick ve diğ., 2003; Tick ve Rincon, 2009). DNAPL kaynak zonlarının temizlenmesinde kullanılan bir diğer teknoloji de kirliliğinin yerinde yok edildiği kimyasal oksidasyon teknolojisidir.

1.2. Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisi

Yerinde Kimyasal Oksidasyon (ISCO) Teknolojisi kaynak zonu temizlemede kullanılan önemli teknolojilerden biridir. ISCO, yükseltgen çözeltinin yer altında DNAPL kütlesi ile doğrudan temasının sağlandığı ve kirleticinin suda ve akifer ortamında yerinde yok edilerek zararsız bileşiklere (su, karbon dioksit, klor ve mangan oksit) dönüştürüldüğü bir temizleme teknolojisidir. Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisi, fenoller (Vella ve Veronda, 1992), BTEX (Rinaldi ve DaSilva, 2011), klorlu etilen (Huang ve diğ., 2002) ve poliaromatik hidrokarbon (Silva ve diğ., 2009) gibi farklı organik bileşikleri okside etme potansiyeline sahiptir. Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisinin geleneksel 'pompala ve arıt' teknolojisine göre en önemli avantajı DNAPL kaynak zonunu yerinde yok etmeye yarayan hızlı bir teknoloji olmasıdır. Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisi ile DNAPL kaynak zonlarının temizlenmesi esnasında fenton (Kao ve Wu, 2000), hidrojen peroksit (Gates-Anderson ve diğ., 2001), ozon (Liu ve diğ., 2004; Dickson

ve Stenson, 2011), potasyum permanganat (Kao ve diğ., 2008) ve persülfat (Tsitonaki ve diğ., 2010) yükseltgeyici olarak kullanılabilmektedir.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) tek başına etkili bir yükseltgeyici olup performansı ortam pH'ına bağlıdır. Hidrojen peroksit'e demir katalizör ettiğinde 'fenton kimyasalı' olarak oluşan hidroksil radikali çok güçlü bir yükseltgeyici haline gelir (Marble, 2006). Ozon (O_3) oldukça kuvvetli bir yükseltgeyici olup organik kirleticileri doğrudan oksidasyon ve serbest radikallerin oluşumu gibi iki farklı yolla okside etmektedir (Liu ve diğ., 2004). Persülfat (S_2O_8) da oldukça güçlü bir yükseltgeyici olup belirli koşullarda serbest sülfat radikalleri oluşturarak oksidasyonu sağlamaktadır (Tsitonaki ve diğ., 2010).

Potasyum permanganat ($KMnO_4$) ise ISCO teknoloji uygulamalarında günümüzde en fazla tercih edilen kuvvetli bir yükseltgeyici türüdür. Potasyum permanganat çözünmüş demir ve manganezin sudan çökeltilerek uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Hamman ve diğ., 1990). Ayrıca, su arıtma teknolojisinde tat ve koku kontrolünde ve renk uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Hamman ve diğ., 1990). Permanganatın sudaki çözünürlülüğünün oldukça yüksek olması (~65 g/L) oksidantın yüksek dozlarda kirletici kaynağına uygulanmasına olanak sağlamaktadır. Diğer yükseltgeyicilere göre oldukça ekonomik (4 $/kg) bir kimyasal olup katı olarak muhafaza edilmesi de kolaydır.

TCE'nin potasyum permanganat ile oksidasyon reaksiyonu aşağıda verilmiştir;

$$C_2HCl_3 + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnO_{2(s)} + 3Cl^- + H^+ + 2CO_2 + 2K^+ \quad (1.1)$$

TCE'nin potasyum permanganat ile oksidasyonu geniş bir pH aralığında (3-12) etkin bir şekilde meydana gelmektedir (Struse ve diğ., 2002). TCE'nin potasyum permanganat tarafından tamamen okside edilebilmesi için her mol TCE için en az 2 mol $KMnO_4$ gerekmektedir. TCE oksidasyonu sırasında oluşan klorür konsantrasyonu ölçülerek okside edilen TCE kütlesi hesaplanabilmektedir. Stokiyometrik olarak 1 gram TCE'nin okside olması sonucu 0,81 g klorür iyonu oluşmaktadır.

TCE'nin permanganat ile oksidasyon reaksiyon kinetiği ikinci dereceden olup reaksiyon hızı hem TCE hem de permanganat konsantrasyonuna bağlıdır (Yan ve Schwartz, 1999, 2000; Huang ve diğ., 2001; Hunkeler ve diğ., 2003; Waldamer ve Tratnyek, 2006; Kao ve diğ., 2008; Li ve Hanlie, 2008; Urynowicz ve diğ., 2008; Tsai ve diğ., 2009).

TCE'nin $KMnO_4$ tarafından oksidasyon reaksiyonu hız sabiti ve derecesi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Yan ve Schwartz, 1999; Huang ve diğ., 2001);

$$\frac{dC}{dt} = k_{(a+b)}[KMnO_4]^a[TCE]^b \quad (1.2)$$

Burada, dC/dt TCE için hız tanımlaması olup, $k_{(a+b)}$ toplam reaksiyon hızı sabitidir. a ve b sırasıyla $KMnO_4$ ve TCE'nin reaksiyon derecesidir. Ortamda $KMnO_4$'ın fazla olduğu koşulda 1. dereceden reaksiyon hızı aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\frac{dC}{dt} = k\ [TCE] \quad (1.3)$$

Burada k görünen (pseudo) birinci dereceden hız sabitidir.

Klorlu organik çözücülerin permanganat ile oksidasyon kinetiği ile ilgili literatürde bir çok çalışma mevcuttur.

Yan ve Schwartz (1999); bir dizi klorlu etilenin (PCE, TCE, DCE'nin üç izomeri) $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiğini incelemiş, klorlu etilen bileşiklerin $KMnO_4$ ile oksidasyon reaksiyonunun oldukça hızlı ve görünen (pseudo) 1. dereceden reaksiyon kinetiği sergilediğini belirlemiştir. Reaksiyon hız sabitleri klorlu etilen ve permanganat konsantrasyonuna bağlı olup $4{,}5x10^{-5}$-0,03 sn^{-1} arasında değişmektedir. Bu çalışmada ayrıca oksidasyon reaksiyon hızının çözücünün yapısındaki klor sayısı azaldıkça arttığı belirlenmiştir.

Huang ve diğ. (2001); benzer klorlu etilen bileşiklerin oksidasyon kinetiğini fosfat tampon çözeltisi kullanarak pH= 7'de ve farklı sıcaklıklarda (10-25 °C) incelemiştir.

Bu çalışmada oksidasyon reaksiyon hız sabitinin, klorlu etilen (0,05-0,19 mM) ve yükseltgeyici (1,6-6,3 mM) konsantrasyonlarına ve sıcaklığa bağlı olarak $3,3x10^{-5}$-$9x10^{-2}$ sn^{-1} arasında değiştiği belirtilmiştir. Benzer bir çalışmada Poulson ve Naraoka (2002) TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon reaksiyon hızının daha dar bir klorlu etilen (0,21-0,35 mM) ve yükseltgeyici (0,32-1,6 mM) konsantrasyonu aralığında $1,4x10^{-3}$ ile $1,4x10^{-4}$ sn^{-1} arasında olduğunu göstermiştir.

Waldamer ve Tratnyek (2006); klorlu etilen, fenol, pestisit gibi farklı bileşiklerin permanganat ile oksidasyon kinetiğini incelemiş; TCE'nin oksidasyon hız sabitinin farklı TCE ve permanganat konsantrasyonlarında $5,6x10^{-4}$ ile $2,7x10^{-3}$ sn^{-1} arasında olduğunu belirtmiştir. Kao ve diğ. (2008); yürüttüğü kinetik çalışmada MnO_4:TCE stokiyometrik oranı artırıldığında TCE'nin oksidasyon hızının arttığını, buna ek olarak yüksek pH değerlerinde oluşan aşırı mangan oksit mineralinin yarattığı oksidasyon hızındaki azalımın, ortama fosfat tamponu eklenmesiyle engellenebildiğini göstermiştir. Fosfat tamponu ortam pH'ını kontrol altında tutarak mangan oksit mineralinin oluşumunu azaltmıştır; fakat oksidasyon hızına herhangi bir etkisi olmamıştır (Kao ve diğ., 2008). Kao ve diğ (2008) farklı TCE konsantrasyonlarında (0,5, 5, 20 ve 100 mg/L) ve MnO_4:TCE stokiyometrik oranı (2, 5, 10 ve 20) sabit tutulduğunda oksidasyon hız sabitlerinde farklılık gözlemlemiştir. Özellikle düşük TCE konsantrasyonlarında oksidasyon hız sabitlerinin daha düşük olması ve gerekli olan minimum TCE:MnO_4 stokiyometrik oranının (1:2) etkin bir oksidasyon için yeterli olmadığı ayrıca belirtmiştir. Bu durumda etkin bir oksidasyon için gerekli olan optimum stokiyometrik oranın en az 5 olması gerektiği belirtilmiştir (DOE, 1999; Kao ve diğ., 2008) Tsai ve diğ. (2009) ise TCE'nin oksidasyon kinetiğini test etmiştir. Oksidasyon hızının değişimi ayrıca iyonik olmayan Simple-Green (SG) adındaki yüzey aktif madde varlığında test edilmiştir. TCE'nin oksidasyon hızı farklı permanganat konsantrasyonlarında $3,9x10^{-3}$ ile $5,3x10^{-3}$ sn^{-1} arasında iken yüzey aktif madde varlığında TCE oksidasyon hız sabitinin yaklaşık 3-4 kat arttığı belirlenmiştir.

Yeraltı ortamında TCE kirliliğini temizlemede potasyum permanganatlı ISCO uygulamasının performansı gerek laboratuar gerekse pilot ölçekte arazi çalışmalarıyla test edilmiştir. Örneğin; Vella ve Veronda (1992) laboratuvar

deneylerinde çözünmüş TCE kütlesinin $KMnO_4$ ve Fenton kimyasalı ile tamamıyla okside edildiğini belirtmiştir. TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonu fenton kimyasalına göre daha yavaş olduğu, buna karşın daha geniş bir pH aralığında etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Gates-Anderson ve Siegrist (1995) TCE ile kirlenmiş toprakta TCE kütlesinin % 1,5 H_2O_2 ile % 98 oranında okside edildiğini ortaya koymuştur. Schnar ve diğ. (1998) PCE ve TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon potansiyelinin değerlendirilmesi amacıyla yürüttüğü kolon deneylerinde saf faz PCE ve TCE kütlesinin tamamıyla karbondioksit ve klora dönüştüğünü göstermiştir.

Gates-Anderson ve diğ (2001) $KMnO_4$ ve H_2O_2'nin performansını farklı organik kirleticiler (PCE, TCE, TCA, Naftalin) üzerinde test etmiş $KMnO_4$ ile alkenlerin % 90, poliaromatik hidrokarbonların ise % 99'un üzerinde okside edildiğini tespit etmiştir. Demirle kataliz edilen H_2O_2 ise alkenleri % 90 oranlarında okside ederken $KMnO_4$ ve H_2O_2 yükseltgeyicilerin alkanların oksidasyonunda başarılı olmadığı belirlenmiştir. Struse ve diğ. (2002); TCE ile kirlenmiş siltli-killi bir ortamda permanganat taşınımını incelemiştir. Çalışmada, $KMnO_4$'ın difüzyon ile taşınımı sonucunda oluşan mangan oksit çökeliminin akım mekanizmasında etkisi olmadığı ve düşük geçirgenlikteki ortamda TCE kütlesinin yaklaşık % 97'sinin yok edildiği tespit edilmiştir. Berisford ve diğ. (2003); yeraltı sularında rastlanılan iki önemli organik kirleticiden TCE ve PCE'nin küçük miktarlarda potasyum permanganat dozlamaları yapılarak oksidasyonunu amaçlamıştır. Çalışmada, az miktarlarda yapılan dozlamalarla uzun zaman zarfında akifer içerisinde yükseltgeyiciden kaynaklanan bir kirlenme olmayacağı ve temizleme teknolojisinin maliyetinin önemli derecede düşürebileceği tespit edilmiştir. Marble (2006); iki boyutlu reaktör deneylerinde düşük geçirgenlikli zon içerisine yüklenmiş TCE NAPL kütlesinin tamamına yakınının $KMnO_4$ ile yok edildiğini ve oluşan mangan oksit çökeliminin yükseltgeyicinin ortamdaki akım mekanizmasını etkilemediğini göstermiştir.

Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisinin performansı bazı araştırıcılar tarafından karbon izotop yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Örneğin, Poulson ve Naraoka (2002); klorlu etilenlerin permanganat ile oksidasyon performansının

duraylı karbon izotoplarının ayrımlaşmasının ölçümüyle etkin bir şekilde değerlendirilebildiğini göstermişlerdir. Hunkeler ve diğ. (2003) ise; karbon izotop ayrımlaşma metodunun klorlu etilenlerin oksidasyon performansını hem laboratuvar hem de arazi çalışmalarında etkin bir şekilde değerlendirildiğini ayrıca tespit etmiştir.

Bazı araştırıcılar NAPL kütlelerinin permanganat ile oksidasyon performansını artırmaya yönelik bir takım kimyasal ajanlar uygulamışlardır. Alkol, yüzey aktif madde ve faz transfer katalizörleri gibi kimyasallar permanganat ile beraber kullanılarak oksidasyon performansı artırılmıştır. Örneğin, Seol ve Schwartz (2000); saf faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiğini ortamda faz-transfer katalizörü varlığında incelemiştir. Faz-transfer katalizörü çözünmüş fazda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonunun saf fazda da gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Çalışma sonucunda, fosfat bileşimli faz-transfer katalizörünün etkisiyle TCE'nin oksidasyon hızı belirgin bir şekilde artmıştır. Ancak, bazı amonyak bileşimli faz-transfer katalizörlerin TCE oksidasyonuna etkisi pek gözlenmemiştir. PCA ve TCA gibi klorlu etanların permanganat ile etkileşimi iyi olmamasına karşın faz-transfer katalizörleri yardımıyla oksidasyon işlemi oldukça başarılıdır. Hrapovic ve diğ. (2005); saf faz TCE ile kirletilmiş toprağın permanganat ile oksidasyon performansını kolon deneyleriyle test etmiştir. Ayrıca bazı kolon deneylerinde permanganat ile yıkama sonrası alkol-asetat ilavesi ve sonrasında klor ayrıştırıcı bakteri eklemesi ile TCE'nin biyolojik ayrışma potansiyeli incelenmiştir. Çalışma sonucuna göre aşamalı temizleme teknolojisi (oksidasyon-biyolojik ayrışma) tek başına oksidasyon işlemine göre daha başarılı bir temizleme performansı sergilemiştir. Zhai ve diğ. (2006); PCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunu kolaylaştırmak için yardımcı çözücü kullanarak yürüttüğü kinetik deneyleri sonucunda $KMnO_4$ ile aseton beraber uygulandığında PCE'nin çözünürlülüğünü artırdığı ve neticesinde $KMnO_4$ ile daha etkili bir oksidasyon işleminin sağlandığı görülmüştür. Li ve Hanlie (2008); TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunu kesikli, kolon ve reaktör deneyleriyle incelediği çalışmada, iyonik olmayan Ninate 411 ve Calfax adlı yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle TCE'nin çözünürlülüğünün ve $KMnO_4$ ile oksidasyon hızının arttığı saptanmıştır. $KMnO_4$ çözeltisi içerisine yaklaşık % 1 oranında yüzey aktif madde eklenmesi durumunda temizleme hızının normale göre yaklaşık iki kat oranında arttığı çalışma kapsamında ortaya konulmuştur. Tsai ve diğ

(2009) iyonik olmayan Simple Gren (SG) adlı yüzey aktif madde ile birlikte permanganatın TCE ile kirlenmiş yeraltı suyunun temizlenme performansını incelemiştir. Permanganat ile okside edilen TCE kütlesi % 74-86 iken yüzey aktif madde ilavesi ile bu oran % 84-96'a kadar yükselmiştir.

Potasyum permanganatlı yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisi ile ilgili laboratuvar ölçeğinde yapılmış çalışmalara ek olarak arazi ölçeğinde de oldukça başarılı çalışmalar literatürde mevcuttur.

Schnar ve diğ. (1998); Kanada'daki silis kumu içeren Borden akiferi üzerinde yürütülen arazi ölçeğindeki çalışmada ise DNAPL kütlesinin yaklaşık % 62'lik bir kısmının permanganat ile okside olduğunu, oksidasyon performansının özellikle DNAPL kütlesinin dağılımına ve bunun NAPL kütlesinin çözünmesine olan etkisine bağlı olduğunu ayrıca belirtmiştir. ABD'nin Ohio Eyaletinde Enerji Bakanlığı'na ait Porthsmouth Gaz Difüzyon Tesisinin üzerinde bulunduğu siltli-kumlu ve çakıllı sahada TCE'nin permanganatla oksidasyonu sonucunda yeraltı suyundaki TCE konsantrasyonlarında test sonucunda yaklaşık % 97 seviyelerinde azalma gözlendiği rapor edilmiştir (DOE, 1999). McKay ve diğ. (2000); silt ve kil zonları arasında bulunan saf faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunu arazi çalışması ile değerlendirmiştir. Çalışmada düşük geçirgenlikli zonlar arasında bulunan TCE kütlesinin tamamen oksidasyonu için çok büyük hacimlerde permanganat çözeltisinin gerektiği belirlenmiştir. ABD'nin Pensilvanya eyaletinde yapılan pilot ölçekli bir çalışmada karstik kireçtaşı akifer sistemi içindeki klorlu çözücü kaynak alanlarının hidrojen peroksiti yükseltgeyici olarak kullanan ISCO teknolojisiyle etkin bir biçimde yok edilebildiği görülmüştür (Weston, 2000).

Werner ve Helmke (2003); şist türü çatlaklı metamorfik ana kayadan oluşmuş olan akifer içerisinde bulunan tetrakloroetilen kaynak zonunun permanganat ve fenton yükseltgeyicileri kullanılarak yaklaşık % 95 oranında yok edildiğini göstermiştir. Bryant ve diğ. (2003); Kuzey Kaliforniya'daki çatlaklı granit akiferi içerisinde bulunan TCE kütlesinin permanganatla başarılı bir şekilde temizlendiğini göstermiştir. Çalışmada TCE kütlesinin büyük bir kısmı okside edilirken, sudaki TCE konsantrasyonu ise içme sularında müsade edilen limit değerin altına ulaşmıştır

(<5 µg/L). Thomson ve diğ. (2007); Kanada'daki Borden akiferinde yürütülen permanganat ile oksidasyon testinde TCE kütlesinin tamamına yakınının (>% 99) uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir. Brusseau ve diğ. (2011) Güney Arizona'daki Tucson Uluslararası Havaalanı sahasında gerçekleştirdikleri permanganat enjeksiyonu sonrasında TCE konsantrasyonlarında % 68-87 arasında azalım gözlemlemişlerdir.

Permanganatlı ISCO yönteminde gerek laboratuvar gerekse arazi ölçeğindeki çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmesine rağmen bazı parametreler metodun başarısını olumsuz yönde etkilemektedir. TCE'nin permanganat ile oksidasyonu sonucunda oluşan yan ürünlerden biri mangan oksit çökelimi, diğeri ise karbondioksit'tir. Mangan oksit mineral çökelimi ve karbon dioksit ortamın geçirgenliğini azaltarak TCE'nin potasyum permanganat ile temasını sınırlayarak temizleme performansını önemli derecede etkilemektedir. Oksidasyon sonucu oluşan mangan oksit mineralinin miktarı, fiziksel ortamın tane boyuna, akım hızına, yükseltgeyicinin konsantrasyonuna, oksidasyon reaksiyon süresine ve fiziksel ortamın NAPL doygunluğuna bağlıdır (Crimi ve Siegrist, 2004; Crimi ve Ko, 2009). Mineral çökeliminin olumsuz etkileri bir çok laboratuvar deneylerinde görülmüştür (Scroth ve diğ., 2001; Conrad ve diğ., 2002; Li ve Schwartz, 2004a; 2004b; 2004c; Heiderscheidt ve diğ., 2008; West ve diğ., 2008; Crimi ve Ko, 2009).

Scroth ve diğ. (2001) mangan oksit mineralinin fiziksel ortamın geçirgenliğine etkisini incelemek için kolon içerisine saf TCE enjekte edip belirli hızda permanganat enjeksiyonu uygulamıştır. Bu çalışmada 24 saat içerisinde oluşan mangan oksit çökeliminin ortamın geçirgenliğini % 96 oranında azalttığı belirtilmiştir. Conrad ve diğ. (2002); uyguladığı 2 boyutlu reaktör deneylerinde DNAPL havuzcukların $KMnO_4$ ile yıkanmasıyla oluşan mangan oksitin DNAPL'ın dış çevresini kapladığını ve bu durumun yükseltgeyicinin DNAPL ile temasını engellediğini gözlemlemiştir. Lee ve diğ. (2003); reaktör deneyleri ile saf faz TCE'nin kum içerisinde $KMnO_4$ ile okside edilme performansını ve yan etkilerini araştırmıştır. Toplam TCE kütlesi yaklaşık % 41 oranında okside edilirken, CO_2 ve mangan oksit oluşumundan ötürü temizleme performansının verimliliğinin zamanla azaldığı tespit edilmiştir.

MacKinnon ve Thomson (2002) 2 boyutlu reaktör deneylerinde enjekte edilen PCE'nin permanganat solüsyonu ile yıkanması sonucunda oluşan geçirgenlikteki azalımın yaklaşık % 80 civarında olduğunu belirtmiştir. Li ve Schwartz (2004a); saf faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunu kolon ve reaktör deneyleriyle incelenmesi sonucunda, $KMnO_4$ ile oksidasyonun başarılı olduğunu ve oluşan mangan oksit çökeliminin ortamın hidrolik iletkenliğinde % 80 oranında azalmaya neden olduğunu belirtmiştir. Li ve Schwartz (2004b ve 2004c); $KMnO_4$ oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan mangan oksit çökeliminin farklı organik asitlerle çözünme kapasitesini incelemiştir. Çalışmada $KMnO_4$'ın TCE ile reaksiyonu sonucu oluşan potasyumca zengin amorf mangan mineralinin organik asitlerin (sitrik asit, oksalik asit, EDTA) etkisiyle çözündüğü ve ortamın geçirgenliğinin azalmasına engel olarak oksidasyon teknolojisinin etkinliğini arttırdığı saptanmıştır.

Urynowicz ve Siegrist (2005); saf faz TCE'nin su ortamında permanganat ile oksidasyonu sırasında fazlar arası kütle transferlerini incelemiştir. Yürütülen statik deneyleri sonucunda, TCE'nin çözünme hızının kimyasal oksidasyon sırasında arttığı gözlemlenmiştir. Dinamik deneylerde TCE'nin çözünmesi başlangıçta artarken zamanla oluşan mangan oksit mineralinin saf TCE molekülleri etrafında oluşturduğu filmin etkisiyle TCE çözünmesinde azalma gözlemlenmiştir. Heiderscheidt ve diğ. (2008); yürüttüğü bir dizi reaktör deneylerinde TCE oksidasyonu sırasında yüksek NAPL doygunluğuna (havuz) sahip zonlarda oluşan mangan oksit mineralinin ortamın geçirgenliğini azalttığı ve bunun neticesinde kütle transferinde azalma gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Matriks ve matriks-havuz karışımının mevcut bulunduğu zonlarda ise kütle transferinde artış meydana gelmiş ve özellikle bu zonlarda daha başarılı bir oksidasyon performansı gözlenmiştir. Görüldüğü gibi, laboratuvar ölçeğinde yürütülen çalışmalarda, mangan oksit mineralinin oluşumu fiziksel ortamın geçirgenliğinde azalmaya neden olmasına rağmen arazi çalışmalarında bu durum açıkça gözlenmemiştir (Seol ve diğ., 2003).

Bir diğer önemli oksidasyon yan ürünü de asidite olup Fe, Mn gibi metallerin mobilizasyonuna neden olabilmektedir. Huang ve diğ. (2002) kumlu akifer içerisinde bulunan TCE'nin potasyum permanganat ile oksidasyonu sonucunda meydana gelen düşük pH'ın zamanla Fe ve Mn konsantrasyonlarında artışa neden olduğunu

gözlemlemiştir. Bazı çalışmalarda ise mangan oksit yüzeylerine tutunmuş olan iz elementlerin indirgen ortam koşullarında su ortamına geçtiği bahsedilmiştir (Davranche ve Bollinger, 2000; Quantin ve diğ., 2001; Zachara ve diğ., 2001; Crowe ve diğ., 2007; Loomer ve diğ., 2011).

Potasyum permanganat, uygulandığı fiziksel ortamdaki bazı bileşenler (organik madde, metal oksitler vs.) ile reaksiyona girmektedir (Barcelona ve Holm, 1991; Drescher ve diğ., 1998; Yan ve Schwartz, 1999; Huang ve diğ., 2000; Siegrist ve diğ., 2001; Struse ve diğ., 2002; Honning ve diğ., 2004; Mumford ve diğ., 2005; Xu ve Thomson, 2009).

Bu bileşenler oksidasyon için uygulanan yükseltgeyicinin bir kısmını tüketerek oksidasyon reaksiyonuna etki etmektedir. Örneğin;

$$\text{OM (organik madde)} + MnO_4^- \rightarrow CO_2 + MnO_{2\,(s)} \qquad (1.4)$$

Bazı çalışmalarda fiziksel ortamın doğal organik madde bileşeninin doğal yükseltgeyici talebinden önemli derecede sorumlu olduğu gözlemlenmiştir (Barcelona ve Holm, 1991; Siegrist ve diğ., 1999, 2001; Mumford ve diğ., 2002; Hønning ve diğ., 2007a; 2007b; Urynowicz ve diğ., 2008). Siegrist ve diğ. (2001) doğal yükseltgeyici talebinin fiziksel ortamın organik karbon içeriğiyle doğru orantılı olduğunu belirtmiştir. Mumford ve diğ. (2005) organik madde kaynaklı yükseltgeyici tüketiminin tek bir kinetiğe bağlı olmadığını belirtmiştir. Oksidasyon işleminde ilk olarak kolay parçalanabilen organik madde türleri hızlı, daha dayanıklı olan organik madde fraksiyonu ise oldukça yavaş bir hızda tüketilmektedir. Benzer sonuçlar diğer bazı çalışmalarda da gözlenmiştir (Urynowicz ve diğ., 2008; Xu ve Thomson, 2009). Toprağın doğal yükseltgeyici talebi sahadan sahaya farklılık göstermekle birlikte hedef kirleticinin talep ettiği miktarın yüzlerce kat fazlasına eşit olabilir (Siegrist ve diğ., 2001). Genelde önerilen fazla miktarda oksidant kullanılmaması durumunda hedef kirleticinin yok edilmesi için gerekli olan yükseltgeyici miktarı toprağın doğal yükseltgeyici talebi tarafından kullanılacağından uygulanan temizleme teknolojisinin başarısız olması kaçınılmazdır (Urynowicz ve diğ., 2008). Dolayısıyla, yükseltgeyici talebi kimyasal oksidasyon teknolojisi uygulanacak potansiyel sahalar için önemli bir dizayn parametresi olacaktır.

Yukarıda bahsedilen etkenlere ek olarak, DNAPL'ların kimyasal oksidasyonu teknolojisi ile yerinde yok edilmesini etkileyen önemli unsurlardan biri de organik saf fazdaki bileşiklerin kinetiğe bağlı bir şekilde çözünmesi ve çözünmüş kirletici fazın fiziksel ortam malzemesine tutunma ve geri bırakma istekliliğidir. Saf fazdaki organik kirleticilerin yeraltındaki taşınımı, çözünme ve tutunma-geri bırakma gibi kütle transfer prosesleri tarafından kontrol edilmektedir. Dolayısıyla TCE ile kirlenmiş sistemlerin temizlenme performansına etki eden bu proseslerin detaylı bir şekilde irdelenmesi gerekmektedir.

1.3. DNAPL Çözünümü

Tehlikeli atık sahalarında görülen önemli kirletici gruplarından olan DNAPL'ların yeraltındaki davranışının tahmin edilmesi oldukça zordur (ITRC, 2002). DNAPL'ların çözünmesi sonucu yeraltında uzun vadeli çözünmüş faz kirletici kaynağı oluşabilmektedir. Yerinde Kimyasal Oksidasyon Teknolojisinin başarısı DNAPL'ların çözünme davranışından önemli derecede etkilenmektedir. DNAPL çözünümü genel olarak birinci derece kütle transfer denklemi ile tanımlanmaktadır (Miller ve diğ., 1990; Powers ve diğ., 1992; Brusseau ve diğ., 2002);

$$\rho_N \frac{d\theta_N}{dt} = k_{La}(C - C_s) \tag{1.5}$$

Burada k_{La} çözünme için 1. dereceden kütle transfer hız katsayısı, C NAPL'ın çözünmüş fazdaki konsantrasyonu, C_s NAPL'ın çözünürlülük konsantrasyonu, θ_N NAPL'ın doygunluk miktarı, ρ_N NAPL'ın yoğunluğu ve t ise zamandır. NAPL'ların çözünmesi NAPL doygunluk oranına, boşluk suyu hızına ve gözenekli ortam özelliklerine bağlıdır (Brusseau ve diğ., 2002).

Hem homojen hem de heterojen fiziksel ortam koşullarında dinamik akım koşullarının yansıtıldığı deneylerde DNAPL'ların çözünme davranışı ile ilgili farklı türde çalışmalar yürütülmüştür.

Miller ve diğ. (1990); DNAPL ve sıvı faz arasındaki kütle transfer davranışını incelemiştir. Çalışmada, farklı boyuttaki cam toplar kolona sıkıştırılmış, Toluen

enjeksiyonunu takiben kolon saf su ile yıkanmıştır. Miller ve diğ. (1990) saf fazdan çözünmüş faza olan kütle transfer hızının NAPL doygunluğu ile doğru orantılı olduğunu ortaya koymuştur. Powers ve diğ. (1991); NAPL ve su fazı arasında dengesizliğe etki eden faktörleri araştırmış, akifer heterojenliği ve fazlar arası oranla-sınırlı kütle transferi gibi faktörlerin çözünme davranışını olumsuz yönde etkilediğini belirtmiştir. Anderson ve diğ. (1992); homojen kum ile doldurulmuş olan kolon sisteminde saf faz PCE'nin mevcudiyetinden kaynaklanan ortamın geçirgenliğindeki farklılığın çözünmeye olan etkisinin çok düşük olduğunu gözlemlemiştir. Imhoff ve diğ. (1996); yürüttüğü kolon ve reaktör deneyleriyle gözenekli ortam özelliklerinin ve NAPL doygunluğunun çözünme davranışına önemli derecede etki ettiğini belirlemiştir. Powers ve diğ. (1998) yürüttüğü kolon ve reaktör deneylerinde ince kumla çevrili olan iri taneli fiziksel ortam içerisinde bulunan yüksek doygunluktaki (θ_n: 0,72-0,92) NAPL kütlesinin çözünme davranışını incelemiştir. Çalışmada, yüksek NAPL doygunluğuna sahip fiziksel ortamlarda NAPL çözünme süresinin daha uzun olduğu gözlemlenmiştir.

Brusseau ve diğ. (2000); yürüttüğü reaktör deneyleri ile uniform olmayan NAPL dağılımının ve gözenekli ortam heterojenliğinin NAPL çözünme davranışına olan etkisini incelemiştir. Reaktör 2 farklı NAPL zonuna sahiptir. Birinci zon matrikse göre daha az geçirgen, ikinci zon ise matriksle aynı malzemeden oluşmuştur. Brusseau ve diğ. (2000) düşük geçirgenliğe sahip zonlar içerisindeki NAPL'ların çözünme hızının yüksek zonlara göre yaklaşık 4 kat daha düşük olduğunu belirlemiştir.

Saf faz TCE'nin farklı boyuttaki silika kumlar ve doğal topraklar içindeki çözünme davranışı kolon ve reaktör deneyleri ile ayrıca bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Russo ve diğ., 2009; Mahal ve diğ., 2010; Diflippo ve diğ., 2010). TCE çözünme grafikleri incelendiğinde özellikle farklı tip tane boyutuna sahip gözenekli ortamlarda ideal olmayan tümsek (shoulder) davranışı gözlenmiştir. Bu durum özellikle NAPL dağılımının heterojen olmasından ve kötü boylanmış malzemenin akım yollarının karmaşık olması sonucu oluşan farklı hızdaki çözünme davranışından kaynaklanmıştır (Russo ve diğ, 2009; Mahal ve diğ., 2010). Özellikle, küçük gözeneklerde oluşan çözünme davranışının iri gözeneklere göre nispeten

yavaş olması bu tümsek davranışını oluşturmaktadır. Bunun dışında geçirimsiz birimler üzerinde varolan NAPL havuzların varlığı da TCE çözünme grafiklerinde gözlenen tümsek davranışına etki eden önemli unsurlardan biridir. Diflippo ve diğ. (2010) tasarladığı farklı heterojen ortamlarda geçirimsiz birim üzerinde yeralan NAPL havuzu ile geçirgen-geçirgen olmayan mercekler üzerinde bulunan NAPL'ların farklı hızdaki çözünmenin TCE elüsyon grafiklerinde gözlenen tümsek davranışına neden olduğunu ortaya koymuştur. Birçok çalışmada gözlenen ideal olmayan çözünme davranışı DNAPL'ların temizleme performansına önemli derecede etki etmektedir; dolayısıyla detaylı bir şekilde incelenmelidir.

1.4. TCE'nin Tutunma ve Geri-bırakma Davranışı

Tutunma (sorpsiyon) ve geri-bırakma prosesleri (desorpsiyon) ve bunların kinetikleri organik bileşiklerin fiziksel ortam içerisindeki davranışı ve taşınımı üzerinde önemli rol oynamaktadır. Bu prosesler ayrıca ıslah teknolojilerinin performansına etki etmektedir. Organik bileşiklerin fiziksel ortama tutunma ve geri bırakma davranışı genel olarak fiziksel ortamın organik madde içeriği, mineral yüzeyleri ve mikro boşlukları tarafından kontrol edilmektedir (Pignatello ve Xing, 1995; Farrell ve diğ., 2003; Johnson ve diğ., 2003; Li ve Werth, 2004; Cheng ve Reinhard, 2006; Shih, 2007; Russo ve diğ., 2010).

Toprağın organik madde bileşeni hidrofobik organik bileşenlerin topraktaki tutunumunda başlıca rol oynamaktadır (Ball ve Roberts, 1991; Brusseau ve Reid, 1991; Ruffino ve Zanetti, 2009). Toprak mineral yüzeyleri özellikle düşük organik madde içeriği olan topraklarda tutunmada ana rol oynayabilir (Curtis ve diğ., 1986). Örneğin, silikat minerallerindeki mikro boşluklar (Farrell ve diğ., 1999, 2003; Luo ve Farrell, 2003; Cheng ve Reinhard, 2006) demir-aluminyum oksit yüzeyleri (Su ve Pulse, 1999; Lin ve Lo, 2005) ve organik killer (Boyd ve diğ., 1988; Zhao ve Vance, 1998) TCE'nin toprağa tutunumunda etkin rol oynamıştır.

Literatürde TCE'nin taşınımı ve tutunumu ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı silika kum türü akifer malzemelerinde ve karbonat içeriği fakir topraklarda yürütülmüştür. Karbonatlı topraklar genel olarak oldukça yüksek oranda karbonat (%

40-90) ve organik karbon (% 0,5-2) bileşenine sahip olup alkali (7,5-8,3) karakter sergilemektedir. Karbonatlı topraklar dünyada özellikle kurak ve yarı-kurak iklimin görüldüğü alanlarda ve önemli miktarlarda yeraltı suyu potansiyeline sahip karstik akifer sistemlerinin üzerinde görülmektedir. Bu tür topraklar geniş alanlarda yayılım göstermelerine karşın TCE gibi yaygın organik kirleticilerin karbonatlı topraklardaki tutunma ve taşınma davranışı yeterince bilinmemektedir. Langer ve diğ. (1999); TCE'nin karbonatlı kayalarda gözlenen organik maddece zengin çatlaklar içerisindeki tutunma davranışını incelemiştir. Özellikle kil ve organik madde içermeyen dolomit örneklerinde TCE tutunumunun gözlenmemesi TCE ile karbonat minerali arasındaki etkileşiminin düşük oranda olduğunu işaret etmektedir.

TCE'nin fiziksel ortama tutunumu çok hızlı bir kinetik sergiler iken geri-bırakma kinetiği ise göreceli olarak oldukça yavaştır (Grathwohl ve Reinhard, 1993; Culver ve diğ., 1997). Geri-bırakma kinetiğinin yavaş olması hidrofobik organik kirleticinin fiziksel ortamdan uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla, TCE'nin fiziksel ortama tutunma ve geri-bırakma davranışının ve kinetiğinin belirlenmesi, mevcut temizleme teknolojisinin performansına önemli derecede etki edeceğinden detaylı bir şekilde araştırılması gerekmektedir.

2. MALZEME ve YÖNTEM

2.1. Fiziksel Ortamın Özellikleri

Çalışmada kullanılan karbonatlı toprak ve traverten ana kaya örneği karstik akifer özelliği gösteren Antalya traverten platosu üzerinden alınmıştır. Karbonatlı kayaçların ayrışmış halini temsil eden karbonatlı toprak, traverten örtüsü üzerinden, farklı noktalardan ve derinliklerden (10-50 cm) toplanarak kompozit numune haline getirilmiştir (Şekil 2.1).



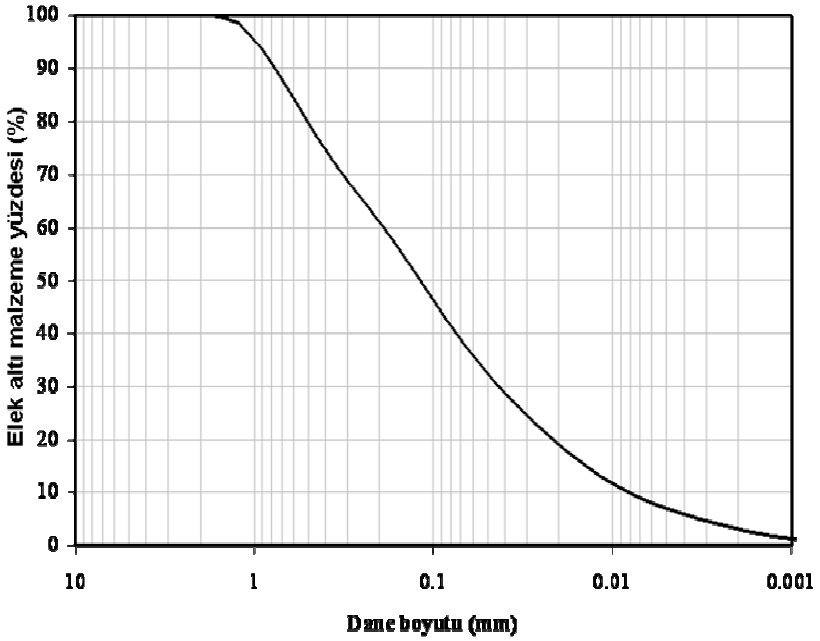
Şekil 2.1. Antalya iline bağlı Varsak ve Topçular mevkiinden alınan karbonatlı örtü toprağından bir görünüm

Alınan kompozit toprak örneği daha sonra 2 mm'lik elekten geçirilerek laboratuvar deneylerinde kullanılmıştır. Kesikli, 1-boyutlu kolon ve 2-boyutlu reaktör deneyleri öncesi fiziksel ortam 105 °C'de 48 saat kurutulmuştur. Örtü toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1 ve 2.2'de özetlenmiştir. Ortalama tane çapı (d_{50}) 118 µm olan karbonatlı toprak kötü boylanmalı ve kumlu tın boyutuna sahiptir (Şekil 2.2). Karbonatlı toprak alkali karakterli (pH=8,4) olup orta düzeyde organik madde içermektedir (Tablo 2.1).

Toprağın bünyesindeki ana mineral fazlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. XRD sonuçları Tablo 2.3 ve Şekil 2.3'de gösterilmiştir. XRD sonuçlarına göre toprağı oluşturulan ana mineral faz kalsittir (% 95). Ayrıca az oranda (% 2) kuvars minerali de toprağın bünyesinde bulunmaktadır (Tablo 2.3).

Tablo 2.1. Karbonatlı örtü toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Tane boyutu dağılımı, % (w/w)	
Kum	67,4
Silt	29,5
Kil	3,1
Doku	Kumlu Tın
Ortalama tane çapı, d_{50} (µm)	118,2
Üniformite katsayısı, C_u	23,6
Birim hacim ağırlık, ρ_b (g/cm^3)	1,25
Spesifik yüzey alanı, m^2/g	0,38
Toprağın Kimyasal Özellikleri	
$pH_{(1:1)}$	8,4
Toplam Organik Karbon, TOC (%)	0,97
Toplam İnorganik Karbon, TIC ($CaCO_3$ olarak) (%)	95



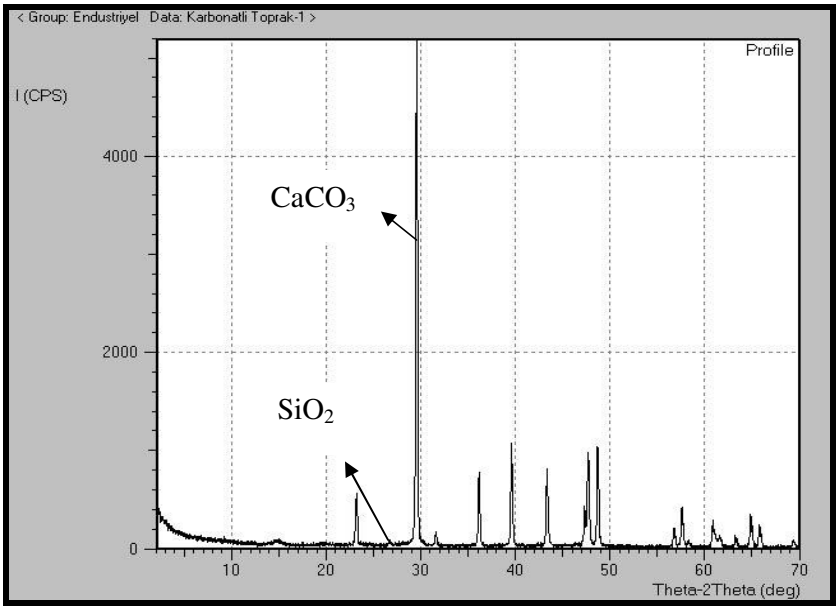
Şekil 2.2. Karbonatlı toprağın tane boyu dağılımı

Tablo 2.2. Antalya traverten platosu üzerinden alınan örtü toprağın ve traverten ana kaya örneğinin ana ve iz element konsantrasyonları

	Toprak	Traverten
Majör Elementler (%)		
Ca	33,6	44,9
Fe	0,24	0,25
Mg	0,32	-
Na	0,011	-
K	0,03	0,03
Al	0,23	-
P	0,019	-
Ti	0,003	<D.L
S	0,24	3,1
İz Elementler (ppm)		
Cr	6,1	38
Cu	1,7	18
Pb	1,9	1
Zn	8	13
Ni	5,9	<D.L
Co	0,7	31
Mn	50	66
Sr	275	296
As	5,8	4

Tablo 2.3. Karbonatlı toprağın mineral faz dağılımı ve ana oksit kimyası

Oksitler	Konsantrasyon (%)
MgO	0,58
Al_2O_3	0,88
SiO_2	2,12
SO_3	0,18
K_2O	0,07
$CaCO_3$	95,78
TiO_2	0,04
MnO_2	-
Fe_2O_3	0,33
NiO	0,01



Şekil 2.3. Karbonatlı toprağın XRD paterni

2-D reaktör deneylerinde kullanılan ve ana kayayı temsil eden traverten örnekleri Antalya ili Kepez ilçesi civarından alınmıştır. Çatlak ve bol miktarda erime boşlukları içeren traverten ana kayasının kimyasal bileşimi, üzerinde bulunan karbonatlı örtü toprağına benzerlik göstermektedir (Şekil 2.4, Tablo 2.2).



Şekil 2.4. Çatlak ve erime boşlukları içeren traverten örneğinden bir görünüm

2.2. Çözeltiler

Kesikli, 1-D kolon ve 2-D reaktör deneylerinde kullanılan tüm çözeltiler 18 μmho ultra saf su içerisinde günlük olarak hazırlanmıştır. Trikloroetilen doygun çözeltisi (~1300 mg/L) hazırlamak için, gerekenden fazla miktarda saf TCE kütlesi 48 saat süreyle saf su içerisinde karıştırılmıştır. Deneylerde kullanılan TCE çözeltileri hazırlanan stok çözeltinin belirli oranlarda seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Kolon deneyleri sırasında buharlaşmadan kaynaklanabilecek kütle kayıplarını minimuma indirgemek için kullanılan TCE çözeltileri Tedlar torbalar içerisinde hazırlanmıştır. Deneylerde yükseltgeyici olarak kullanılan permanganat çözeltilerinin hazırlanmasında analitik derecedeki katı $KMnO_4$ kimyasalı kullanılmıştır. Oksidasyon deneylerinden alınan numunelerde TCE ve Cl^- analizleri gerçekleştirebilmek için, örneklerde oksidasyon sürecinin sonlandırılması gerekmektedir. Bu amaçla numunelere 1:1 oranında oksidasyon sonlandırıcı eklenmiştir. Oksidasyon sonlandırıcı olarak TCE analizi yapılacak örneklere 1 M sodyum tiyosülfat çözeltisi, Cl^- analizi yapılacak örneklere ise 6 mg/ml hidrazin hidrat ve 0,3 ml % 2'lik H_2SO_4 çözeltileri (pH<3) eklenmiştir. Bu işlem neticesinde TCE örneklerinde oluşan mangan çökelimini uzaklaştırmak için, örnekler 0,2 mikron çaplı PTFE şırınga filtreden geçirilmiştir.

İyon seçici elektrodlar kullanarak numunelerde Cl ve Br analizleri yapabilmek için, deneylerde alınan numunenin bir kısmına (2 mL) ayrıca 0,1 ml iyonik şiddeti ayarlayıcı çözeltisi eklenmiştir.

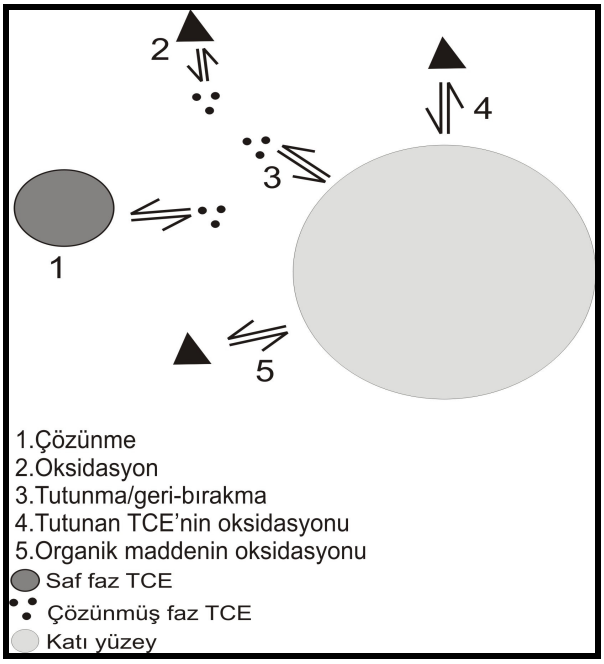
Kolon deneylerinde sistemin hidrodinamik akım koşullarını belirlemek amacıyla yürütülen iz deneylerinde 300 mg/L PFBA (Pentaflorobenzoikasit) ya da 200 mM bromür çözeltileri ($CaBr_2$) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm ekipmanlar ve cam malzemeler her deney öncesi % 10'luk nitrik asit çözeltisinde bir gün bekletildikten sonra etil alkol ile yıkanıp saf su ile durulanmıştır.

2.3. Kesikli Deneyleri

Statik koşulların yansıtıldığı kesikli deneyleri kapsamında bir dizi çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmalarda;

- Karbonatlı örtü toprağın doğal yükseltgeyici talebi ve yükseltgeyici tüketme kinetiği
- Toprağın çözünmüş faz TCE'yi tutma ve geri bırakma davranışı ve kinetiği
- TCE çözünme kinetiği
- Çözünmüş ve saf fazda bulunan TCE kirleticisinin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiği belirlenmiştir.

Bu çalışmalarla ilgili kavramsal model Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. TCE'nin oksidasyonu sırasında varolan kavramsal model

Yürütülen bu çalışmalarda oksidasyon teknolojisinin başarısını etkileyen unsurlar incelenmiş ve buna göre optimal performans için gerekli koşullar test edilmiştir. Yukarıda belirtilen amaçlara yönelik yürütülen deneysel çalışmaların detayları aşağıda sırayla irdelenmiştir.

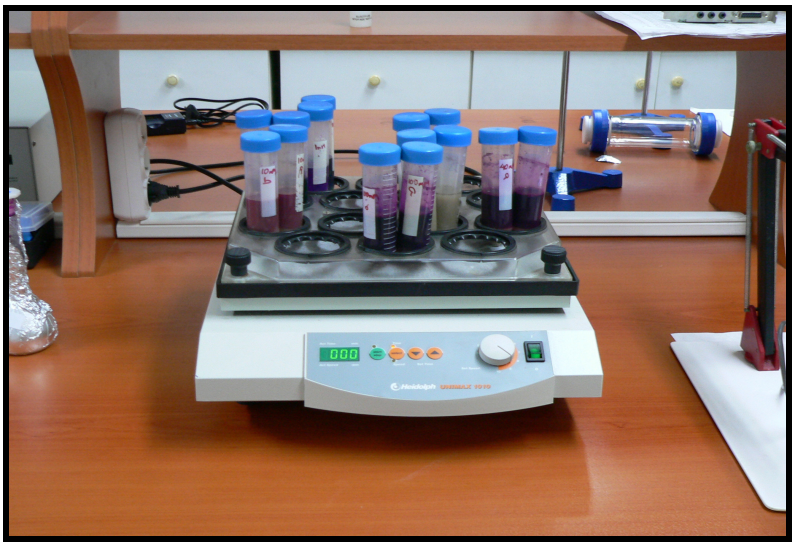
2.3.1. Toprağın doğal yükseltgeyici talebinin ve yükseltgeyici tüketim kinetiğinin belirlenmesi

Karbonatlı örtü toprağın bünyesinde bulunan organik madde bileşeni ve bazı indirgenmiş elementler (Fe, S) $KMnO_4$'ın bir kısmını tüketerek TCE oksidasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla doğal yükseltgeyici talebi ve hızının bilinmesi TCE'nin oksidasyon potansiyelinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Toprağın yükseltgeyici tüketim potansiyelini belirlemek için, 5 gram toprak içeren 50 ml'lik polietilen santrifüj tüpleri içerisine 2 mM ile 120 mM arasında değişen farklı konsantrasyonlarda 20 ml $KMnO_4$ çözeltisi eklenmiş ve 48 saat süre ile çalkalayıcıda sallanmıştır (Şekil 2.6). Deney sonunda santrifüj edilen örnekler 0,2 mikronluk PTFE şırınga filtreden geçirilmiş, numunelerdeki MnO_4 konsantrasyonu spektrofotometre ile belirlenmiştir. Deney süresince gerek buharlaşmadan gerekse foto oksidasyondan kaynaklanabilecek olası yükseltgeyici kayıplarını belirleyebilmek amacıyla hem toprak ve su hem de sadece $KMnO_4$ çözeltileri farklı konsantrasyonlarda içeren santrifüj tüpleri kontrol amaçlı hazırlanmıştır. Yükseltgeyici çözeltilerin pH değerleri deney başlangıcında ve sonunda ölçülmüştür. Deneyler oda sıcaklığında (23 °C ± 2) yapılmıştır. Deneylerde kullanılan yükseltgeyici çözeltilerinde pH ayarlaması yapılmamıştır. Toprağın doğal yükseltgeyici talebi, deney sonunda çözeltide kalan permanganat kütlesinin başlangıç permanganat kütlesinden olan farkının kullanılan toprak miktarına bölünmesiyle hesaplanmaktadır (Huang ve diğ., 2000; Vella, 2005). Toprağın doğal yükseltgeyici talebi 120 mM $KMnO_4$ çözeltisi kullanılarak hesaplanmıştır.

Karbonatlı toprağın bünyesinde bulunan bileşiklerin (organik madde, Fe, S) potasyum permanganatlı tüketim kinetiğini belirlemek amacıyla yukarıda açıklanan deney prosedürü izlenerek ayrıca bir dizi deney yürütülmüştür. Bu deneylerde 5'er gram toprak içeren santrifüj tüplerine 20 ml potasyum permanganat çözeltisi (2-120 mM) eklenmiş, çalkalayıcı üzerine konularak deney süresince karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarla her bir tüpten yalnızca bir kez alınan çözelti numuneleri 0,2 mikronluk PTFE şırınga filtreden geçirilmiş ve MnO_4 konsantrasyonunu belirlemek

amacıyla analiz edilmiştir. Deneyler 7 farklı yükseltgeyici konsantrasyonunda (2, 5, 10, 20, 40, 80 ve 120 mM) tekrarları ile birlikte ikili setler halinde yapılmıştır.



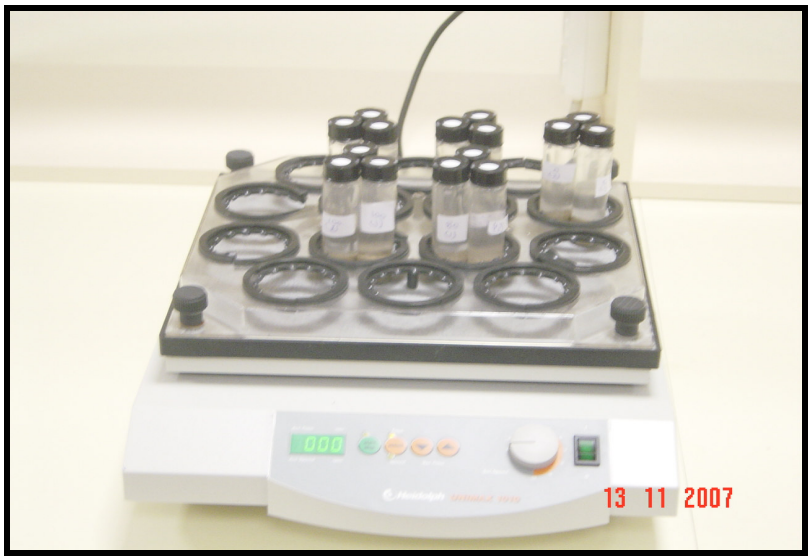
Şekil 2.6. Kesikli oksidasyon deney düzeneği

2.3.2. TCE'nin toprağa tutunma potansiyelinin ve tutunma-geri bırakma kinetiğinin belirlenmesi

Trikloroetilen'in karbonatlı örtü toprağına tutunma istekliliğini ve toprağın TCE'yi maksimum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla tutunma izotermi deneyleri yapılmıştır. TCE tutunma izotermi geniş bir TCE başlangıç konsantrasyonu aralığında (0, 1,1, 5,5, 11, 28, 66, 122, 331, 553, 1260 mg/L) belirlenmiştir. Deneyler ikili setler halinde tekrarlanmıştır.

İzoterm deneyleri oda sıcaklığında (23°C) yürütülmüştür. Tutunma izotermi deneylerinde 5'er gram toprak 22 ml'lik silikon/PTFE septum kapaklı cam şişeler içerisine konulduktan sonra şişelerde hava kalmayacak şekilde farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış TCE standart çözeltileri şişelere eklenmiş ve çalkalayıcıda (450 rpm) yaklaşık 48 saat boyunca sallanmaya bırakılmıştır (Şekil 2.7). Her bir TCE konsantrasyonunda tutunan maksimum TCE miktarını belirlemek için alınan örnekler 0,2 mikron çaplı PTFE şırınga filtreden geçirildikten sonra, yüksek TCE konsantrasyonları (>1 mg/L) UV-VIS Spektrofotometre, düşük TCE konsantrasyonları (<1 mg/L) ise gaz kromatografi yöntemiyle analiz edilmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen TCE tutunma izotermi belirlenerek TCE'nin toprağa tutunma istekliliğini gösteren toprak-su ayrımlaşma katsayısı (K_d) hesaplanmıştır.



Şekil 2.7. TCE kesikli tutunma deney düzeneği

Bu deneylerde aynı başlangıç konsantrasyonlarına sahip 10 adet 22 ml'lik vial içerisine 5'er gram toprak ve TCE çözeltisi (10 veya 100 mg/L) eklenmiş ve şişeler çalkalayıcıda (450 rpm) sallanmaya bırakılmıştır. Daha sonra her bir şişeden farklı zamanlarda 0,2 mikronluk şırınga filtre ile örnekler alınmış ve TCE konsantrasyonu ölçülmüştür. Deneylerde kullanılan şişelerden deney boyunca sadece bir kez örnek alınmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür.

Karbonatlı toprağa tutunmuş olan trikloroetilen'in geri bırakma kinetiğini belirleyebilmek için, tutunma kinetiği testleri sonlandıktan sonra şişelerde kalan sıvı çözelti uzaklaştırılarak yerine saf su eklenmiş ve şişeler 450 rpm'de çalkalayıcı üzerinde karıştırılmıştır. Geri bırakma kinetik testleri, tutunma kinetiği deneylerine benzer bir şekilde yürütülmüştür. Tutunma ve geri bırakma kinetik testlerinin bazıları sonuçların tekrarlanabilirliğini teyit etmek amacıyla yeniden yapılmıştır.

TCE'nin toprağa tutunumunda toprağın hangi bileşenlerinin (karbonat, organik madde vb.) etkili olduğunu belirlemek amacıyla tutunma kinetiği deneyleri iki farklı TCE başlangıç konsantrasyonunda (2 ve 100 mg/L), toprakta organik madde varlığında ve yokluğunda tekrar edilmiştir. Topraktaki organik maddenin

uzaklaştırılmasında H_2O_2 kullanılmıştır. Bu işlem için 250 ml'lik beher içerisine yaklaşık 20 gram kuru toprak eklenmiş ve üzerine % 10'luk H_2O_2 çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır. H_2O_2 ekleme işlemine oksidasyon işleminin sonlandığının göstergesi olan CO_2 çıkışının durması ile son verilmiştir. Toprak saf su ile yıkanıp 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Toprağın organik madde içeriğinin hangi oranda uzaklaştırıldığını belirlemek için tüketilen toprak örneği 3 farklı $KMnO_4$ konsantrasyonunda (5, 20 ve 40 mM) ayrıca oksidasyon testine tabii tutulmuştur.

2.3.3. Toprak ortamında çözünmüş ve saf faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiğinin belirlenmesi

Bu deneylerde, toprak ortamında çözünmüş ve saf fazda bulunan TCE'nin $KMnO_4$ tarafından okside edilme hızları ve TCE yarılanma süreleri belirlenmiştir. Çözünmüş fazdaki TCE oksidasyon deneyleri beş farklı yükseltgeyici konsantrasyonunda (2, 5, 10, 40 ve 80 mM $KMnO_4$) ve kontrol amaçlı olarak hem toprak varlığında hem de yokluğunda gerçekleştirilmiştir. $KMnO_4$/TCE molar oranları sırasıyla 2,8, 7, 14,3, 57,1 ve 114,2 olarak belirlenmiştir. 1 mol TCE tamamıyla okside olabilmesi için 2 mol $KMnO_4$ gereklidir. Deneylerde kullanılan $KMnO_4$/TCE oranlarının 2'nin üzerinde olması yükseltgeyici miktarının gerekli oranının çok üstünde olduğunu göstermektedir. Deneylerde orta düzeyde bir TCE konsantrasyonu (91, 101 mg/L) kullanılmıştır.

TCE oksidasyon kinetiği deneylerinde aynı başlangıç koşullarına sahip 22 ml'lik PTFE/silikon septalı şişeler, içerisine 5'er gram toprak, TCE ve son olarak $KMnO_4$ çözeltileri eklendikten sonra sabit sıcaklıkta (T=22 °C) çalkalayıcı üzerinde (450 rpm) sallanmaya bırakılmıştır. Farklı zamanlarda bu şişelerden alınan örnekler 0,2 μm PTFE filtreden geçirildikten sonra TCE ve MnO_4 derişimlerini belirlemek için analiz edilmiştir. TCE ve $KMnO_4$ çözeltileri şişelerde hava kalmayacak şekilde eklenmiştir. Şişelerde $KMnO_4$ ve TCE derişimlerini arzulanan konsantrasyonlara ayarlamak için stok çözeltilerden belirli oranlarda seyreltilme yapılmıştır. Deneylerden bazıları kontrol amaçlı tekrar edilmiştir.

Saf TCE oksidasyon deneylerinde ise 22 ml'lik şişeler, içerisine 5'er gram toprak, saf TCE çözeltisi (5, 10 µL) ve son olarak $KMnO_4$ çözeltisi (40 ve 80 mM) hava kalmayacak şekilde eklenmiştir. $KMnO_4$/TCE molar oranları 40 mM $KMnO_4$ için 8,7 (5 µL) 80 mM $KMnO_4$ için 16,7 (5 µL) ve 33,4 (10 µL) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan şişeler çalkalayıcıda 450 rpm'de sallanmaya bırakılmıştır. Farklı zamanlarda şişelerden alınan örnekler 0,2 µm çaplı PTFE filtreden geçirildikten sonra Cl^-, TCE ve MnO_4^- derişimlerini belirlemek için analiz edilmiştir. Benzer deneyler kontrol amaçlı olarak şişelerde toprak yokluğunda tekrar edilmiştir. Oksidasyon ürünü olan Cl^- üzerinde kütle balansı yapılarak TCE'nin hangi oranda okside olduğu belirlenmiştir. Kinetik deneyleri boyunca çözelti pH'ındaki değişimler ayrıca ölçülmüştür.

2.3.4. TCE'nin çözünme kinetiğinin belirlenmesi

Saf fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ tarafından okside edilme potansiyeli TCE'nin çözünme kinetiğine bağlıdır. Bu amaçla 22 ml'lik şişeler içerisine saf faz TCE (5, 10, 50 ve 100 µl) ve ultra saf su hava kalmayacak şekilde eklenerek çalkalayıcıda (450 rpm) sallanmaya bırakılmıştır. Saf faz TCE'nin toprak ortamında çözünme kinetiğinin belirlenmesi amacıyla aynı deneyler şişelere toprak (5 gram) eklenerek tekrar edilmiştir.

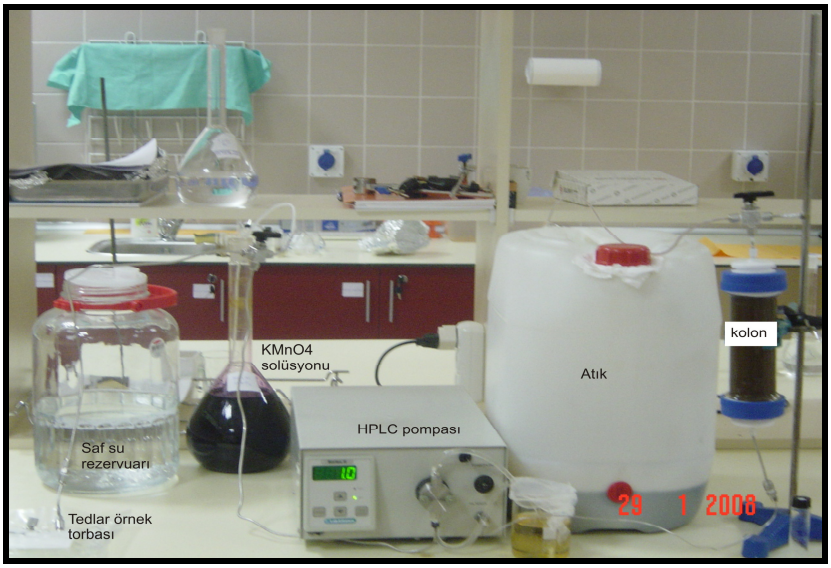
2.4. 1-D Kolon Deneyleri

Kolon deneylerinde dinamik akım koşullarında çözünmüş ve saf faz TCE'nin toprak ortamında $KMnO_4$ ile okside edilme potansiyeli, çözünme ve tutunma-geri bırakma süreçlerinin oksidasyon işlemine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, ayrıca çözünmüş TCE'nin toprağa tutunma derecesi ortaya konulmuştur.

Kolon deneylerinde 15 cm uzunluğunda 4,8 cm iç çapında borosilikat cam malzemeden yapılan silindirik düzenek kullanılmıştır. Kolonun alt ve üst kapakları kolona çözelti giriş ve çıkışına olanak verecek şekilde delinmiş ve 1/8'' lik paslanmaz çelik hortumlar monte edilmiştir. Kolonun enjeksiyon yapılan kısmına, kolona verilen çözeltinin homojen olarak toprağa yüklenmesini sağlayacak 38 µm gözenek çaplı paslanmaz çelik yayıcı, diğer tarafına ise kolondaki toprağın sistemden

çıkışına engel olacak 12 µm gözenek çaplı paslanmaz çelik filtre yerleştirilmiştir. Kolon deney düzeneği Şekil 2.8' de görülmektedir.

Kolonun girişi paslanmaz çelik hortumla HPLC pompasına bağlanmıştır. Deneyler esnasında TCE, Br, ya da $KMnO_4$ çözeltilerini gerektiğinde değiştirerek kolona yükleme yapmak için paslanmaz çelikten yapılmış 3 yollu valfler kullanılmıştır. Kolonun alt kısmı saf TCE'nin kolona yüklenmesine fırsat verecek şekilde delinmiştir. Ayrıca bazı oksidasyon deneylerinde TCE ve $KMnO_4$'ın sisteme aynı anda yüklenmesine olanak sağlayacak ikinci bir delik açılmıştır. Bu noktadan kolona $KMnO_4$ enjeksiyonu peristaltik pompa (ATTO Corp., Japonya) yardımıyla sağlanmıştır.



Şekil 2.8. 1-D Kolon deney düzeneği

Deney boyunca simültane numune almak için kolon çıkışına 3 yollu valf yerleştirilmiştir. Üç yollu valfın bir tarafı atığa giderken, örnek alma kısmına ucu dişli olan cam şırınganın bağlanabileceği PTFE'den yapılmış bir parça eklenmiştir. Bu sayede örnekleme esnasında uçucu bir bileşik olan TCE'nin buharlaşmasından kaynaklanabilecek kütle kaybının engellenmesi amaçlanmıştır. Çözünmüş TCE çözeltileri hava fazı içermeyen tedlar örnek torbası içerisinde muhafaza edilmiştir (Şekil 2.8). Kolona çözünmüş TCE yüklemesi tedlar torba aracılığıyla yapılmıştır.

Kolon içerisine 2 mm çaplı elekten geçirilmiş ve 105 ºC'de kurutulmuş yaklaşık 350 gram toprak eklenmiştir. Toprağın doğal sıkılığını ve gözenekliliğini (ρ_b=1,3 g/cm^3 ve n=0,6) elde etmek için sıkıştırma işlemi küçük miktarlarda eklenen toprak hacimleri üzerinde yapılmıştır. Kolonda suya doygun ortam koşulları elde etmek için kolonun alt girişinden yukarıya doğru toprak tamamen suya doygun hale gelinceye kadar saf su enjeksiyonu yapılmıştır. Bu işlem esnasında belirli aralıklarla kolonun ağırlığı tartılarak toprağın suya doygun hale gelip gelmediği tespit edilmiş ve ayrıca akımın debisi kontrol edilmiştir.

Sistem tamamen doygun hale geldikten ve duraylı akım koşulları sağlandıktan sonra (~2 gün) fiziksel ortamın hidrodinamik ve dispersif akım özelliklerini belirlemek için iz testleri yapılmıştır. Testlerde konservatif (reaktif olmayan) iz olarak Bromür (200 mM) ya da Pentaflorobenzoikasit (300 mg/L) kullanılmıştır. İz yükleme işlemine kolon çıkış suyundaki iz konsantrasyonu (C) giriş konsantrasyonuna (Co) ulaşıncaya kadar devam edilmiştir. Daha sonra sistem saf su ile yıkanmıştır. İz deneyi, çıkış suyundaki bromür konsantrasyonu eşik (background) değere ulaşınca sonlanmıştır. Çıkış suyundan belirli aralıklarla alınan örneklerde izin konsantrasyonu ölçülmüştür. Bromür analizi iyon seçici elektrot ile, PFBA (Pentaflorobenzoikasit) analizi ise UV-VIS Spektrofotometre ile yapılmıştır. Kolon deneylerinde iz göreceli konsantrasyonunun (C/Co) boyutsuz bir kavram olan gözenek hacmine (PV) göre değişimi grafiklenerek izin konsantrasyon değişim eğrisi (breakthrough curve) elde edilmiştir. 1 PV, kolon toprağının boşluklarında bulunan suyun yenilenmesi için geçen süredir. İz deneyleri iki farklı akım koşulunda (Q=0,3 ve 1 ml/dk) tekrar edilmiştir (Tablo 2.4). Elde edilen bu eğriler analiz edilerek sistemin hidrodinamik akım koşulları belirlenmiştir.

2.4.1. TCE'nin toprağa tutunma kapasitesinin belirlenmesi

Tutunma deneyleri iki farklı TCE konsantrasyonunda (110 ve 1300 mg/L) ve akım koşulunda (0,5 ve 1 ml/dk) gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları Tablo 2.4'te verilmiştir. Konservatif iz deneylerini takiben, Tedlar örnek torbası içinde hazırlanan TCE çözeltisi, kolon çıkış suyundaki TCE konsantrasyonu (C) giriş konsantrasyonuna (Co) ulaşıncaya kadar sisteme sürekli olarak yüklenmiştir. Daha

sonra kolon saf su ile yıkanarak TCE'nin ortamdan uzaklaştırılması (geri bırakımı) belirlenmiştir. Yıkama işlemine sudaki TCE derişimi içme sularındaki limit değerin altına (5 µg/L) düşünceye ya da TCE derişimindeki değişim duruncaya kadar devam edilmiştir.

TCE tutunma deneyleri farklı konsantrasyonlarda ve akım hızlarında tekrar edilerek bu değişkenlerin TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma davranışı üzerindeki etkisi irdelenmiştir. Yüksek TCE konsantrasyonunda yürütülen tutunma deneyinde (Co= 1300 mg/L TCE), sistemin saf su ile yıkanması esnasında, çıkış TCE konsantrasyonu belirli bir duraylılığa eriştikten sonra akım 18 saat durdurulmuştur. Bu süre sonunda sistemde akış yeniden başlatılarak sudaki TCE konsantrasyonunda bir artış olup olmadığı izlenmiştir. Bu test ile TCE'nin oksidasyon potansiyelini kontrol eden unsurlardan biri olan kinetikle sınırlı geri bırakım (rate-limited desorption) sürecinin etkisi incelenmiştir.

Tablo 2.4. İz ve TCE tutunma deneyi koşulları

Çözeltiler	Boşluk suyu hızı v cm/saat	Porozite n [ ]	Kuru birim hacim ağırlık ρ_b gr/cm^3	Enjeksiyon süresi t_o saat	Hidrodinamik bekleme süresi t_r saat
200 mM Bromür	5,73	0,58	1,32	3,87	2,62
200 mM Bromür	1,68	0,60	1,28	13,58	8,94
110 mg/L (TCE)	5,56	0,60	1,29	13,06	2,7
113 mg/L (TCE)	2,76	0,60	1,29	25,06	5,43
1300 mg/L (TCE)	5,49	0,60	1,33	13,68	2,73

2.4.2. Toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyelinin dinamik koşullarda belirlenmesi

Dinamik akım koşullarının yansıtıldığı kolon deneylerinde, suya doygun akım koşulları altında karbonatlı toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyeli ve TCE oksidasyon deneylerinde kullanılacak yükseltgeyici dozu belirlenmiştir. Toprağın bünyesinde bulunan orta düzeydeki organik madde miktarı (% 0,97) ve oksitlenebilen inorganik türler (Fe, Cr, S), TCE'nin oksidasyonu için kullanılan $KMnO_4$'nın belirli oranda tüketilmesine neden olarak TCE'nin oksidasyon performansına olumsuz derecede etki edebilir. Dolayısıyla, oluşması muhtemel bu

durumun dinamik akım koşullarında daha iyi incelenmesi için farklı permanganat konsantrasyonlarında ve akım hızlarında kolon deneyleri yürütülmüştür (Q=1 ml/dk, Co=10 ve 80 mM $KMnO_4$; Q=2 ml/dk, Co=40 ve 80 mM $KMnO_4$).

Yükseltgeyici tüketim deneyleri öncesi ve sonrasında, $KMnO_4$ ile topraktaki organik madde bileşeninin reaksiyonu sonucunda oluşması muhtemel mangan oksit çökeliminin akım yolları üzerinde bir etkisi olup olmadığının tespiti için konservatif iz deneyleri ayrıca yapılmıştır. Yükseltgeyici tüketim deneyleri süresince alınan örneklerin MnO_4 analizlerinde UV-VIS Spektrofotometre kullanılmıştır. Permanganat çözeltisinin karbonatlı toprak içerisindeki hareketini ve oluşan MnO_2 çökelimini gözlemleyebilmek için farklı zaman aralığında dijital fotoğraf makinesi ile kolonun resmi çekilmiştir. Deneyler esnasında çıkış suyunun pH ve yükseltgenme-indirgenme potansiyeli (ORP) değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi ölçülmüştür. 80 mM $KMnO_4$ deneyi sonunda kolon açılarak alınan toprak örneğinde, tüketim deneyleri sonucunda oluşması muhtemel $MnO_{2(S)}$ çökeliminin mineralojisi ve toprağın kimyasal bileşimindeki olası değişim sırasıyla XRD ve XRF analizleri ile tespit edilmiştir.

2.4.3. Çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon oranının belirlenmesi

Çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile okside edilme oranı dinamik ve suya doygun akım koşullarının yansıtıldığı kolon deneylerinde belirlenmiştir (Tablo 2.5). Bu amaçla üç farklı oksidasyon deneyi tasarlanmıştır:

Tablo 2.5. Çözünmüş faz TCE ile yürütülen oksidasyon kolon deneyi koşulları

Deney No	Q ml/dak	v cm/saat	TCE mg/L	TCE enjeksiyon süresi saat	$KMnO_4$ enjeksiyon süresi saat
1	1	5,73	121	8,0	21,4
2a	1	5,77	126	13,4	231,9
2b	1	5,59	1300	12,3	223,8
3	0,5 (TCE) 0,5 ($KMnO_4$)	5,73	92	13,04	13,04

Bu deneylerin ilkinde, karbonatlı toprakta mevcut bulunan organik maddenin $KMnO_4$ tüketimine olan etkisi ortadan kaldırılarak, dinamik akım koşullarında toprak ortamında TCE oksidasyonu incelenmiştir. Bu işlem için öncelikle kolon suya doygun hale getirildikten sonra 80 mM $KMnO_4$ çözeltisi kolon giriş ve çıkış konsantrasyonları eşit olana ya da konsantrasyon değişimi sonlanana kadar sisteme yüklenmiş ve sonra kolon saf su ile yıkanarak $KMnO_4$ sistemden uzaklaştırılmıştır. Bu sayede karbonatlı toprakta mevcut bulunan organik madde bileşeni okside edilmiştir. Daha sonra hazırlanan TCE çözeltisi (~121mg/L) belirli bir süre 3.06 PV(~8 saat) sisteme enjekte edilmiştir. Toprağa TCE yüklemesini takiben sistemdeki TCE'nin tamamının okside olabilmesi için gerekli yükseltgeyici (80 mM $KMnO_4$) dozu bir gün süreyle kolona enjekte edilmiştir. Enjeksiyon süresi, kolona yüklenen TCE kütlesini stokiyometrik olarak okside etmek için gerekli yükseltgeyici dozu dikkate alarak hesaplanmıştır. Yükseltgeyici yüklemesi tamamlandıktan sonra sistem saf su ile yıkanmıştır. Deney sonunda, oksidasyon işlemi neticesinde fiziksel ortamın akım koşullarında herhangi bir değişim olup olmadığı konservatif iz deneyleri ile kontrol edilmiştir.

Karbonatlı topraktaki çözünmüş faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonuna yönelik amaçlanan ikinci tür deney ise birinci deneyin aksine ortamdaki organik madde bileşenini uzaklaştırmadan oksidasyon potansiyelinin incelenmesine yöneliktir. Bu deneyler aynı akım koşulunda (Q= 1ml/dk) ve iki farklı TCE konsantrasyonunda (126 ve 1300 mg/L TCE) gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.5). TCE çözeltisinin kolona yüklenme işlemine kolon giriş ve çıkış TCE konsantrasyonu eşit oluncaya kadar

devam edilmiş ve daha sonra sistem 80 mM $KMnO_4$ çözeltisi ile sürekli olarak yıkanmıştır. Bu işleme kolon çıkış suyundaki TCE konsantrasyonu 5 µg/L'nin altına ininceye ya da konsantrasyon değişimi sonlanana kadar devam edilmiştir.

Topraktaki çözünmüş faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonuna yönelik amaçlanan üçüncü deneyde ise öncekilerin aksine TCE (92 mg/L) ve $KMnO_4$ (40 mM) çözeltileri aynı anda ve sürekli olarak sisteme yüklenmiştir. Burada yükseltgeyicinin toprak içerisinde bulunan TCE ya da organik maddeden hangisini öncelikle tercih edeceği ve var olan TCE kütlesinin $KMnO_4$ tarafından tamamen okside edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

Oksidasyon deneyleri boyunca kolon çıkış suyunda pH, Cl^-, TCE ve MnO_4^- derişimlerinin zamana bağlı olarak değişimleri ölçülerek konsantrasyon değişim grafikleri oluşturulmuştur.

2.4.4. Saf fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon oranının belirlenmesi

Bu deneylerde, $KMnO_4$'ın suya doygun dinamik akım koşullar altında karbonatlı toprağın gözeneklerinde hapsolmuş saf TCE kütlesini okside etme başarısı test edilmiştir. Bu amaçla üç farklı kolon deneyi tasarlanmıştır (Tablo 2.6): Tüm saf faz TCE kolon deneylerinde aynı hacimde TCE enjeksiyonu yapılmıştır (50 µl).

Tablo 2.6. Saf faz TCE ile yürütülen oksidasyon kolon deneyi koşulları

Deney No	v cm/saat	Saf TCE mg	$KMnO_4$ mM	$KMnO_4$ enjeksiyonu ml
1	1,65	73	40	993
2	2,74	73	320	30+30
3	1,68	73	Saf su	7625

Bu deneylerin ilkinde, saf TCE kütlesi kolonun ortasına enjekte edilip yaklaşık 12 saat süre yayılması beklendikten sonra sisteme sürekli yükseltgeyici (40 mM $KMnO_4$) yüklemesi yapılmıştır. Yükseltgeyici yüklemesi sırasında saf TCE kütlesinin sistemi terk etmesini önlemek için yükleme işlemi düşük akım hızında (0.3 ml/dk) gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.6). Yükseltgeyici enjeksiyonuna, oksidasyon ürünü olan Cl^-'ın kolon çıkış suyundaki derişimi ölçüm limitinin (1,8 mg/L) altına

düşünceye kadar devam edilmiştir. Ancak sistem 4 gün süre ile durdurulduktan sonra yükseltgeyici yükleme işlemi tekrar başlatılmıştır. Enjeksiyonun kesilmesinin amacı, toprağın gözeneklerinde saf fazda TCE kalıp kalmadığını belirlemek ve ayrıca saf TCE'nin çözünmesine fırsat tanıyarak TCE kütlesinin tamamen okside olmasını sağlamaktır. Bu işlem birkaç defa tekrar edilmiş ve kolon çıkış suyunda TCE derişimi 5 µg/L'in altına ulaşınca deneye son verilmiştir. Yükseltgeyici yüklemesi sırasında belirli zaman aralıklarla dijital fotoğraf makinesi ile görüntü alınarak TCE'nin oksidasyonu ve mobilizasyonu görsel olarak incelenmiştir. Deney sonunda, oksidasyon işlemi neticesinde fiziksel ortamın akım koşullarında herhangi bir değişim olup olmadığı konservatif iz deneyleri ile kontrol edilmiştir.

İkinci deneyde ise TCE ve topraktaki organik maddeden kaynaklanan tüketim göz önüne alınarak hesaplanan 1:20 (TCE: $KMnO_4$) yükseltgeyici dozu (320 mM $KMnO_4$) sisteme TCE enjeksiyonu öncesi yüklenmiştir (Tablo 2.6). TCE enjeksiyonunu takiben 3 gün beklendikten sonra sistem saf su ile yıkanmıştır. Belirli bir zaman sonra sisteme ikinci bir 1:20 (TCE: $KMnO_4$) yükseltgeyici dozu yüklenmiş, sonra sistem tekrardan saf su ile yıkanmıştır. Bu işlemler dizisi kolon çıkış suyundaki TCE konsantrasyonu 5 µg/L'in altına düşünceye kadar tekrarlanmıştır.

Üçüncü deney ise hem kontrol hem de oksidasyon deneylerine referans amaçlı olarak yürütülmüştür. Bu deneyde yükseltgeyici yerine saf su kullanılarak, saf TCE kütlesinin su yıkama işlemi ile topraktan uzaklaştırılma hızı ve performansı ölçülmüştür. 50 µl saf faz TCE enjeksiyonunu (73 mg) takiben kolon saf su ile sürekli yıkanmıştır. Kolon çıkış suyundaki TCE konsantrasyonu duraylı hale gelinceye kadar işleme devam etmiştir.

Oksidasyon deneyleri boyunca kolon çıkış suyunda pH, Cl^-, TCE ve MnO_4^- derişimlerinin zamana bağlı olarak değişimleri ölçülerek konsantrasyon değişim grafikleri oluşturulmuştur.

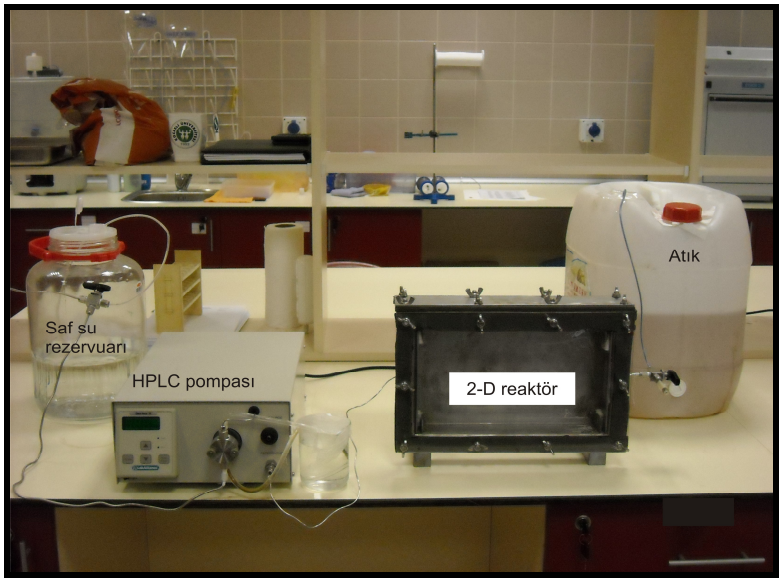
2.5. 2-D Reaktör Deneyleri

Toprak-kaya kontağı karstik akifer sistemlerinde DNAPL'ların depolanabildiği önemli kaynak zonlarından biridir. Bu zonlarda havuz şeklinde depolanan NAPL'ların geometrisi, temas halinde bulunduğu kayanın konumu, pürüzlülüğü ve sahip olduğu çatlak, kırık ve boşluklar DNAPL'ların temizlenme performansına önemli derecede etki etmektedir. 2-D Reaktör deneyleri, toprak-karbonat kayası kontağında bulunan TCE DNAPL'nın $KMnO_4$ ile okside edilme performansının belirlenmesi amacıyla tasarlanmıştır (Şekil 2.9). 2-D reaktör deneyleri Tablo 2.7'de özetlenen farklı koşullarda yürütülmüştür.

Tablo 2.7. Saf faz TCE ile yürütülen 2-D reaktör deney koşulları

Deney No	Q ml/dk	Saf TCE mg	$KMnO_4$ mM	$KMnO_4$ enjeksiyonu ml
1	1	73	320	15+15
2	1	73	320	30
3	1	73	40	3407

Deneylerde kullanılan 2-D reaktör gövdesi (27x12x5 cm) paslanmaz çelikten, reaktör ön yüzü ise oksidasyon reaksiyonlarının görsel olarak izlenebilmesi için pleksi cam malzemesinden yapılmıştır. Reaktörün sol ve sağ köşesinde orta noktada, sırasıyla çözelti giriş ve çıkışını sağlayan delikler bulunmaktadır. Delik ile reaktör iç kısmı arasında ölü hacmi çok az olan bir bölgeye çözeltinin sistemde daha iyi yayılmasını sağlayacak paslanmaz çelik bir filtre (12 μm) yerleştirilmiştir. Reaktörün arka yüzüne ise 5 farklı noktadan sisteme TCE yüklemesine olanak sağlayacak enjeksiyon delikleri açılmıştır. Reaktör girişi paslanmaz çelik boruyla (1/8") HPLC pompasına bağlanmıştır. Bu hatta kolona yüklenen çözeltileri simültane bir şekilde değiştirebilmek için üç yollu valf yerleştirilmiştir. Reaktör çıkışına ise kolon düzeneğine benzer bir örnek alma yapısı eklenmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. 2-D reaktör deney düzeneği

Reaktörün taban kısmına traverten kayası uygun ölçüde kesilip yerleştirildikten sonra üzerine karbonatlı toprak eklenmiş ve toprak doğal sıkılığa gelecek şekilde sıkıştırılmıştır. Daha sonra sisteme sürekli su enjeksiyonu yapılarak reaktör suya doygun hale getirilmeye çalışılmıştır. Reaktörün ağırlığı belirli aralıklarla ölçülerek sistemin suya doygun hale gelip gelmediği belirlenmiştir. Ayrıca, akımın debisinde bir değişim olup olmadığı sürekli kontrol edilmiştir. Reaktörde suya doygun duraylı akım koşulları sağlandıktan sonra sistemin hidrodinamik özelliklerini belirlemek amacıyla konservatif iz (Br) testi yapılmıştır.

2-D Reaktör deneylerinde, toprak-karbonat kayası temasında bulunan TCE DNAPL'nın $KMnO_4$ ile okside edilme oranı ve başarısı üç farklı deney ile test edilmiştir.

Bu testlerin birincisinde, 50 µl saf TCE, reaktörün arka tarafında yer alan enjeksiyon noktalarının birinden traverten kayası üzerinde hazırlanan havuzcuğa enjekte edilmiş ve DNAPL'ın kontakta yayılması için 4 gün beklenilmiştir. Daha sonra 1:10 (TCE: $KMnO_4$) oranında hazırlanan yükseltgeyici DNAPL'ın bulunduğu havuzcuk üzerine enjekte edilmiş ve oksidasyon işlemin tamamlandığından emin olmak için 5 gün beklenilmiştir. Son olarak reaktör saf su ile yıkanmıştır. Yükseltgeyici yükleme işlemi sistemdeki TCE kütlesi tamamen yok edilinceye kadar aynı şekilde tekrar

edilmiştir. Bu deneyde 2 kez yapılan yükseltgeyici yüklemesi TCE'nin tamamen okside olması için yeterli olmuştur.

İkinci deneyde, biricinin aksine yükseltgeyici yüklemesi sadece bir kez ve yükseltgeyici-TCE oranı (1:20) iki kat arttırılarak gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirtilen diğer deneysel koşullar ise aynen muhafaza edilmiştir. Tasarlanan bu deney ile karbonatlı toprak-traverten kontağında bulunan TCE'nin $KMnO_4$ ile okside edilme oranında yükseltgeyici dozu ve temas süresi gibi etkenlerin katkısı incelenmiştir.

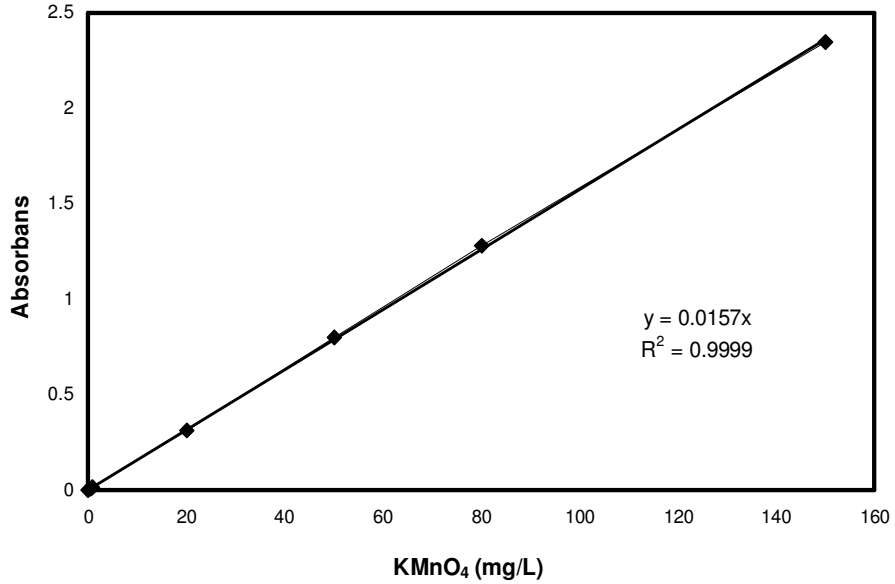
Son deneyde TCE DNAPL kütlesi (50 µl:73 mg) traverten kayası üzerindeki 3 farklı noktaya eşit oranlarda bölüştürülerek yüklendikten sonra, DNAPL yayılımı için 10 gün beklenilmiş ve sonra reaktör 40 mM $KMnO_4$ yükseltgeyici çözeltisi ile sürekli yıkanmıştır. Yükseltgeyici yükleme işlemine reaktör çıkış suyundaki TCE konsantrasyonu 5 µg/L'in altına ininceye kadar devam edilmiştir. Bu deneyde DNAPL dağılımının oksidasyon işlemindeki etkisi ölçülmüştür.

2-D reaktör deneyleri süresince belirli aralıklarla örnekleme yapılarak, numunelerin pH'ı, Cl^-, TCE ve MnO_4^- derişimleri ölçülmüş ve sonuçta TCE'nin okside edilme ve uzaklaştırılma oranı belirlenmiştir. Deney süresince oluşan mangan oksit çökelimi ve TCE mobilizasyonu farklı zaman aralıklarında dijital fotoğraf makinesi ile görüntülenmiştir. Deneyler sonlandıktan sonra reaktör açılarak enjeksiyon zonları çevresinde oluşan mangan oksit çökeliminin boyutu incelenmiştir.

2.6. Kimyasal Analizler

2.6.1. Permanganat analizi

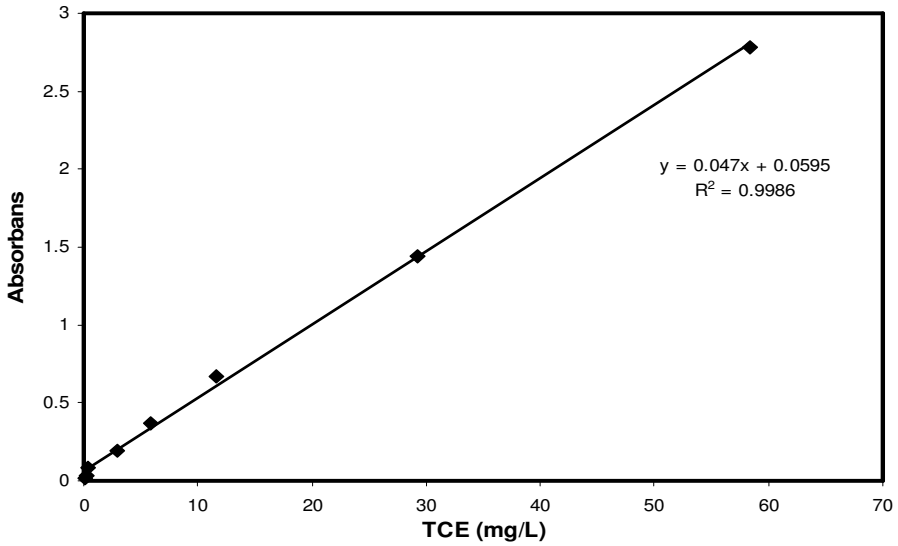
Numunelerdeki permanganat (MnO_4^-) konsantrasyonu Varian Cary 50 UV-VIS spektrofotometre ile 525 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Permanganat için kalibrasyon grafiği 0,1-150 mg/L permanganat konsantrasyonu aralığında hazırlanmıştır (Şekil 2.10). Sulu çözeltide permanganat ölçüm limiti 0,1 mg/L'dir.



Şekil 2.10. Permanganat kalibrasyon grafiği örneği

2.6.2. UV-VIS spektrofotometresi ile TCE analizi

TCE tutunma deneylerinde alınan örneklerdeki TCE analizleri UV-VIS Spektrofotometre ile 200 nm dalga boyunda ölçülmüştür. TCE analizleri için oluşturulan kalibrasyon grafiği 0,1-52 mg/L TCE konsantrasyon aralığında doğrusal davranış göstermektedir (Şekil 2.11). Bu yöntem ile ölçülebilen minimum TCE konsantrasyonu 0,1 mg/L'dir.



Şekil 2.11. Spektrofotometrik yöntemle hazırlanan TCE kalibrasyon grafiği örneği

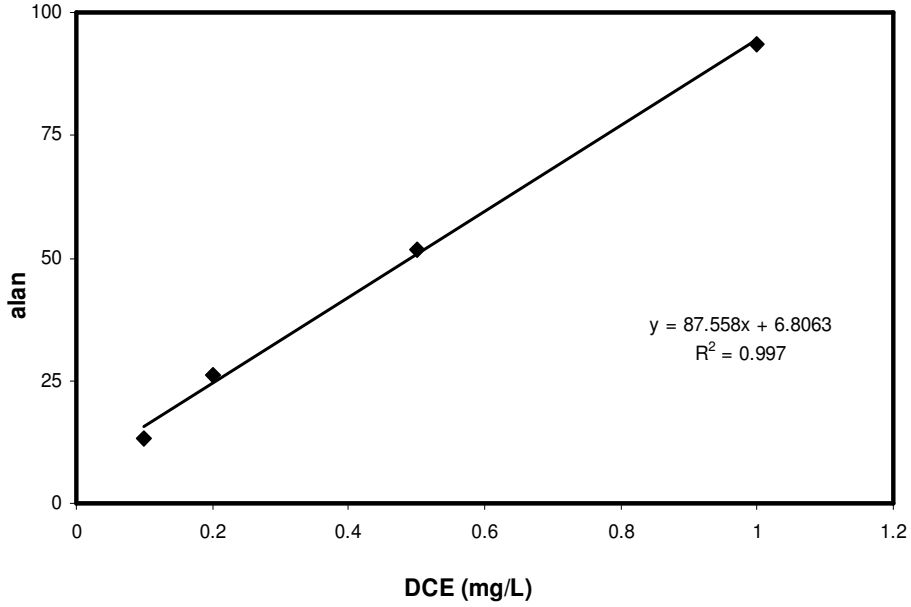
2.6.3. Gaz kromatografi ile TCE ve DCE analizleri

Düşük konsantrasyona (<1 mg/L) ya da yüksek iyonik şiddete sahip numunelerdeki TCE konsantrasyonu gaz kromatografi yöntemiyle belirlenmiştir. TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunun tamamlanmaması durumunda dikloroetilen (DCE) gibi ara ürünler oluşabilir. TCE ve DCE analizleri ECD dedektöre sahip DB-5 kapiler kolonlu AGILENT 6890 model gaz kromatografi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografi analizinde kullanılan analitik ayarlar Tablo 2.8'de verilmiştir. Kolon deneylerinden alınan örnekler 1:1 oranında hekzan ile ekstrak edildikten sonra gaz kromatografiye (1 µl) enjekte edilmiştir.

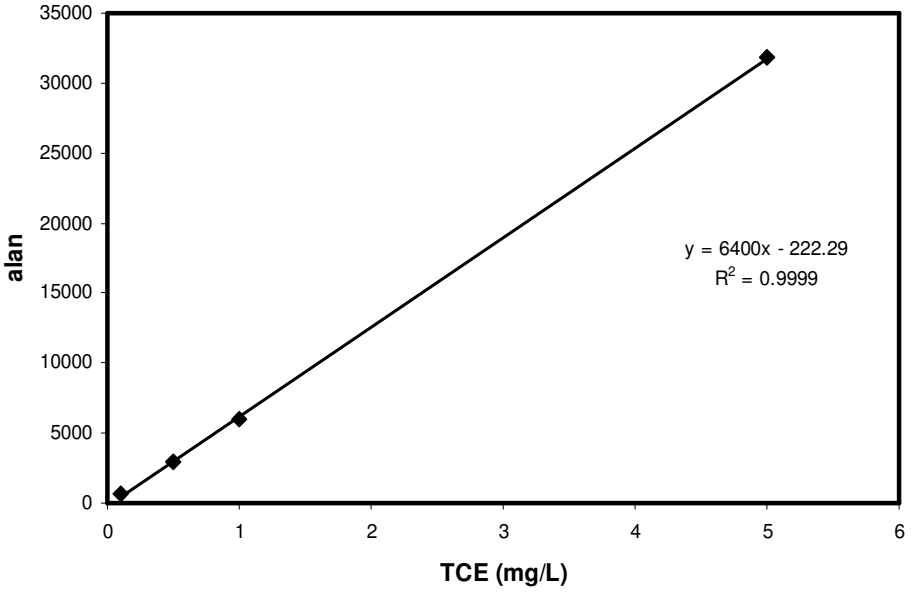
Gaz kromatografi yönteminde elde edilen ölçüm limitleri DCE için 0,1 mg/L, TCE için ise 0,001 mg/L dır. Kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında kullanılan TCE ve DCE standart çözeltiları metanol içerisinde hazırlanmış 10 mg/L referans çözeltiden seyreltilerek hazırlanmıştır (Şekil 2.12, 2.13 ve 2.14).

Tablo 2.8. Gaz kromatografi analiz parametreleri

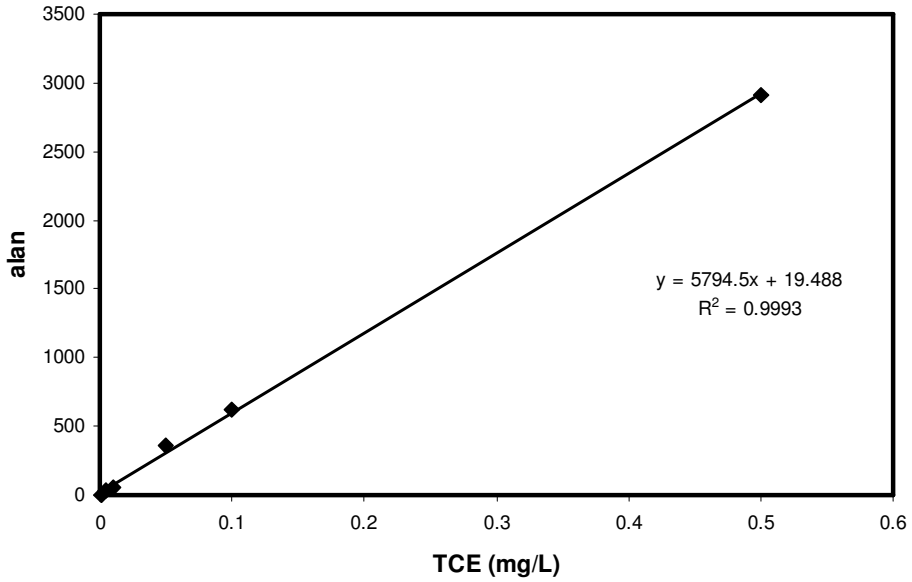
FIRIN	KOLON 2
	Model numarası: AGILENT 1235731
Başlangıç sıcaklığı: 35 °C	DB-5 HT
Başlangıç zamanı: 6 dakika	Maksimum sıcaklık: 400 °C
Son sıcaklık: 150°C	Nominal uzunluk: 30 m
Maksimum sıcaklık: 400 °C	Nominal çap: 320 mm
Çalışma süresi: 8,8 dakika	Nominal film kalınlığı: 0,10 mm
	Basınç: 59 kPa
GC ENJEKTÖR	**ARKA GİRİŞ**
Örnek yıkama: 1	Mod: Split
Örnek pompalama: 3	Başlangıç sıcaklığı: 150 °C
Enjeksiyon hacmi: 1 µl	Basınç: 59 kPa
Şırınga hacmi: 10 µl	Split oranı (50:1)
Enjeksiyon sonrası akışkan A yıkama: 3	Split akışı: 95 ml/dk
Enjeksiyon sonrası akışkan B yıkama: 0	Toplam akış: 99,8 ml/dk
Viskozite gecikmesi: 0 saniye	Gaz koruyucu: Açık
	Koruyucu akışı: 20 ml/dk



Şekil 2.12. Gaz kromatografi'de kullanılan DCE kalibrasyon grafiği örneği (0,1-1,2 mg/L)



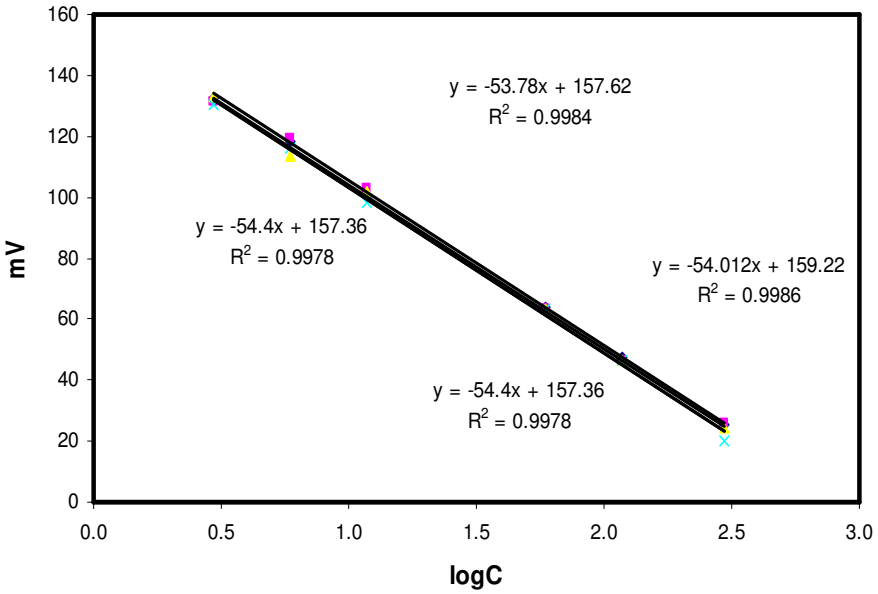
Şekil 2.13. Gaz kromatografi'de kullanılan TCE kalibrasyon grafiği örneği (0,1-5 mg/L)



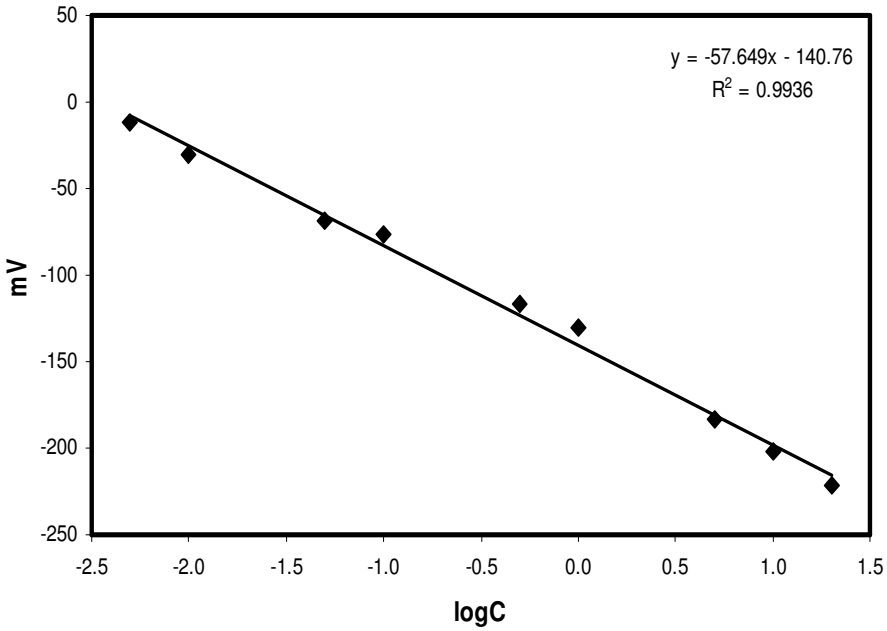
Şekil 2.14. Gaz kromatografi'de kullanılan TCE kalibrasyon grafiği örneği (0,001-0,5 mg/L)

2.6.4. İyon seçici elektrotlar ile suda bromür ve klorür iyonu analizi

Klorür ve bromür analizleri Thermo-Orion marka iyon seçici elektrotlar yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Permanganat içeriği olan numunelerin klorür analizinin yapılabilmesi için öncelikle oksidasyon reaksiyonunun sonlanması gerekmektedir. Reaksiyonun sonlanması için numunelere (2ml) 1ml 6 mg/ml hidrazin-hidrat (N_2H_5OH) ve 0,3 ml % 2 H_2SO_4 çözeltileri (numune pH<3 olacak şekilde) sırasıyla eklenmiştir. Deneylerde alınan numune üzerine 0,1 ml iyonik şiddet ayarlayıcı eklendikten sonra iyon seçici elektrot yöntemiyle Cl^- analizi yapılmıştır. Şekil 2.15'de 4 farklı konsantrasyonda permanganat (0, 0,9, 4,7 ve 23,5 mM $KMnO_4$) ve hidrazin-hidrat bileşikleri içeren çözeltilerde oluşturulan Cl^- kalibrasyon grafiği görülmektedir. Şekil 2.15'de çözeltinin permanganat içeriğinin Cl^- analizleri ile girişim yapmadığı açıkça görülmektedir. Topraktaki CO_3^- türevlerinin de girişim yapmadığı ayrıca belirlenmiştir. Bu yöntemde klorür iyonunun ölçüm limiti 1,8 mg/L olarak belirlenmiştir. Bromür iyonun analizinde ise numunelere (2ml) 0,1 ml iyonik güç ayarlayıcı eklendikten sonra Br elektrodu ile analiz yapılmıştır. Bu yöntemde bromürün ölçüm limiti 0,5 mg/L olarak belirlenmiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.15. Suda ve farklı $KMnO_4$ konsantrasyonları (0,9 mM, 4,7 mM ve 23,5mM) içeren çözeltilarda iyon seçici elektrot yöntemi ile hazırlanmış klorür kalibrasyon grafiği



Şekil 2.16. İyon seçici elektrot yöntemi ile hazırlanmış bromür kalibrasyon grafiği örneği

2.7. Toprağın Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Fiziksel ortamın tane boyu dağılımı (0,02-2000 µm aralığında) ve özgül yüzey alanı Lazer Difraksiyon metodu (Mastersizer 2000) ile TÜBİTAK MAM laboratuvarlarında ölçülmüştür. Analiz öncesi 2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örneği su içerisinde dağıtıldıktan sonra ince tanelerin dispersiyonunu sağlamak için suya % 0,1'lik sodyum okzalat çözeltisi eklenmiştir.

Traverten numunesinin majör ve iz element konsantrasyonları Niton marka el tipi XRF ile ölçülürken, karbonatlı toprağın majör ve iz element konsantrasyonları Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile ACME Analitik Laboratuarında (KANADA) analiz edilmiştir. Bu işlem için yaklaşık 0,50 gram toz haline getirilmiş toprak örneği 95 ˚C de 3 ml 2-2-2 HCl-HNO_3-H_2O ile 1 saat boyunca çözüldükten sonra çözelti 10 ml'e seyreltilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca oksidasyon öncesi ve sonrasında karbonatlı toprağın kimyasal ve mineral bileşiminde meydana gelen değişiklikler sırasıyla XRF ve XRD analitik yöntemleri ile TÜBİTAK MAM laboratuvarlarında belirlenmiştir.
Toprağın organik madde içeriği LECO element analiz cihazı ile belirlenmiştir (ACME Lab., Kanada). Deneylerde kullanılan toprağın pH değerinin tespiti için yaklaşık 20 gr toprak numunesi 50 ml'lik behere eklenip 20 ml saf su ilavesi yapıldıktan sonra 5 dakika boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra asılı parçacıkların çökelmesi için karışım 1 saat bekletilerek pH ölçümü yapılmıştır (EPA 9045D, 2004). pH tayini üç ayrı toprak numunesi üzerinde tekrar edilmiştir.

2.8. Veri Analizleri

Kolon ve reaktör deneylerinden elde edilen konservatif iz (PFBA ve Bromür), permanganat, klorür ve TCE konsantrasyon değişim grafikleri (breakthrough grafikleri) standart zamansal moment analizi yardımıyla incelenerek deneylerde izlenen bileşiklerin kütle dengeleri çıkartılmıştır. Moment analizlerinde 0. moment (M_o) kolonu terk eden kütle miktarını vermektedir. Deneylerin kütle dengesi enjekte edilen kütleden kolonu terk eden kütlenin çıkartılmasıyla elde edilir. Kütle dengesi yardımıyla sistemden uzaklaştırılan ya da okside edilen TCE kütlesi belirlenerek oksidasyon teknolojisinin performansı ölçülmüştür. Tutunma kolon deneylerinde

TCE ve konservatif iz elemente ait konsantrasyon değişim grafiklerinin moment analizi yapılarak bileşiklerin gecikme (Retardasyon) katsayıları (R) ayrıca hesaplanmıştır. Moment analizlerinde 1. düzeltilmiş moment (M_1*) kirletici kütlesinin gecikme katsayısını vermektedir (Valocchi, 1985). 0. moment ve 1. düzeltilmiş normalize moment eşitlikleri aşağıda sunulmuştur;

$$M_o = \int_0^t c\,dt \tag{2.1}$$

$$M_1 = \int_0^t ct\,dt \tag{2.2}$$

$$M_1^* = \frac{M_1}{M_0} \tag{2.3}$$

$$R = M_1^* - 0{,}5\,t_o \tag{2.4}$$

Bu formüllerde M_0= 0.moment; M_1: 1. zamansal moment M_1^*= 1. zamansal normalize moment, C: konsantrasyon t: zaman, t_0 = enjeksiyon süresini temsil etmektedir.

2.9. Matematiksel Modelleme

Reaktif olmayan PFBA ve Br izlerin doygun akım koşullarında karbonatlı topraktaki taşınımını değerlendirmede hem standart adveksiyon-dispersiyon (AD) denge taşınım modeli hem de fiziksel dengede olmayan iki bölgeli taşınım modeli (two-region model) kullanılmış ve ortamın hidrodinamik akım koşulları karakterize edilmiştir. TCE konsantrasyon değişim eğrileri ise sırasıyla doğrusal (LE) ve doğrusal olmayan tutunmalı denge taşınım modeli [nonlinear equilibrium (NLE)] ve doğrusal olmayan ve kinetikle sınırlı tutunma/geri-bırakmayı hesaba katan taşınım modeli [nonlinear chemical nonequilbirum (NLNE)] (Hu ve Brusseau, 1998) ile simule edilmişlerdir. TCE'nin düşük konsantrasyonlardaki elüsyon davranışı ise ayrıca Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşımı ile simüle edilmiştir (Kempf ve Brusseau, 2009; Russo ve diğ., 2010).

Kolon verilerinin deterministik denge ve dengede olmayan (fiziksel) iki bölgeli taşınım modelleri ile simülasyonunda STANMOD v.2,2 yazılımı (Simunek ve diğ., 1999) içerisinde yer alan CXTFIT (Toride ve diğ., 1995) doğrusal olmayan en küçük kareler optimizasyon programı kullanılmıştır. Denge taşınım modelinin (MODE= 1) reaktif olmayan iz verilerine kalibrasyonundan elde edilen hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D) aynı hidrodinamik akım koşullarında elde edilen reaktif iz (TCE) verilerinin simülasyonunda giriş parametre olarak kullanılmıştır. Reaktif izlerinin konsantrasyon değişim eğrilerinin zamansal moment (temporal moment) analizinden hesaplanan gecikme katsayısı (R) değerleri de reaktif iz verilerinin simülasyonunda ayrıca giriş parametresi olarak kullanılmıştır. Reaktif izlerinin LE, LNE ve NLE ile simülasyonlarında hiç bir fit parametresi kullanılmamıştır. TCE kolon verilerinin NLE modeli ile simülasyonunda kullanılan n (Freundlich lineersizlik üssü) değerleri kesikli tutunma deneylerinden elde edilmiştir. TCE verilerinin NLNE ile simülasyonunda iki fit parametresi (β ve ω) kullanılmıştır. Fiziksel dengede olmayan taşınım modelinde (LNE) β, gözenekli ortamdaki hareketli su oranını, ω ise hareketli ve hareketsiz su zonları arasındaki kütle transfer katsayısını temsil etmektedir. Buna karşın, kimyasal dengede olmayan taşınım modelinde (NLNE) β, katı fazda tutunmanın çok hızlı olduğu kısmın oranını, ω ise hidrodinamik bekleme süresinin karakteristik tutunma süresine oranını temsil etmektedir.

Gözenekli ortamlarda ideal olmayan kirletici taşınımı sırasında gözlenebilen uzun süren geri bırakma davranışının simülasyonu yukarıda bahsedilen kimyasal dengesizliği yansıtan model (two-site) yaklaşımında çoğunlukla başarılı olamamaktadır. Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşımı özellikle kinetikle sınırlı tutunma ve geri bırakma prosesleri tarafından denetlenen kirleticilerin taşınımlarının simülasyonunda başarılı olabilmektedir (Culver ve diğ., 1997; Zhang ve Brusseau, 2004; Kempf ve Brusseau, 2009; Russo ve diğ., 2010). Bu yaklaşım tutunma ve geri bırakma kinetiklerinin tanımlanmasında kullanılmaktadır.

$$f_s(k_2) = \frac{1}{\sqrt{2\prod k_2 \sigma_s}} \exp\left(- \frac{\left(\ln(k_2) - \mu_s\right)^2}{2\sigma_s^2} \right) \tag{2.5}$$

Burada f_s birinci derecede geri bırakma hız sabiti (k_2) için tutunma zonlarının kesri , μ_s ve σ_s^2 sırasıyla ln(k_2)'nin ortalaması ve varyansıdır.

Tutunma ve geri bırakma kinetikleri her zon için birinci derece kütle transfer denklemi kullanılarak tanımlanmıştır.

$$\frac{dS_j}{dt} = -k_{2j}(S_j - K_F C_a^p) \tag{2.6}$$

S tutunma fazına tutunan kirletici konsantrasyonu, K_F Freundlich dağılım katsayısı, p ise tutunma izoterminin derecesini, j= 1, 2, 3….n j. tutunma/geri-bırakma zonunu temsil etmektedir. n, tutunma fraksiyonunun sayısını ifade etmektedir. Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşımı ile TCE kolon deneyi verilerinin simulasyonu amacıyla hidrodinamik dispersiyon katsayısı, boşluk suyu hızı, gecikme katsayısı ve enjeksiyon süresi giriş parametre olarak kullanılmıştır. 1.derece tutunma-geri bırakma katsayısı (μ_2) ortalaması, varyansı (vark$_2$) ve hızlı tutunma-geri bırakma fraksiyonu (f) değerleri kalibre edilerek en iyi simülasyonlar elde edilmiştir.

2.9.1. Fiziksel dengede/dengede olmayan adveksiyon dispersiyon denklemi (LNE)

1-D dengede taşınım modeli boyutsuz ölçekte,

$$R\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P_e}\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \tag{2.7}$$

Fiziksel dengede olmayan mobil-immobil zon taşınım modeli ise,

$$\beta R\ \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P_e}\frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} - \omega(C_1 - C_2) \qquad \text{hareketli zonda} \tag{2.8}$$

$$(1-\beta)R\frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \qquad \text{hareketsiz zonda} \tag{2.9}$$

$$Z = \frac{x}{L} \tag{2.10}$$

$$T = \frac{v\ t}{L} \tag{2.11}$$

$$P_e = \frac{v\ L}{D} \tag{2.12}$$

$$D = \alpha v + D^* \tag{2.13}$$

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho_b K_d}{\theta + \rho_b K_d} \tag{2.14}$$

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \tag{2.15}$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \tag{2.16}$$

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta v} \tag{2.17}$$

$$C_1 = \frac{C_m}{C_o} \tag{2.18}$$

$$C_2 = \frac{C_{im}}{C_o} \tag{2.19}$$

Yukarıdaki eşitliklerde C_m: hareketli zonda çözeltidaki çözünmüş madde konsantrasyonu [M/L^3], C_{im}: hareketsiz zonda çözeltidaki çözünmüş madde konsantrasyonu [M/L^3], C_o: giriş çözeltiunun çözünmüş madde konsantrasyonu [M/L^3], L: kolon uzunluğu [L], x: taşınım mesafesi [L], Z: boyutsuz taşınım uzunluğu [ ], t: enjeksiyon sonrası geçen zaman [T], T: boyutsuz taşınım zamanı [ ], v: ortalama boşluk suyu hızı [L/T], D: hidrodinamik dispersiyon katsayısı [L^2/T] , P_e: peclet katsayısı [ ], f: hareketli zondaki tutunma yerlerinin oranı [ ], β: hareketli su oranı [ ], ω: hareketli-hareketsiz bölge arasındaki difüzif kütle transfer katsayısı [ ],

α: 1. derece kütle transfer katsayısı [T^{-1}], θ_m: hareketli zondaki hacimsel su muhtevası [ ], θ: hacimsel su muhtevası [ ], R: gecikme katsayısı [ ], ρ_b: kuru birim hacim ağırlık [M/L^3], K_d: toprak-su ayrımlaşma katsayısı [L^3/M], C_s: denge anında toprakta tutunan kirletici konsantrasyonu [M/L^3], C_w: denge anında çözeltideki kirletici konsantrasyonu [M/L^3] temsil etmektedir.

Hareketli-hareketsiz bölgeli fiziksel dengede olmayan taşınım denklemlerinde boyutsuz parametreler olan β ve ω sistemdeki dengesizliğin derecesini göstermektedir. β = 1'e yada ω=100'e eşit olduğunda dengede olmayan model yerine denge modeli kullanılır. Gecikme katsayısı taşınımdaki gecikme miktarını ifade eder. Reaktif olmayan kirleticiler için (K_d=0), gecikme katsayısı 1'e eşittir. Reaktif olmayan kirleticiler için 1'den küçük R değerleri sistemde hareketli-hareketsiz bölgelerin yani tercihi akım yollarının yada anyon eksklüzyonunun varlığını işaret etmektedir.

2.9.2. Doğrusal/doğrusal olmayan denge adveksiyon dispersiyon denklemleri (LE/NE)

Durağan akım koşullarında bir boyutlu, doğrusal yada doğrusal olmayan tutunmalı denge taşınım denklemi boyutsuz olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$R\frac{\partial C^*}{\partial T} = \frac{1}{P_e}\frac{\partial^2 C^*}{\partial Z^2} - \frac{\partial C^*}{\partial Z} \tag{2.20}$$

Burada boyutsuz parametreler aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$C^* = \frac{C}{C_0}, \qquad R = 1 + \frac{(nC^{n-1}K_F)}{\theta}\rho_b \tag{2.21}$$

Yukarıda C ve C_0 sırasıyla çıkış konsantrasyonu ve kirletici giriş konsantrasyonu [M L^{-3}], C^* göreceli kirletici konsantrasyonu [–],K_d toprak-su ayrımlaşma katsayısı [L^3 M^{-1}], K_F Freundlich dağılım katsayısı [L^3 M^{-1}], n Freundlich doğrusal olmama üssü [ ] temsil etmektedir.

Tutunma izoterm denklemi genel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanabilir;

$$S = K_d C^n \tag{2.22}$$

n=1 doğrusal tutunmayı; $n \neq 1$ ise doğrusal olmayan Freundlich tutunmayı ifade etmektedir. Doğrusal tutunma durumunda (n=1) $R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta}$ haline alır. Bu modellerde tutunmanın dengeye hemen ulaştığı ve ideal taşınım koşullarının gözenekli ortamda mevcut olduğu varsayılmaktadır.

2.9.3. Doğrusal/doğrusal olmayan, dengede olmayan adveksiyon dispersiyon denklemleri

Gözenekli ortamda hem doğrusal olmayan hem de kinetikle sınırlı tutunma ve geri-bırakmaya maruz kalan kirleticinin duraylı akım koşullarında bir boyutlu adveksiyon dispersiyon taşınım denklemi aşağıda tanımlanan iki denklem ile ifade edilebilir (Brusseau ve diğ., 1989);

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} + \left(\beta R - 1\right) n C^{*n-1} \frac{\partial C^*}{\partial T} + \omega\left(C^{*n} - S^*\right) = \frac{1}{P}\frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} - \frac{\partial C^*}{\partial X} \tag{2.23}$$

$$\left(1-\beta\right) R \frac{\partial S^*}{\partial T} = \omega\left(C^{*n} - S^*\right) \tag{2.24}$$

Burada;

$$S^* = \frac{S_2}{(1-F)K_F C_0^{\,n}}, \qquad \omega = k_2 (1-\beta) R \frac{L}{v} \tag{2.25}$$

$$\beta = \frac{\left[1 + \frac{\rho_b F K_F C^{n-1}}{\theta}\right]}{R}, \qquad R = 1 + \frac{\rho_b n K_F C^{n-1}}{\theta} \tag{2.26}$$

Burada C* ve S* sırasıyla başlangıç kirletici konsantrasyonuna (Co) normalize edilmiş su fazındaki ve katı fazdaki kirletici konsantrasyonunu [ ], S_2 kinetikle sınırlı tutunma fazına tutunan kirletici konsantrasyonunu [ML^{-3}], F tutunmanın hızlı olduğu kısmın oranı [ ] ve k_2 geri-bırakma hız katsayısını [T^{-1}], β katı fazda tutunmanın çok hızlı olduğu kısmın oranını [ ], ω ise hidrodinamik bekleme süresinin karakteristik tutunma süresine oranını [ ] temsil etmektedir. n= 1 olduğu durumda doğrusal tutunma aksi durumda ise model doğrusal olmayan tutunmayı temsil etmektedir.

Bu modelde tutunmanın katı fazın bir kısmında çok hızlı geri kalan kısımlarda ise kinetik ile sınırlı olduğu varsayılmaktadır. Bu yaklaşımı matematiksel olarak ifade edecek olursak,

$$C \Leftrightarrow S_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} S_2 \tag{2.27}$$

Burada C sıvı fazdaki çözünmüş kirletici konsatrasyonu [M L^{-3}]; S_1 katı faza çok hızlı tutunan kirletici konsantrasyonu [M M^{-1}]; S_2 kinetikle sınırlı çözünmüş kirletici konsantrasyonu [M M^{-1}]; k_1 1. derecede tutunma hız katsayısı [T^{-1}]; ve k_2 1. derecede geri-bırakma hız katsayısını [T^{-1}] temsil etmektedir. Tutunmanın Freundlich olması durumunda katı faza tutunan toplam kirletici konsantrasyonu (S_T) aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$S_T = S_1 + S_2 = FK_F C^n + (1-F)K_F C^n \tag{2.28}$$

Yukarı bahsedilen dengede ve dengede olmayan adveksiyon dispersiyon taşınım modellerinin hepsi akış ortalamalı konsatrasyonları ihtiva eden 3. tip giriş sınır koşulu (Van Genuchten ve Parker, 1984), sonsuzda sıfır konsantrasyon gradyanı ve başlangıçta çözünmüş madde içermeyen toprak profili sınır koşulları kullanılarak çözülmüştür:

$$C^*(X,0) = S^*(X,0) = 0 \tag{2.29}$$

$$C^*(0,T) - \frac{1}{P}\frac{\partial C^*(0,T)}{\partial X} = C_0{}^*(T), \qquad \frac{\partial C^*}{\partial X}(\infty,T) = 0 \tag{2.30}$$

Deneysel verilerin dengede ve fiziksel/kimyasal dengede olmayan adveksiyon dispersiyon taşınım modelleri ile kalibrasyonu ile elde edilen simülasyon sonuçlarının anlamlılığı korelasyon katsayısı (R^2) ve ortalama karesel hata kriteri (RMSE) değerlerinin hesaplanmasıyla değerlendirilmiştir.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (C^* - \hat{C}^*)^2}{n_d - n_f}} \tag{2.31}$$

Burada, C^* farklı t zamanındaki göreceli TCE konsantrasyonu, $\hat{C}^*$ kalibrasyon sonucu elde edilmiş göreceli TCE konsantrasyonu, n_d veri sayısı, n_f ise kalibre edilmiş parametre sayısını ifade etmektedir.

3. BULGULAR

3.1. Kesikli Deneyleri

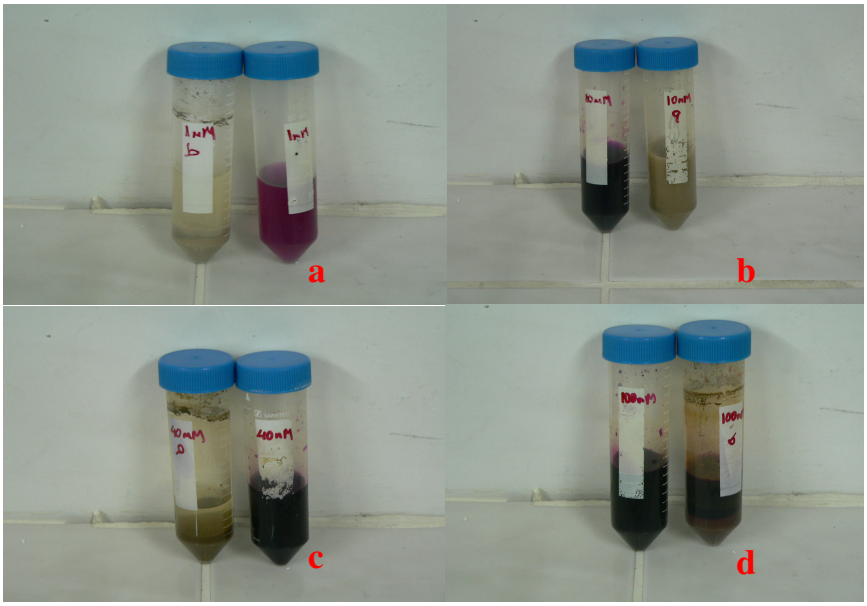
Kimyasal Oksidasyon Teknolojisinin karstik sistemlerin kaynak bölgelerinde çözünmüş ya da saf faz TCE kirletici kütlelerini yerinde yok etmedeki başarısı; TCE ve yükseltgeyici konsantrasyonu, fiziksel ortamın yükseltgeyici tüketme potansiyeli ve kinetiği, TCE'nin fiziksel ortama tutunma istekliliği ile geri bırakma kinetiği ve TCE çözünme kinetiği gibi birçok etken ve süreç tarafından kontrol edilmektedir. Statik koşulların sağlandığı kesikli deneyleri ile oksidasyon teknolojisinin performansını etkileyen bu faktörlerin incelenen ortam koşullarında karekterizasyonu yapılmıştır.

3.1.1. Karbonatlı toprağın yükseltgeyici tüketme kapasitesi ve kinetiği

Yükseltgeyici tüketim deneyleri sonucuna göre; karbonatlı topraktaki organik madde (OM) bileşeni yükseltgeyici tüketiminden ana derecede sorumludur. Diğer inorganik türlerin (Fe, S) oksidasyon öncesi ve sonrası derişimlerinin değişmemesi yükseltgeyici tüketiminde etkisi olmadığını göstermektedir (Bknz Tablo 3.10, s. 106). Organik madde bileşeninin yükseltgeyici tüketimi üzerine olan etkisi diğer bazı çalışmalarda da gözlenmiştir (Barcelona ve Holm, 1991; Siegrist ve diğ., 1999, 2001; Mumford ve diğ., 2005; Honning ve diğ., 2007a ve b; Xu ve Thomson, 2009). Doğal organik madde içeriği bu çalışmada kullanılan karbonatlı toprağa göre yaklaşık 5-100 kat daha düşük olan topraklarda dahi yükseltgeyici tüketiminden fiziksel ortamın organik madde içeriğinin ana derecede sorumlu olduğu rapor edilmiştir (Xu ve Thomson, 2009).

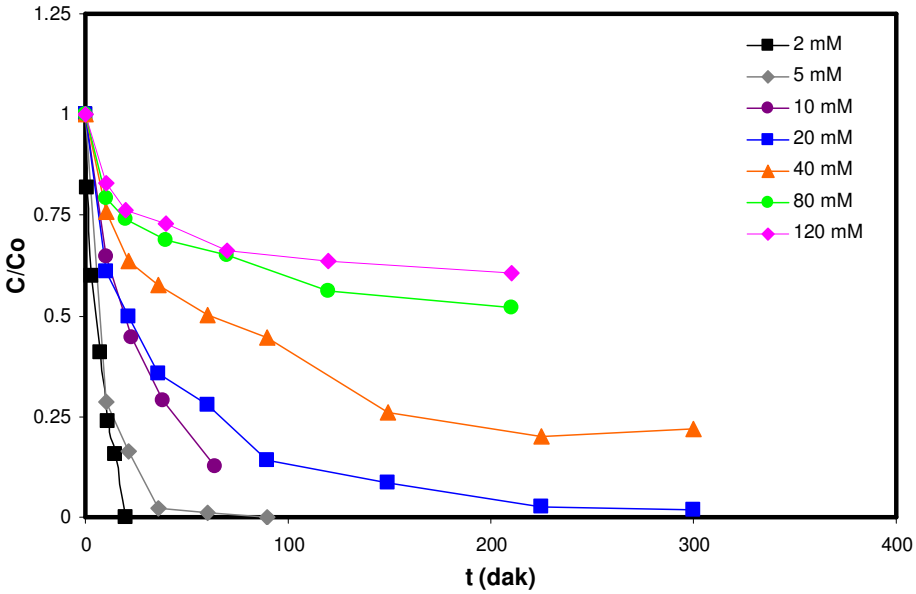
Toprağın yükseltgeyici talebini belirlemek amacıyla yapılan kesikli deneylerinde, toprağa uygulanan farklı yükseltgeyici (1-120 mM $KMnO_4$) dozlarından üçü (1-40 mM) topraktaki organik madde tarafından tamamıyla tüketilirken, diğerlerinde benzer durum gözlenmemiştir (Şekil 3.1). 120 mM $KMnO_4$'ın kullanıldığı tüketim deneylerinden elde edilen sonuca göre, toprağın maksimum yükseltgeyici talebi 1 kg

karbonat toprağı için ortalama 20 g dır. Yükseltgeyici talebi düşük organik madde içeriğine sahip (% 0,2) topraklardan elde edilen değerlere (~2,3 g/kg) göre doğal olarak yüksektir (Xu ve Thomson, 2009). Elde edilen doğal yükseltgeyici talebi değerleri diğer araştırıcıların elde ettikleri değerler (2-100 g/kg) arasında yer alır ve organik madde içeriği ile doğru orantılıdır (Siegrist ve diğ., 2001; Haselow ve diğ., 2003; Mumford ve diğ., 2005; Honning ve diğ., 2007b; Urynowicz ve diğ., 2008; Xu ve Thomson, 2009). Toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyelinin oldukça yüksek olması toprakta TCE oksidasyonunun tamamlanabilmesi için gerekli olan yükseltgeyici dozundan (2 mol MnO_4^- bir mol TCE için) daha fazlasına ihtiyaç olacağını işaret etmiştir.



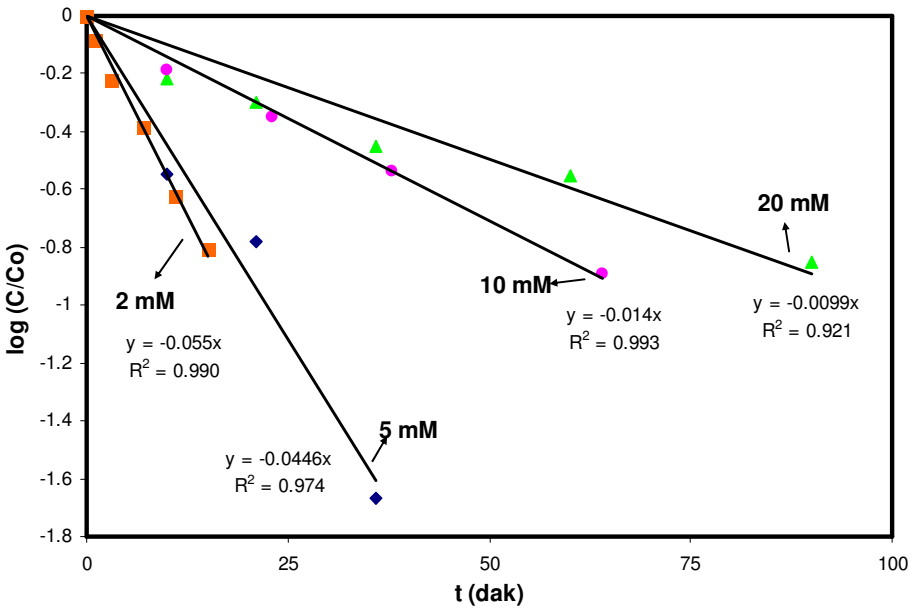
Şekil 3.1. Topraktaki doğal organik maddenin potasyum permanganat ile oksidasyonu öncesi ve sonrası a) 1 mM b) 10 mM c) 40 mM d) 100 mM. a, b ve c fotoğraflarında da görüleceği gibi uygulanan permanganat konsantrasyonunun tamamı toprağın doğal organik madde içeriği tarafından tüketilmiştir. Açılmış renkler oksidasyon sonrasını göstermektedir

Yükseltgeyici tüketimi kadar tüketimin hızı da (kinetiği), yükseltgeyicinin hangi organik fazı (TCE ya da OM) öncelikle tercih edeceğini ya da yok edeceğini belirlemek açısından önemlidir. Permanganatın topraktaki doğal organik madde tarafından tüketilme kinetiği farklı $KMnO_4$ konsantrasyonlarında incelenmiştir. Şekil 3.2'de permanganat göreceli konsantrasyonunun (C/Co) zamana bağlı değişimi görülmektedir.

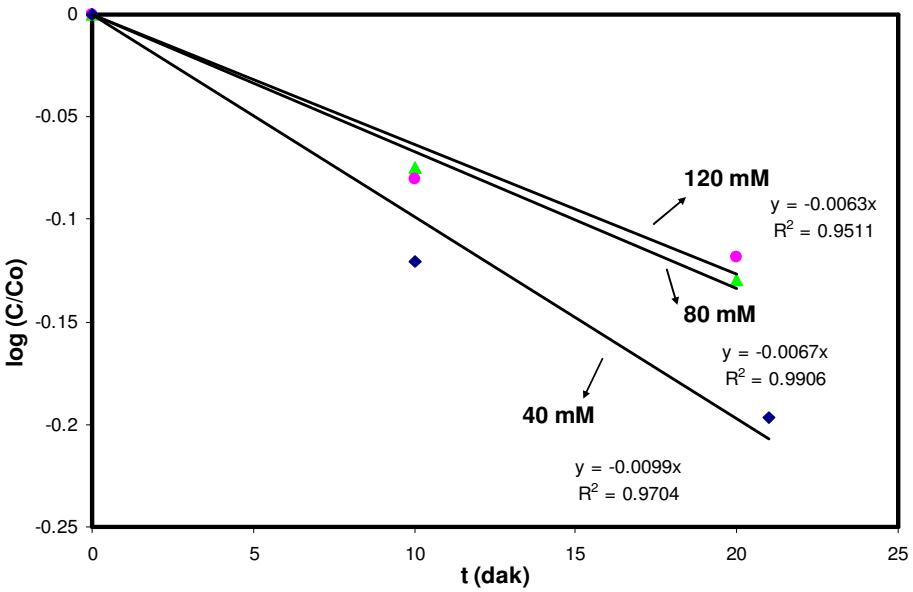


Şekil 3.2. Permanganat göreceli konsantrasyonunun (C/Co) zamana bağlı olarak değişimi

Permanganatın topraktaki doğal organik madde tarafından tüketimi görünür 1. derecede reaksiyon kinetiği sergilemektedir (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4). 2-120 mM permanganat başlangıç konsantrasyonu aralığında hesaplanan oksidasyon reaksiyonu katsayıları ve yarılanma süreleri Tablo 3.1'de sunulmuştur. İncelenen yükseltgeyici konsantrasyonu aralığında, permanganatın topraktaki organik madde tarafından tüketilme hızı sabiti $2{,}1 \times 10^{-3}$ ile $2{,}4 \times 10^{-4}$ sn^{-1} aralığında değişmekte olup, tüketilme hızı yükseltgeyici konsantrasyonuna bağlıdır. Bu tüketim hızları farklı organik madde içeriğine sahip akifer malzemelerinden elde edilen değerlere ($1{,}6 \times 10^{-3}$-$7{,}6 \times 10^{-3}$ sn^{-1}) oldukça yakındır (Xu, 2006). Yükseltgeyicinin yarılanma süresi ise 6,1 dak. ile 47.8 dak. arasında değişmektedir. Özellikle düşük konsantrasyonlarda tüketilme hızı oldukça yüksek iken (2 mM ve 5 mM) daha yüksek konsantrasyonlarda hız, konsantrasyon arttıkça doğal olarak azalmaktadır (Şekil 3.2 ve Tablo 3.1).



Şekil 3.3. $KMnO_4$'ın karbonatlı topraktaki görünür 1. derece tüketilme kinetiği (2-20 mM $KMnO_4$)



Şekil 3.4. $KMnO_4$'ın karbonatlı topraktaki görünür 1. derece tüketilme kinetiği (40-120 mM $KMnO_4$)

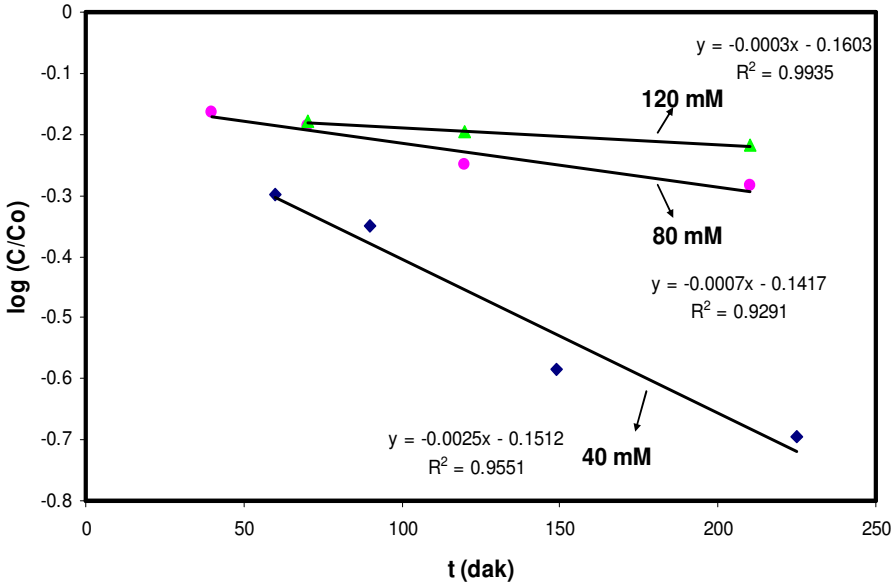
Karbonatlı toprakta bulunan organik madde bileşeninin yükseltgeyici tarafından tüketilme hızı tek bir kinetiğe bağlı değildir. Toprağın bünyesinde bulunan bazı organik madde fraksiyonlarının tüketilmeye daha dayanıklı olduğu öncelikle ise kolay tüketilebilen organik madde fraksiyonunun yok edildiği yüksek $KMnO_4$

konsantrasyonlarında (> 40 mM) gözlenmiştir. Özellikle yüksek yükseltgeyici konsantrasyonlarında (40, 80 ve 120 mM MnO_4) tüketim hızı ilk 40 dakika içerisinde oldukça yüksek iken daha sonra yavaş bir hızda (3-20 kat) belirli süre daha devam etmektedir (Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Tablo 3.1). 40 mM $KMnO_4$'ın topraktaki tüketimi yaklaşık 2,5 saat sonunda sonlanmış gibi gözlenmesine rağmen yavaş bir hızda tüketime devam ettiği ve 48 saat sonunda permanganatın tamamen tükenmesiyle tüketimin sonlandığı deneyler öncesinde ve sonrasında alınan fotoğraf görüntüsü ile ayrıca desteklenmiştir (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). Farklı hızda tüketilme kinetiğe sahip olan organik madde türlerinin topraklarda varlığı bazı çalışmalar tarafından da desteklenmektedir (Mumford ve diğ., 2005; Urynowicz ve diğ., 2008; Xu ve Thomson, 2009).

Tablo 3.1. Toprak ortamında permanganat tüketim hızları ve yarılanma süreleri

$KMnO_4$ (mM)	k' (sn^{-1})	Yarılanma süresi ($t_{1/2}$, dak.)	R^2
2	$2,1x10^{-3}$	6,1	0,99
5	$1,7x10^{-3}$	6,7	0,98
10	$5,5x10^{-4}$	21,2	0,99
20	$3,8x10^{-4}$	30,3	0,92
40	$2,9x10^{-4}$ / $9,6x10^{-5}$*	30,5	0,97
80	$2,6x10^{-4}$/$2,7x10^{-5}$*	44,9	0,99
120	$2,4x10^{-4}$/$1,2x10^{-5}$*	47,8	0,95

* İlk 40 dk sonrası elde edilen permanganat tüketim hızları



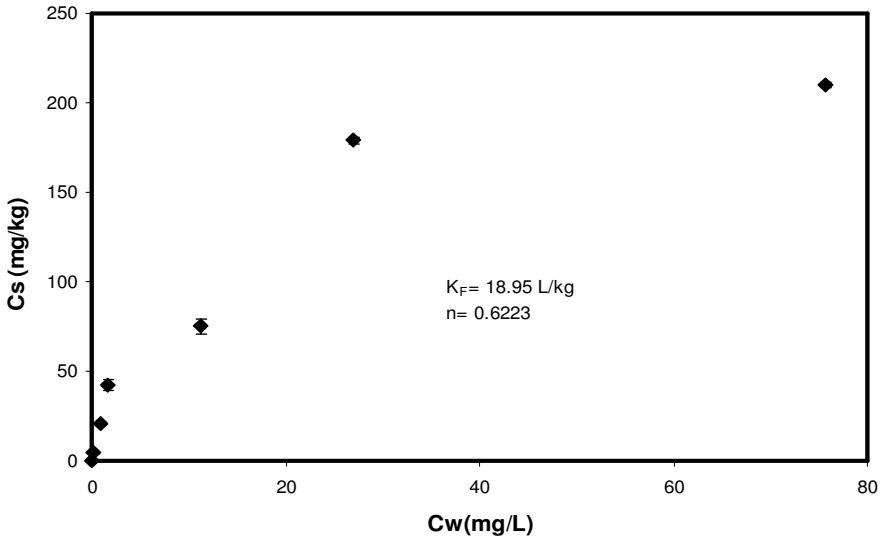
Şekil 3.5. $KMnO_4$'ın karbonatlı toprakta yavaş hızdaki (> 40 dak) görünür 1. derece tüketilme kinetiği (40-120 mM $KMnO_4$)

3.1.2. TCE tutunma izotermi

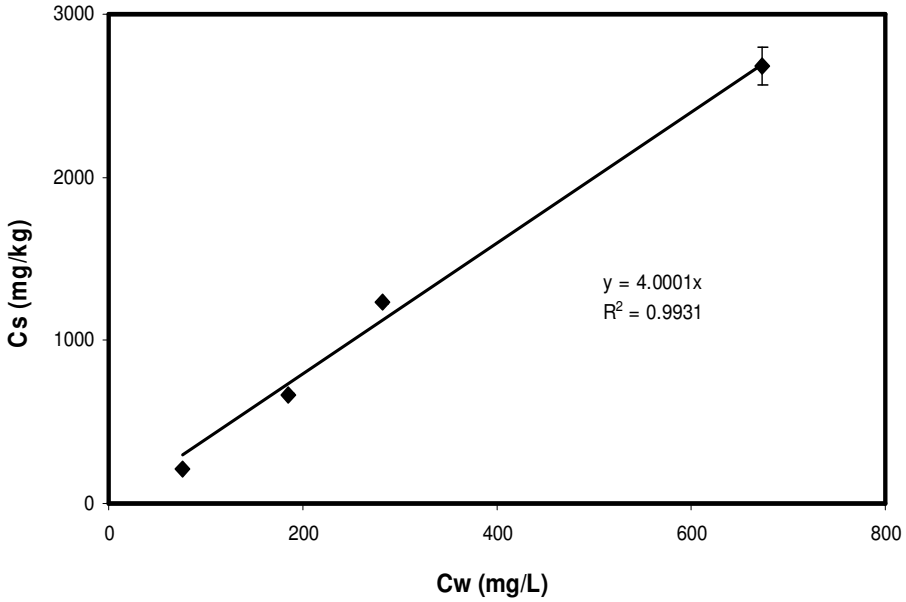
Tutunma deneyleri, fiziksel taşınım süreçlerinin yokluğunda TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma istekliliğini ve tutunma izoterminin türünü belirlemede kullanılmıştır. Bu amaçla geniş bir başlangıç konsantrasyonu aralığında (1-1300 mg/L) TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma davranışı incelenmiştir. Tutunma izoterm sonuçları Şekil 3.6 ve 3.7'de görülmektedir. İncelenen TCE konsantrasyonu aralığında iki farklı tutunma izotermi hakimdir.

Düşük konsantrasyon aralığında (1-122 mg/L TCE) Freundlich türü bir tutunma mevcuttur (Şekil 3.6). Freundlich izoterminin analizinden, Freundlich toprak-su ayrımlaşma katsayısı (K_F) 18,95 L/Kg, doğrusal olmama üssü (n) ise 0,62 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, düşük konsantrasyonlarda TCE'nin karbonatlı toprağa tutunumunun doğrusal olmayan bir davranış sergilediğini ve tutunma istekliliğinin konsantrasyona bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Konsantrasyon azaldıkça TCE'ninin toprağa tutunma istekliliği artmaktadır. Bu durum dinamik akım koşulları altında TCE'nin suya göre göreceli hareketinin ciddi oranda yavaşlayacağını göstermektedir (Co=1 mg/L, R=25,6; Co=10 mg/L, R=11,3).

Yüksek konsantrasyonlarda (> 122 mg/L TCE) ise TCE tutunma izotermi doğrusal bir davranış göstermektedir (Şekil 3.7). Bu veriler ışığında hesaplanan toprak-su ayrımlaşma katsayısı (K_d) 4 L/Kg, gecikme katsayısı (R) ise yaklaşık 9,3 olarak belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda tutunma izoterminin doğrusal olması, TCE'nin topraktaki gecikme katsayısının konsantrasyona bağlı olarak değişmediğini göstermektedir.



Şekil 3.6. TCE Freundlich tutunma izotermi (1-122 mg/L)

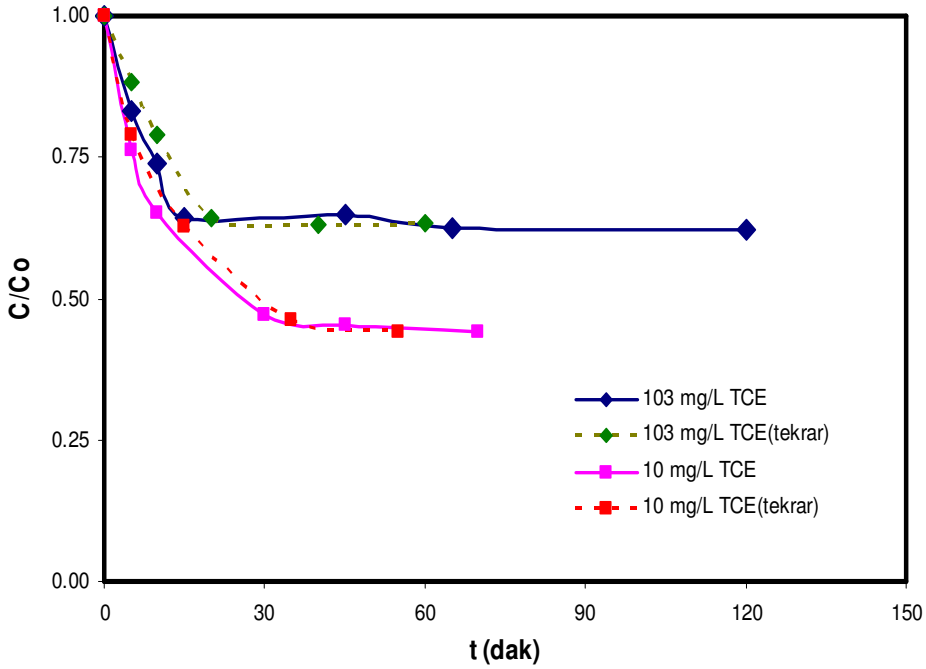


Şekil 3.7. TCE doğrusal tutunma izotermi (122-1300 mg/L)

3.1.3. TCE tutunma-geri bırakma kinetiği

TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma kinetiğinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar, hem doğal hem de organik madde içeriği uzaklaştırılmış toprak örnekleri üzerinde iki farklı TCE konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda tekrarlanan deney çıktılarının birbirleri ile örtüşmesi deney sonuçlarının tekrarlanabilir nitelikte olduğunu göstermektedir (Şekil 3.8). Oda sıcaklığında 10 ve 103 mg/L TCE konsantrasyonları için hesaplanan 1. derece tutunma hız sabitleri sırasıyla $7{,}6x10^{-4}$ sn^{-1} ve $5x10^{-4}$ sn^{-1} dır (Şekil 3.9).

TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma kinetiği az da olsa konsantrasyona bağlı bir değişim göstermektedir. Tutunmanın dengeye ulaşması oldukça hızlı meydana gelmiştir. Bu süre yüksek TCE konsantrasyonda (103 mg/L) nispeten daha çabuktur. Örneğin, yüksek TCE konsantrasyonunda, tutunmanın tamamına yakın kısmı ilk 20 dakika içerisinde gerçekleşirken yaklaşık 10 kat daha düşük TCE konsantrasyonunda (10 mg/L) bu süre yaklaşık 2 kat bir zaman almıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. TCE tutunma kinetiği

TCE'nin toprağa tutunma kinetiğinde, toprağın organik madde ve karbonat mineral içeriğinin etkisini belirlemek amacıyla H_2O_2 ile organik madde içeriği uzaklaştırılmış karbonatlı toprak örnekleri üzerinde 2 ve 100 mg/L TCE başlangıç konsantrasyonlarında tutunma kinetiği deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11). Bu testler öncesinde, H_2O_2 oksidasyonu ile toprağın organik madde içeriğinin hangi oranda yok edildiği, farklı konsantrasyonlarda (5, 20 ve 40 mM $KMnO_4$) yürütülen permanganat tüketim testleri ile belirlenmiştir. Oksidasyon testleri sonucunda toprağın organik madde içeriğinin yaklaşık % 92 oranlarında uzaklaştırıldığı, geriye kalan fraksiyonun ise permaganat ile okside edilmeye dayanaklı olduğu tespit edilmiştir.

Organik madde uzaklaştırıldıktan sonra TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma hız sabiti 100 mg/L TCE konsantrasyonunda $2{,}4x10^{-4}$ sn^{-1} dır. Organik maddenin uzaklaştırılması ile tutunma hızı yaklaşık 3 kat düşüş göstermiştir. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi, yüksek TCE konsantrasyonunda (100 mg/L) tutunma kinetiği ve tutunmanın dengeye ulaşması organik madde mevcudiyetindeki koşula göre daha yavaş gerçekleşmiştir (~40 dak).

Yaklaşık 50 kat daha düşük konsantrasyonda (2 mg/L TCE) ise TCE'nin su örneklerinde ölçülebilen limitin altına düşmesi (5 μg/L) yaklaşık 45 dakikada tamamlanmıştır (Şekil 3.10). Tutunma hızı 100 mg/L TCE'ye göre yaklaşık 3,5 kat yüksektir ($8{,}1x10^{-4}sn^{-1}$) (Şekil 3.12). Ayrıca, düşük TCE konsantrasyonlarında tutunma hızında organik madde varlığında ($7{,}6x10^{-4}$ sn^{-1}) ve yokluğunda ($8{,}1x10^{-4}$ sn^{-1}) önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Organik madde varlığında ve yokluğunda toprağa tutunan TCE kütlesi, uzaklaştırılmış organik maddenin 1 gramına tutunan TCE kütlesini belirlemek için hesaplanmıştır. Sonuçlara göre, organik madde fraksiyonu (0,46 mg) uzaklaştırılmış toprağa tutunan TCE kütlesi doğal toprağa tutunan kütlenin (0,9 mg) yaklaşık olarak yarısıdır. Uzaklaştırılan organik karbon kütlesi yaklaşık 0,044 mg'dır. Bu verilere dayanarak, 1 gram organik maddenin tutabileceği TCE kütlesi yaklaşık 9,97 mg'dir. Yüksek TCE konsantrasyonunda (103 mg/L), doğal topraktaki (0,48 mg TCE) ve organik madde içeriği uzaklaştırılmış topraktaki (0,044 mg) tutunma kapasitesi

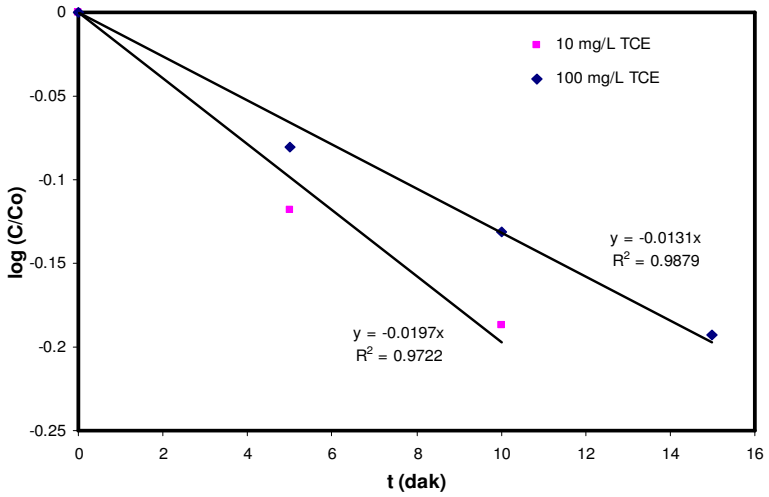
toprağa tutunan kütleye göre sırasıyla 2-10 kat daha azdır (0,9 mg'a karşı 0,46). Doğal ve organik maddesi uzaklaştırılmış (% 91) topraktaki organik maddenin TCE'yi tutma kapasitesi ve tutunan TCE kütlesi arasındaki fark aynıdır (0,416 mg). Buna göre geri kalan TCE kütlesi karbonat fraksiyonu (% 96) tarafından tutulur. Doğal toprakta TCE'nin organik maddeye ve karbonata tutunma yüzdesi sırasıyla % 54 ve % 46 iken, organik madde uzaklaştırıldığında bu değerler % 91 ve % 9'dur. Yüksek TCE konsantrasyonunda yüksek oranda TCE kütlesi karbonata tutunmasına rağmen karbonat fraksiyonunun tutunma derecesi (0,087 mg) organik maddeye göre yaklaşık 100 kat daha düşüktür.

TCE'nin tutunma kinetiği topraktaki organik madde uzaklaştırıldıktan sonra düşük TCE konsantrasyonunda da belirlenmiştir (2 mg/L TCE). Şekil 3.10'da görüldüğü gibi TCE kütlesinin tamamı çözeltiden uzaklaşırken hesaplanan tutunma hız sabiti $8{,}1x10^{-4}$ sn^{-1}'dır. Bu değer 100 mg/L TCE koşuluna göre 4 kat daha yavaştır. Düşük TCE konsantrasyonlarında toprağa tutunan TCE kütlesi yaklaşık 0,046 mg'dır. Bu toprakta geriye kalan organik maddenin TCE tutma kapasitesi ile doğal toprağa tutunan TCE kütlesi ile oldukça benzerdir. Bu durumda düşük TCE konsantrasyonunda TCE kütlesinin % 95'i düşük oranda bile olsa organik maddeye tutunmaktadır. Doğal ve organik madde içeriği uzaklaştırılmış topraklardan elde edilen tutunma hızlarının yakın olması bu durumu teyit etmektedir.

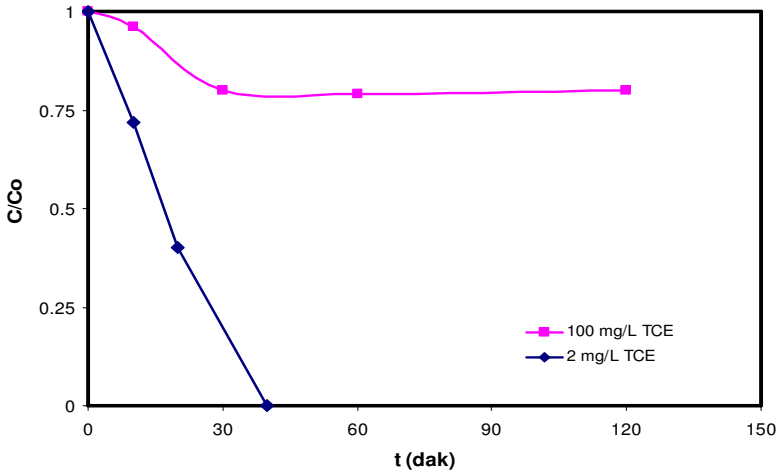
Bu sonuçlara göre, karbonatlı topraktaki düşük oranda olsa bile organik madde bileşeni (% 0,086) düşük TCE konsantrasyonunda (2 mg/L) tutunmadan sorumludur. Bu durum organik madde mevcudiyetinde 10 mg/L TCE konsantrasyonunda da geçerlidir. Örneğin, toprağa tutunan TCE kütlesi organik maddenin TCE'yi tutma kapasitesine göre (0,484 mg) yaklaşık 4 kat daha düşük olması düşük konsantrasyonlarda organik maddenin tutunmaya olan önemli orandaki sorumluluğunu işaret etmiştir.

Sonuç olarak, TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma kinetiği, TCE konsantrasyonu ve toprağın organik madde içeriği tarafından büyük ölçüde kontrol edilmektedir. Tutunan TCE kütlesinin permanganat tarafından okside edilme hızının ise TCE'nin geri bırakma kinetiği tarafından sınırlanacağı düşünülmektedir. Bu durumu

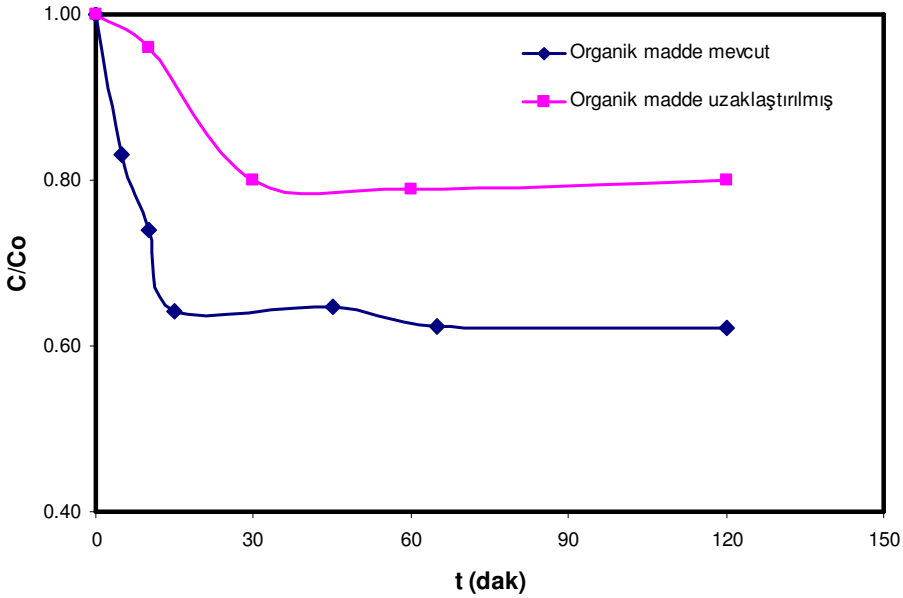
incelemek için yürütülen geri bırakma kinetik çalışmalarında, karbonatlı toprağa tutunan TCE'nin geri bırakma hızının ilk anlarda (< 15 dk) tutunma hızına yakın bir hızda ($7{,}4x10^{-4}$ sn^{-1}) gerçekleştiği daha sonra ise yaklaşık 150 kat daha yavaşladığı ($7{,}7x10^{-6}$ sn^{-1}) hesaplanmıştır. Şekil 3.13'te belirgin bir şekilde görüldüğü gibi toprağa tutunan TCE kütlesinin bir kısmı suya hızla geçerken, organik maddeye tutunmuş olan kısmı ise suya yavaş bir kinetikle geri bırakılmaktadır. Geri-bırakma sürecinin kinetikle sınırlı olması, toprağın oksidasyona dayanıklı organik madde fraksiyonuna kuvvetlice tutunan TCE kütlesinin yok edilmesini zorlaştırmaktadır.



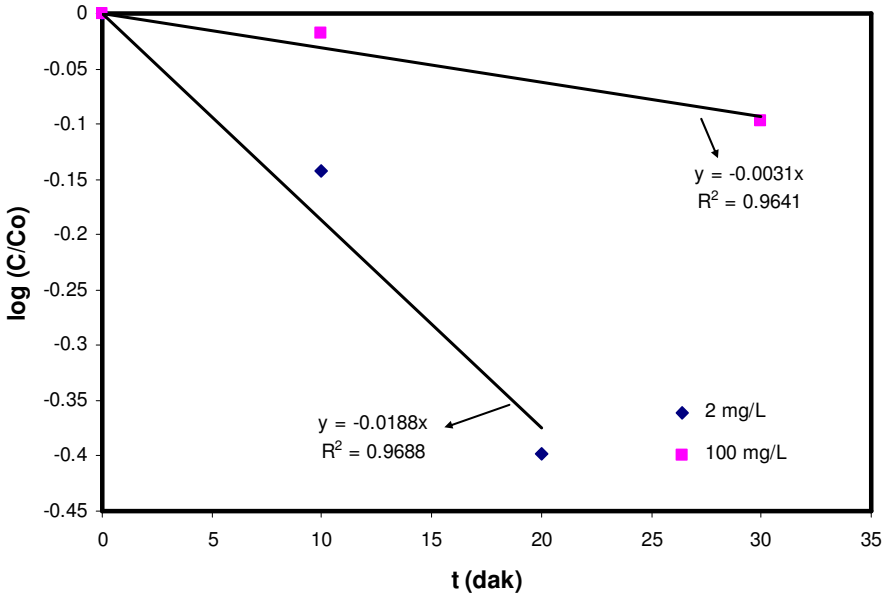
Şekil 3.9. 10 ve 103 mg/L TCE'nin doğal karbonatlı toprakta 1. derece tutunma kinetiği



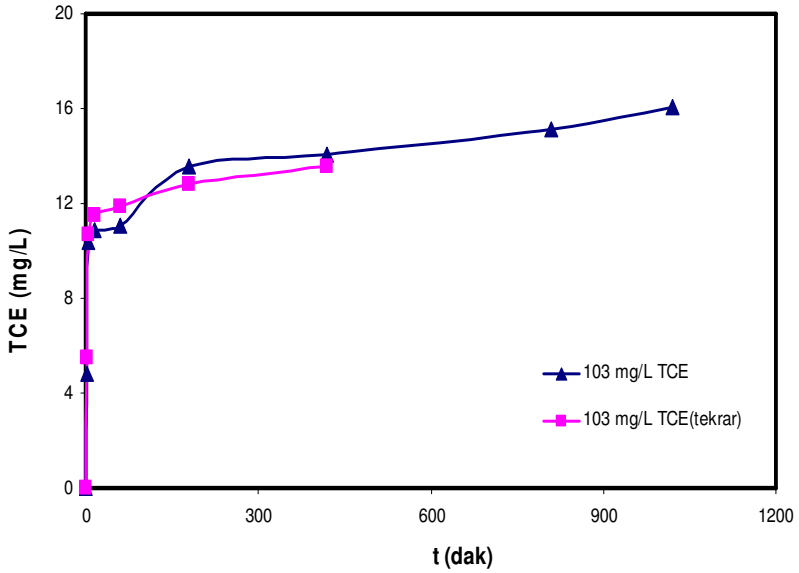
Şekil 3.10. Organik madde içeriği uzaklaştırılmış toprakta TCE'nin göreceli konsantrasyonunun (C/Co) zamana bağlı değişimi



Şekil 3.11. Doğal ve organik madde içeriği uzaklaştırılmış karbonatlı toprakta TCE tutunma kinetiğinin karşılaştırması (Co=100 mg/L TCE)



Şekil 3.12. 2 ve 100 mg/L TCE'nin organik madde içeriği uzaklaştırılmış karbonatlı toprakta 1. derece tutunma kinetiği



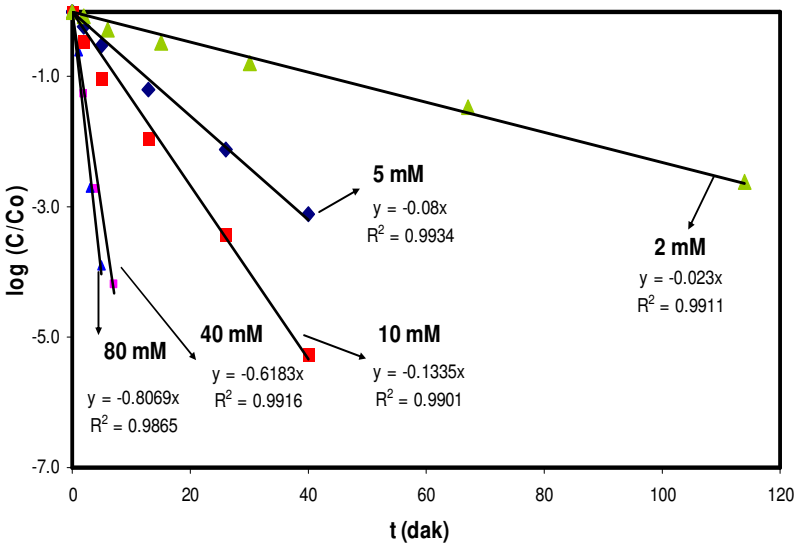
Şekil 3.13. Karbonatlı toprakta TCE geri bırakma kinetiği

3.1.4. TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiği

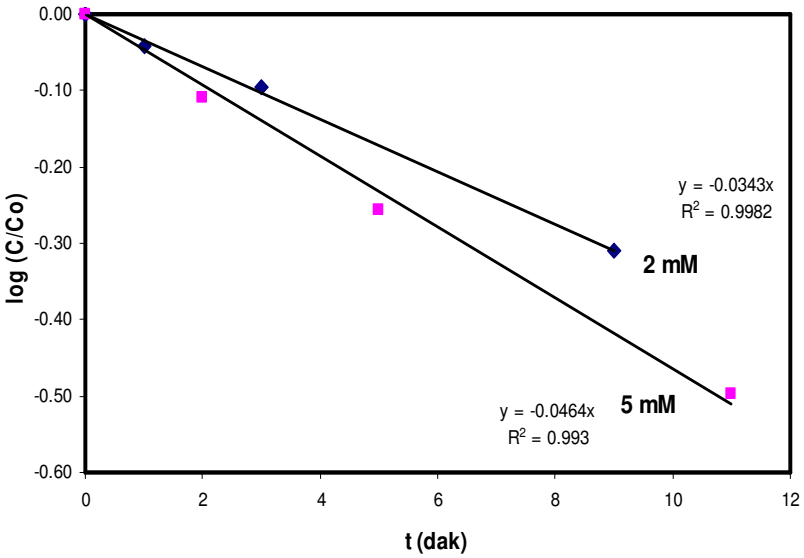
TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiği, karbonatlı toprak fazın varlığında ve yokluğunda ölçülmüştür. Karbonatlı toprakta TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon kinetiği, oluşması muhtemel diğer süreçlerin (tutunma-geri bırakma, toprak tarafından yükseltgeyicinin tüketimi) kinetiği ile karşılaştırılarak bu süreçlerden hangisinin toprakta öncelikle gerçekleşeceği belirlenmeye çalışılmıştır.

TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonu görünür 1. derecede oksidasyon kinetiği sergilemektedir (Şekil 3.14). Oda sıcaklığında 0.7 mM (101 mg/L) TCE ve 2, 5, 10, 40 ve 80 mM permanganat konsantrasyonları için hesaplanan oksidasyon hız sabitleri $8{,}6x10^{-4}$-$3{,}1x10^{-2}$ sn^{-1} arasında yer almaktadır. Bu deneylerden hesaplanan TCE yarılanma süreleri ise ($t_{1/2}$) 0,4-13,1 dk arasında değişmektedir (Tablo 3.2). Reaksiyon hızı $KMnO_4$/TCE molar oranı (2,8-114,2) artıkça artarken, TCE'nin yarılanma süresi de doğal olarak azalmaktadır. Bu durum literatürdeki bazı çalışmalarda da rapor edilmiştir (Kao ve diğ., 2008; Woo ve diğ., 2009). 5, 10, 40 ve 80 mM permanganat deneylerinde TCE kütlesinin tamamı okside edilmiştir. Farklı TCE (0,04 - 4 mM) ve permanganat (0,1-14 mM) başlangıç konsantrasyonlarında yürütülen benzer çalışmalardan elde edilen oksidasyon hız sabitleri ($6{,}5x10^{-4}$-$1{,}1x10^{-2}$ sn^{-1}) yürütülen bu çalışma ile uyumludur (Yan ve Schwartz, 1999, 2000; Huang ve diğ., 2001;

Poulson ve Naraoka, 2002; Waldemer ve Tratnyek, 2006; Kao ve diğ., 2008; Tsai ve diğ., 2009).

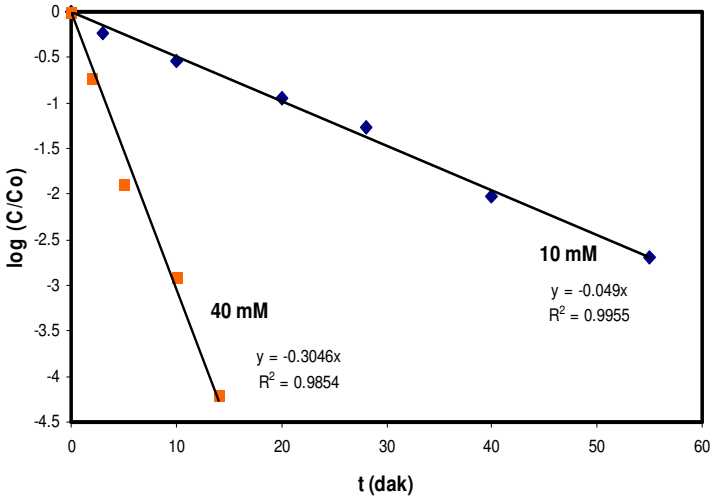


Şekil 3.14. 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin $KMnO_4$ (2 – 80 mM) ile görünür 1. derece oksidasyon kinetiği



Şekil 3.15. Karbonatlı toprakta 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin $KMnO_4$ (Co= 2 ve 5 mM) ile görünür 1. derece oksidasyon kinetiği

TCE'nin (101 mg/L) farklı $KMnO_4$ konsantrasyonlarındaki (2, 5, 10, ve 40 mM $KMnO_4$) oksidasyon kinetiği toprak varlığında da kesikli deneyleri ile incelenmiştir (Şekil 3.15 ve 3.16). Oksidasyon kinetiği ile ilgili parametreler (k', $t_{1/2}$) Tablo 3.2'de sunulmuştur.

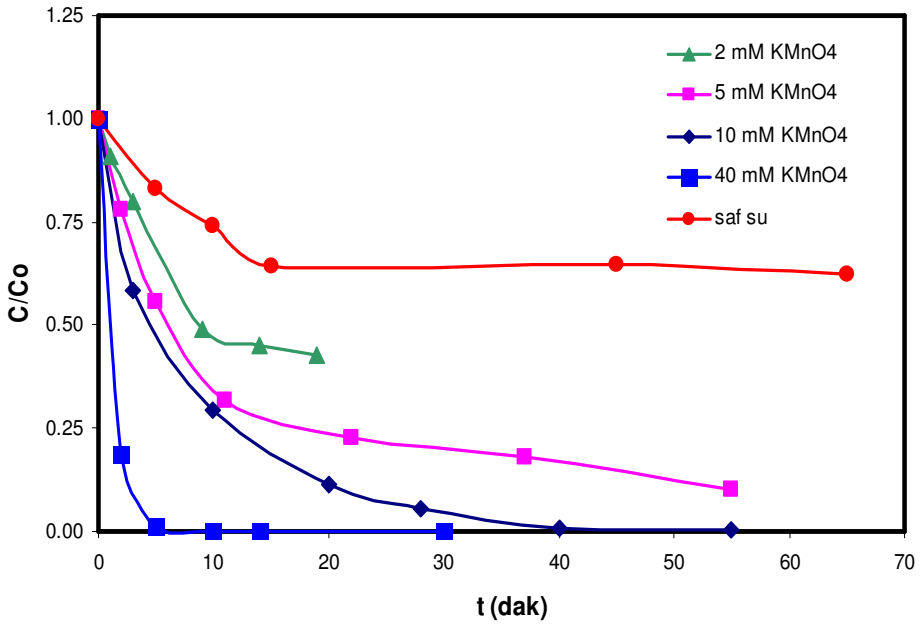


Şekil 3.16. Karbonatlı toprakta 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin $KMnO_4$ (Co= 10 ve 40 mM) ile görünür 1. derece oksidasyon kinetiği

Tablo 3.2. Karbonatlı toprak eşliğinde ve yokluğunda 0,7 mM (101 mg/L) TCE'nin permanganat ile oksidasyon kinetiği

Suda			
$KMnO_4$ (mM)	k' (sn^{-1})	$t_{1/2}$ (dak)	R^2
2	$8,6x10^{-4}$	13,1	0,99
5	$3,1x10^{-3}$	3,8	0,99
10	$5,1x10^{-3}$	2,3	0,99
40	$2,4x10^{-2}$	0,5	0,99
80	$3,1x10^{-2}$	0,4	0,99
Toprakta			
$KMnO_4$ (mM)	k' (sn^{-1})	$t_{1/2}$ (dak)	R^2
2	$1,3x10^{-3}$	8,8	1,00
5	$1,8x10^{-3}$	6,5	0,99
10	$1,9x10^{-3}$	6,1	1,00
40	$1,2x10^{-2}$	1,0	0,99

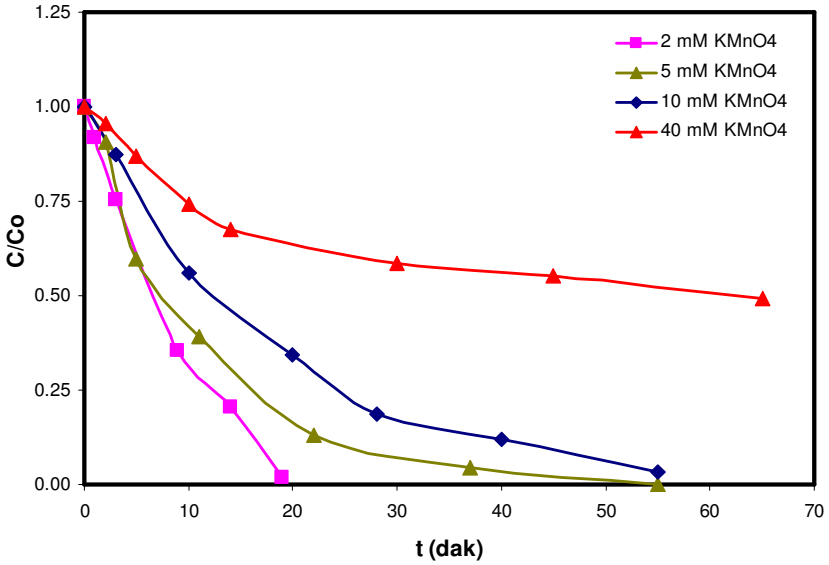
Belirli TCE konsantrasyonu (101 mg/L) için farklı başlangıç $KMnO_4$ konsantrasyonlarında (2, 5, 10 ve 40 mM) gerçekleştirilen oksidasyon deneyleri sonucunda, düşük başlangıç $KMnO_4$ konsantrasyonlarında (2 ve 5 mM) TCE'nin tamamının okside olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.17). 2 ve 5 mM $KMnO_4$ konsantrasyonunda toprağın yükseltgeyiciyi tüketme hızı ($1,7\text{-}2,1x10^{-3}$ sn^{-1}) ise TCE'nin oksidasyon hızına ($1,3\text{-}1,8x10^{-3}$ sn^{-1}) benzerdir (Tablo 3.1 ve 3.2). Şekil 3.17'de 2 ve 5 mM $KMnO_4$ yükseltgeyici dozları için TCE'nin tüketimi yaklaşık 10. dakikadan sonra yavaşlamaktadır. Bu sonuçlar TCE'nin tamamen yok edilmesi için normalde yeterli olan yükseltgeyici dozunun (2 ve 5 mM $KMnO_4$) hem TCE tarafından hem de topraktaki organik madde tarafından ortak tüketildiğini göstermektedir.



Şekil 3.17. TCE'nin (0,7 mM) $KMnO_4$ ile toprakta oksidasyon kinetiği

Oksidasyon deneylerinde permanganatın tüketim hızı da Şekil 3.18'de görülmektedir. Uygulanan yükseltgeyici konsantrasyonların sadece üçünde (2, 5 ve 10 mM $KMnO_4$) yükseltgeyicıın tamamı tüketilmiştir. Yüksek konsantrasyonda (40 mM $KMnO_4$) ise oldukça kısa süre içerisinde (~15 dk) TCE ölçülebilen limitin altına düşmüş (5 µg/L) ya da bir başka deyişle TCE'nin tamamı okside edilmiştir. Bu testlerde de topraktaki organik maddenin yükseltgeyici tüketme kapasitesi mevcuttur; ancak yükseltgeyicinin TCE'yi yok etme hızı ($1,8x10^{-2}$ sn^{-1})

yükseltgeyicinin organik madde tarafından tüketilme hızından ($2,9x10^{-4}$ sn^{-1}) oldukça fazla olduğundan, bu durumun TCE'nin oksidasyonuna önemli bir etkisi olmamıştır (Tablo 3.1 ve 3.2). Bu deneylerde, yüksek yükseltgeyici konsantrasyonlarında (≥40 mM) TCE'nin karbonatlı toprakta $KMnO_4$ ile oksidasyonunun, TCE'nin karbonatlı toprağa tutunumundan ($5,03–7,6x10^{-4}sn^{-1}$) ve toprağın yükseltgeyiciyi tüketmesinden daha hızlı olduğu (~20-40 kat) anlaşılmaktadır (Tablo 3.1 ve 3.2).



Şekil 3.18. TCE'nin topraktaki oksidasyonu sırasında MnO_4'ın zamana bağlı değişimi

Bu sonuçlar özellikle yüksek yükseltgeyici dozlarında, yükseltgeyicinin öncelikle TCE'yi okside edeceğini, toprağın yüksek yükseltgeyici tüketme kapasitesinin iseTCE'nin oksidasyon performansına önemli bir etkisinin olmayacağını göstermektedir. Kesikli oksidasyon deney sonuçlarına dayanarak kolon deneylerinde uygulanacak olan minimum yükseltgeyici konsantrasyonu 40 mM olarak belirlenmiştir.

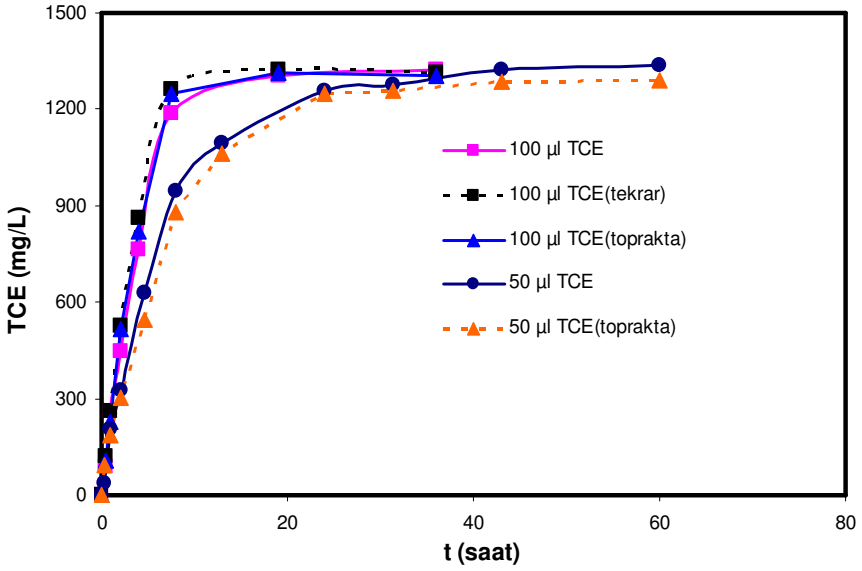
3.1.5. TCE'nin çözünme kinetiği

TCE'nin su ve karbonatlı toprak ortamında çözünme kinetiği 4 farklı başlangıç TCE kütlesinde incelenmiştir (Şekil 3.19 - 3.22). Yapılan kinetik hesaplamalarında TCE çözünme hızı sabitlerinin $3x10^{-4}$-$5x10^{-3}$ sn^{-1} arasında olduğu görülmektedir.

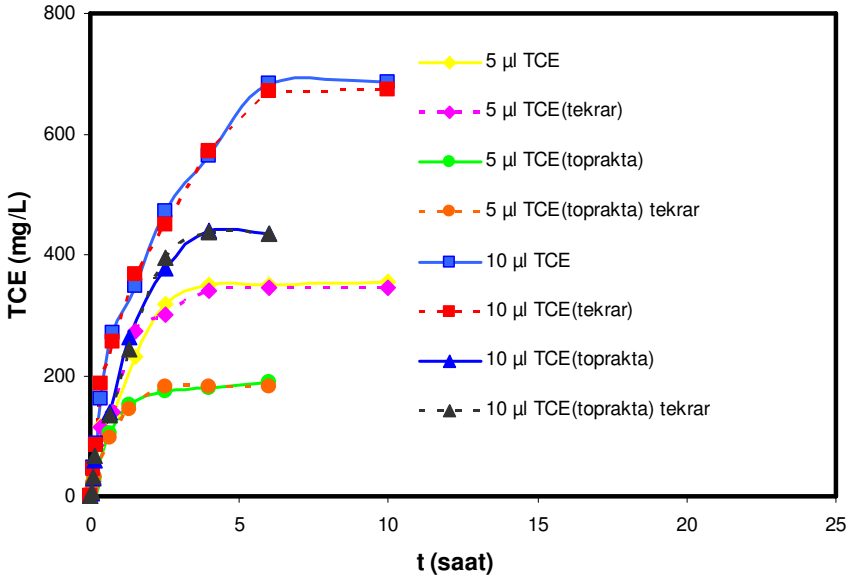
100 µl saf TCE kütlesinin çözünmeu sonucu TCE konsantrasyonu çözünürlülüğüne (1300 mg/L) ~12 saat sonunda ulaşırken 50 µl TCE kütlesi için bu süre yaklaşık 30 saat almıştır. 5-10 µl saf TCE kütlelerinin çözünmeu sonucunda ise TCE konsantrasyonları yaklaşık 3-5 saat sonunda duraylı hale gelmiştir (Şekil 3.19 ve 3.20). TCE'nin su ve karbonatlı toprak ortamında çözünme kinetikleri Tablo 3.3'de özetlenmiştir. 50 ve 100 µl saf TCE'nin sulu ve karbonatlı toprak ortamlarında çözünme hızları arasında önemli bir farklılık gözlenmemiştir (2-3x10^{-4} sn^{-1}). Fakat, düşük saf TCE kütlelerinde (5-10 µl) çözünme prosesi, 50-100 µl TCE' e göre salt su fazında 5-7 kat (1,4-1,6x10^{-3} sn^{-1}), su ve toprak birlikteliğinde ise yaklaşık 10-20 kat (3,7-4,8x10^{-3} sn^{-1}) daha hızlı meydana gelmiştir. Toprak varlığında denge anındaki TCE konsantrasyonunda görülen ciddi düşüşler, çözünmüş TCE'nin belirli oranda karbonatlı toprağa tutunduğunu işaret etmektedir (Şekil 3.20). Düşük saf faz TCE (5-10 µl) çözünme hızının toprak varlığında daha yüksek olmasının sebebinin TCE'nin tutunmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmüştür (Tablo 3.3). 100 µl saf faz TCE'nin 50 µl saf faz TCE'ye göre çözünme hızının daha yüksek olması yüksek hacimlerdeki kütle transfer hızının daha hızlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.3. Su ve karbonatlı toprak ortamında TCE çözünme kinetiği

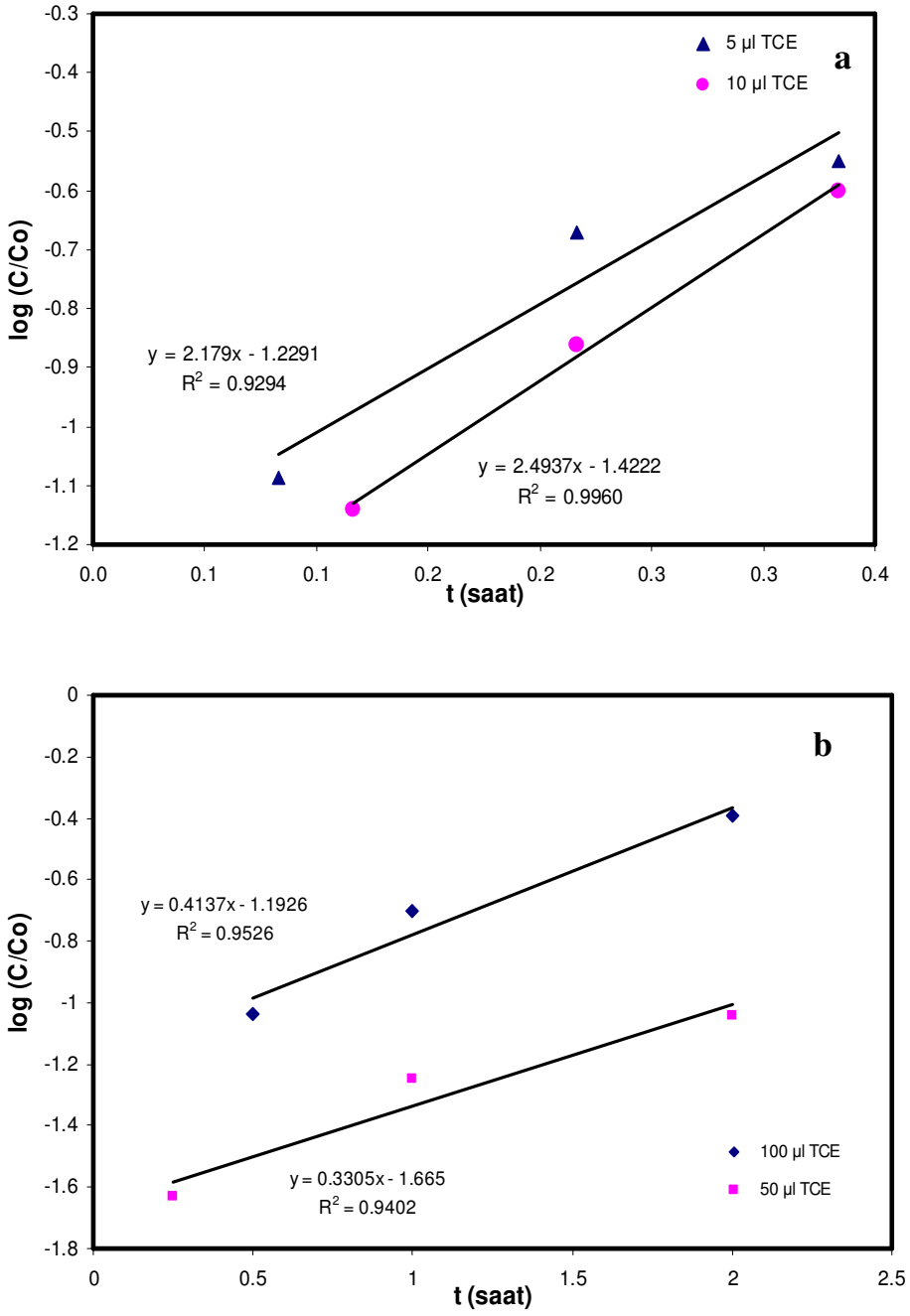
Saf faz TCE (µl)	k' (sn^{-1}) Su	R^2	k' (sn^{-1}) Su+toprak	R^2
5	1,4x10^{-3}	0,93	3,7x10^{-3}	0,99
10	1,6x10^{-3}	0,99	4,8x10^{-3}	0,99
50	0,2x10^{-3}	0,94	0,2x10^{-3}	0,96
100	0,3x10^{-3}	0,95	0,3x10^{-3}	0,97



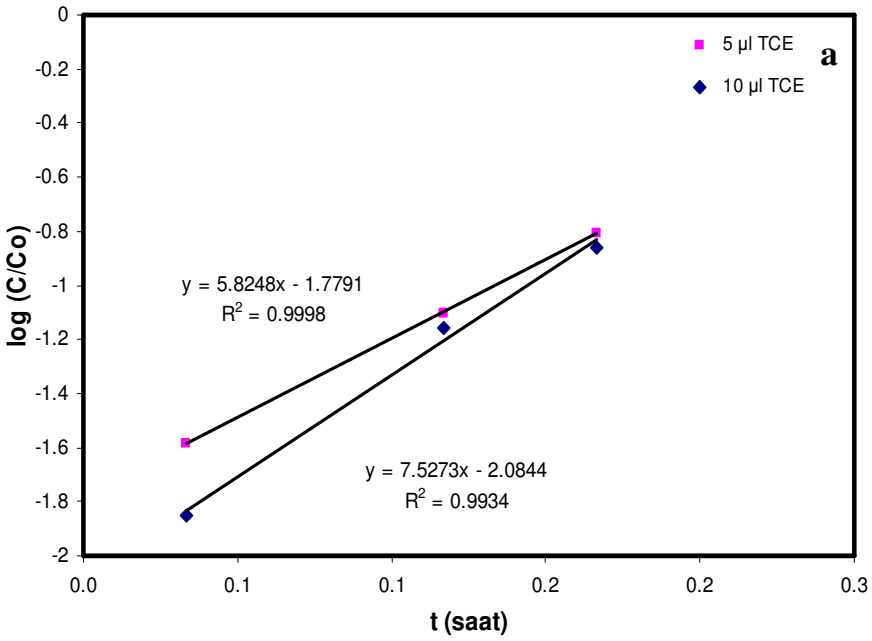
Şekil 3.19. Su ve karbonatlı toprak ortamında TCE'nin çözünme grafiklerinin karşılaştırması (50-100 µl saf TCE)

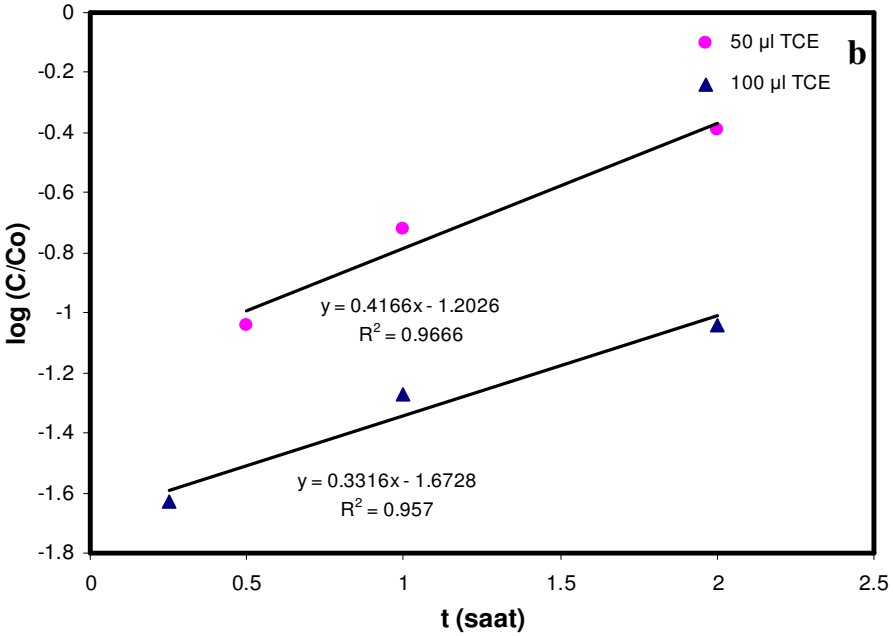


Şekil 3.20. Su ve karbonatlı toprak ortamında TCE'nin çözünme kinetiğinin karşılaştırması (5-10µl saf TCE)



Şekil 3.21. Su ortamında TCE'nin çözünme kinetiği a) 5-10 µl TCE, b) 50-100 µl TCE





Şekil 3.22. Karbonatlı toprak ortamında TCE'nin çözünme kinetiği
a) 5-10 µl TCE, b) 50-100 µl TCE

3.1.6. Saf faz TCE'nin oksidasyonu

Saf faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonu, oksidasyon ürünü olan klorür konsantrasyonunun zamana bağlı değişiminin izlenmesiyle belirlenmiştir. Tasarlanan deneylerin amacı TCE'nin çözünme hızının oksidasyon hızına etkisini kontrol etmektir. Deneyler farklı TCE kütlesi ve $KMnO_4$ konsantrasyonlarında yürütülmüştür (Tablo 3.4). Ayrıca, TCE ve MnO_4 derişimleri ve pH değişimi deney boyunca izlenmiştir (Şekil 3.23-26).

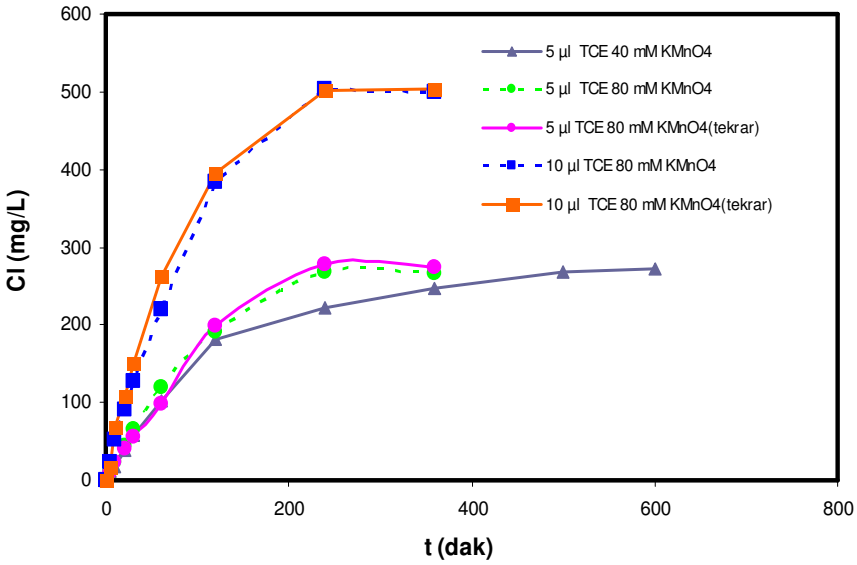
Saf faz TCE'nin hem su hem de sadece su+toprak mevcudiyetinde permanganat ile oksidasyon hızı, klorür üretim hız sabitinden 1,1 – 1,5x10^{-3} sn^{-1}olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.4, Şekil 3.27, 3.28).

Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin 80 mM $KMnO_4$ ile oksidasyonu sonucunda Cl konsantrasyonları yaklaşık 4 saat süre sonunda dengeye ulaşırken (5 µl için 265 mg/L, 10 µl için 518 mg/L), 40 mM $KMnO_4$ için bu süre yaklaşık 8 saatte gerçekleştirmiştir (5 µl için 271 mg/L) (Şekil 3.23). Bu süre zarfında hem toprak-su hem de sadece su ortamında TCE oksidasyonu neticesinde meydana gelen MnO_4 konsatrasyonundaki azalma Cl üretim hızından daha çabuk gerçekleşmiştir (Şekil 3.23-26). Tüm deneylerde saf faz TCE'nin tamamına yakını Cl'a dönüşmüş (% 98-105) ve ara bir oksidasyon ürünü (dikloroetilen, vinilklorür) oluşmamıştır. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda çözeltinin pH değerlerinde bir azalım gözlenmiştir (pH 8'den 7,04'e). Tüm deneylerde oksidasyon sırasında sudaki TCE konsantrasyonu 5 µg/L'in altındadır. Salt su ortamında klorür üretim hızından hesaplanan TCE'nin permanganat ile oksidasyon hızı TCE çözünme hızına benzerdir, fakat organik maddenin yükseltgeyici tüketim hızından yaklaşık 4 kat daha fazladır (Tablo 3.1 ve 3.4). Ortamda permanganat mevcudiyetinde çözünen TCE kütlesi permanganat tarafından yok edileceğinden TCE'nin saf fazdan çözünmüş faza geçişi de hızlanacaktır. Urynowicz ve Siegrist (2005) yürüttükleri çalışmada DNAPL çözünmesinin ortamda permanganat mevcudiyetinde belirgin bir şekilde hızlandığını göstermiştir.

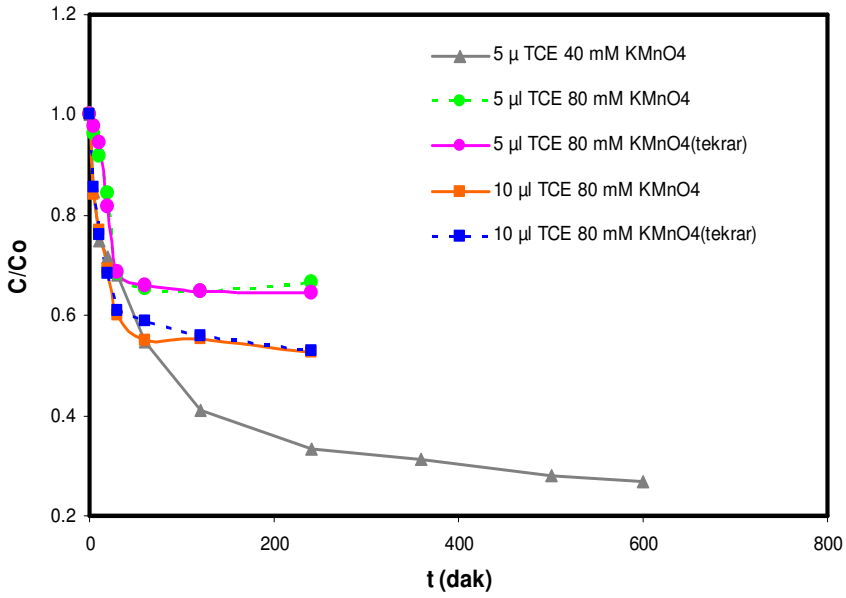
Tablo 3.4. Saf faz TCE'nin su ve karbonatlı toprak ortamında $KMnO_4$ ile oksidasyonu

TCE (µl)	$KMnO_4$ (mM)	K* (sn^{-1})	R^2	Yok edilen TCE kütlesi (%)
		Suda		
5	80	$1,1x10^{-3}$	0,97	103
10	80	$1,2x10^{-3}$	0,97	101
		Toprakta		
5	40	$1,1x10^{-3}$	0,97	105
5	80	$1,4x10^{-3}$	0,95	98
10	80	$1,5x10^{-3}$	0,91	104

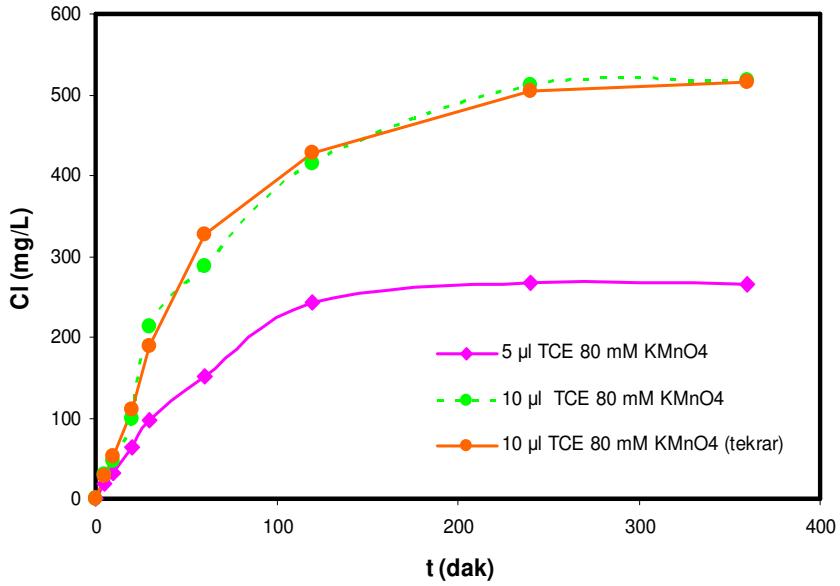
* k*: Cl üretim hızı



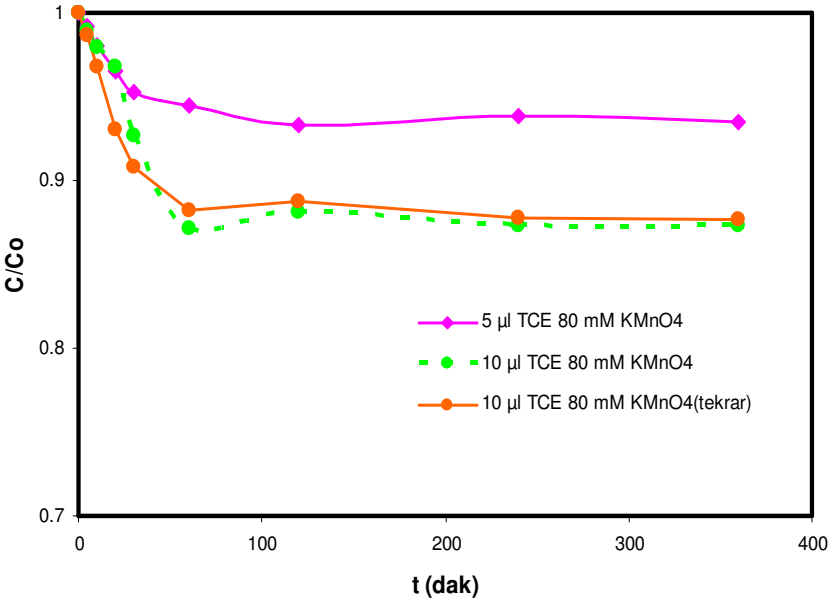
Şekil 3.23. Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin oksidasyonu sonucu oluşan Cl üretiminin zamana göre değişimi (5-10µl saf TCE)



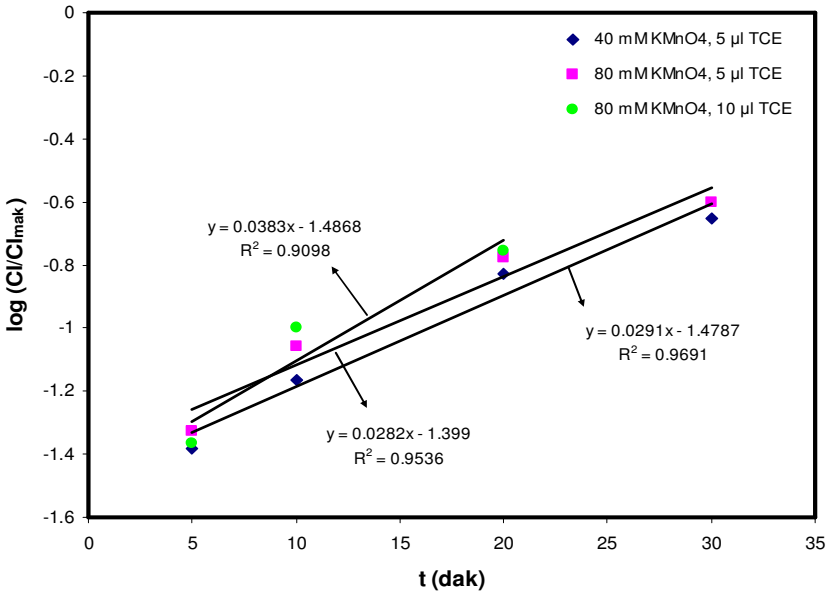
Şekil 3.24. Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin oksidasyonu sonucu oluşan MnO_4 tüketiminin zamana göre değişimi (5-10µl saf TCE)



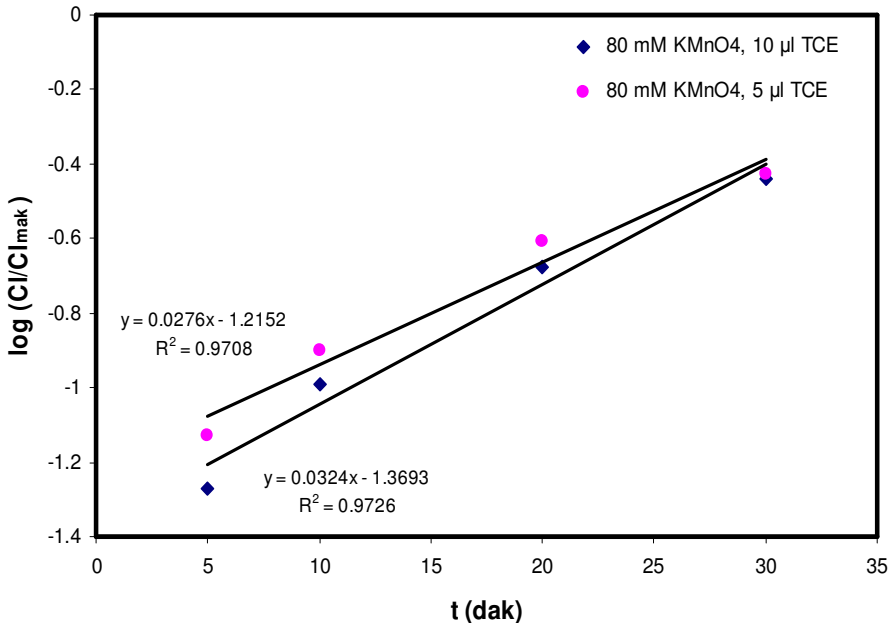
Şekil 3.25. Suda saf TCE'nin oksidasyonu sonucu Cl üretiminin zamana bağlı olarak değişimi (5-10µl saf TCE)



Şekil 3.26. Suda saf faz TCE oksidasyonu sonucu meydana gelen MnO_4 tüketiminin zamana bağlı değişimi



Şekil 3.27. Karbonatlı toprak ortamında saf TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunda klorür üretim kinetiği



Şekil 3.28. Su ortamında saf TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunda klorür üretim kinetiği

Sonuç olarak, saf faz TCE'nin gerek toprak-su gerekse sadece su ortamındaki çözünme hızının nispeten yavaş olması, TCE oksidasyon süresinin ve başarısının çözünme ve TCE-$KMnO_4$ temas süresi tarafından sınırlanabileceğini işaret etmektedir.

3.2. Kolon Deneyleri

Dinamik akım koşullarının yansıtıldığı kolon deneyleri ile suya doygun akım koşulları altında, karbonatlı toprak içerisinde bulunan çözünmüş ve saf TCE kirletici fazlarının potasyum permanganat ile yok edilme performansı incelenmiştir. Buna ek olarak, yükseltgeyici tüketim ve tutunma-geri bırakma proseslerinin oksidasyon performansına olası etkileri dinamik akım koşulları altında detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.2.1. Reaktif olmayan iz taşınımı

Kolon deneylerinde karbonatlı toprağın hidrodinamik akım koşullarını belirlemek amacıyla suya doygun ortam koşullarında ve farklı akım hızlarında reaktif olmayan iz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleri haricindeki bazı deneylerde

reaktif olmayan iz olarak hem Br hem de PFBA kullanılmıştır. Şekil 3.29'da görüldüğü gibi PFBA ve Br grafiklerinin yükselim ve elüsyon kısımlarının nispeten simetrik olması, izlerin ideal bir taşınım davranışı gösterdiğini işaret etmektedir. PFBA ve Br iz deney sonuçlarının birbirleri ile uyumlu olması anyon eksklüzyon süreçlerinin iz taşınımını etkilemediğini göstermektedir (Şekil 3.29). Iz deney sonuçları, karbonatlı topraktaki akımın ayrıca advektif karakterli (P_e=35-177) olduğunu göstermektedir (Tablo 3.5). Iz deney sonuçlarının zamansal (temporal) moment analizleri sonucunda sisteme pompalanan kütlenin tamamının korunduğu belirlenmiştir (% 98-104).

Doygun akım koşulları altında reaktif olmayan izin konsantrasyon değişim eğrileri ortalama boşluk suyu hızına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 3.30). Yüksek hızlarda (v=6,9 cm/saat) gerçekleştirilen deneylerde, iz eğrilerinin ön kısmı erken yükselim göstermektedir. Iz grafiklerinin moment analizinden iz gecikme katsayılarının 1'in biraz altında (0,82-0,86) olduğu görülmüştür. Bu durum karbonatlı toprakta tercihi akım yollarının varlığını işaret etmektedir. Karbonatlı toprağın yüksek oranda silt ve kil içeriğine sahip olması, bu hızda toprak içerisinde suyun hem hareketli hem de hareketsiz olduğu zonların gelişmesine neden olmaktadır. (Gaudet ve diğ., 1977; Seyfried ve Rao, 1987; Kamra ve diğ., 2001). Toprakta suyun hareketsiz olduğu zonların varlığı, akımın bu zonları pas geçmesine ve iz kütlesinin sistemi erken terk etmesine neden olmaktadır. Ancak, düşük hızda (v=1,7 cm/saat) gerçekleştirilen iz deneyinden elde edilen gecikme katsayısı 1'e eşittir. Yüksek hızlarda varolan tercihi akım mekanizması düşük hızlarda gözlenmemiştir. Düşük hızlarda zonlar arası kütle transferi için yeterli zaman mevcut olduğundan, sistemde az da olsa varolan fiziksel dengesizlik hissedilmemektedir.

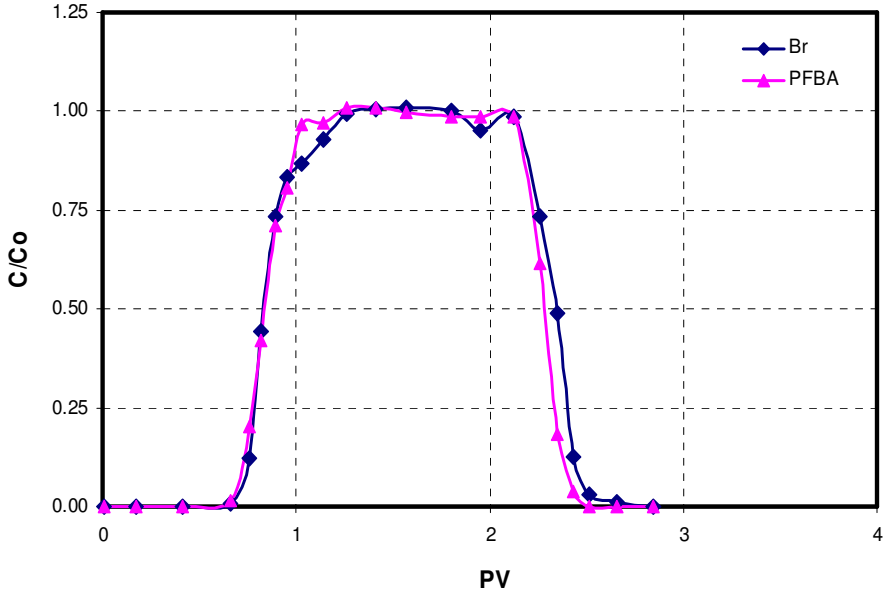
Reaktif olmayan iz deneyleri sonuçları dengede (eq) ve fiziksel dengede olmayan (neq) model ile simüle edilerek hidrodinamik akım koşulları belirlenmiştir. Yavaş hızda gerçekleştirilen iz deney sonuçları CXTFITeq denge modeli ile başarılı bir şekilde simüle edilerek hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D) yaklaşık 0,7 cm^2/saat olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.31). Yüksek hızlarda gerçekleştirilen Br iz deney sonuçları fiziksel dengesizliği yansıtan CXTFITneq ile daha başarılı bir şekilde simüle edilmiştir (Şekil 3.32). CXTFITneq modeli ile hidrodinamik dispersiyon

katsayısı (D), mobil su oranı (β) ve mobil-immobil zonlar arası kütle transfer hızı (ω) değerleri belirlenmiştir. Fiziksel dengede olmayan modelin iz verilerine kalibrasyonu ile hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D) 0,59-2,78 cm^2/saat, kolondaki mobil su oranının (β) 0,82 – 0,86 [ ]; hareketli ve hareketsiz su zonları arasındaki kütle transfer hızının (ω) ise ($2{,}5x10^{-2}$- $1x10^{-6}$ [ ]) arasında olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3.5). CXTFITneq simülasyonundan elde edilen β değerleri sistemde mevcut olan suyun % 82-86'nın hareketli olduğunu, suyun hareketli-hareketsiz zonlar arasındaki difüzif kütle transferinin ise oldukça yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

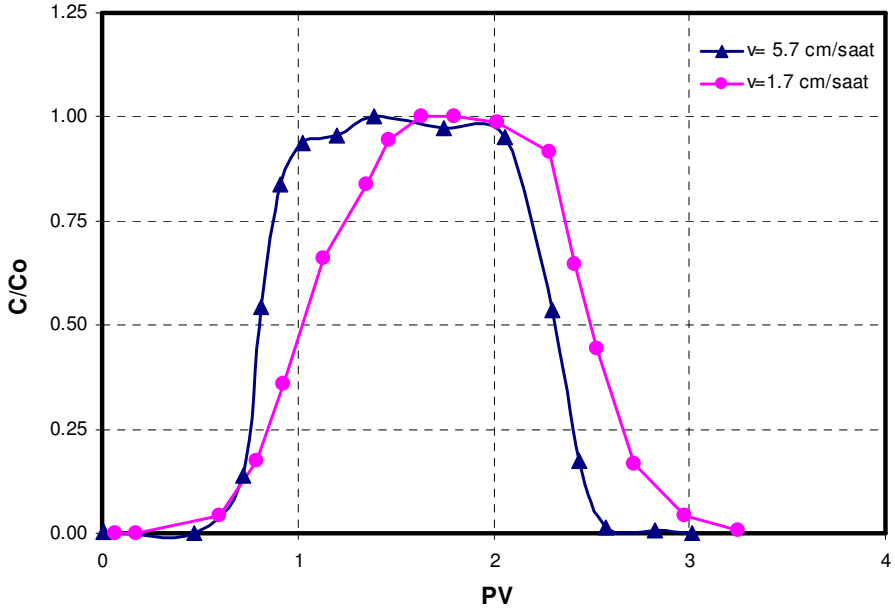
Karbonatlı toprakta yüksek hızlı akım koşullarında az oranda fiziksel dengesizlik olmasına rağmen bu durumun akım koşullarına önemli bir etkisi yoktur. Fiziksel malzemede hareketsiz zonlar varolsa bile, mobil su oranı % 90'ın üzerinde olduğunda sistemin taşınım modellemesinde fiziksel dengesizliği gözardı edilmektedir (Toride ve diğ., 1995). Dolayısıyla, reaktif TCE kolon deneylerinin simülasyonunda fiziksel ortamdan kaynaklanan dengesizlik parametreleri (β, ω) dahil edilmemiştir.

Tablo 3.5. Reaktif olmayan iz kolon deneyi akım koşulları

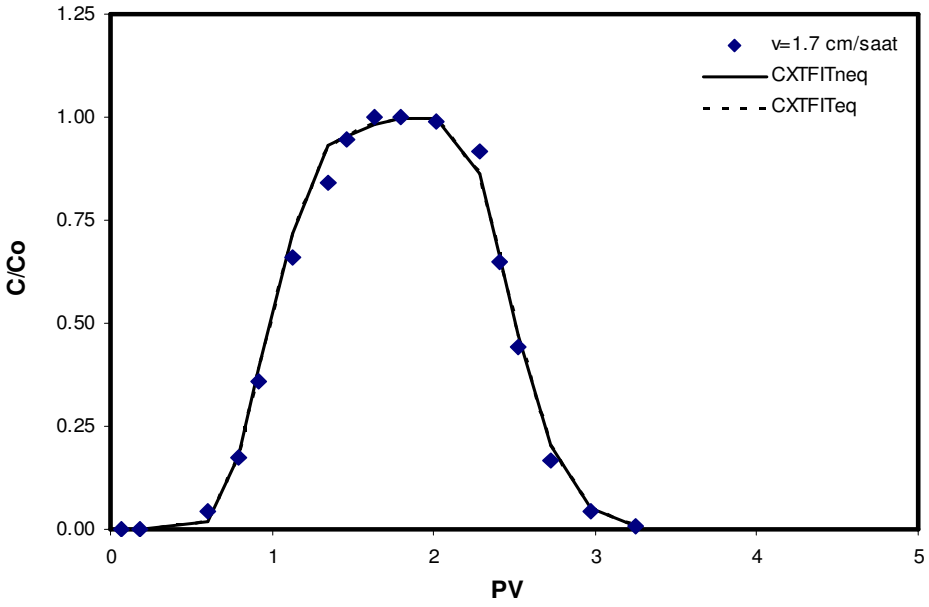
	v	D	P	β	ω	R_{moment}	CXTFITeq	CXTFITneq
	cm/saat	cm^2/saat	[ ]	[ ]	[ ]	[ ]	R^2	R^2
PFBA	6,95	0,59	176,7	0,83 (0,82-0,84)	0,025 (0-0,059)	0,82	0,739	0,993
Br	6,95	0,73	142,8	0,86 (0,85-0,87)	0,009 (0-0,042)	0,86	0,797	0,991
Br	1,7	0,70	34,9	0,99	100	1	0,992	0,993



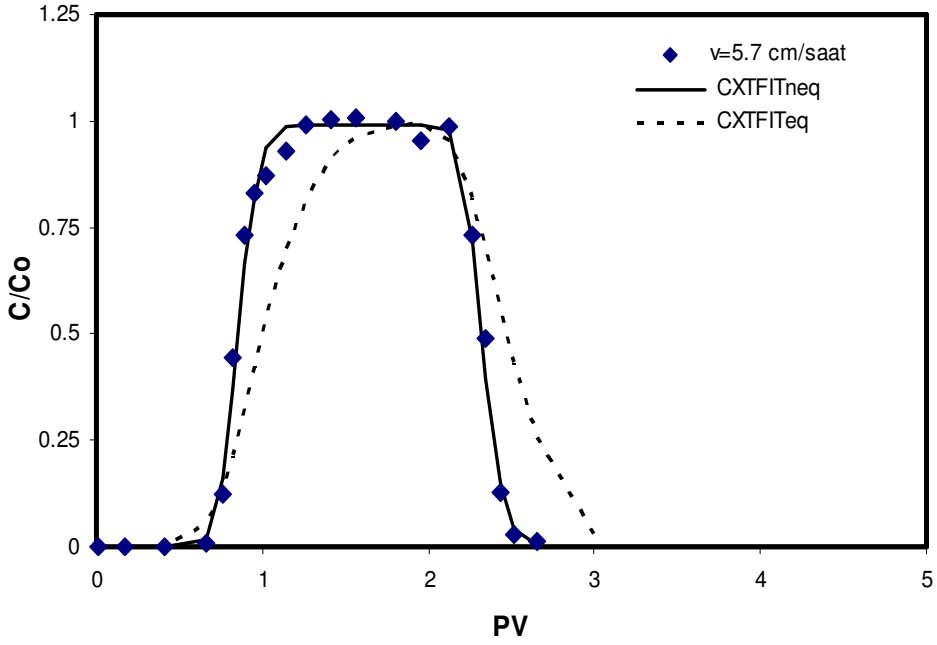
Şekil 3.29. PFBA ve Br iz deneylerinden elde edilen konsantrasyon değişim eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 3.30. Karbonatlı toprakta suya doygun akım koşullarında farklı hızlarda yürütülen kolon deneylerinden elde edilen Br iz konsantrasyon değişim grafiklerinin karşılaştırılması



Şekil 3.31. Karbonatlı toprakta suya doygun akım koşullarında yavaş akım hızlarında (1,7 cm/saat) elde edilen Br iz konsantrasyon değişim grafikleri ve simülasyonları



Şekil 3.32. Karbonatlı toprakta suya doygun akım koşullarında yüksek akım hızlarında (5,7 cm/saat) elde edilen Br iz konsantrasyon değişim grafikleri ve simülasyonları

3.2.2. Karbonatlı toprağa TCE'nin tutunma ve geri bırakma davranışı

TCE'nin karbonatlı toprağa tutunma ve geri bırakma davranışı iki farklı TCE konsantrasyonunda (113 ve 1300 mg/L) incelenmiştir. Ayrıca, düşük TCE konsantrasyonundaki kolon deneyi yavaş akım koşullarında tekrar edilerek akım hızının TCE'nin tutunum davranışına etkisi belirlenmiştir. Bu deneylerde farklı TCE konsantrasyonları C/Co 1'e ulaşıncaya kadar sisteme yüklenmiş daha sonra ise sistem saf su ile yıkanmıştır. Kolon deneylerine ait parametreler ve konsantrasyon değişim grafikleri sırasıyla Tablo 3.6 ve Şekil 3.33 ve 3.34'te sunulmuştur.

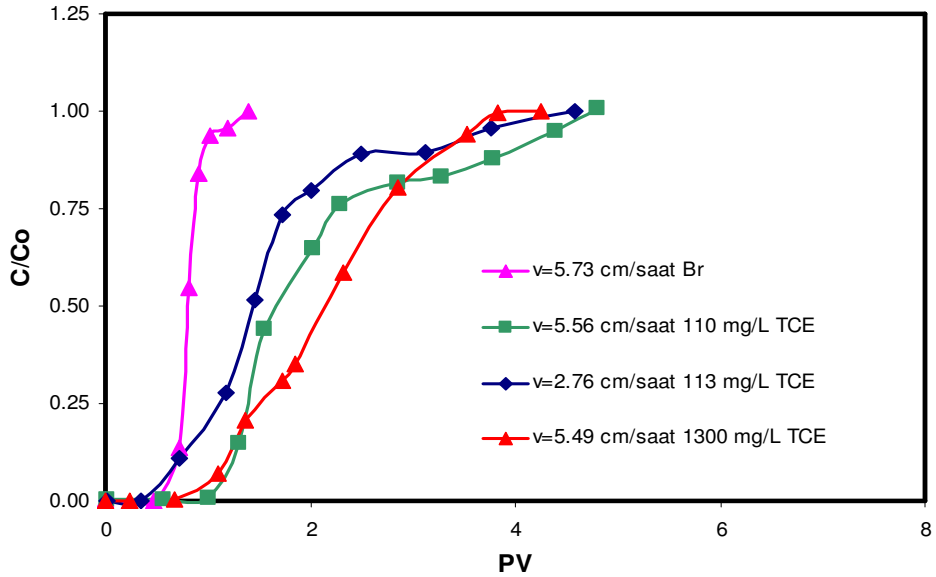
Şekil 3.33'te görüldüğü gibi TCE'nin karbonatlı topraktaki taşınımı bromür izüne göre belirli oranda gecikmeye uğramıştır. Kolon deneylerinden hesaplanan TCE gecikme katsayıları 110 ve 1300 mg/L TCE kolon deneyleri için 2,69 ve 2,95 iken, bu deneylerde geri kazanılan TCE kütlesi ise sırasıyla % 85 ve % 96.3 dır (Tablo 3.6). 110 mg/L TCE kolon deneyi 2 kat daha yavaş hızda tekrarlandığında kütle geri kazanımında % 2,5 luk bir artış gözlenmiştir (% 87,5) (Tablo 3.6). Bu durum, akım hızının ya da temas süresinin azda olsa toprağa tutunan TCE kütlesinin geri bırakımında etkisi olduğunu göstermektedir. Kolon deneylerinden elde edilen TCE gecikme katsayıları (R), benzer konsantrasyon aralığında kesikli deneylerinden hesaplanan R değerlerinden yaklaşık 3,5 kat daha düşüktür. Bunun nedeni kesikli deneylerinde mevcut olan tutunma denge koşullarının ve uzun süreli TCE-toprak temasının, dinamik akım koşulları altında mevcut olmamasıdır. Bu durum bazı çalışmalarda da rapor edilmiştir (Carroll ve diğ., 2006; Yolcubal ve Akyol, 2007; 2008; Kempf ve Brusseau, 2009; Akyol ve diğ., 2011).

TCE konsantrasyon değişim grafiklerine bakıldığında asimetrik ve özellikle elüsyon kısımlarında gözlenen uzun kuyruklanma ideal olmayan taşınım davranışını işaret etmektedir (Şekil 3.34). TCE'nin karbonatlı topraktaki ideal olmayan taşınım davranışında, kesikli deneylerinde de gözlenen kinetikle sınırlı tutunma ve geri bırakma süreçlerinin etkisi olduğu görülmektedir. Kinetikle sınırlı geri-bırakmanın etkisi, kolon deneylerinde elüsyon kısmında pompanın belirli bir süre (15 saat) durdurulup tekrar başlatılmasından sonra TCE konsantrasyonlarında gözlemlenen artışla ayrıca teyit edilmiştir. Şekil 3.34'te görüldüğü gibi sistem yaklaşık 60 PV

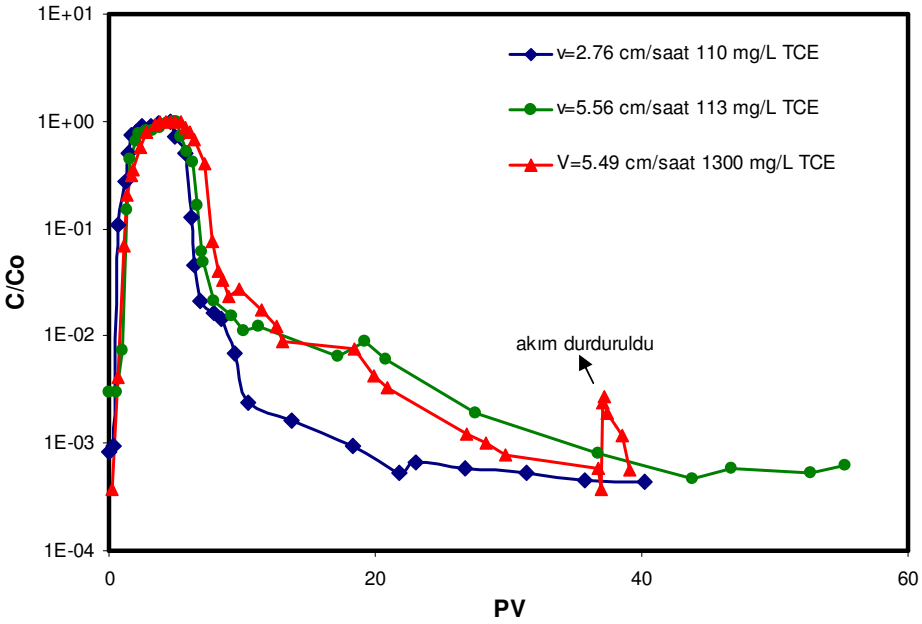
(150 saat) saf su ile yıkanmasına rağmen elüsyondaki TCE konsantrasyonu (~50 µg/L) içme sularında bulunmasına izin verilen maksimum limitin (5 µg/L) üzerindedir. Elüsyonda görülen uzun süreli kuyruklanma davranışı farklı ortamlarda daha önce yürütülen çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Pignatello ve diğ., 1993; Piatt ve Brusseau, 1998; Johnson ve diğ., 2003, 2009; Kempf ve Brusseau, 2009; Russo ve diğ., 2010). Kinetikle sınırlı geri-bırakmanın varlığı çözünmüş TCE'nin su ile yıkanarak fiziksel ortamdan uzaklaştırılma sürecini olumsuz yönde etkilemektedir.

Tablo 3.6. TCE tutunma deneylerinde kolon deneyi koşulları ve sonuçları

TCE mg/L	Boşluk suyu hızı v cm/saat	Porozite n [ ]	Kuru birim hacim ağırlığı ρ_b g/cm^3	Enjeksiyon süresi t_o saat	Hidrolik bekleme süresi t_r saat	Gecikme katsayısı R [ ]	Kütle geri kazanımı %
110	5,56	0,60	1,29	13,06	2,7	2,69	85,0
113	2,76	0,60	1,29	25,06	5,43	1,75	87,4
1300	5,49	0,60	1,33	13,68	2,73	2,95	96,3



Şekil 3.33. Kolon deneylerinden elde edilen TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin yükselim kısımları



Şekil 3.34. Kolon deneylerinde farklı konsantrasyonlarda ve hızlarda elde edilen TCE konsantrasyon değişim grafikleri

3.2.3. TCE taşınım modellemesi

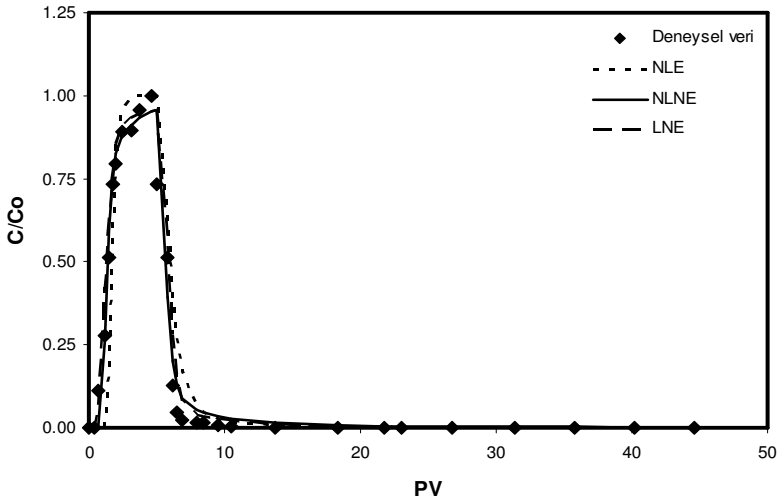
TCE kolon deneylerinden elde edilen veriler doğrusal denge (LE), doğrusal olmayan denge (NLE) ve hem doğrusal hem de dengede olmayan (NLNE) taşınım modelleri ile simüle edilerek, TCE taşınımını kontrol eden ana mekanizmalar ayırt edilmeye çalışılmıştır. Simülasyon sonuçları Şekil 3.35, 3.36 ve 3.37'de sunulmuştur. Buna ek olarak simülasyonlarda kullanılan giriş parametre değerleri ve simülasyon sonuçları Tablo 3.7'de özetlenmiştir.

Model simülasyonlarının korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında, NLE adveksiyon dispersiyon taşınım modeli en kötü simülasyonları sunmaktadır (R^2=0,57-0,88). LNE ve NLNE adveksiyon dispersiyon taşınım modeli tüm deneylerde iyi simülasyonlar sergilemektedir (R^2=0,95-0,98). 1300 mg/L TCE konsantrasyonunda NLNE ve LNE simülasyonları birbirine oldukça yakındır (R^2=0,95-0,98). Modellerden elde edilen tutunma kinetik parametreleride birbirine benzerlik sergilemektedir (Tablo 3.7). Düşük TCE konsantrasyonlarında NLNE modelinin LNE'ye göre biraz daha iyi simülasyonlar sergilemesi doğrusal olmayan tutunmanın özellikle düşük TCE konsantrasyonunda etkisinin bulunduğunu göstermiştir (Tablo 3.7).

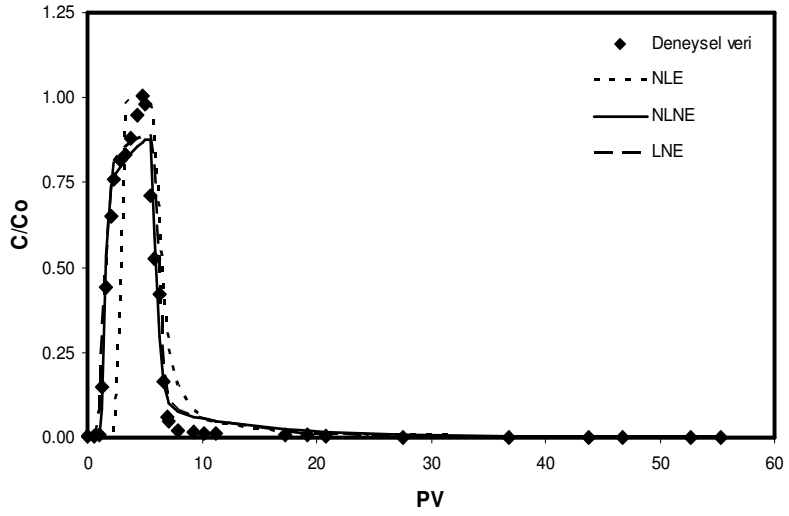
Kinetikle sınırlanan tutunma ve geri-bırakma süreçlerinin etkisi genel anlamda tüm konsantrasyonlarda gözlenen ideal olmayan taşınımın ana nedenidir. NLNE modelinden elde edilen doğrusal olmama faktörü (n=0,2-0,34) düşük konsantrasyonlarda kesikli deneylerinden elde edilen değerden düşüktür (n=0,62). Bu durum kinetikle sınırlanan tutunma ve geri bırakma etkisinin daha çok hidrodinamik akım koşullarında etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. NLNE modelinden elde edilen TCE'nin geri-bırakma katsayısı (k_2) 0,04-0,09 $saat^{-1}$ aralığında olup kesikli deneylerinden elde edilen değere yakındır (k_2=0,03 $saat^{-1}$). Hızlı tutunma fraksiyonu (F)'nun değişimi TCE konsantrasyonuna bağlı olup doğru orantılıdır. Kavramsal olarak F konsantrasyondan bağımsız olmalıdır. F değeri modelleme çalışmaları ile belirlenmekte olup deneyden deneye farklılık gösterebilmektedir (Simpson ve Bowman, 2009). Bazı araştırıcılar, bazı ortak çözücü ve kimyasalların toprağa ilavesi ile toprakta varolan organik maddenin şişerek hacminin arttığını gözlemlemişlerdir (Brusseau ve diğ., 1991 a, b., Pignatello ve Xing, 1995). Dolayısıyla, kirletici konsantrasyonun arttığı durumda, hızlı tutunmadan sorumlu yüzeylerin hacminin arttığı gözlenebilmektedir. Hızlı tutunma fraksiyonu (F)'nın kirletici konsantrasyonuna bağlı değişimi literatürde detaylı olarak açıklanmamasına rağmen, tutunma (Hu ve Brusseau, 1998; Simpson ve Bowman, 2009) ve geri bırakma davranışı (Grathwohl ve Reinhard, 1993; Farrell ve Reinhard, 1994) sırasında gözlenmiştir.

Sonuç olarak, matematiksel model sonuçlarından elde edilen doğrusal olmayan tutunma ve kinetikle sınırlanan tutunma ve bırakma parametreleri genel olarak kesikli ve kolon deneylerinden elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Modelleme sonuçlarına göre NLE dispersiyon taşınım modeli tüm koşullarda en kötü simülasyonları sunmaktadır (R^2=0,57-0,88). Bu model aynı zamanda BTC grafiklerinin yükselim ve elüsyon kısımlarında başarılı değildir. LNE ve NLNE dispersiyon taşınım modelleri tüm deney koşullarında oldukça iyi simülasyonlar sergilerken (R^2=0,95-0,98) özellikle düşük TCE konsantrasyonlarında NLNE modeli biraz daha başarılıdır. NLNE ve LNE dispersiyon taşınım modelleri genel olarak BTC grafiklerinin yükselim ve erken elüsyon kısımlarında oldukça başarılı sonuçlar elde ederken geç elüsyon kısımlarını modellemede başarılı değildir (Şekil 3.38-40). İki bölge (Two-site) modelin TCE BTC grafiklerinin elüsyon kısımlarını simüle

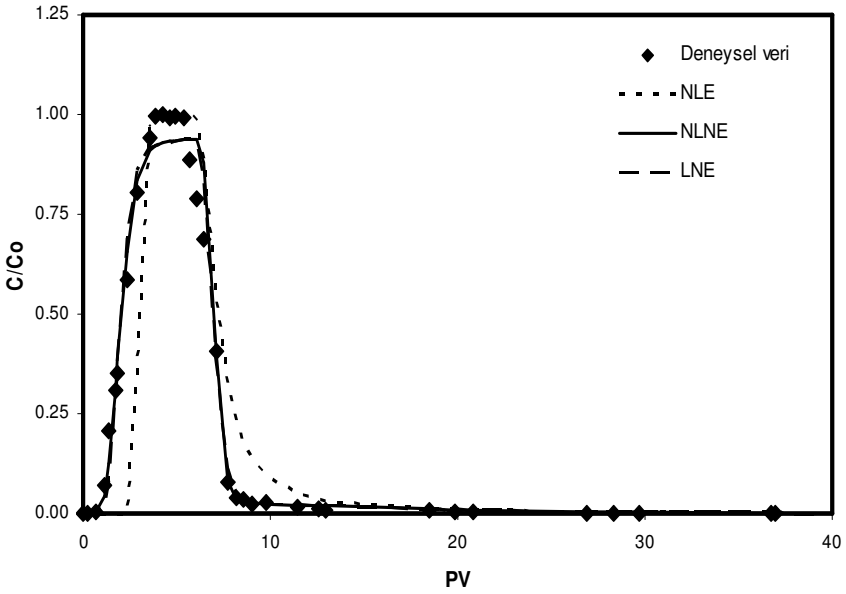
etmedeki yetersizliği karbonatlı toprağın bünyesindeki farklı kısımların TCE'nin geri-bırakma davranışını birlikte kontrol ettiğini göstermektedir. Toprağın bünyesinde permanganatla hem kolay okside olabilen yumuşak karbon (hümik, fülvik asit vb) hem de olmayan sert karbon (kerojen, siyah karbon vb) bulunması TCE'nin tutunma ve geri bırakma davranışında bu kısımların farklı oranlarda etkili olacağını işaret etmektedir.



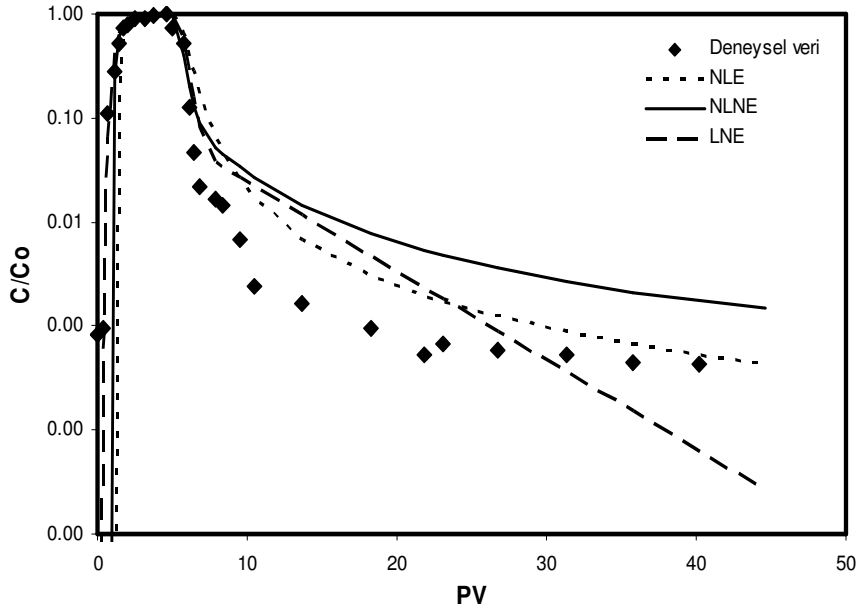
Şekil 3.35. TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,56 cm/saat, 110 mg/L TCE)



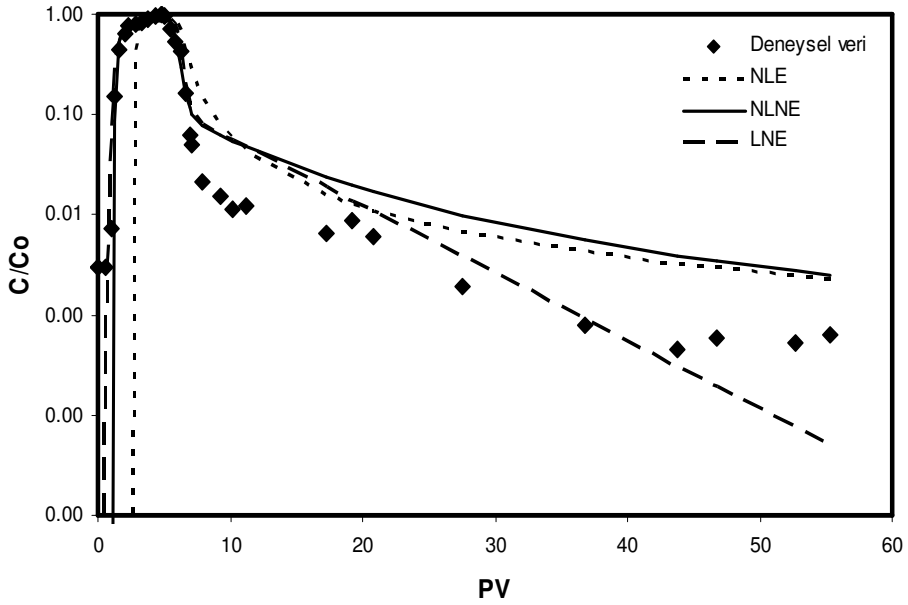
Şekil 3.36. TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 2,76 cm/saat, 113 mg/L TCE)



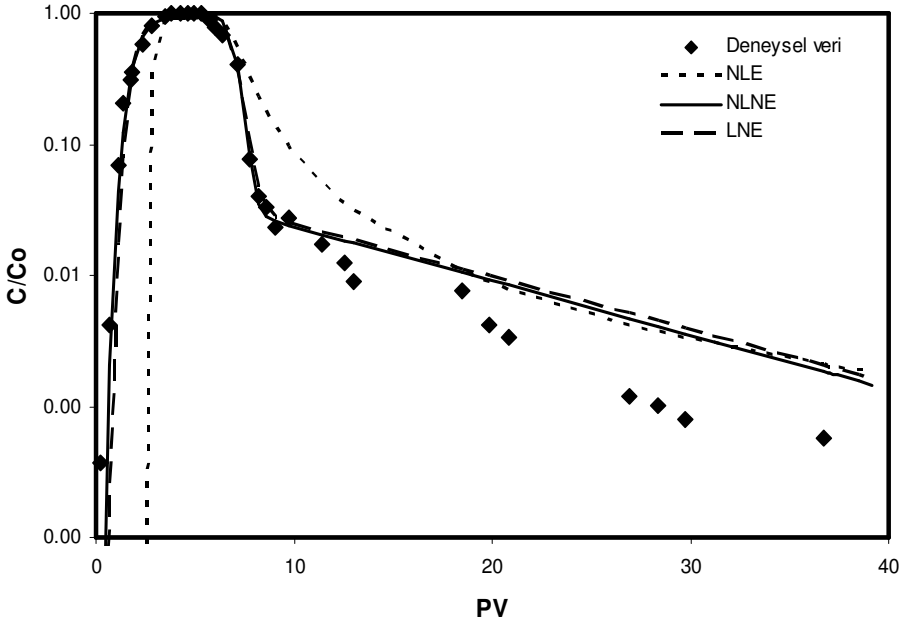
Şekil 3.37. TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,49 cm/saat, 1300 mg/L TCE)



Şekil 3.38. TCE konsantrasyon değişim eğrilerinin özellikle elüsyon kısmının farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 2,76 cm/saat, 113 mg/L TCE)



Şekil 3.39. TCE konsantrasyon değişim eğrilerinin özellikle elüsyon kısmının farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,56 cm/saat, 110 mg/L TCE)



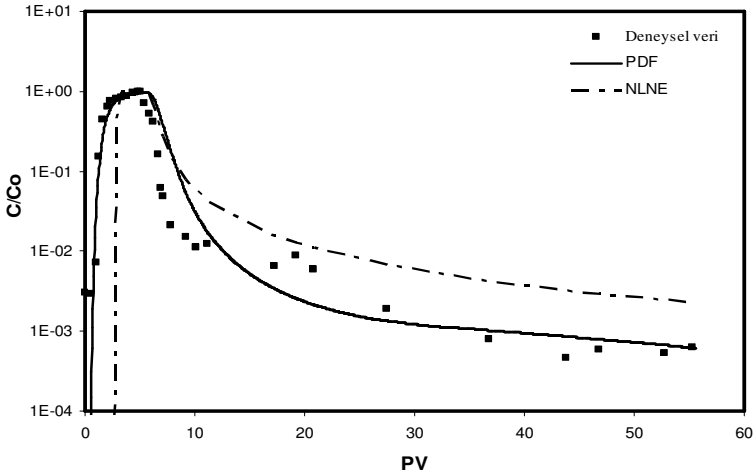
Sekil 3.40. TCE konsantrasyon değişim eğrilerinin özellikle elüsyon kısmının farklı taşınım modelleri ile simülasyonu (v= 5,49 cm/saat, 1300 mg/L TCE)

Tablo 3.7. TCE kolon deneyleri giriş ve model simülasyon parametreleri

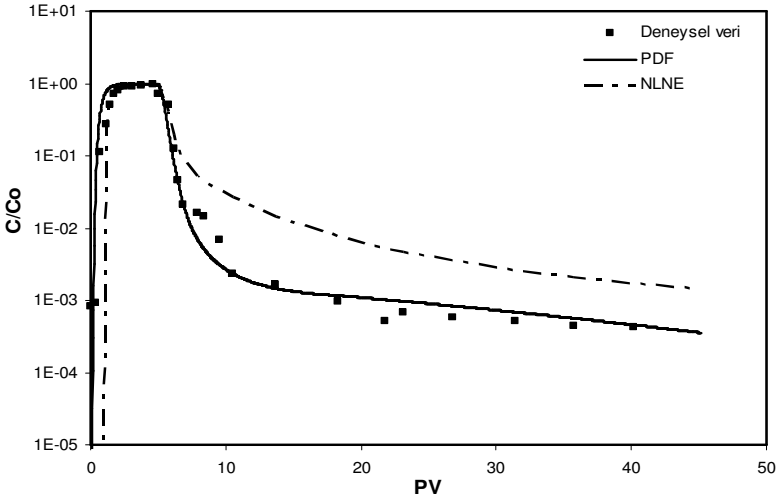
Co (mg/L)	v (cm/saat)	R [ ]	N [ ]	β [ ]	ω [ ]	F [ ]	k_2 (1/saat)	RMSE	R^2
Doğrusal olmayan tutunma (NLE)									
110	5,56	2,69	0,24(0,15-0,33)	-	-	-	-	0,251	0,569
113	2,76	1,75	0,4(0,27-0,52)	-	-	-	-	0,133	0,875
1300	5,49	2,95	0,45(0,31-0,58)	-	-	-	-	0,178	0,810
Doğrusal, kinetikle sınırlanan tutunma-geri bırakma (LNE)									
110	5,56	2,69	1	0,55(0,53-0,57)	0,21(0,15-0,27)	0,28(0,25-0,31)	0,06(0,04-0,09)	0,088	0,949
113	2,76	1,75	1	0,75(0,71-0,77)	0,09(0,04-0,14)	0,42(0,32-0,46)	0,04(0,02-0,06)	0,073	0,963
1300	5,49	2,95	1	0,68(0,67-0,70)	0,09(0,06-0,12)	0,52(0,50-0,56)	0,04(0,02-0,05)	0,058	0,981
Doğrusal olmayan, kinetikle sınırlanan tutunma geri bırakma (NLNE)									
110	5,56	2,69	0,34(0,27-0,41)	0,53(0,520,54)	0,3(0,25-0,35)	0,25(0,23-0,27)	0,09(0,07-0,1)	0,067	0,972
113	2,76	1,75	0,2(0,11-0,29)	0,73(0,68-0,78)	0,22(0,06-0,38)	0,37(0,25-0,49)	0,09(0,02-0,18)	0,066	0,972
1300	5,49	2,95	1,16(1,05-1,27)	0,69(0,69-0,70)	0,09(0,06-0,12)	0,53(0,53-0,55)	0,03(0,02-0,05)	0,057	0,982

Toprakta bulunan yavaş ve hızlı tutunmanın yansıtıldığı model (Two-site) yerine farklı kinetikteki zonların içerildiği Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşımı ile konsantrasyon değişim eğrileri özellikle düşük elüsyon konsantrasyonlarında oldukça başarılı şekilde simüle edilmiştir (Kempf ve Brusseau, 2009; Russo ve diğ., 2010). Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşımı ile tüm kolon deneylerinde özellikle düşük elüsyon konsantrasyonlarında NLNE modeline göre oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3.41-3.43). Özellikle PDF yaklaşımı ile karbonatlı toprakta varolan yumuşak karbonların sorumlu olduğu hızlı tutunma ve geri bırakmanın haricinde sert karbonların neden olduğu yavaş hızdaki geri bırakma davranışı konsantrasyon değişim grafiklerinin elüsyon kısımlarında gözlenen uzun kuyruklanma davranışı ile belirgin bir şekilde ortaya çıkartılmıştır. Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşımı ile elde edilen parametrelerden olan ortalama geri-bırakma katsayısı (k_2), varyansı ($vark_2$) ve hızlı geri-bırakma fraksiyonu (F) değerleri Tablo 3.8'de görülmektedir. Kalibre edilen parametrelerin hassasiyetini kontrol etmek amacıyla simülasyonlar farklı F, k_2 ve $vark_2$ değerleriyle test edilmiştir. Simülasyonlar neticesinde önemli farklılıklar gözlenmesi parametre hassasiyetinin varlığını ortaya koymuştur (Russo ve diğ., 2010) (Şekil 3.44-3.47). Olasılık yoğunluk fonksiyonuna (PDF) doğrusal olmayan tutunma bileşeni eklendiğinde simulasyonlarda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

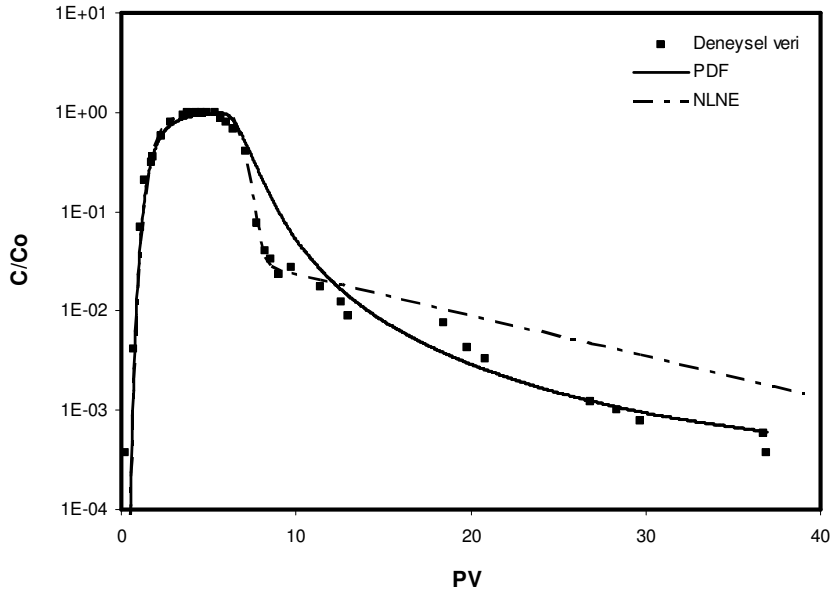
Olasılık yoğunluk fonksiyonu (PDF) ile elde edilen F ve k_2 parametreleri FITNLNE modelinden elde edilen değerlerden farklıdır. Bunun nedeninin PDF modelinde farklı hızdaki tutunma ve geri-bırakma davranışlarının diğer modelde (two-site) yansıtılamamasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, tüm deneylerde toprakta bulunan yavaş ve hızlı tutunmanın yansıtıldığı model (two-site) ile simülasyonlar genel olarak başarılıdır. Farklı kinetikteki zonların içerildiği Olasılık Yoğunluk Fonksiyonu (PDF) yaklaşım metodu ile özellikle düşük konsantrasyon kuyruklanma davranışı başarılı bir şekilde simüle edilmiştir.



Şekil 3.41. TCE konsantrasyon değişim grafiğinin Olasılık Yoğunluk Modeli (PDF) ile simülasyonu (v= 5,67 cm/saat, 110 mg/L TCE)



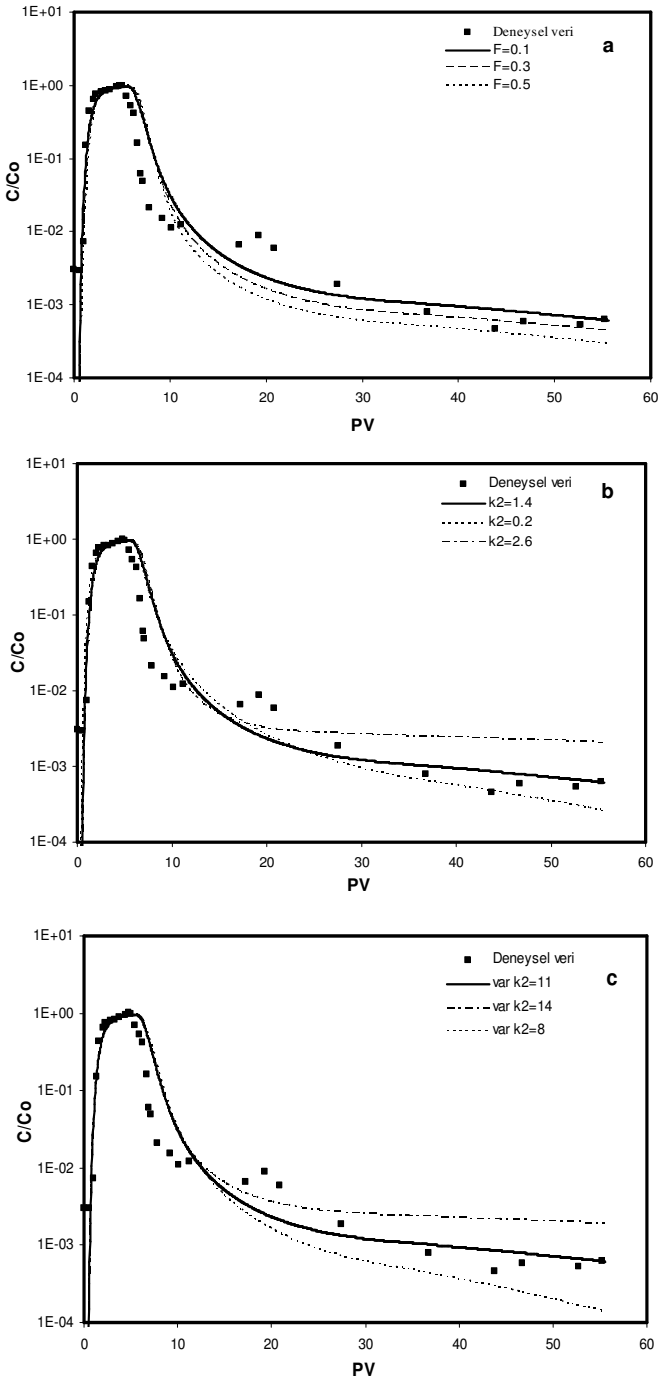
Şekil 3.42. TCE konsantrasyon değişim grafiğinin Olasılık Yoğunluk Modeli (PDF) ile simülasyonu (v= 2,76 cm/saat, 113 mg/L TCE)



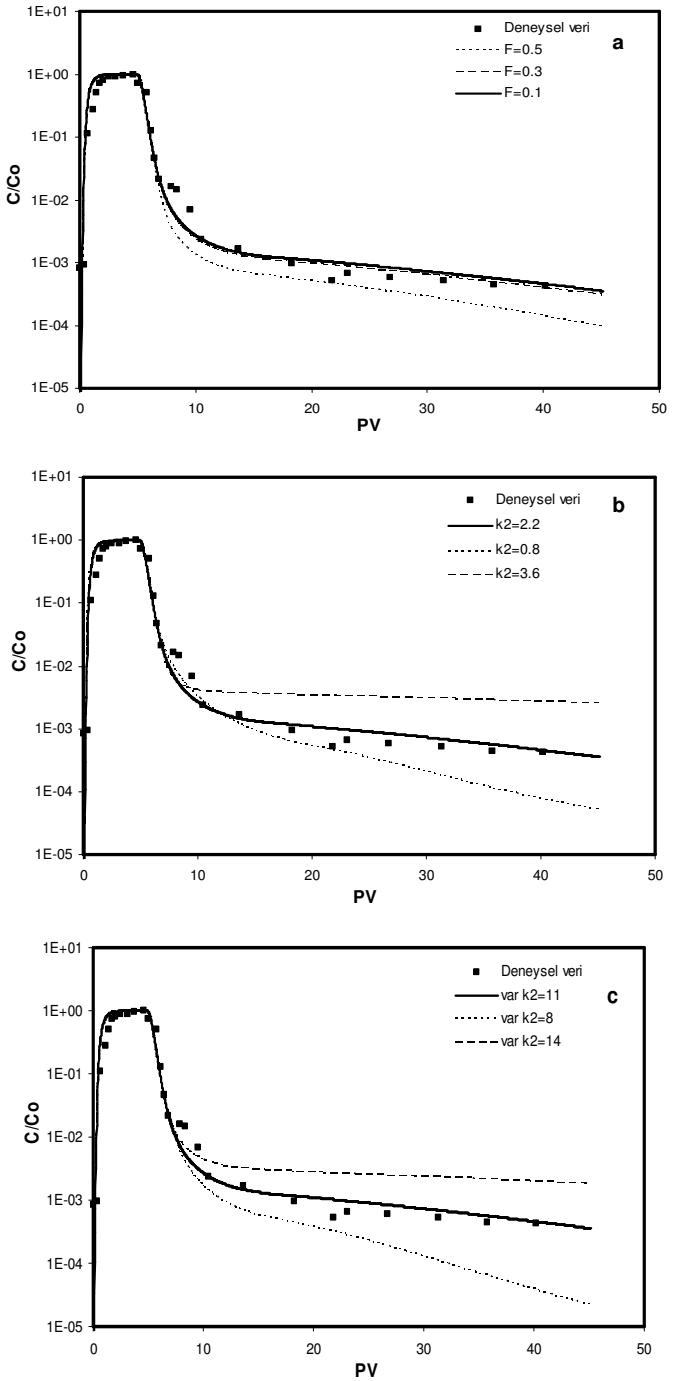
Şekil 3.43. TCE konsantrasyon değişim grafiğinin Olasılık Yoğunluk Modeli (PDF) ile simülasyonu (v= 5,49 cm/saat, 1300 mg/L TCE)

Tablo 3.8. TCE kolon deneyleri PDF taşınım parametreleri

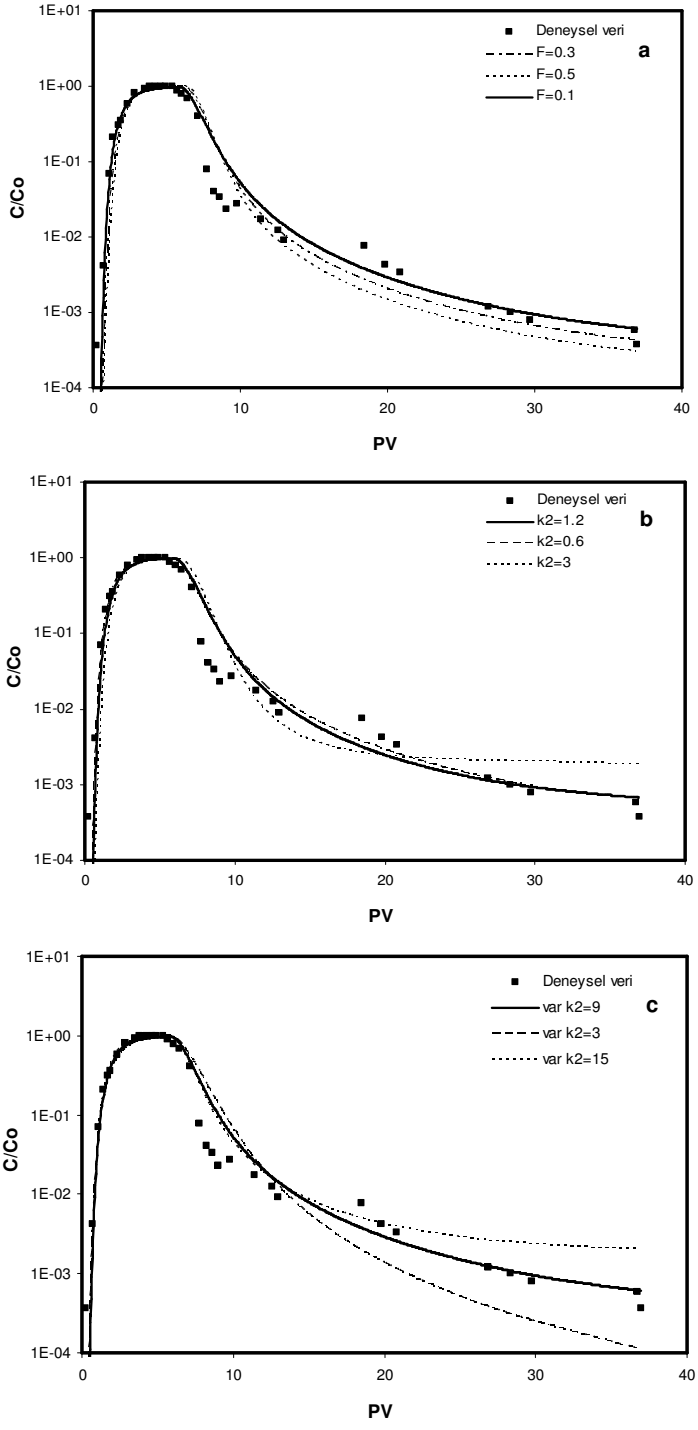
TCE mg/L	v cm/saat	Ortalama k_2 $saat^{-1}$	Varyans k_2	F [ ]	R [ ]	R^2
110	5,67	1,4	11	0,1	2,69	0,97
113	2,76	2,2	11	0,1	1,75	0,99
1300	5,49	0,6	9	0,1	2,95	0,99



Şekil 3.44. Olasılık Yoğunluk Modelinde (PDF) a) F, b) k_2, c) $vark_2$ F parametre değerlerinin TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin simülasyonuna etkisi (5,56 cm/saat, 110 mg/L)



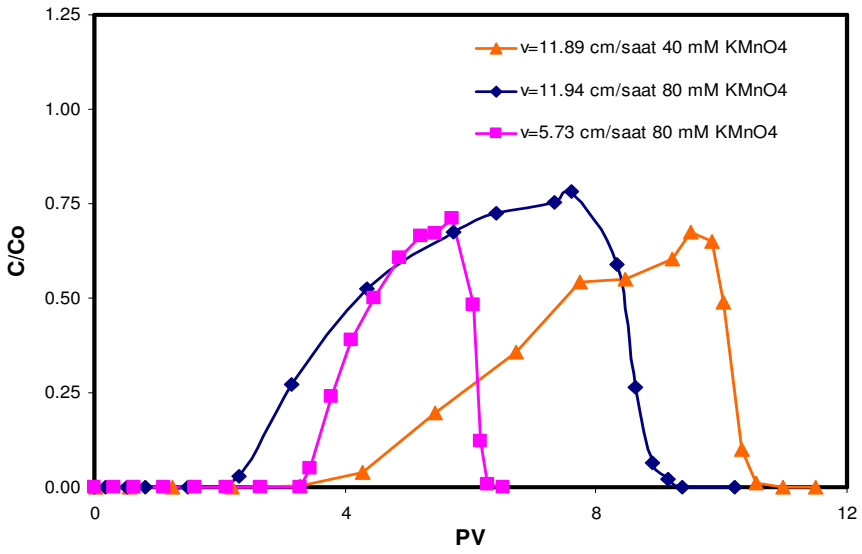
Şekil 3.45. Olasılık Yoğunluk Modelinde (PDF) a) F, b) k_2, c) vark_2 F parametre değerlerinin TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin simülasyonuna etkisi (2,76 cm/saat, 113 mg/L)



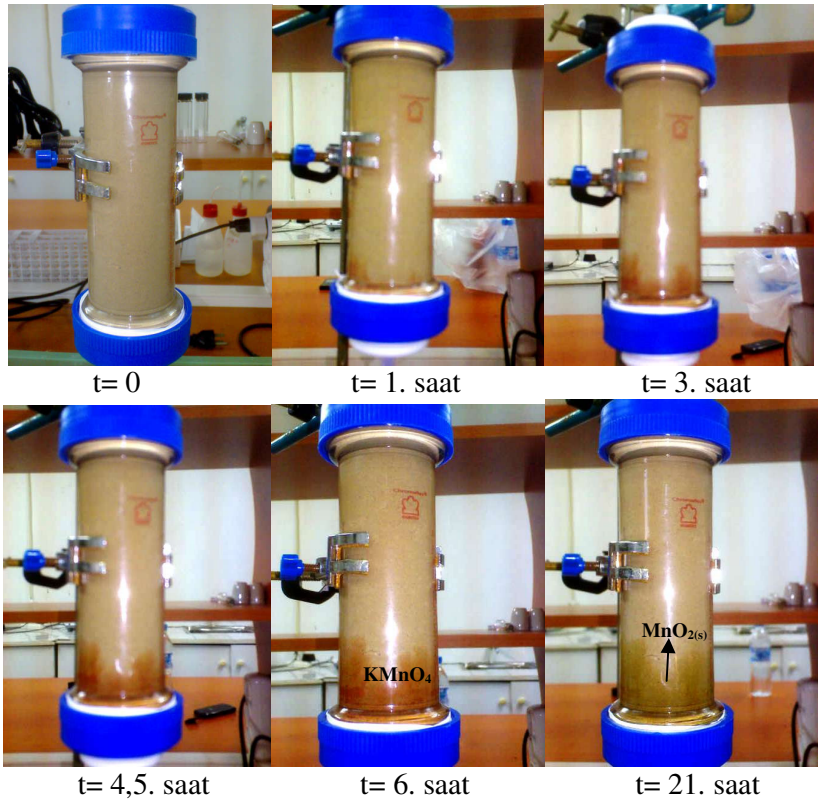
Şekil 3.46. Olasılık Yoğunluk Modelinde (PDF) a) F, b) k_2, c) $vark_2$ F parametre değerlerinin TCE konsantrasyon değişim grafiklerinin simülasyonuna etkisi (5,49 cm/saat, 1300 mg/L)

3.2.4. Dinamik akım koşullarında karbonatlı toprağın $KMnO_4$ tüketimi

Toprağın organik madde içeriğinin tüketilme hızında ve oranında, yükseltgeyici dozunun ve yükseltgeyiciın sistemde kalış süresinin etkisini belirlemek amacıyla dinamik akım koşulları altında farklı hızlarda ve konsantrasyonlarda permanganat tüketim testleri gerçekleştirilmiştir. Kolon deneylerinden elde edilen permanganat konsantrasyonu değişim grafikleri Şekil 3.47'de görülmektedir. Deneyler boyunca permanganatın tüketilme miktarı, ortamın indirgenme-yükseltgenme potansiyeli (ORP) ve pH'ı düzenli aralıklarla ölçülmüştür. Buna ek olarak, farklı koşullarda toprağın permanganat tüketme potansiyeli hesaplanmıştır. Şekil 3.47'de görüldüğü gibi biri hariç (v=6,95 cm/saat, 10 mM $KMnO_4$) tüm deneylerde sisteme yüklenen yükseltgeyici miktarı, toprağın yükseltgeyici tüketme talebini karşılamıştır. 10 mM $KMnO_4$ kolon deneyinde ise sisteme yaklaşık 5 PV (11 saat) permanganat yüklemesi yapılmasına rağmen kolon çıkış suyunda (elüsyonda) permanganat konsantrasyonu ölçülememiştir. Bu durum, toprağa yüklenen permanganatın, enjeksiyon noktasına yakın bölgedeki toprağın organik madde içeriği tarafından oldukça hızlı bir şekilde tüketildiğini göstermektedir. Bu durum permanganat enjeksiyonu esnasında farklı zamanlarda alınan görüntülerle oldukça net bir şekilde görülmektedir (Şekil 3.48).



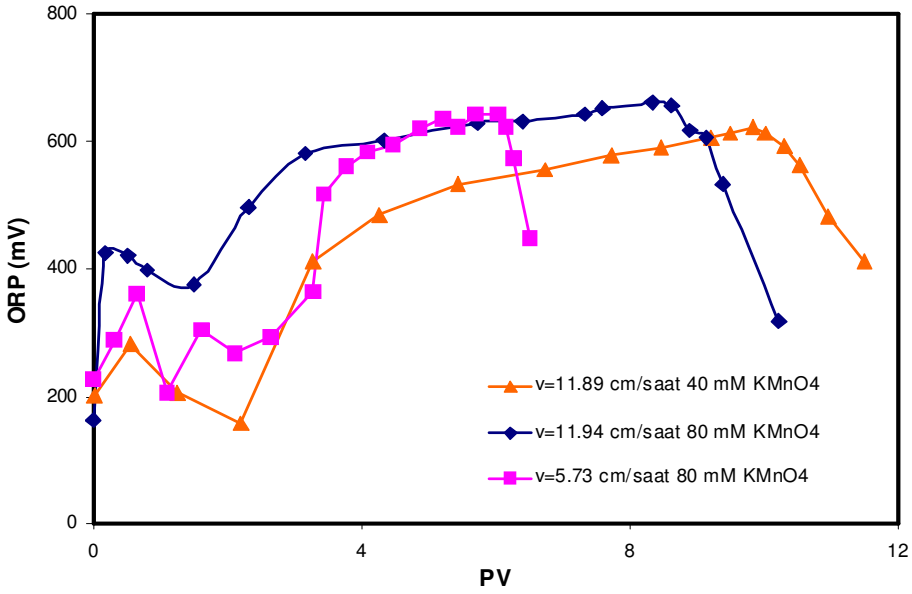
Şekil 3.47. Farklı akım hızlarında ve yükseltgeyici konsantrasyonlarında yürütülen oksidasyon deneylerinde permanganat konsantrasyonun zamana bağlı değişim grafikleri



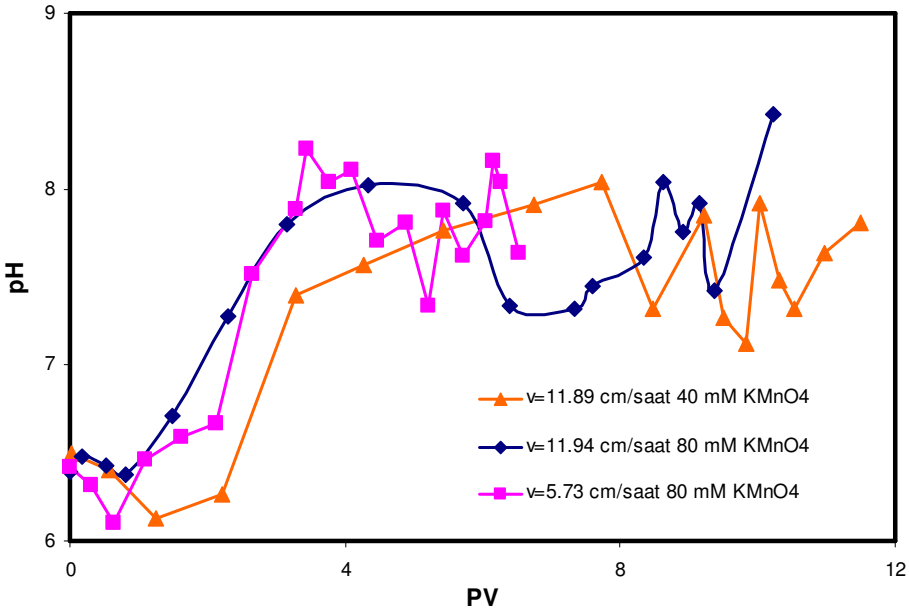
Şekil 3.48. 10 mM $KMnO_4$ kolon deneyinde farklı anlarda permanganat yüklemesinin konumu. 11. saat sonunda sistem saf su ile yıkanmıştır

Tüm deneylerde $KMnO_4$ enjeksiyonu ile ortamın indirgenme-yükseltgenme potansiyelinde (ORP) belirgin bir artış olurken, enjeksiyon sonlanıp sistem saf su ile yıkandığında sistem başlangıç ORP koşullarına geri dönmüştür (Şekil 3.49). Tüm deneylerde, sisteme yükseltgeyici yüklemesi yapıldıktan kısa bir süre sonra ortamın ORP değerinde hızlı bir düşüşü takiben tekrar yükselmenin meydana geldiği izlenmiştir. Bu sonuçlar toprakta mevcut bulunan organik maddenin bir kısmının önce hızlı tüketildiğini ve bu değişimin ORP değerine düşüş olarak yansıdığını işaret etmektedir. Daha sonraki zamanlarda toprağın oksidasyona daha dayanıklı organik madde fraksiyonu, permanganatın sisteme enjeksiyon hızına göre daha yavaş bir hızda tüketildiğinden sistemin ORP değerinde artış gözlenmiştir (Şekil 3.49). Elüsyonun pH değerinde başlangıçta organik maddenin hızlı oksidasyonu ile alakalı bir düşüş gözlenirken, daha sonra pH değerinde yükseltgeyici dozundan kaynaklı bir artış izlenmiştir. Oksidasyonun büyük bir bölümünde elüsyonun pH değeri 7,5-8 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3.50). Tüm koşullarda ORP ve pH değerleri

$KMnO_4$ çözelti değerlerine ulaşmıştır (40 mM $KMnO_4$ için; pH: 7,64, ORP: 622; 80 mM $KMnO_4$ için; pH: 7,47, ORP: 645).



Şekil 3.49. Farklı akım hızlarında ve yükseltgeyici konsantrasyonlarındaki oksidasyon deneylerinde ortamın oksidasyon-redüksiyon potansiyelinin (ORP) zamana bağlı değişimi



Şekil 3.50. Farklı akım hızlarında ve yükseltgeyici konsantrasyonlarında yürütülen oksidasyon deneylerinde elüsyon pH'ının zamana bağlı değişimi

Farklı koşullarda yürütülen kolon deneylerinde yapılan permanganat kütle balansından, 1 kg toprakta tüketilen permanganat miktarının ortalama 16 g olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu ortalama değer, kesikli deneyleri sonuçlarına göre biraz daha düşüktür (20 g). Bu sonuçlar, deneylerde uygulanan akım hızlarında toprağın permanganat tüketme kapasitesinin yükseltgeyicinin sisteme yüklenme hızından ya da yükseltgeyicinin sistemde kalış süresinden az da olsa etkilendiğini göstermektedir (Mumford ve diğ., 2005).

Kolon deneyleri sonrasında, toprağın organik madde içeriğinin permanganat ile oksidasyonu sonucu oluşması muhtemel mangan dioksit çökeliminin varlığını, gerek makroskobik olarak gerekse alınan örneklerin kimyasal analizi ile ortaya konulmuştur. Şekil 3.51'de 80 mM $KMnO_4$ (v=5,73 cm/saat) deneyi sonunda toprakta meydana gelmiş mangan dioksit çökeliminin fotoğrafı görülmektedir. Mangan dioksit çökelimin türünü ve oranını belirlemek amacıyla, toprak örneklerin mineralojik bileşimleri ve kimyasal analizleri sırasıyla XRD ve XRF analitik yöntemleri ile belirlenmiştir (Tablo 3.9 ve 3.10).



Şekil 3.51. 80 mM $KMnO_4$ (v=5,73 cm/saat) kolon deneyi sonunda karbonatlı toprakta meydana gelen MnO_2 çökeliminden bir görüntü

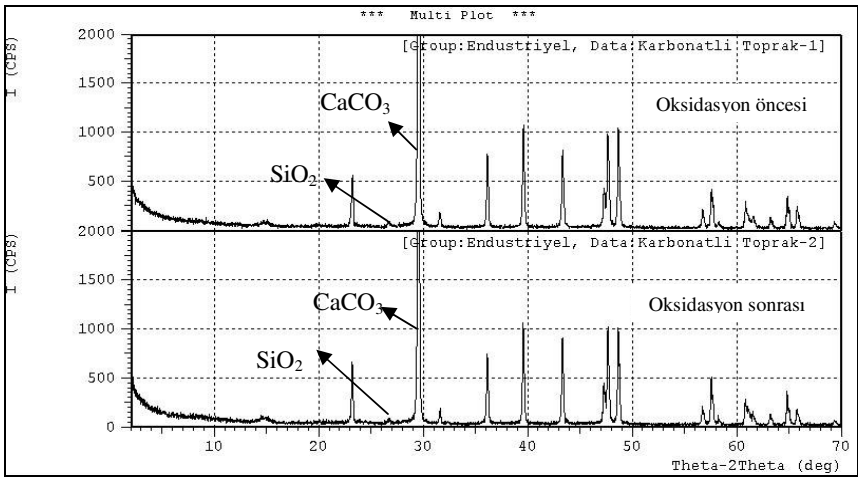
Tablo 3.9 ve 3.10'da görüldüğü gibi permanganat ile okside olmuş toprakta doğal olarak Mn konsantrasyonu önemli derecede artış göstermiştir. Doğal karbonatlı toprakta MnO_2'ye rastlanmaz iken okside olmuş toprakta yaklaşık % 1.95 oranında mangan dioksit ölçülmüştür (Tablo 3.9). Oksidasyon prosesinde kullanılan yükseltgeyiciden ötürü ayrıca toprağın K_2O oranında yaklaşık 6 kat bir artış görülmüştür. Oksidasyon neticesinde toprağın ana yapısını oluşturan $CaCO_3$ oranında % 2,38'lik organik madde bileşeninde ise % 95'lik bir azalma görülmüştür. Oksidasyon neticesinde toprağın bünyesinde K_2O ve MnO_2 kaynaklı meydana gelen kütle artışı (% 2,28), toprağın kalsiyum karbonat içeriğinde görülen kayıp oranıyla (% 2,38) benzerlik göstermektedir. Oksidasyon prosesi, yukarıda bahsedilen elementler dışında toprağın kimyasal bileşiminde hiçbir önemli değişikliğe neden olmamıştır (Tablo 3.9 ve 3.10). Bu durum yükseltgeyici tüketiminde organik madde haricinde herhangi bir inorganik bileşiğin etkin rol oynamadığını göstermiştir. Doğal ve okside olmuş toprağa ait XRD paternleri de birbirine çok benzerdir (Şekil 3.52). Bu sonuçlar, okside olmuş toprakta MnO_2 çökeliminin mineral oluşturabilecek bir faz oluşturamadığını (<% 4) göstermektedir. Oksidasyon sonucu oluşan MnO_2 muhtemelen yüzey örtüsü olarak toprağın taneleri kaplamaktadır.

Tablo 3.9. Karbonatlı toprağın $KMnO_4$ öncesi ve sonrası oksit içeriği

	$KMnO_4$ öncesi	$KMnO_4$ sonrası
Bileşikler	Konsantrasyon (%)	Konsantrasyon (%)
MgO	0,58	0,57
Al_2O_3	0,88	0,92
SiO_2	2,12	2,12
SO_3	0,18	0,17
K_2O	0,07	0,41
$CaCO_3$	95,78	93,4
TiO_2	0,04	0,03
MnO_2	-	1,95
Fe_2O_3	0,33	0,34
SrO	0,03	0,034
BaO	-	0,04

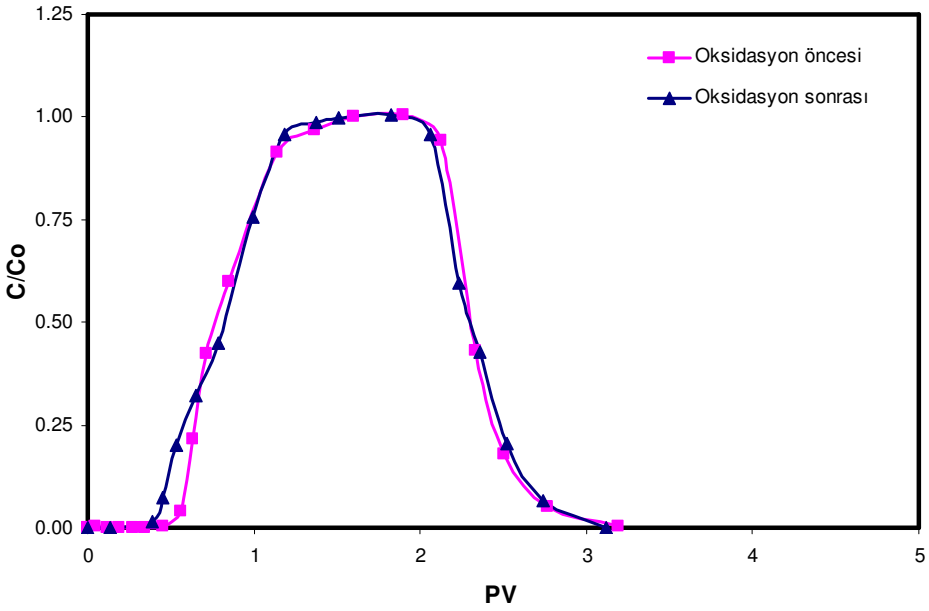
Tablo 3.10. Karbonatlı toprağın $KMnO_4$ öncesi ve sonrası element içeriği

	$KMnO_4$ öncesi	$KMnO_4$ sonrası
Element	Konsantrasyon (%)	Konsantrasyon (%)
Al	0,46	0,48
Br	0,002	0,002
C	11,49	11,21
Ca	38,35	37,40
Fe	0,23	0,24
K	0,06	0,34
Mg	0,35	0,34
Mn	-	1,23
O	47,94	47,60
S	0,07	0,07
Si	0,99	1,01
Sr	0,03	0,03
Ti	0,02	0,02



Şekil 3.52. Karbonatlı toprağın oksidasyon öncesi ve sonrası XRD paterni

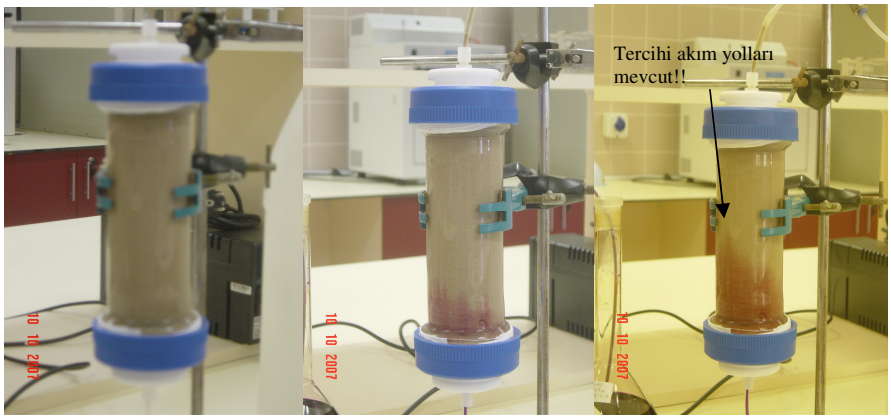
Permanganat tüketim deneylerinde gözlenen mangan dioksit çökeliminin karbonatlı toprağın akım koşulları üzerindeki etkisinin incelendiği reaktif olmayan iz testleri sonucunda, oluşan $MnO_{2(s)}$ çökelimin sistemin hidrodinamik akım koşullarını değiştirmediği, hem $KMnO_4$ yüklemesi öncesi ve sonrasında elde edilen iz konsantrasyon değişim grafiklerinin benzer olmasından açıkça anlaşılmaktadır (Şekil 3.53 ve Tablo 3.11). Oksidasyon deneyleri sırasında, iz deneyleri sonucunda karbonatlı toprakta olduğu belirlenen tercihi akım yolları, permanganat testlerinde de gözlenmiştir (Şekil 3.54).



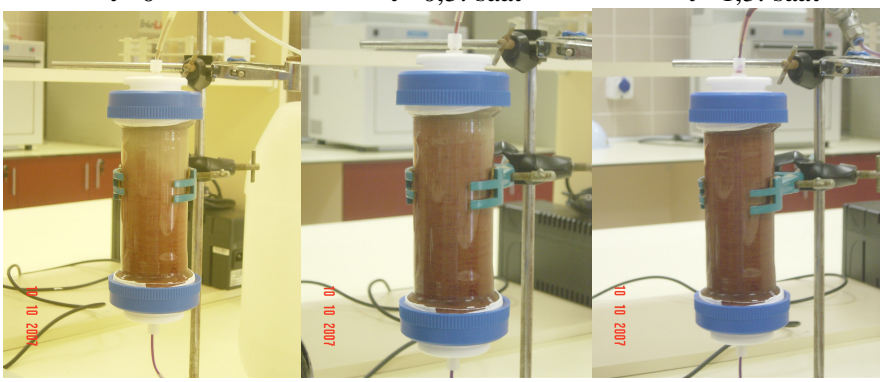
Şekil 3.53. 80 mM $KMnO_4$ yüklemesi öncesi ve sonrasında karbonatlı toprakta yapılan reaktif olmayan Bromür iz testlerinde konsantrasyon değişim grafiklerinin karşılaştırılması

Tablo 3.11. Karbonatlı topraktaki $KMnO_4$ enjeksiyonu öncesi ve sonrası hidrodinamik akım koşulları ve simülasyon değerleri

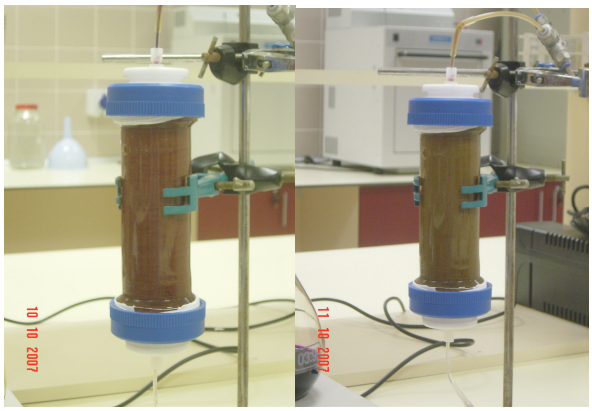
Parametreler	v	D	P	β	ω	R_{moment}	CXTFITeq	CXTFITneq
Br iz testi	cm/saat	cm^2/saat	[ ]	[ ]	[ ]	[ ]	R^2	R^2
$KMnO_4$ öncesi	6,51	3,44	28,39	0,85 (0,81-0,88)	0,000001 (0-0,0005)	0,86	0,922	0,986
$KMnO_4$ sonrası)	6,85	4,99	20,59	0,85 (0,81-0,88)	0,000001 (0-0,0005)	0,80	0,912	0,983



t= 0 t= 0,5. saat t= 1,3. saat



t= 4. saat t= 6. saat t= 9. saat



t= 12. saat t= 13,5. saat

Şekil 3.54. 40 mM $KMnO_4$ kolon deneyinde sistemden farklı zamanlarda alınmış fotoğraf görüntüleri

3.2.5. Çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon performansı

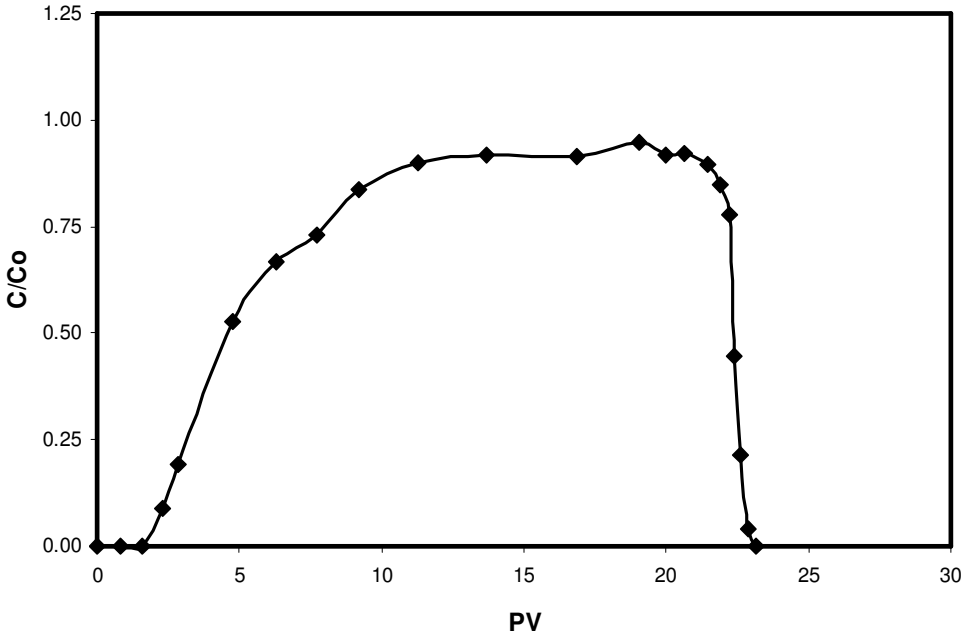
Karbonatlı toprak ortamında çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonu dört farklı kolon deneyi koşulunda incelenmiştir (Tablo 3.12). Bu deneylerin birincisinde (Deney 1), çözünmüş TCE'nin oksidasyonu, toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyeli minimize edildikten sonra incelenmiştir. Böylelikle TCE'nin toprak ortamındaki oksidasyonunda diğer süreçlerin etkisi daha belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu amaçla sisteme TCE yüklemesi öncesi, karbonatlı toprak potasyum permanganat çözeltisi ile yıkanmıştır (Şekil 3.55). Bu yükleme sonunda, toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyeli % 95 oranında ortadan kaldırılmıştır. Toprağın yükseltgeyici tüketme talebi ortadan kaldırıldıktan sonra, sisteme önce TCE yüklemesi yapılmış ve sonra ortam belirli bir süre sırasıyla permanganat çözeltisi ve su ile yıkanmıştır. Şekil 3.56 ve 3.57'de bu oksidasyon deneyi boyunca elüsyonda izlenen pH, TCE, Cl^- ve MnO_4^- bileşiklerine ait konsantrasyon değişim grafikleri görülmektedir.

Tablo 3.12. Karbonatlı toprakta çözünmüş fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonun incelendiği kolon deneyleri sonuçları

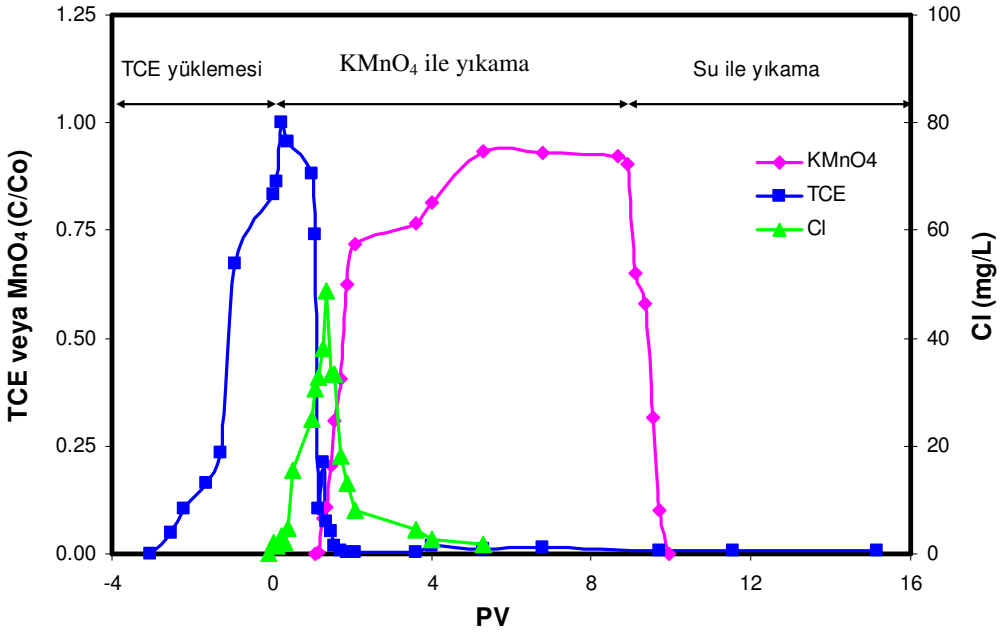
Deney	Q ml/dak	TCE mg/L	$KMnO_4$ mM	Sistemden ayrılan TCE kütlesi %	Okside olan TCE kütlesi %
1	1	121	80	17	68
2a	1	126	80	40	36
2b	1	1300	80	60	29
3	0,5 TCE 0,5 $KMnO_4$	92	40	0.5	103

Sistem $KMnO_4$ ile yıkanmaya başlandıktan kısa bir süre sonra Cl^- elüsyonda görülmeye başlanmıştır. Cl^- konsantrasyonundaki artış (~50 mg/L) ve buna bağlı olarak elüsyonun pH'ında görülen düşüş (pH 7,2'den 6,2'ye) oksidasyon reaksiyonun ortamda gerçekleştiğini işaret etmektedir (Şekil 3.57). Oksidasyon sürecinde oluşan Cl ve elüsyona uğrayan TCE'nin kütle dengesi sonuçları, sisteme yüklenen TCE kütlesinin % 68'nin okside olduğunu, % 17'sinin ise yıkama işlemi sırasında taşınarak kolonu terk ettiğini göstermektedir (Tablo 3.12). Toprağa kuvvetli tutunan yaklaşık % 15 oranında bir TCE kütlesi de permanganat yıkama işlemi ile okside edilememiştir. Deney sonunda tekrarlanan reaktif olmayan iz

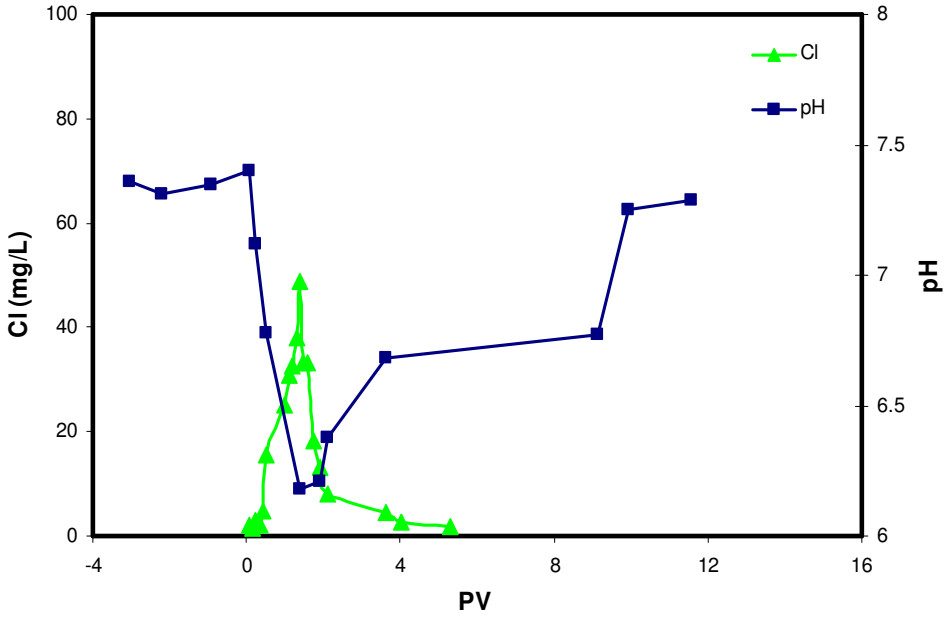
deneyinde, oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan mangan oksit çökelimin topraktaki mevcut akım koşullarını etkilemediği görülmüştür (Şekil 3.58 ve Tablo 3.13).



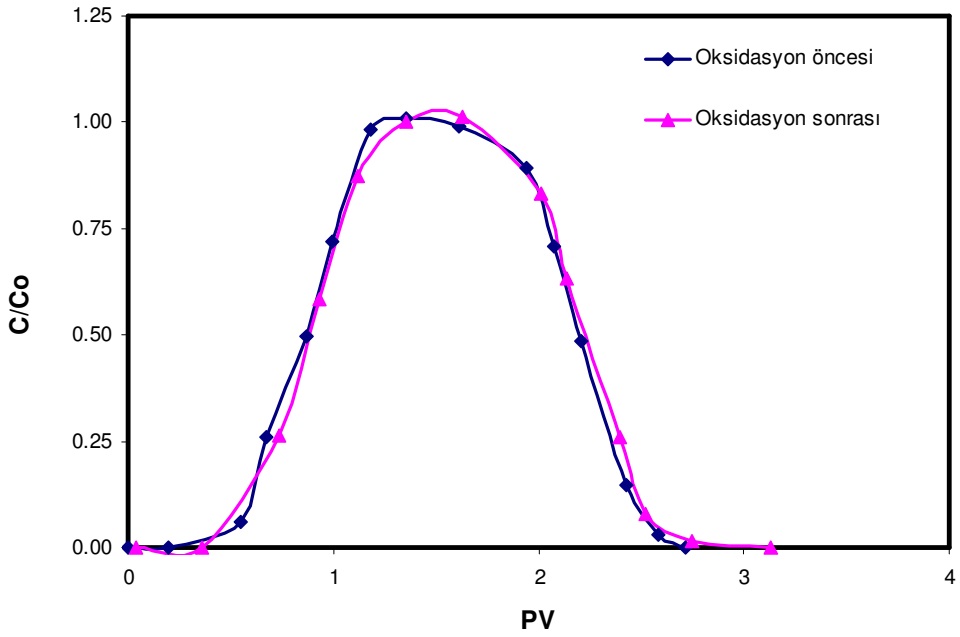
Şekil 3.55. TCE oksidasyonu (Deney 1) öncesi karbonatlı toprağın permanganat çözeltiu ile yıkanması sonucunda elde edilen permanganat konsantrasyon değişim grafiği (Q= 2 ml/dk, 80 mM $KMnO_4$, 1 PV= 1,31 saat)



Şekil 3.56. Yükseltgeyici talebi ortandan kaldırılmış karbonatlı toprakta (Deney 1) TCE'nin (121 mg/L) permanganat (80 mM) ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimleri



Şekil 3.57. Yükseltgeyici talebi ortandan kaldırılmış karbonatlı toprakta (Deney 1) TCE'nin (121 mg/L) permangat (80 mM) ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl ve pH değişimi



Şekil 3.58. Karbonatlı toprakta çözünmüş faz TCE oksidasyonu öncesi ve sonrasında yapılan iz testlerinden elde edilen Bromür konsantrasyon değişim grafikleri

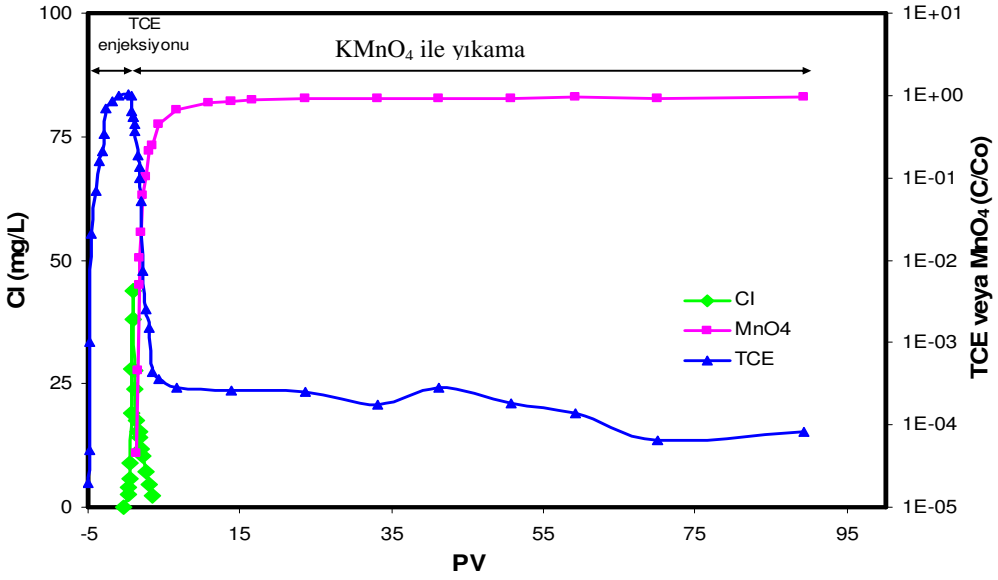
Tablo 3.13. Karbonatlı topraktaki $KMnO_4$ enjeksiyonu öncesi ve sonrası hidrodinamik akım koşulları ve simülasyon değerleri

Parametreler	v	D	P	β	ω	R_{moment}	CXTFITeq	CXTFITneq
Br iz testi	cm/saat	cm^2/saat	[ ]	[ ]	[ ]	[ ]	R^2	R^2
$KMnO_4$ öncesi	5,56	4,99	20,59	0,85 (0,81-0,88)	0,000001 (0-0,0005)	0,80	0,912	0,983
$KMnO_4$ sonrası	5,56	2,82	29,6	0,84 (0,82-0,86)	0,000001 (0-0,0005)	0,82	0,908	0,985

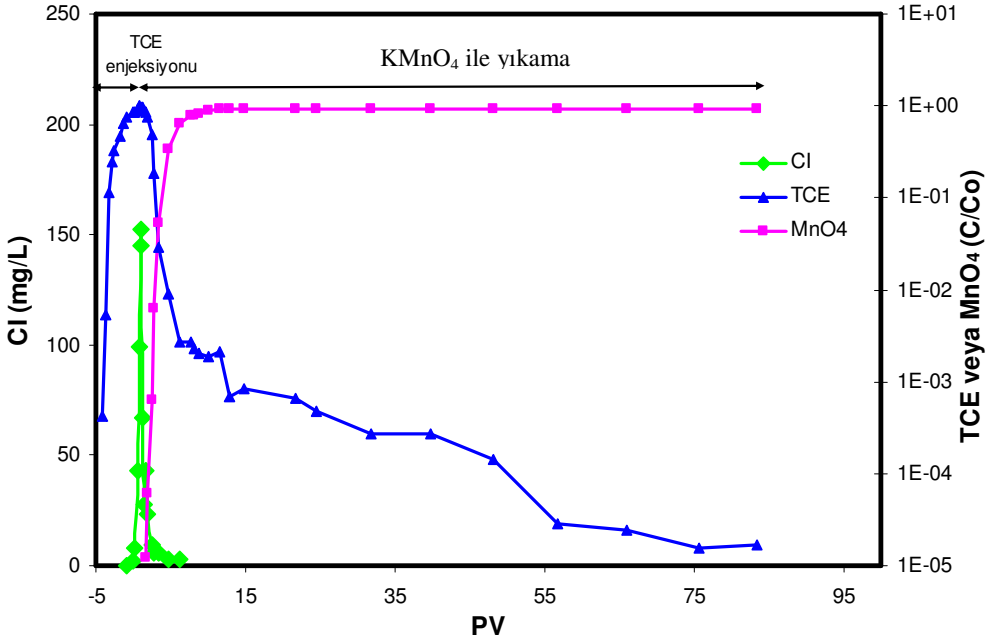
Dinamik akım koşullarında TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunun incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen ikinci tür deneyde ise birinciden farklı olarak ortamdaki organik madde uzaklaştırılmadan TCE'nin permanganat ile oksidasyonu izlenmiştir (Deney 2a ve 2b, Tablo 3.12). İki farklı TCE konsantrasyonunda (126 ve 1300 mg/L) yürütülen bu deneylerde, sisteme TCE yüklemesini takiben ortam sürekli olarak permanganat çözeltisi (80 mM) ile yıkanmıştır. Bu deneyler permanganat yerine saf su yıkaması ile tekrar edilerek oksidasyon yıkama işleminin suyla yıkamaya göre göreceli performansı ayrıca değerlendirilmiştir. Şekil 3.59 ve 3.60'da Deney 2a ve 2b'de oksidasyon süresince meydana gelen Cl^- üretimi, permanganat tüketimi ve TCE elüsyonu görülmektedir. Bu deneylerde de sisteme yüklenen permanganat

sonucu TCE oksidasyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği elüsyonda ölçülen Cl^- üretimi ile görülmektedir. Elüsyon'da ölçülen maksimum Cl^- konsantrasyonu 126 mg/L TCE kolon deneyi için 43 mg/L, 1300 mg/L TCE kolon deneyi için ise 153 mg/L'dır (Şekil 3.59 ve 3.60). Ayrıca oksidasyon sırasında elüsyon pH'ında da belirgin bir şekilde düşüş gözlenmiştir (Şekil 3.61). Bu düşüş pH 6,2 seviyelerine kadar devam ettikten sonra tekrar yükselme eğilimi göstermiştir (Şekil 3.61). Oksidasyon prosesi başladıktan yaklaşık 2.2 PV (6 saat) sonra Cl^- konsantrasyonu elüsyonda ölçülebilir limitin (<1,8 mg/L) altına düşmüştür. Bu andan itibaren elüsyonda MnO_4^- konsantrasyonu gözlenmeye başlamıştır. Elüsyonun pH ve permanganat değerlerindeki yükselme çözünmüş fazdaki TCE kütlesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Bunun iki başlıca nedeni vardır. Birincisi önemli oranda TCE kütlesi yükseltgeyici ile karşılaşmadan sistemi terk etmektedir (Tablo 3.12). İkincisi ise toprağa tutunan TCE kütlesinin su akış hızına göre nispeten daha yavaş bir oranda suya geri bırakılmasıdır. Bunun neticesi olarak her iki deneyde de sistem yaklaşık 90 PV(~10 gün) yükseltgeyici ile yıkanmasına rağmen TCE konsantrasyonları 5 μg/L'nin altına düşmemiştir (Şekil 3.62). Bu deneylerde sisteme yüklenen TCE kütlesinin yaklaşık % 29-36'sı okside edilmiştir (Tablo 2.5). Bu deneylerde gözlenen nispeten düşük oksidasyon performansı, karbonatlı toprağa tutunan TCE'nin geri-bırakma kinetiğinin permanganat oksidasyon kinetiğine ve akım hızına göre oldukça yavaş gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır Dolayısıyla, kinetikle-sınırlı geri bırakma süreci TCE'nin permanganat ile oksidasyon performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca, organik madde bileşeni minimize edildiği durumda yaklaşık % 35'lik bir kütle tutunmadan etkilenmeyip permanganat tarafından okside edilmiştir.

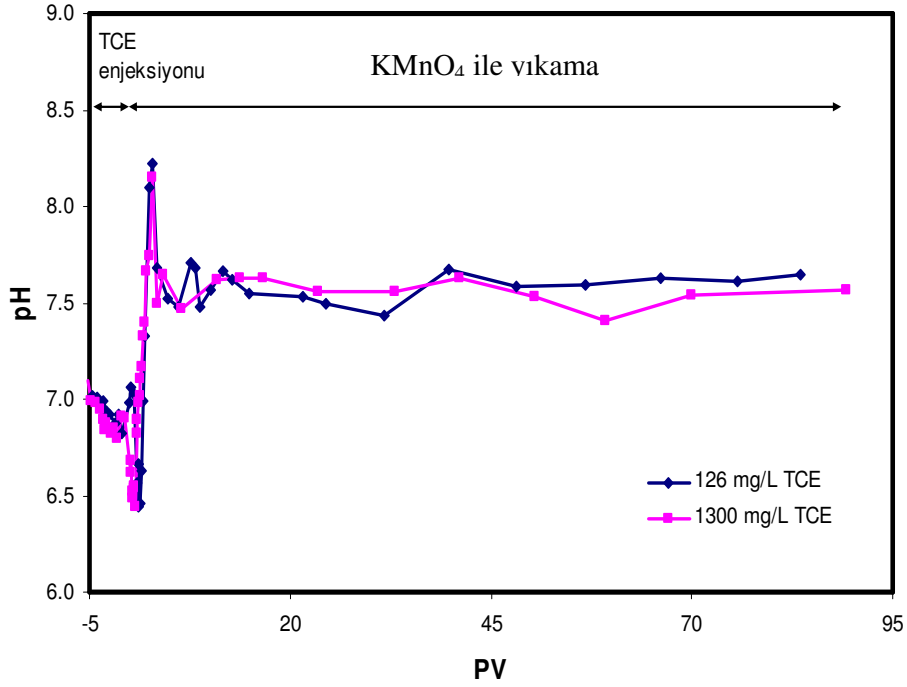
Dinamik akım koşullarında çözünmüş TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyonunun incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen üçüncü ve son deneyde (Deney 3, Tablo 3.12), yukarıda bahsedilen kolon deneylerinde gözlenen düşük TCE oksidasyon performansında, TCE tutunma ve geri bırakma kinetiklerinin etkisi farklı bir deney tasarımıyla ortaya konulmuştur. Bu deneyde yaklaşık 10 PV (26 saat) boyunca, TCE (92 mg/L) ve $KMnO_4$ (40 mM) çözeltileri kolona aynı anda (0,5ml/dk TCE, 0,5 ml/dk $KMnO_4$) enjeksiyon edilmiştir (Tablo. 3.12).



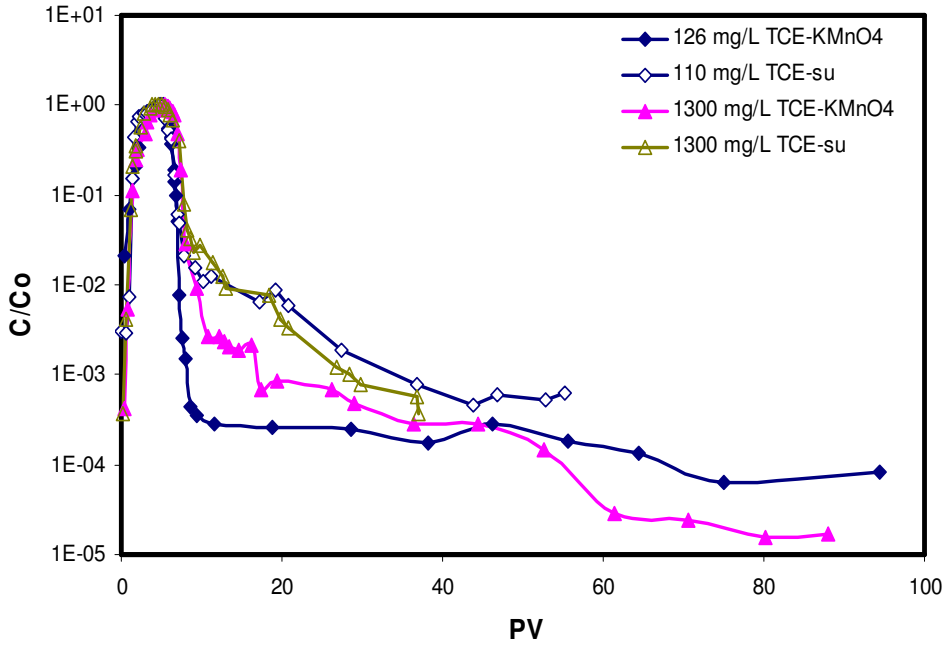
Şekil 3.59. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (126 mg/L) permanganat (80mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimi



Şekil 3.60. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (1300 mg/L) permanganat (80mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen Cl, TCE ve MnO_4 konsantrasyonu değişimi

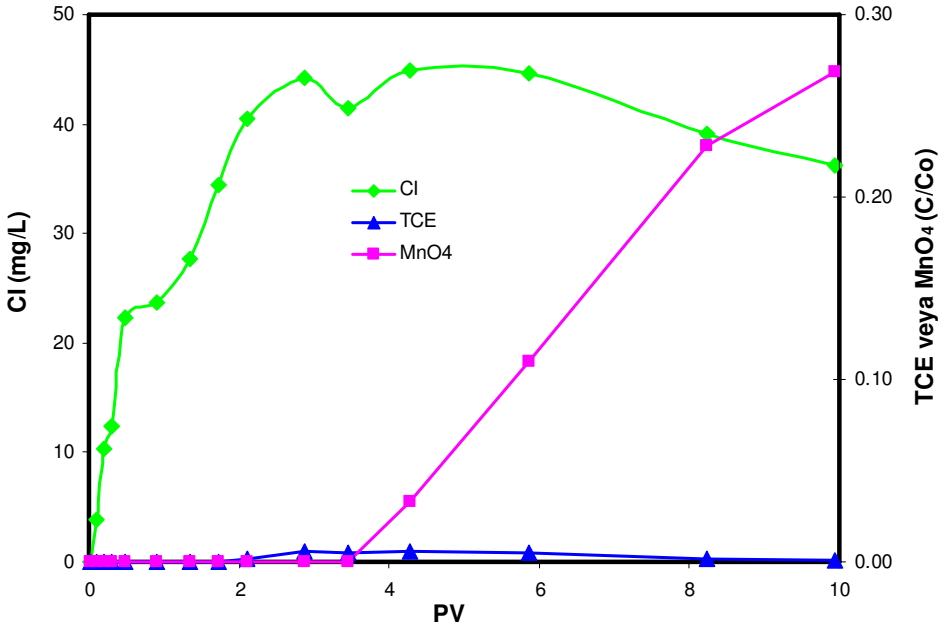


Şekil 3.61. 126 ve 1300 mg/L TCE oksidasyon deneyleri süresince (Deney 2a ve 2b) elüsyon pH'ının değişimi

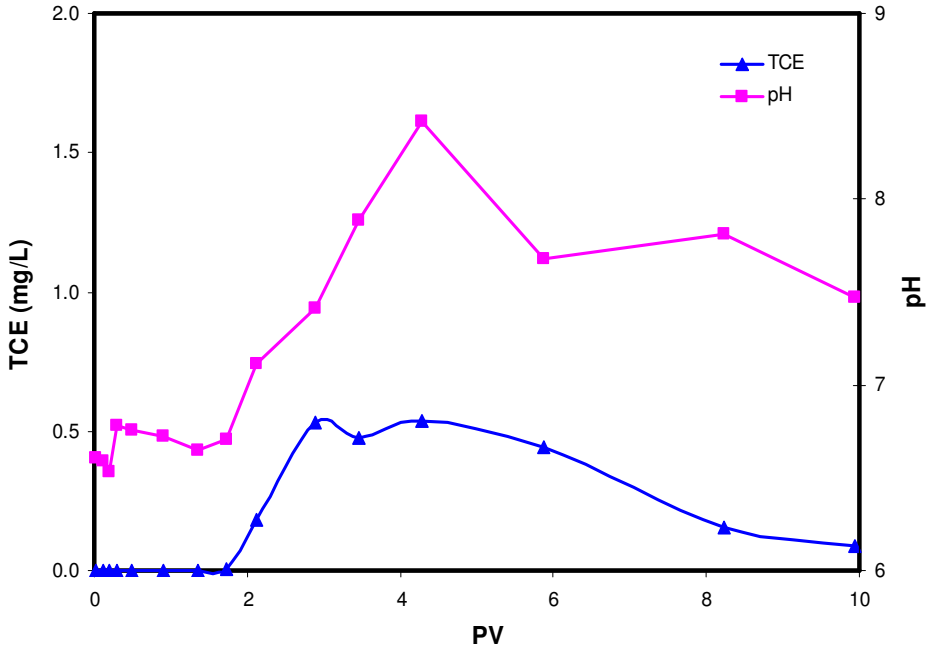


Şekil 3.62. Karbonatlı toprakta yürütülen oksidasyon deneylerinde TCE konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

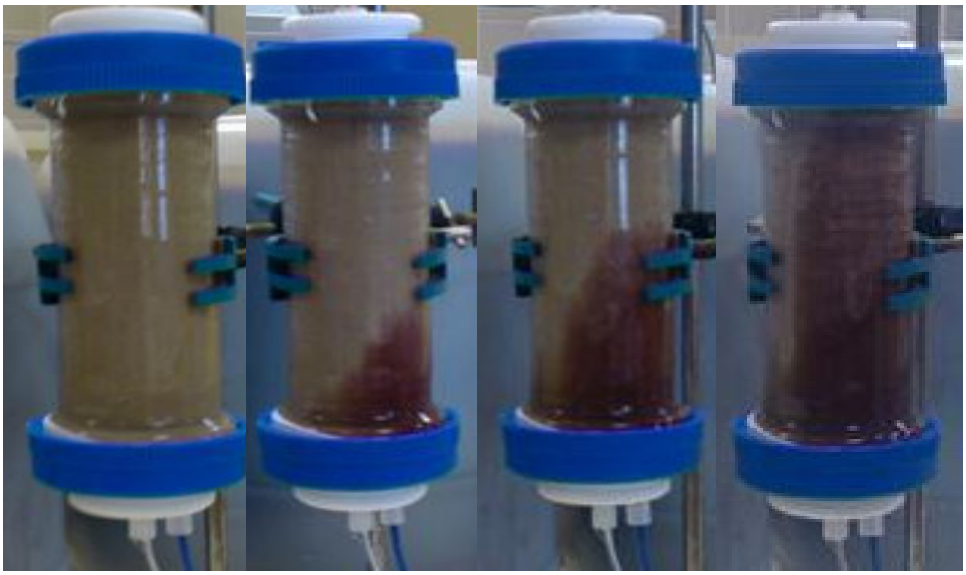
Deney sonuçları Şekil 3.63 ve 3.64'te görülmektedir. Deney sırasında sisteme yüklenen TCE kütlesinin tamamı Cl^-'a dönüşmüştür (% 103). Elüsyonda ölçülen en yüksek TCE konsantrasyonu yaklaşık 0,5 mg/L olarak belirlenmiştir. Elüsyonda gözlemlenen TCE konsantrasyonlarının nedeni ise $KMnO_4$ ve TCE'nin kolona enjeksiyon sırasında kısmen farklı akım yolları izlemesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.65). Belirli bir zaman sonra yükseltgeyicinin TCE akım yollarına da girmesiyle TCE konsantrasyonu azalma eğilimi göstermiş ve 90 µg/L'in altına düşmüştür. Elüsyon pH'ında da buna bağlı olarak bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 3.64).



Şekil 3.63. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (92 mg/L) permanganat (40mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen Cl^- TCE ve MnO_4^- konsantrasyonu değişimi. Bu deneyde TCE ve $KMnO_4$ çözeltileri toprağa simültane yüklenmiştir



Şekil 3.64. Karbonatlı toprakta çözünmüş TCE'nin (92 mg/L) permanganat (40mM) ile oksidasyonu süresince elüsyonda gözlenen pH ve TCE konsantrasyonu değişimi. Bu deneyde TCE ve $KMnO_4$ çözeltiları toprağa simültane yüklenmiştir



t=0 t=4. saat t=7. saat t=11. saat

Şekil 3.65. Çözünmüş TCE (92 mg/L) ve $KMnO_4$ (40 mM) kütlelerinin karbonatlı toprağa simültane yüklenişi sırasında gelişen tercihi akım yollarının farklı zamanlarda görünümü

Sonuç olarak, bu aşamaya kadar yürütülen kolon deneylerinde, karbonatlı toprakta çözünmüş fazdaki TCE kütlesinin permanganatla oksidasyonunda toprağa tutunmuş TCE kütlesinin kinetikle sınırlı geri bırakma davranışının sınırlayıcı olduğu ortaya konulmuştur. Yükseltgeyici ile TCE kütlesi ortamda karşılaştığı ve yeterli kontak süresi sağlanıldığı zaman, çözünmüş TCE kütlesinin büyük oranda yok edildiği belirlenmiştir. Yüklenen yükseltgeyici dozunda çözünmüş TCE'nin oksidasyon kinetiğinin, tutunma ve topraktaki organik maddenin oksidasyon kinetiğinden nispeten daha hızlı gerçekleşmesi TCE oksidasyon performansının iyileşmesini sağlamıştır.

3.2.6. Saf fazdaki TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon performansı

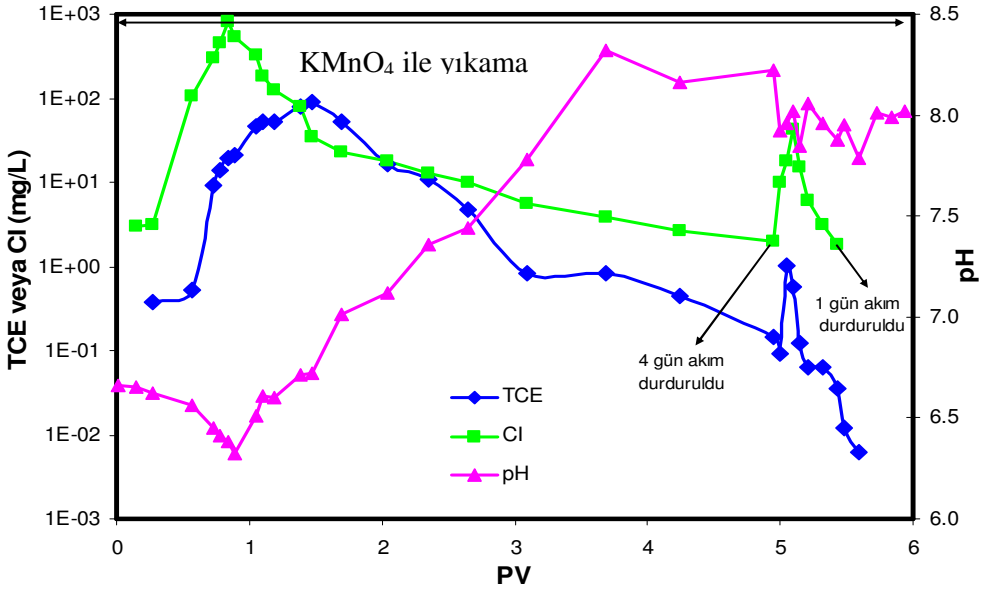
Dinamik akım koşullarında karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin $KMnO_4$ ile oksidasyon performansı bir dizi kolon deneyi ile incelenmiştir. Deney sonuçları Tablo 3.14'te özetlenmiştir.

Tablo 3.14. Saf faz TCE oksidasyon kolon deneyi sonuçları

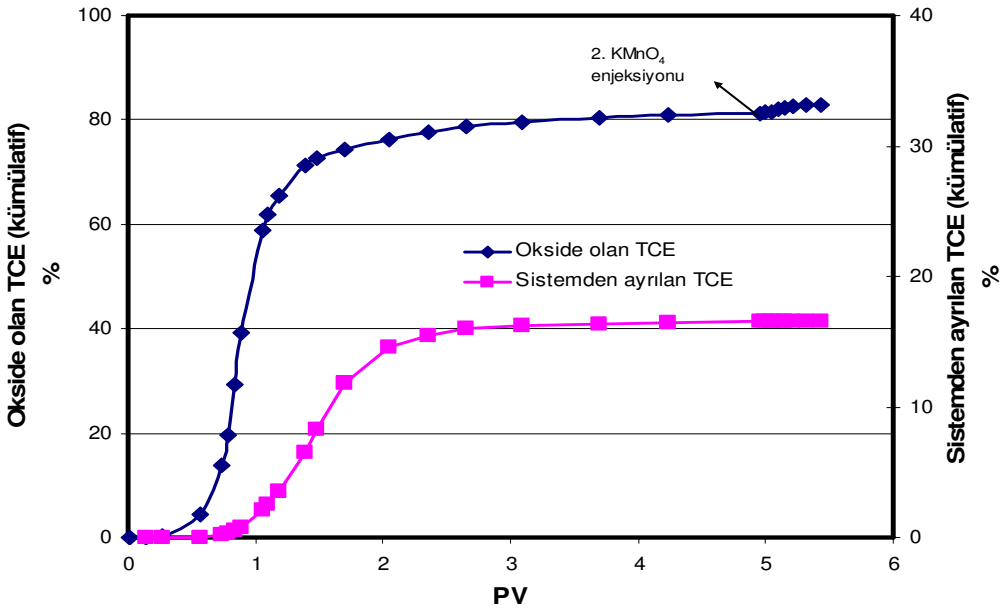
Deney	TCE (mg)	$KMnO_4$ (mM)	Kolon çıkış TCE Kons. (µg/L)	Okside olan TCE kütlesi (%)	Sistemden ayrılan TCE kütlesi (%)
1	73	40	<5	82,8	16,5
2	73	320	<5	100,4	0,3
3	73	0	10-12	-	99,8

Bu deneylerin birincisinde (Deney 1), toprağa saf TCE (50 µl) enjeksiyonunun ardından sistem $KMnO_4$ ile sürekli yıkanmıştır. Permanganat enjeksiyonu başladıktan yaklaşık 0,15 PV (1.5 saat) sonra Cl^- elüsyonda ölçülebilmeye başlanmıştır (Şekil 3.66). Yaklaşık 0,84 PV (7,65 saat) sonra ise Cl^- elüsyonda maksimum konsantrasyona (798 mg/L) ulaşmıştır. Bu anda elüsyon pH' ı da deney boyunca kaydedilen en düşük değere düşmüştür (pH 6,32). Deney sırasında elüsyonda TCE konsantrasyonu en fazla 92 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Permanganat enjeksiyonundan yaklaşık 2 gün sonra Cl^- konsantrasyonu ölçülebilir limitin (<1,8 mg/L) altına düşerken, TCE konsantrasyonu ise elüsyonda yaklaşık 62 µg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 3.66). Elde edilen Cl^- konsantrasyon değişim grafiklerinin moment analizi sonucu, enjekte edilen TCE kütlesinin bu süre zarfında sadece % 81,3'ü okside olmuştur (Şekil 3.67). TCE'nin çözünmesi sonucu ise

enjekte edilen kütlenin yaklaşık % 16,5'lik bir kısmı ise çözünmüş fazda sistemden yıkanma ile dışarıya atılmıştır (Şekil 3.67).



Şekil 3.66. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin 40 mM $KMnO_4$ ile oksidasyon deneyi esnasında (Deney 1) TCE, Cl^- ve pH değişimi

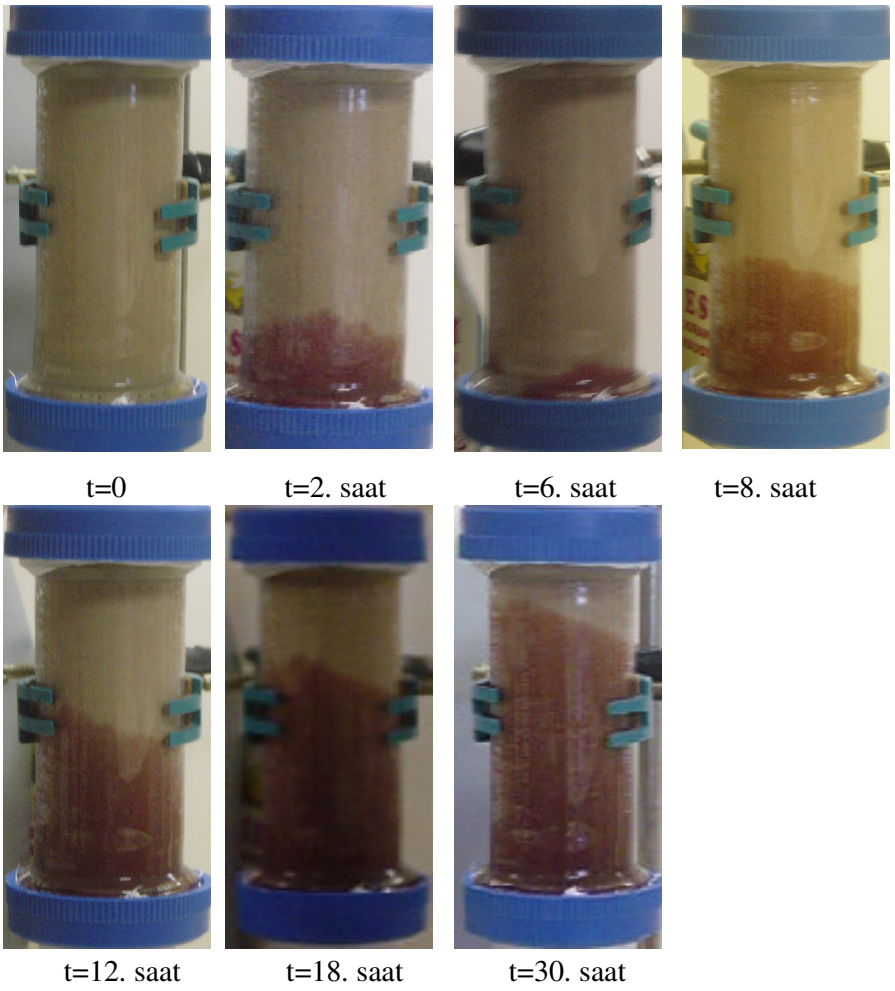


Şekil 3.67. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin 40 mM $KMnO_4$ ile oksidasyon deneyi esnasında okside olan ya da sistemi terk eden TCE kütlesinin kümülatif dağılımı

Özetle, toprağa yapılan ilk permanganat yüklemesi sonunda, enjekte edilen TCE kütlesinin % 97,8'i sistemden uzaklaştırılmıştır. Geriye kalan yaklaşık % 2'lik bir TCE kütlesinin sistemde hangi fazda kaldığını teyit etmek amacıyla, kolonda akım elüsyondaki Cl^- konsantrasyonu ölçülebilir limitinin altına düştüğü andan itibaren 4 gün süreyle durdurulmuş ve sonunda permanganat enjeksiyonu yeniden başlatılmıştır. Enjeksiyona başlandıktan kısa bir süre sonra Cl^- konsantrasyonu elüsyonda hızlı bir şekilde 43 mg/L 'ye yükselmiş ve daha sonra yine hızlı bir şekilde (4 saat içinde) deteksiyon limitin altına inmiştir (Şekil 3.66). Enjeksiyon sonunda elüsyondaki TCE konsantrasyonu ise 5µg/L'nin altına düşmüştür. Bu uygulamayla enjekte edilen TCE kütlesinin yaklaşık % 1,5'luk bölümü daha yok edilmiştir. Deney sonucuna göre saf TCE kütlesinin % 82,8'lik bir kısmı okside edilirken oksidasyon ve yıkanma neticesinde toplam TCE kütlesinin % 99,3'ü sistemden uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.67). Bu deney sonunda akım bir gün süreyle tekrar durdurulup deney tekrarlandığında ise elüsyonda TCE ve Cl^- derişimleri ölçülebilir sınır değerlerin altında kalmıştır. Oksidasyon prosesi süresince kolon çıkışında MnO_4^- konsantrasyonu gözlenmemiştir (Şekil 3.68). Bu deney sonuçları saf fazdaki TCE'nin permanganat ile oksidasyonunda TCE çözünme kinetiğinin etkili olduğunu ve yeterli kontak süresi ve yükseltgeyici dozu sağlandığı taktirde TCE kütlesinin başarılı bir şekilde okside edilebileceğini göstermektedir. Çözünmenin oksidasyon performansı üzerindeki etkisi bir çok çalışmada da gözlenmiştir (Schnar ve diğ., 1998; Marble, 2006; Heiderscheids ve diğ., 2008). Oksidasyon sırasında oluşan MnO_2 çökelimi TCE'nin oksidasyonunu etkilememiştir. Ayrıca meydana gelen pH düşüşü sistemin yüksek kalsiyum karbonat içeriği tarafından nötralize edilmiştir.

Dinamik akım koşullarında karbonatlı toprak ortamında TCE NAPL'ının potasyum permanganat ile oksidasyonun incelendiği ikinci kolon deneyinde (Deney 2, Tablo 3.14), birincinin aksine sisteme saf faz TCE yüklemesi yapılmadan önce, hem toprağın hem de sisteme eklenecek TCE kütlesinin oksidasyon talebini fazlasıyla karşılayacak permanganat çözeltisi (1:20 oranında) sisteme öncelikle enjeksiyon yapılmıştır. Daha sonra sisteme TCE enjeksiyonunu takiben 3 gün beklenilmiş ve sonra sistem saf su ile yıkanarak elüsyondaki Cl^-, pH ve TCE değişimleri incelenmiştir (Şekil 3.69). Bu deneyde, karbonatlı toprağın yükseltgeyici tüketme

kapasitesinin ve saf faz TCE kütlesinin lokasyonunun bilinmesi durumunda permanganat ile okside edilme performansının ölçülmesi amaçlanmıştır.



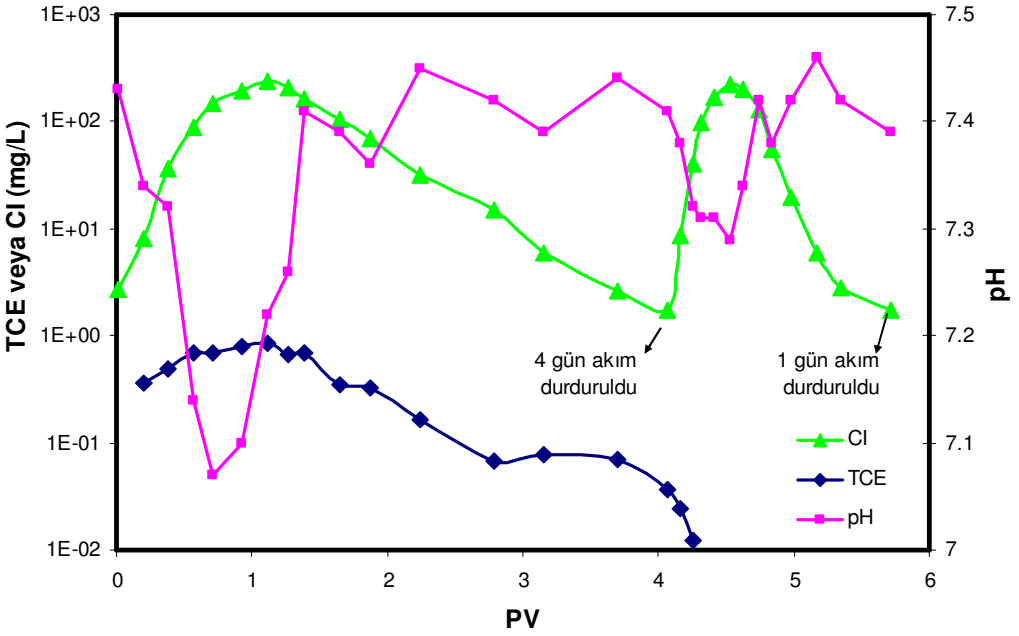
Şekil 3.68. Karbonatlı toprakta saf faz TCE kütlesinin permanganat (40 mM) ile oksidasyonunun farklı zamanlarda fotoğraf görüntüsü

Oksidasyon ürünü olan Cl^- konsantrasyonu elüsyonda maksimum konsantrasyonuna (240 mg/L) ulaşırken aynı anda elüsyonun pH'ında düşüş gözlenmiştir (Şekil 3.69). TCE'nin çözünmesi sonucu elüsyonda gözlenen çözünmüş TCE' kütlesinin bir kısmı da okside edilmeden saf su ile yıkama aşamasında sistemden ayrılmıştır. Ancak bu kütle, sisteme enjekte edilen TCE kütlesinin çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır (% 0,3). Cl^- üretim miktarı dikkate alınarak yapılan kütle balansında, sisteme yüklenen TCE kütlesinin % 72,5 'ünün okside edildiği belirlenmiştir (Şekil 3.70). Deney sonunda akım 10 gün durdurulduktan sonra, kolona ilk aşamadakine benzer bir oranda yükseltgeyici yüklemesi yapılmış ve takiben kolon saf su ile yıkanmıştır.

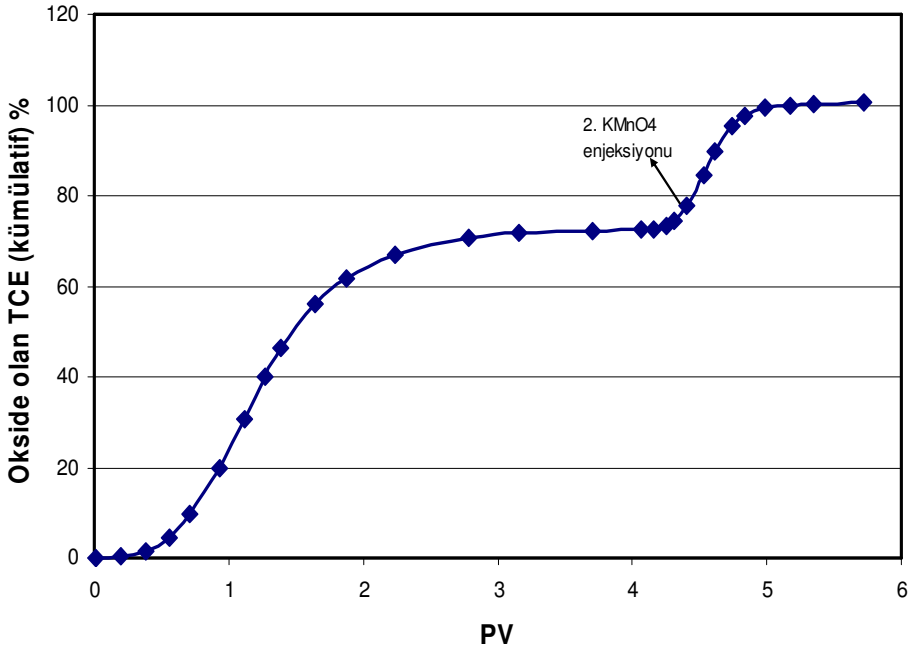
Bu işlem neticesinde yaklaşık % 27,9'lık bir TCE kütlesi daha okside edilmiştir (Şekil 3.70). Elüsyondaki Cl^- konsantrasyonundaki artışa ek olarak pH'da gözlenen düşüş permanganat yüklemesi sonucunda oluşan oksidasyonu işaret etmiştir. Deney sonucunda TCE konsantrasyonu ölçülebilir değerin altına düşmüştür (< 5 µg/L) ve enjekte edilen TCE kütlesinin tamamı okside edilmiştir. Deney sonunda tekrarlanan iz deneyleri sonucunda, oksidasyon ürünü olan mangan dioksit çökeliminin sistemin hidrodinamik akım koşulları üzerinde önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Şekil 3.71 ve Tablo 3.15).

Mangan oksit mineral oluşumunun bu çalışmada etkisi olmamasına rağmen, bazı araştırıcılar yüksek NAPL doygunluğunda oluşan mangan oksit mineralinin gözenekleri tıkayarak oksidasyon performansını olumsuz yönde etkilediğini gözlemlemişlerdir (Schroth ve diğ, 2001; Huang ve diğ., 2002; Li ve Schwartz, 2004b). Bu deney sonucunda, yeterli yükseltgeyici dozu ve temas süresi sağlandığında sistemdeki TCE kütlesinin tamamının okside edilebileceği saptanmıştır. Buna ek olarak, TCE çözünme hızının oksidasyon sürecinin performansını olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir.

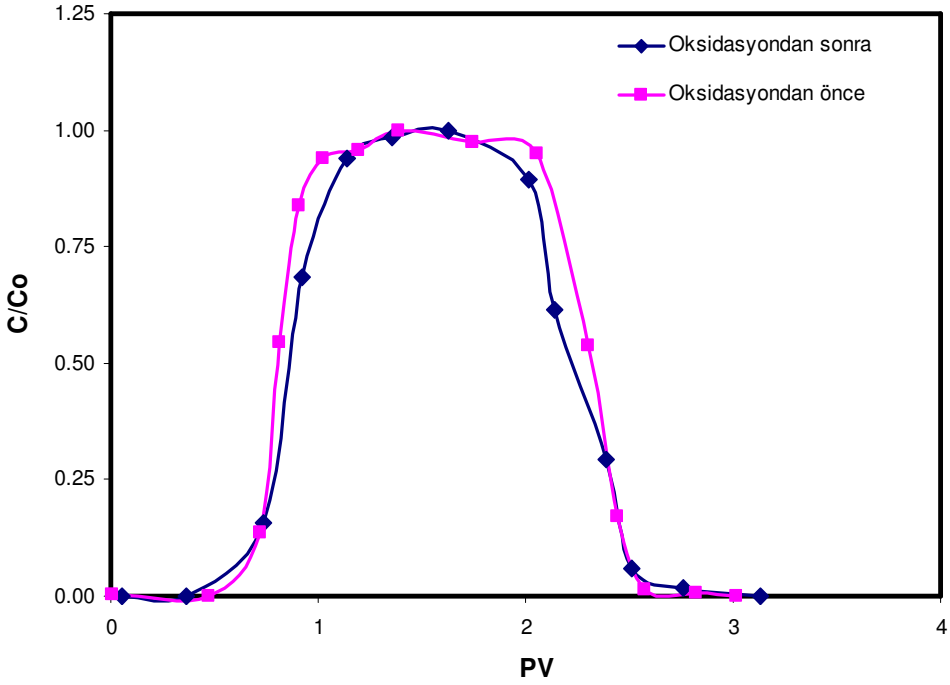
Devamlı ve aşamalı permanganate enjeksiyonu ile TCE'nin zamana bağlı azalım grafiklerine bakıldığında belirli zaman sonunda TCE'nin azalımı tümsek davranışı göstermektedir (Şekil 3.66 ve Şekil 3.69). Bu davranış özellikle heterojen dağılım gösteren fiziksel malzemelerde DNAPL'ların nispeten hidrolik olarak elverişli olmayan zonlardaki yavaş çözünmesinden kaynaklanmaktadır (Russo ve diğ., 2009; Diflippo ve diğ., 2010; Mahal ve diğ., 2010; Marble ve diğ., 2010). Çalışmada kullanılan karbonatlı toprak kötü boylanmalı ve heterojen bir özellik göstermektedir. Oluşan bu davranışta toprağın kil ve silt boyundaki taneler arasında hapsolan TCE'nin çözünmesinin (Sn<% 1) neden olduğu düşünülmektedir. Bu davranış yüksek NAPL doygunluğuna (Sn=% 1,5-17) sahip zonlardaki çözünme davranışının incelendiği bazı çalışmalarda daha belirgin bir şekilde gözlenmiştir (Russo ve diğ., 2009).



Şekil 3.69. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin $KMnO_4$ (320 mM) ile oksidasyon deneyi esnasında (Deney 2) TCE, Cl^- ve pH değişimi. Bu deneyde TCE enjeksiyonu öncesinde kolona belirli bir süre yükseltgeyici yüklemesi yapılmıştır



Şekil 3.70. Karbonatlı toprak ortamında saf faz TCE'nin $KMnO_4$ (320 mM) ile oksidasyonunda tüketilen toplam TCE kütlesinin zamana bağlı değişimi



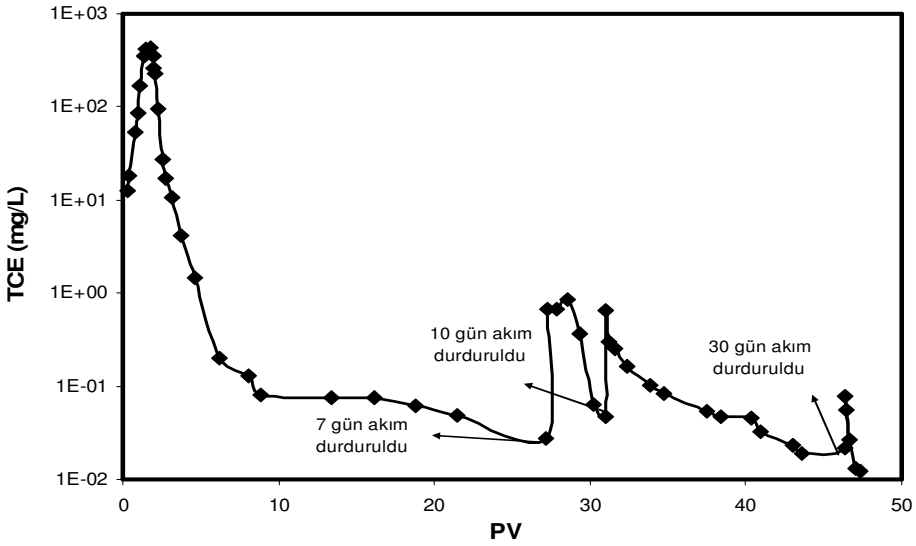
Şekil 3.71. Karbonatlı toprakta saf faz TCE'nin oksidasyonu öncesi ve sonrasında (Deney 2) gerçekleştirilen iz deneylerinden elde edilen bromür konsantrasyon değişim eğrilerinin karşılaştırması

Tablo 3.15. Karbonatlı topraktaki saf faz TCE'nin $KMnO_4$ enjeksiyonu öncesi ve sonrası hidrodinamik akım koşulları ve simülasyon değerleri

Parametreler	v	D	P	β	ω	R_{moment}	CXTFITeq	CXTFITneq
Br iz testi	cm/saat	cm^2/saat	[ ]	[ ]	[ ]	[ ]	R^2	R^2
$KMnO_4$ öncesi	5,7	0,7	117,9	0,83 (0,81-0,84)	0,0065 (0-0,005)	0,82	0,922	0,986
$KMnO_4$ sonrası	5,7	1,9	44,13	0,89 (0,85-0,94)	0,0000001 (0-0,00085)	0,90	0,916	0,982

Yukarıda bahsedilen deneylerin dışında, kontrol amaçlı olarak saf faz TCE'nin karbonatlı topraktan su yıkama ile uzaklaştırılma performansı incelenmiştir (Şekil 3.72). Şekil 3.72'de görüldüğü üzere, TCE konsantrasyonu elüsyonda hızlı yükselişin ardından, ani düşüş ve sonrasında kuyruklanma davranışı göstermiştir. Kuyruklanmanın başlangıç kısımlarında permanganat ile oksidasyon deneylerinde de gözlenen tümsek davranışı gözlenmiştir. Tümsek davranışı ortamda permanganat veya su olmasına, fiziksel ortam özelliklerine ve NAPL doygunluğuna göre farklılık göstermektedir (Russo ve diğ., 2009). Kuyruklanma davranışının gözlenmesini takiben kolonda su yıkama işlemine sırasıyla 7, 10 ve 30 gün süreyle üç kez ara verilmiştir.

Her bir aranın sonucunda elüsyonda TCE konsantrasyonu artışını takiben düşüş tespit edilmiştir. Bu durum TCE çözünme kinetiğinin akım hızına göre oldukça yavaş olmasından kaynaklanmaktadır. Akım durdurularak yeterli süre tanındığında ise TCE çözünmesi sonucu daha fazla TCE kütlesi su fazına geçmiştir. Bu husus farklı çalışmalarda da gözlenmiştir (Schnar ve diğ., 1998; Li ve Schwartz, 2004a, b ve c; Marble, 2006; Heiderscheids ve diğ., 2008). Çözünme dışında kinetikle sınırlanan geri bırakma davranışının da akım durdurma işlemleri sonrasında gözlenen konsantrasyon artışında etkisi olduğu kolon deneylerinde ortaya çıkarılmıştır (Şekil 3.72). Deney sonunda [47 PV (~18 gün)]; enjekte edilen TCE kütlesinin tamamına yakın bir bölümü (% 99,8) sistemden uzaklaştırılmasına karşın kolonda çıkış suyunda TCE konsantrasyonu, içme suları için müsaade edilen TCE konsantrasyonunun (10-12 µg/L) üzerinde seyretmiştir (Şekil 3.72). Saf su ile sistemdeki TCE'nin tamamına yakın bir bölümü uzaklaştırılsa bile, toprak gözeneklerinde muhtemelen hapsolmuş çok az bir saf TCE kütlesi suda müsaade edilen limitlerin üzerinde TCE derişimi üretmeye devam edecektir. Yıkama çözeltisi olarak $KMnO_4$ kullanıldığında ise yaklaşık 6 PV (~2,2 gün) süre içinde TCE'nin tamamı yok edilmiştir (Şekil 3.66). Elüsyonda TCE derişimi ise 5 µg/L'nin altında kalmıştır.



Şekil 3.72. Saf faz TCE (50µl) içeren karbonatlı toprağın su ile yıkanması neticesinde gözlenen TCE elüsyon davranışı

Kolon deneyleri sonunda, karstik sistemlerde kirleticilerin depolandığı önemli zonlardan biri olan karbonatlı örtü toprakları içerisinde hapsolmuş saf faz TCE kütlelerinin permanganat oksidasyonu ile etkin bir şekilde yok edilebileceği görülmüştür. Ancak teknolojinin performansı ve başarısı sahaya özgüdür. Dolayısıyla kirletici sistemin karakterizasyonu, kullanılacak yükseltgeyicıın dozunun seçimi, tüketim, tutunma-geri bırakma ve çözünme gibi proseslerin oksidasyona etki derecesinin saptanması temizleme işleminin başarısı için oldukça önemlidir.

3.3. 2-D Reaktör Deneyleri

3.3.1. Ana kaya kontağında hapsolmuş TCE NAPL kütlelerinin permanganat ile oksidasyon performansı

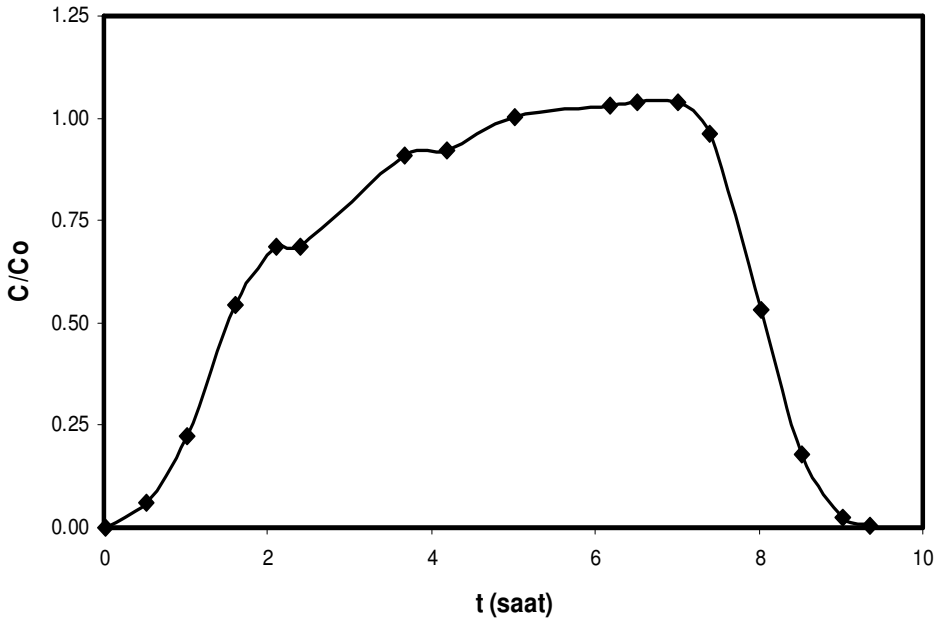
Karstik sistemlerde DNAPL kirleticilerin depolandığı önemli noktalardan biri de örtü toprağı ve karbonat kayası kontağıdır. Potasyum permanganatlı yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisinin bu bölgelerde hapsolan DNAPL havuzcuklarını temizlemedeki başarısı bir dizi iki boyutlu reaktör deneyleri ile araştırılmıştır (Tablo 3.16). Reaktörün tabanında çatlaklı ve erime boşluklu traverten kayası ve onun üzerinde ise karbonatlı örtü toprağı bulunmaktadır. Reaktör deneyleri sistemde suya doygun akım koşulları sağlandıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 3.16'da özetlenmiştir.

Tablo 3.16. Saf faz TCE 2-D reaktör deneyleri sonuçları

Deney	TCE mg	Enjekte edilen $KMnO_4$ ml	Kolon çıkış TCE Kons. µg/L	Okside olan TCE kütlesi %	Sistemden ayrılan TCE kütlesi %
1	73	15+15	<5	97	3
2	73	30	<5	98	2
3	73	3407	<5	81	23

Oksidasyon deneyleri öncesi reaktörde iz deneyleri yapılarak, sistemdeki akım koşulları ortaya konulmuştur. Iz deneyinden elde edilen bromür konsantrasyon değişim grafiği örneği Şekil 3.73'de gösterilmiştir. Bromür grafiğinin yükselim ve elüsyon kısımlarının simetrik olmaması, sistemde ideal olmayan taşınım koşullarının mevcut olduğunu işaret etmektedir (Şekil 3.73). Iz deneylerinde sisteme pompalanan bromür kütlesinin tamamı korunmuştur (% 101). Iz eğrisinin moment analizden,

bromür retardasyon katsayısı 0,7 olarak hesaplanmıştır. Iz için 1 değerinin altındaki gecikme katsayısı, sistemde tercihi akım yollarının varlığını göstermektedir. Bu durum reaktör içerisinde oluşturulan toprak-kaya sistemindeki heterojenlikten kaynaklanmıştır. Reaktör içerisindeki farklı akım yollarının mevcudiyeti, saf faz TCE'nin potasyum permanganat ile oksidasyonu sırasında permanganatın hareketi ile ayrıca görüntülenmiştir.



Şekil 3.73. 2-D reaktör deneyleri öncesi gerçekleştirilen iz deneylerine ait bromür konsantrasyon değişim grafiği örneği

Traverten ana kayası ve karbonatlı örtü toprağı kontağında yer alan saf faz TCE kütlesinin potasyum permanganat ile oksidasyon potansiyelinin belirlenmesine yönelik 3 farklı deney tasarlanmıştır (Tablo 3.16). Bu deneylerin birincisinde (Deney 1, Tablo 3.16), traverten ana kayası üzerindeki bir havuzcuk içerisinde bulunan TCE kütlesi (50 µl) üzerine yapılan 1:10 oranındaki permanganat enjeksiyonu ile yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisinin performansı değerlendirilmiştir. TCE:Yükseltgeyici oranı, TCE'yi stokiyometrik olarak okside etmek için gerekli dozdan 5 kat daha fazladır. Oksidasyon için 5 gün bir süre verildikten sonra sistem saf su ile yıkanmıştır. Yükseltgeyici yükleme işlemi iki kez tekrar edilmiştir.

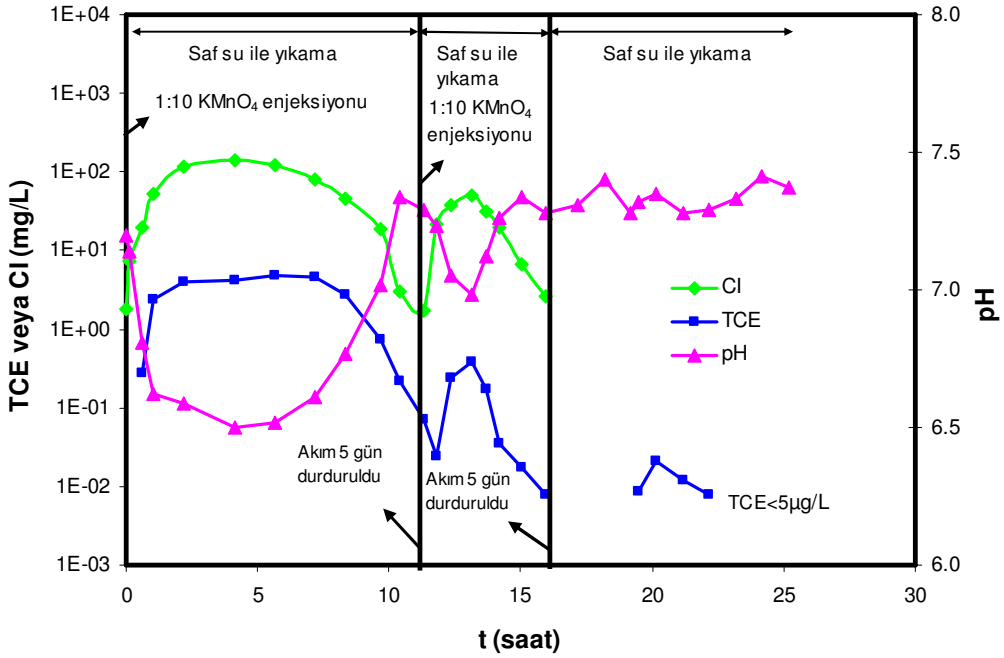
Şekil 3.74'te elüsyonda oksidasyonun belirtisi olan Cl^- üretimi, TCE tüketimi ve pH değişimi görülmektedir. Traverten kontağındaki TCE kütlesinin reaktör çıkışına yakın olması nedeniyle oksidasyon ürünü olan Cl^- ilk 10 dk içerisinde elüsyonda gözlenmiştir. Yaklaşık 4 saat sonunda ise Cl^- konsantrasyonu (139 mg/L) zirve yapmış, 11,3 saat sonunda ise ölçülebilir değerin altına düşmüştür (<1,8 mg/L). Bu süre zarfında TCE konsantrasyonu benzer şekilde 4,8 mg/L'ye yükselip sonra 70 µg/L' ye düşmüştür. Elüsyonda görülen pH değişimi de Cl^- üretimine eşlik etmiştir. Cl^- üretiminin zirve yaptığı anda elüsyonda en düşük pH değeri ölçülmüştür (pH 6,5). Deney sırasında elüsyonda permanganat konsantrasyonuna rastlanmamıştır. Buna karşın, oksidasyon ürünü olan mangan oksit çökelimi TCE kaynak bölgesi çevresinde meydana gelmiştir (Şekil 3.75).

Birinci yükseltgeyici yüklemesi sonucunda, sisteme enjekte edilen TCE kütlesinin yaklaşık % 86'sı permanganat tarafından okside edilirken, % 3'lük bir bölümü ise çözünmüş fazda sistemi terk etmiştir (Şekil 3.76). Aynı dozdaki yükseltgeyici kütlesi (1:10) aynı noktaya ikinci defa enjeksiyon yapılıp 5 gün beklenildiğinde ise elüsyonda Cl^- konsantrasyonu 2 saat içinde en yüksek 49,7 mg/l ye ulaşmış, 6,3. saat sonunda ise ölçülebilen değerin altına düşmüştür. Bu süre zarfında benzer şekilde TCE konsantrasyonu elüsyonda maksimum 0,38 mg/L'ye yükseldikten sonra limit değerin altına düşmüştür (<5 µg/L). Elüsyon pH'ında ise daha az belirgin bir düşüş (7,3-7) gözlenmiştir (Şekil 3.74).

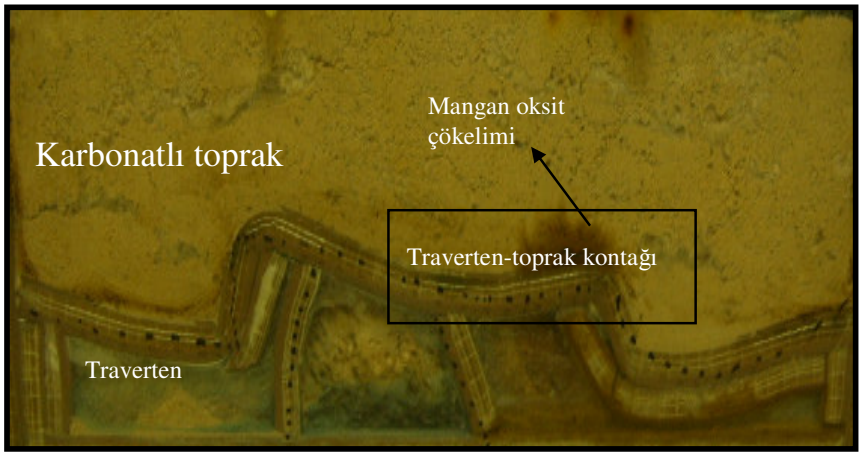
İkinci yükseltgeyici yüklemesi sırasında ise geriye kalan TCE kütlesinin tamamına yakını (% 11) okside edilmiştir (Şekil 3.76). II. yükseltgeyici yüklemesi safhasında oluşan Cl^-, I. enjeksiyon sonucunda toprak-kaya kontağında geri kalan saf faz TCE kütlesinin çözünmesi sonucu oluşan çözünmüş fazdaki TCE'nin oksidasyonu neticesinde meydana gelmiştir.

Reaktör deneyinde su ile yıkama işlemine, yükseltgeyici yüklemesi yapılmadan tekrar 5 gün süre ile ara verildiğinde ise elüsyonda Cl^- konsantrasyonu gözlenmemiş, buna karşın TCE konsantrasyonu 21 µg/L'ye yükselip sonra tekrardan limit değerin altına düşmüştür. Reaktör deneyi sonlandıktan 3 hafta sonra, reaktörden su ile yıkama esnasında alınan numunelerde Cl^- ve TCE gözlenmemiştir. Bu durum

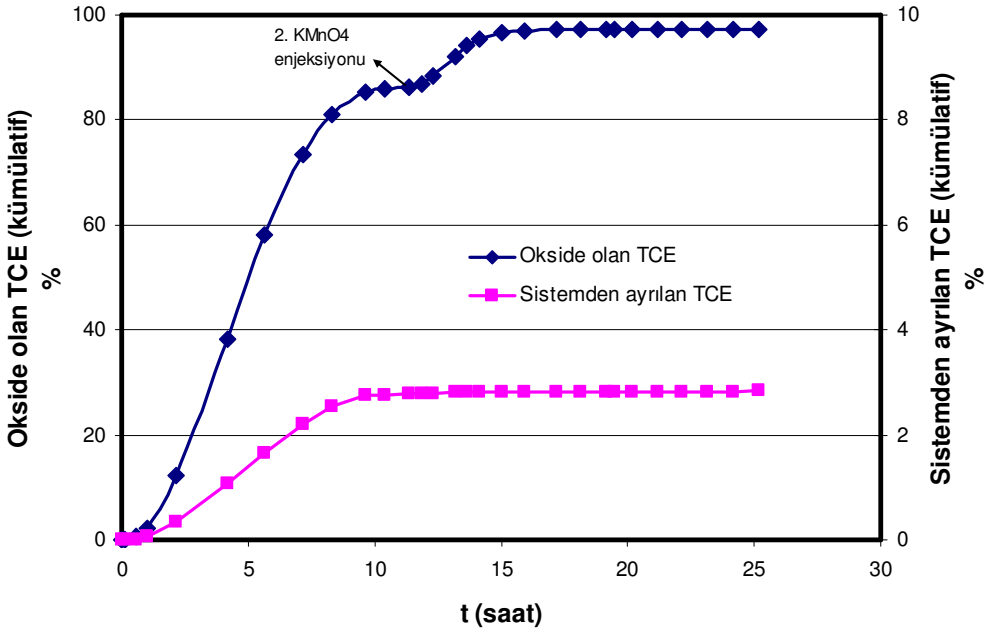
sistemdeki TCE kütlesinin tamamının okside edildiğini göstermektedir. Cl^- ve TCE kütlesine dayanan kütle dengesinde bu sonuç teyit edilmiştir. Permanganat ile oksidasyon sırasında kaynak zonlarında oluşan mangan oksit çökeliminin oksidasyon performansına önemli bir etkisinin olmadığı klor verilerine dayanarak yapılan kütle dengesinden ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 3.74. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL kütlesinin permanganat ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl^-, TCE ve pH değişimi (Deney 1)



Şekil.3.75. Traverten ana kaya-toprak kontağında TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonu (Deney 1) sonucu oluşan MnO_2 çökelimi

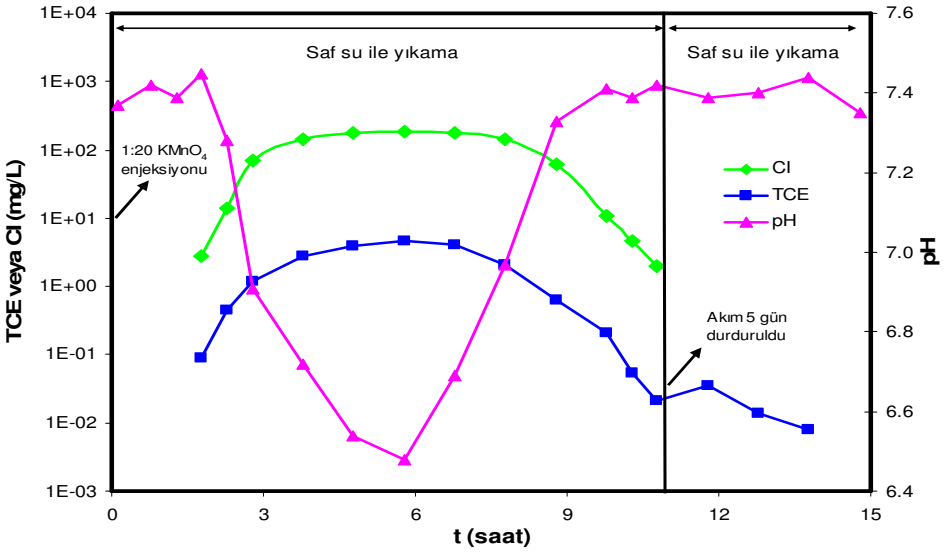


Şekil 3.76. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonun zamana bağlı değişimi (Deney 1)

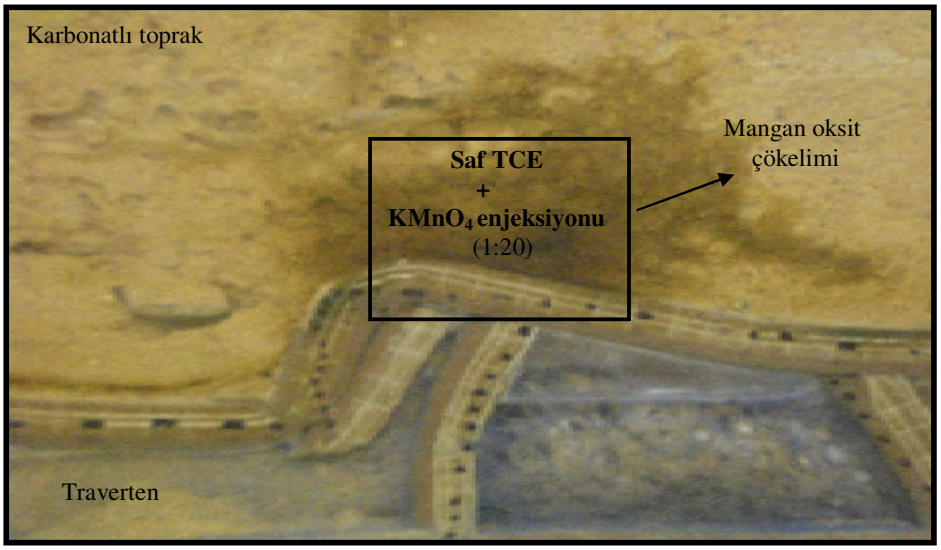
Reaktör deneylerinin ikincisinde (Deney 2, Tablo 3.16), kontak bölgesinde traverten ana kayası içinde hazırlanan TCE havuzcuğu üzerine, birinci deneyde iki aşamada yüklenen yükseltgeyici kütlesi tek bir seferde 1:20 oranında (TCE:yükseltgeyici) enjekte edilmiştir. Deneyde diğer tüm koşullar ise aynı kalmıştır. Bu deneyde, traverten ana kayası üzerindeki yer alan saf fazdaki TCE havuzcuğu, birinci deneyin aksine reaktör çıkışına daha uzak olduğundan, Cl^- üretimi ancak 1,7 saat sonunda elüsyonda gözlenmiştir (Şekil 3.77). Yaklaşık 6 saat sonunda Cl konsantrasyonu 188,5 mg/L'ye ulaşırken, 11. saat sonunda ise Cl^- ölçülebilen değerin altına düşmüştür (<1,8 mg/L). Bu süre zarfında benzer şekilde TCE konsantrasyonu 4,6 mg/L'ye yükselip sonra 21 µg/L' ye düşmüştür. Oksidasyon ürünü olan pH azalımı ise Cl^- üretimine belirgin bir şekilde eşlik etmiştir (pH 7,4'den 6,5'a) (Şekil 3.77). Yükseltgeyici yüklemesi sonucunda elüsyonda MnO_4 konsantrasyonu gözlenmemiştir. Oksidasyon süresince oluşan mangan oksit mineral çökelimi traverten ana kaya içerisindeki TCE havuzcuğu civarında görülmektedir (Şekil 3.78).

Deney sonunda toplam TCE kütlesinin % 98,4'ü okside edilirken yaklaşık % 1,6'lük bir kısmı ise çözünmüş fazda sistemden uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.79). Deney sonlandırılıp 5 gün beklenildikten sonra elüsyonda Cl^- konsantrasyonu gözlenmemesi

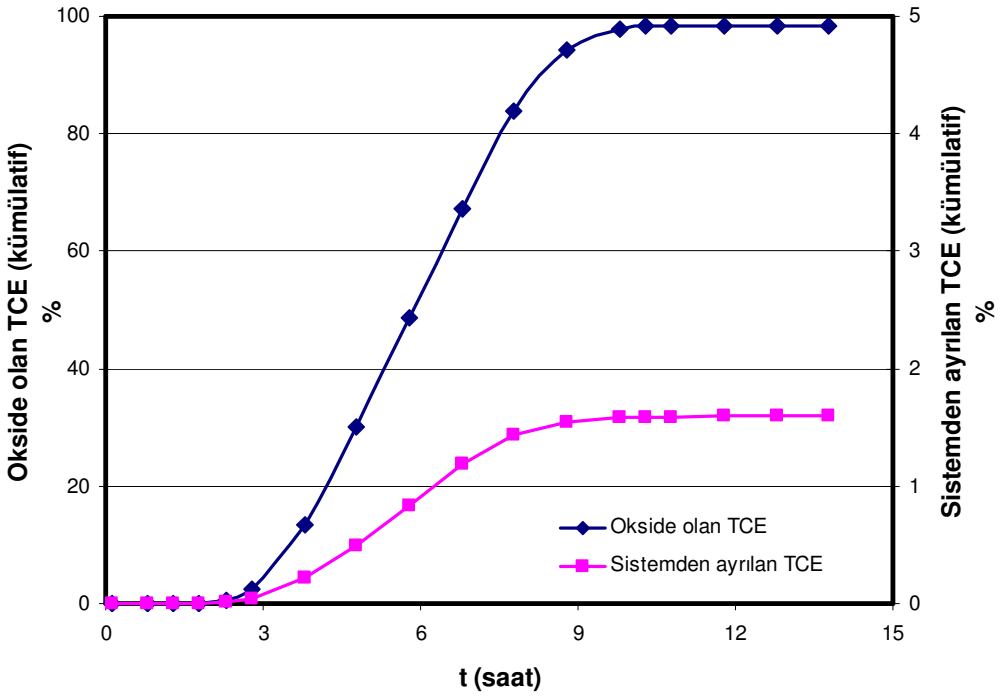
bu süre içinde oksidasyonun oluşmamasından kaynaklanmıştır. TCE konsantrasyonu en yüksek 35 µg/L'ye yükseldikten sonra limit değerin (<5 µg/L) altına düşmüştür. Her iki deney sonucunda reaktör açılarak traverten üzerindeki TCE havuzcuğundaki oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan mangan oksit çökelimi görüntülenmiştir (Şekil 3.80).



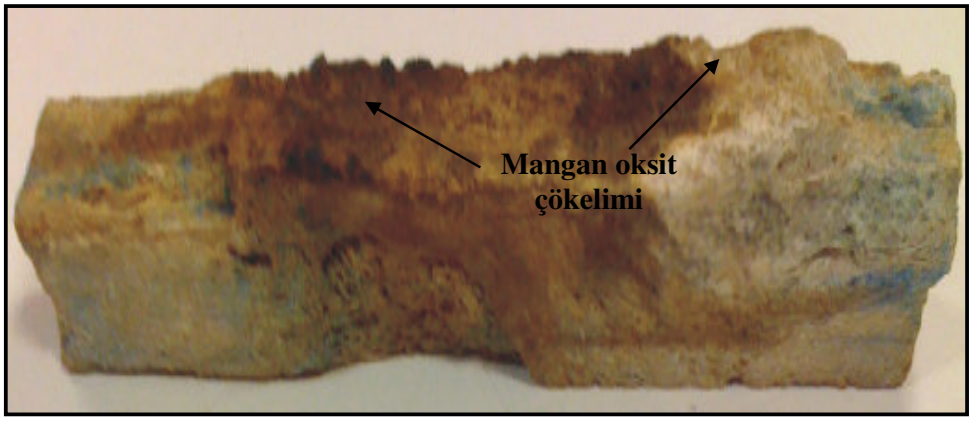
Şekil 3.77. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL kütlesinin permanganat ile oksidasyonu sonucu elüsyonda gözlenen Cl^- TCE ve pH değişimi (Deney 2)



Şekil 3.78. Traverten ana kaya-toprak kontağında TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonu (Deney 2) sonucu oluşan MnO_2 çökelimi



Şekil 3.79. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonun (Deney 2) zamana bağlı değişimi

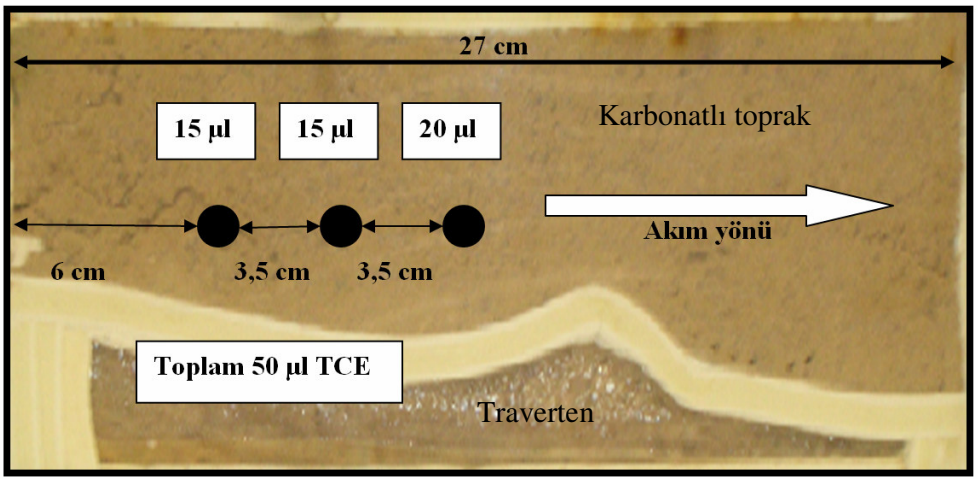


Şekil.3.80. Traverten ana kaya-toprak kontağında TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonu (Deney 2) sonucu oluşan MnO_2 çökelimi

Bu deneyde yükseltgeyici dozu iki kat arttırıldığında, ilkine (Deney 1) göre % 12 oranında daha fazla bir TCE NAPL kütlesi yok edilmiştir. Görüldüğü üzere, Deney 1'de toprağın yükseltgeyici tüketme potansiyeli oksidasyon performansını belirli oranda sınırlamıştır. Bu sonuçlar, toprağın yükseltgeyici tüketme kapasitesinin

yüksek olduğu durumlarda uygulanacak yükseltgeyici dozunun önemini göstermektedir. NAPL kütlesi ve yükseltgeyici arasında yeterli temas süresi sağlanıldığı takdirde, TCE çözünmesinin oksidasyon sürecine etkisinin minimal düzeyde kaldığı ve TCE oksidasyonunun büyük oranda gerçekleştiği belirlenmiştir. Aşamalı veya multi-permanganat dozlamalarıyla elde edilen başarılı oksidasyon performansı farklı ortamlarda yürütülen bazı çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Berisford ve diğ., 2003; Li ve Schwartz, 2004c; Marble ve diğ., 2010).

Üçüncü ve son reaktörde deneyinde, saf faz TCE (50µL) kütlesi traverten ana kaya kontağı üzerindeki farklı noktalara nispeten eşit oranlarda dağıtılarak, sistemde üç tane potansiyel kirletici kaynak zonu oluşturulmuştur (Şekil 3.81). Bu deneyde ilk iki deneyde olduğu gibi nokta enjeksiyonu yapılmamış, bunun yerine kaynak zonları arasındaki bölge potasyum permanganat yükseltgeyicisi (40 mM) ile TCE kütlesi tamamıyla yok edilene kadar sürekli olarak yıkanmıştır (Deney 3, Tablo 3.16). Böylelikle, yeraltı ortamında kirletici kaynak zonlarının tam olarak bilinmediği durumlarda enjeksiyon ve ekstraksiyon kuyuları arasında sağlanan akım ile yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisinin performansı test edilmiştir.



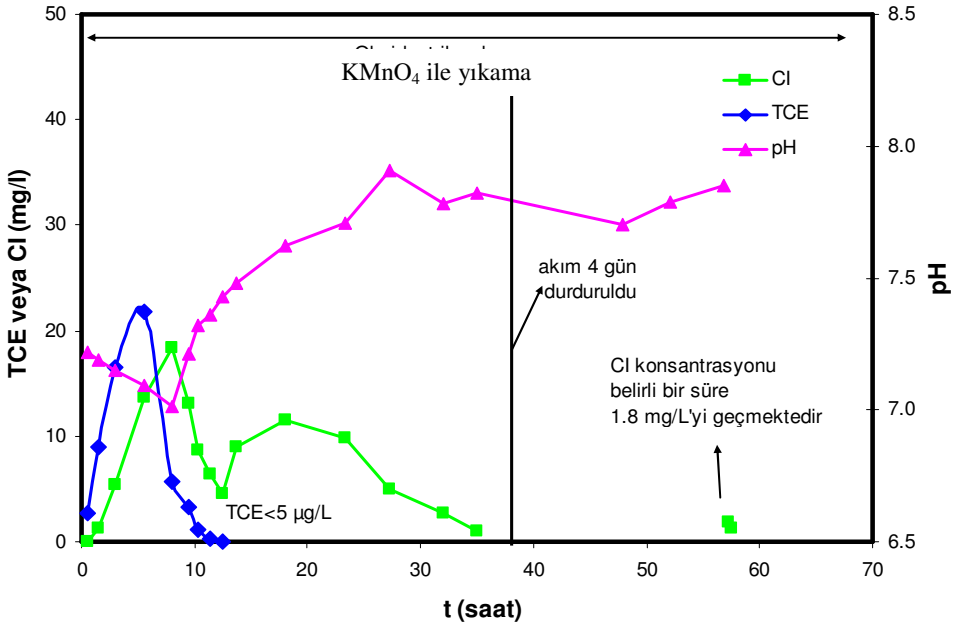
Şekil 3.81. 3 nolu deneyde TCE NAPL kaynak bölgelerinin traverten-toprak kontağında dağılımı

Şekil 3.82'de görüldüğü üzere, reaktöre $KMnO_4$ enjeksiyonuna başlandıktan yaklaşık 3 saat sonra Cl^- konsantrasyonu elüsyonda gözlenmeye başlamış, 35. saatin sonunda ise ölçülebilen limitlerin altına düşmüştür (<1,8 mg/L).

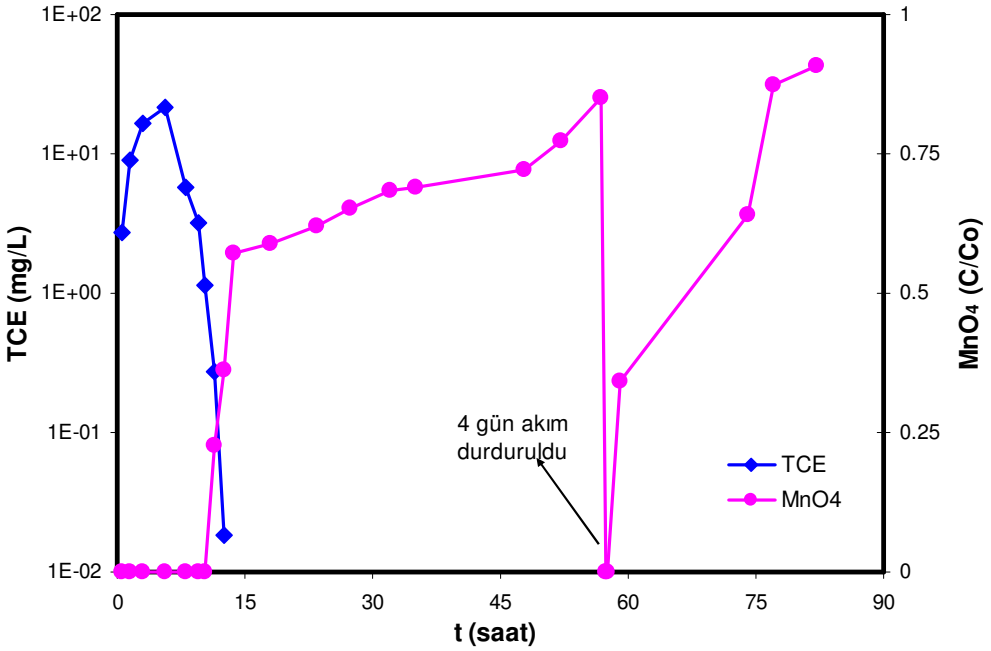
Deney sırasında Cl^- konsantrasyonu iki kez zirve yapmıştır (18,3 mg/L ve 11,6 mg/L). Bu durum traverten ana kayası üzerinde değişik lokasyonlarda bulunan saf faz TCE kütlesinin oksidasyonu sonucu oluşan klorür kütlelerinin reaktör çıkışına farklı zamanlarda varmasından kaynaklanmaktadır. Elüsyonda TCE konsantrasyonu ise yaklaşık 5,5 saat sonunda en yüksek değere ulaşmış (21,8 mg/L), 12,5 saat sonunda ise ölçülebilir limitlerin altına inmiştir (<5 µg/L). Elüsyonda permanganat konsantrasyonu ise TCE oksidasyon işleminin tamamlanmasından önce hızlı ve daha sonra yavaş bir oranda artış göstererek 0,90 C/Co değerine ulaşmıştır (Şekil 3.83). Bu durum ortamın yükseltgeyici tüketme talebinden kaynaklanmaktadır. Yükseltgeyici enjeksiyonuna 4 gün süreyle ara verildiği ana kadar (57. saat), reaktöre yüklenen TCE kütlesinin yaklaşık % 71'i okside olmuş, % 23'ü ise çözünmüş fazda reaktörden elüsyona uğramıştır (Şekil 3.84). 12. saatin sonunda elüsyonda uzaklaştırılan toplam TCE kütlesi maksimuma ulaşırken, 35. saatin sonunda okside olan toplam TCE kütlesi zirve yapmıştır (Şekil 3.84). Elüsyona uğrayan TCE oranının yüksek olması, muhtemelen reaktör çıkışına en yakın noktadaki çözünmüş fazdaki TCE kütlelerin yükseltgeyici yüklemesi sırasında sistemde mevcut tercihi akım yolları kullanarak reaktörü terk etmesinden kaynaklanmaktadır. Dördüncü günün sonunda reaktöre yükseltgeyici yüklemesine tekrar başlandığında ise elüsyonda Cl^- konsantrasyonunda çok az bir artış gözlenmiş (1,9 mg/L) ve sonra Cl^- derişimi ölçülebilen limitin altına düşmüştür (Şekil 3.82). Bu dönemde ölçülebilen sınırlar içinde elüsyonda TCE konsantrasyonuna rastlanmamıştır. İkinci yükseltgeyici yüklemesi sırasında elüsyona uğrayan TCE kütlesi ölçülemez iken reaktöre enjekte edilen TCE kütlesinin % 10'lık bir kısmı daha okside edilmiştir (Şekil 3.84). Sonuç olarak, deneyde enjekte edilen TCE kütlesinin tamamı reaktörden uzaklaştırılırken (% 103), bunun % 81'lik kısmı ise permanganat oksidasyonu neticesinde gerçekleşmiştir.

Deney süresince permanganatın hareketi belirli aralıklarla görüntülenmiştir (Şekil 3.85). Iz test sonuçlarında görüldüğü gibi, permanganat çözeltisinin reaktör içerisindeki tercihi akım yollarını kullandığı ve bazı zonlara ise permanganatın giremediği görülmüştür (Şekil 3.85).Reaktör deneyi (Deney 3) sonucunda, traverten-karbonatlı toprak kontağında depolanan saf faz TCE kütlelerinin büyük oranda okside edildiği görülmüştür.

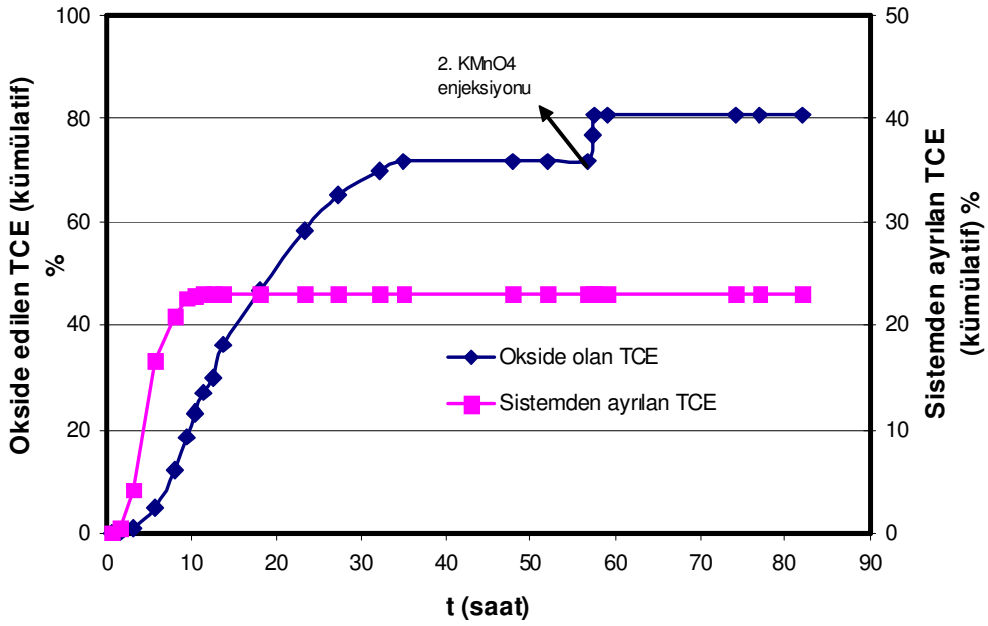
Süpürme yöntemiyle kaynak zonlarının temizlenmesine yönelik farklı çalışmalarda başarılı sonuçlara ulaşılmıştır (Li ve Schwartz, 2004a, 2004b; Marble, 2006). Yapılan çalışmada başarılı oksidasyon performansı elde edilmesine rağmen, bazı araştırmacılar yürüttükleri 2 boyutlu reaktör deneylerinde oluşan mangan oksit mineral çökeliminin permanganat ile TCE'nin temasını engelleyerek oksidasyon performansına olumsuz anlamda etki ettiğini belirtmişlerdir (Li ve Schwartz, 2004c; Heiderscheidt ve diğ., 2008). Bu çalışmada, fiziksel ortamın heterojenliği ve tercihi akım yolların varlığı oksidasyon teknolojisinin performansını kontrol etmekte, temizleme sürelerini ve yükseltgeyici tüketimini artırmaktadır. Dolayısıyla fiziksel ortamda aşırı yükseltgeyici yüklemesinin olası zararlarını minimuma indirmek ve temizleme maliyetini düşürmek için kaynak zonlarının bilinmesi durumunda, bu zonlara yapılacak lokal multi enjeksiyonlar ile etkin ve başarılı bir oksidasyon işlemi sağlanabileceği bu çalışma kapsamında ortaya konulmuştur.



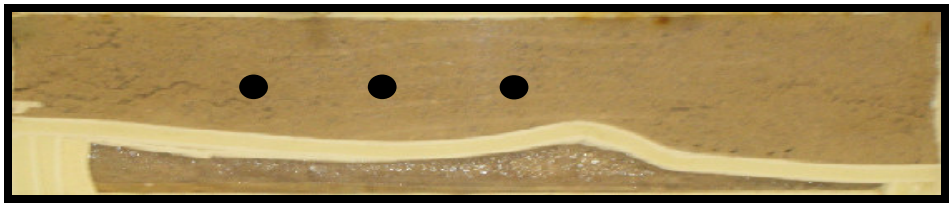
Şekil 3.82. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL zonunun $KMnO_4$ ile sürekli yıkanması sırasında elüsyonda gözlenen Cl^-, TCE ve pH değişimi (Deney 3)



Şekil 3.83. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL zonunun $KMnO_4$ ile sürekli yıkanması sırasında elüsyonda gözlenen TCE ve MnO_4 değişimi (Deney 3)



Şekil 3.84. Traverten ana kaya-toprak kontağında bulunan TCE NAPL'ının $KMnO_4$ ile oksidasyonun (Deney 3) zamana bağlı değişimi



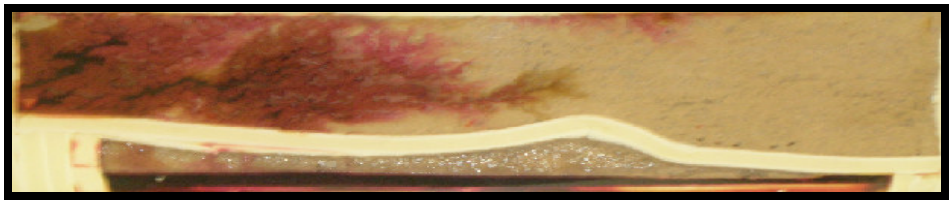
t=0



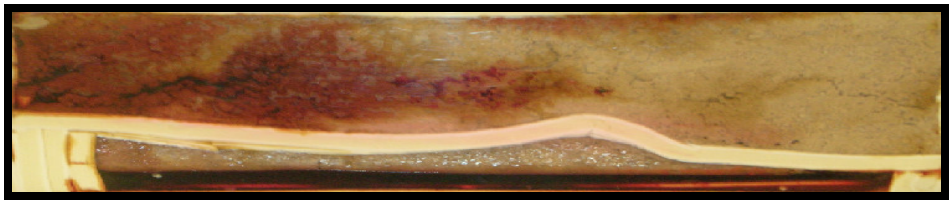
t=1. saat



t=5. saat



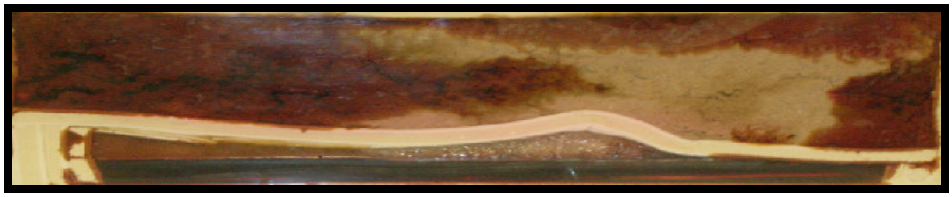
t=12. saat



t=24. saat



t=36. saat



t=48. saat

Şekil 3.85. Reaktör içerisinde permanganat çözeltiun traverten-toprak kontağında hareketinin farklı zamanlarda görüntüsü. (●)TCE lokasyonlarını temsil etmektedir

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Karstik sistemlerde DNAPL'ların depolandığı önemli kaynak bölgeleri arasında epikarst içerisindeki örtü toprağı ve ana kaya kontağında yer almaktadır. Potasyum permanganatın yükseltgeyici olarak kullanıldığı yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisinin (ISCO) bu tür sistemlerdeki saf faz TCE zonlarını temizlemedeki başarısını etkileyen süreçler bir dizi kesikli, kolon ve iki boyutlu reaktör deneyleri ile ortaya konulmuştur. Deneysel çalışmalarda, oksidasyon performansını etkileyen faktörler (toprağın kimyası, yükseltgeyici tüketme potansiyeli ve heterojenliği, pH) ve süreçler (tutunma, geri-bırakma, çözünme, oksidasyon, taşınım) karakterize edilerek, optimum bir performans için gerekli koşullar saptanmıştır.

Karbonatlı örtü toprağı ve ana kaya kontağında depolanan çözünmüş ve saf fazdaki TCE kütleleri yerinde kimyasal oksidasyon teknolojisi ile büyük oranda okside edilmiştir. Oksidasyon işlemi sırasında ara ürünler (DCE, vinil klorür) oluşmamış ve TCE tamamıyla zararsız bileşiklere dönüşmüştür. Oksidasyon sonucu meydana gelen mangan oksit çökelimi oksidasyonun performansını olumsuz yönde etkilememiştir. Bu işlem sonucunda toprağın kimyasında ayrıca önemli bir değişiklik oluşmamıştır. Oksidasyon işlemi sonucu oluşan asidite, ortamın yüksek olan asit nötralize kapasitesi tarafında tamponlanmıştır. Bu durum, toprağın bünyesinde bulunan metallerin muhtemel mobilizasyonunu engelleyecektir.

Karbonatlı toprağın yüksek yükseltgeyici talebi oksidasyon teknolojisinin performansını önemli derecede kontrol etmiştir. Bu tür ortamlarda yüksek verimli yerinde bir oksidasyon işlemi için, toprağın yükseltgeyici tüketme hızı, TCE'nin çözünmeu, TCE'nin tutunma ve geri-bırakma kinetiği dikkate alınarak doğru belirlenen yükseltgeyici dozu ve TCE-yükseltgeyici kontak süresi oldukça önemlidir. Yüksek yükseltgeyici dozları ve sistemdeki akım koşulları dikkate alınarak belirlenecek yeterli kontak süreleri oksidasyonun verimini arttırmaktadır. Yükseltgeyici talebi olmayan sistemlerde ise yükseltgeyici dozundan daha çok TCE

çözünme kinetiği, kontak süreleri ve ortamın heterojenliği oksidasyonun performansında önemli rol oynamaktadır.

Çözünmüş fazdaki TCE kütlesinin potasyum permanganat ile oksidasyonu, TCE'nin fiziksel ortama tutunma istekliliği tarafından da önemli derecede kontrol edilmektedir. İncelenen sistemde, TCE'nin ortama tutunma derecesi düşük konsantrasyonlarda kuvvetli iken, yüksek konsantrasyonlarda zayıftır. TCE'nin toprağa tutunumu hızlı iken, topraktan suya geçiş ise oldukça yavaş olması kinetikle sınırlı geri bırakma gibi ideal olmayan davranışa neden olmaktadır. Karbonatlı topraktaki organik madde bileşeninin neden olduğu kinetikle sınırlı geri bırakma davranışı ve karbonat mineralinin hızlı tutunmaya az oranda da olsa katkısı kesikli, kolon ve modelsel yaklaşımlarla tespit edilmiştir. Organik madde bileşeninin yaklaşık % 92'si (hümik, fluvik asit vs.) permanganat ile okside olmasına karşın geriye kalan kısım (kerojen, siyah karbon vs.) oksidasyona dayanıklıdır. Oksidasyona dayanıklı olan bu kısım TCE'nin toprağa tutunumu ve geri-bırakmasında da oldukça etkin rol oynamaktadır. Kinetikle sınırlı geri-bırakma davranışının varlığı tutunmuş TCE kütlesinin oksidasyon performansına önemli derecede etki etmektedir. Yükseltgeyici dozuna karar verilirken, TCE'nin oksidasyon hızının tutunma hızından yüksek olduğu yükseltgeyici dozu asgari olarak seçilmelidir.

Ana kaya-toprak kontağında yer alan saf TCE kütlelerinin yok edilme performansı, kirletici kaynak bölgelerinin yerlerinin iyi tespit edilmesine bağlıdır. Kaynak zonlarının bilinmesi durumunda, bu zonlara yapılacak multi enjeksiyonlar ve uygun bekleme süreleri sonucu etkin ve başarılı bir oksidasyon işlemi sağlanabileceği çalışma kapsamında görülmüştür. Kirletici kaynak zonların net bilinmemesi durumunda, kirletici zonların permanganat ile yıkanma/süpürülme işleminin başarısı, akım zonları içindeki heterojenlikten ve tercihi akım yollarının varlığından etkilenmesi muhtemeldir. Bu durum temizleme sürelerinin uzamasına ve gerektiğinden fazla yükseltgeyici tüketimine neden olmaktadır. Kaynak zonların sürekli yıkama işlemi yerine, belirli zaman aralıklara yapılacak ve oksidasyon işlemine yeterli zaman tanıyacak multi yıkama işlemleri, oksidasyonun verimini arttıracağı düşünülmektedir. Saf faz TCE kütlesinin % 99'dan fazlası ortamdan

uzaklaştırılabilmesine rağmen, geriye kalan kütle uzun vadede sınır değerin üzerinde (>5 μg/L) TCE konsantrasyonu üretebilir. Dolayısıyla, oksidasyon işleminin başarısından ve sistemdeki tüm kaynak zonlarının yok edildiğinden emin olmak için, yeraltısuları belirli aralıklara izlenerek TCE konsantrasyonunda bir artışın olup olmadığı mutlaka kontrol edilmelidir.

Özetle, potasyum permanganatlı oksidasyon teknolojisinin karstik sistemlerde depolanan saf faz TCE kütlelerini okside ederek yok etme potansiyeli yüksektir. Teknolojinin başarısı sahaya özgü olup, saha karakterizasyonu ve oksidasyona etki eden tüm faktörler detaylı bir şekilde laboratuvar ölçeğinde araştırılmalıdır. Karakterize edilen tüm unsurların arazi ölçeğinde uygulamaya geçmeden önce belirlenmesi saha çalışmalarının planlanmasında kullanılması teknolojinin başarısını, süresini ve maliyetini olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Akyol N. H., Yolcubal I., Imer D., Sorption and transport of trichloroethylene in caliche soil, *Chemosphere*, 2011, **82**, 809-816.

Aley T. J., Discussion of a conceptual model for DNAPL transport in karst ground water basins by Caroline M. Loop and William B. White, *Ground Water*, 2001, **39**, 483-484.

Anderson M. R., Johnson R. L., Pankow J. F., Dissolution from a well-defined residual source, *Ground Water*, 1992, **30**, 250-256.

Ball W. P., Roberts P. V., Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1237–1249.

Barcelona M. J., Holm R. T., Oxidation–reduction capacities of aquifer solids, *Environ. Sci. Technol.,* 1991, **25**, 1565–1572.

Berisford Y. C., Bush P. B., Blake J. I., Bayer C. I., Use of mini-sprinklers to strip trichloroethylene and tetrachloroethylene from contaminated ground water, *J. Environ. Qual.*, 2003, **32**, 801-815.

Boving T. B., Brusseau M. L., Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media: Comparison of several solubilization agents, *J. Contam. Hydrol.*, 2000, **42**, 51-67.

Boyd S. A., Mortland M. M., Chiou C. T., Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethyl ammoniumsmectite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, **52**, 652–657.

Brusseau M. L., Carroll K. C., Allen T., Baker J., Diguiseppi W., Hatton J., Morrison C., Russo A., Berkompas J., Impact of in-situ chemical oxidation on contaminant mass discharge:Linking source-zone and plume-scale characterizations of remediation performance, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 5352-5358.

Brusseau M. L., Jessup R. E., Rao P. S. C., Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes, *Environ. Sci. Technol.,* 1991a*,* **25**, 134–142.

Brusseau M. L., Larsen T., Christensen T. H., Rate-limited sorption and non equilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials, *Water Resour. Res.*, 1991b, **27**, 1137–1145.

Brusseau M. L., Nelson N. T., Oostrom M., Zhang Z., Johnson G., Wietsma T.W., Influence of heterogeneity and sampling method on aqueous concentrations associated with NAPL dissolution, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 3657-3664.

Brusseau M. L., Nelson N. T., Zhang Z., Blue J. E., Rohrer J., Allen T., Source-zone characterization of a chlorinated-solvent contaminated superfund site in Tucson AZ, *J. Contam. Hydrol.,* 2007*,* **90**, 21–40.

Brusseau M. L., Rao P. S. C., Jessup R. E., Davidson J. M., Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium, *J. Contam. Hydrol.*, 1989, 4, 223–240.

Brusseau M. L., Reid M. E., Nonequilibrium sorption of organic chemicals by low organic carbon aquifer materials, *Chemosphere*, 1991, **22**, 341–350.

Brusseau M. L., Zhang Z., Nelson N. T., Cain R. B., Tick G. R., Oostrom M., Dissolution of nonuniformly distributed immiscible liquid: Intermediate-scale experiments and mathematical modeling, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1033-1041.

Bryant D., Battey T., Coleman K., Mullen D., Wood R., Permanganate in-situ chemical oxidation of TCE in a fractured bedrock aquifer, *EPA-Groundwater Currents*, 2003, **43**, 1-2.

Carroll K. C., Artiola J. F., Brusseau M. L., Transport of molybdenum in a biosolid-amended alkaline soil, *Chemosphere*, 2006, **65**, 778-785.

Cheng H., Reinhard M., Measuring hydrophobic micropore volumes in geosorbents from trichloroethylene desorption data, *Environ. Sci. Technol.,* 2006**, 40**, 3595–3602.

Cohen R. M., Mercer J. W., DNAPL site evaluation: Boca Raton, Fla., CRC Press, 1993.

Conrad S. H., Glass R. J., Peplinski W. J., Bench-scale visualization of DNAPL remediation processes in analog heterogeneous aquifers: Surfactant floods and in situ oxidation using permanganate, *J. Contam. Hydrol.*, 2002, **58**, 13-49.

Cost Action 65., Hydrogeological Aspects of Groundwater Protection in Karst Areas: Guidelines, Centre Hydrogeol Univ Neuchatel, *Bulleton Hydrogeology*, 1995, **14**, 35-48.

Crimi M. L., Ko S., Control of manganese dioxide particles resulting from in situ chemical oxidation using permanganate, *Chemosphere*, 2009, **74**, 847-853.

Crimi M. L., Siegrist R. L., Impact of reaction conditions on MnO_2 genesis during permanganate oxidation, *J. Environ. Eng.*, 2004, **130**, 562-572.

Crowe S. A., O'Neill A. H., Kulczycki E.,Weisener C. G., Roberts J. A., Fowle D. A., Reductive dissolution of trace metals from sediments, *Geomicrobiol. J.*, 2007, **24**, 157–165.

Culver T. B., Hallisey S. P., Sahoo D., Deitsch J. J., Smith J. A., Modeling the desorption of organic contaminants from long-term contaminated soil using distributed mass transport rates, *Environ. Sci. Technol.,* 1997*,* **31**, 6, 1581–1587.

Curtis G. P., Roberts P. V., Reinhard M., A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility, *Water Resour. Res.*, 1986, **22**, 2059–2067.

Davranche M., Bollinger J. C., Heavy metal desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reductive conditions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **227**, 531–539.

Dettmers D. L., Macbeth T. W., Sorenson K. S., Nelson L. O., Harris P. E., Peterson L. N., Mecham P. E., Rothermel J. S., Remediation of a TCE plume using a three-component strategy, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 2006, **10**, 116-125.

Dickson J. R., Stenson R., Insufficient source area remediation results in the rebound of TCE breakdown products in groundwater, *Remediation*, 2011, 87-103.

Difilippo E. L., Carroll K. C., Brusseau M. L., Impact of organic-liquid distribution and flow-field heterogeneity on reductions in mass flux, *J. Contam. Hydrol.*, 2010, **115**, 14–25.

DOE (U.S Department of Energy), In situ chemical oxidation using potassium permanganate, *Office of Science and Technology Innovative Technology Summary Report,* 1999.

Drescher E., Gavaskar A. R., Sass B. M., Cumming L. J., Drescher M. J., Williamson T. K., Batch and column testing to evaluate chemical oxidation of DNAPL source zones. *In Proc. from the 1st International Conf. on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*; Battelle: Monterey, CA, 1998.

Environmental Protection Agency (EPA), Performance evaluations of pump and treat remediations, 1989.

Environmental Protection Agency (EPA), Methods for monitoring pump and treat performance, 1994.

Environmental Protection Agency (EPA), Site characterization technologies for DNAPL investigations, 2004.

Environmental Protection Agency (EPA), Method 9045 D, Soil and Waste pH, 2004.

Farrell J., Grassian D., Jones M., Investigation of mechanisms contributing to slow desorption of hydrophobic organic compounds from mineral solids, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 1237–1243.

Farrell J., Manspeaker C., Luo J., Understanding competitive adsorption of water and trichloroethylene in a high-silica Y zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **59**, 205–214.

Farrell J., Reinhard M., Desorption of halogenated organics from model solids, sediments and soil under unsaturated conditions. 2. Kinetics**,** *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 63–72.

Feenstra S., Cherry J. A., Subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals, *The International Association of Hydrogeologists*, Halifax, Nova Scotia, 1988.

Ford D. C., Williams P. W., Karst Geomorphology and Hydrology, London, *Academic Division of Unwin Hyman Ltd*., 601, 1989.

Gates-Anderson D. D., Siegrist R. L., In-situ chemical oxidation of trichloroethylene using hydrogen peroxide, *J. Environ. Eng.*, 1995, **121**, 639-644.

Gates-Anderson D. D., Siegrist R. L., Cline S. R., Comparison of potassium permanganate and hydrogen peroxide as chemical oxidants for organically contaminated soils, *J. Environ. Eng.*, 2001, **127**, 337-347.

Gaudet J. P., Jegat H., Vachaud G., Wierenga P. J, Solute transfer, with exchange between mobile and immobile water, through unsaturated sand, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977*,* **41**, 665–671.

Grathwohl P., Reinhard M., Desorption of trichloroethylene in aquifer material. rate limitation at the grain scale, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **36**, 89–108.

Hamman C. L., McEwen J. B., Myers A. G., Guide to selection of water treatment processes, In: F.W. Pontius (Editor), *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, 157-188, 1990.

Haselow J. S., Siegrist R. L., Crimi M., Jarosch T., Estimating the total oxidant demand for in situ chemical oxidation design**.,** *Remediat. J.*, 2003, **13**, 5–16.

Heiderscheidt J. L., Siegrist T. H., Illangasekare T. H., Intermediate-scale 2D experimental investigation of in situ chemical oxidation using potassium permanganate for remediation of complex DNAPL source zones, *J. Contam. Hydrol.*, 2008, **102**, 3-16.

Honning J., Broholm M. M., Larsen T. H., Oxidation kinetics and consumption of potassium permanganate in moraine clay, *3rd International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater (ORT-3)*, San Diego, CA, 2004.

Honning J., Broholm M. M., Bjerg P. L., Role of diffusion in chemical oxidation of PCE in a dual permeability system, *Environ. Sci. Technol.*, 2007a**, 41**, 8426–8432.

Honning J., Broholm M. M., Bjerg P. L., Quantification of potassium permanganate consumption and PCE oxidation in subsurface materials, *J. Contam. Hydrol.,* 2007b, **90**, 221–230.

Hrapovic L., Sleep B. E., Major D. J., Hood E. D., Laboratory study of treatment of trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 2888-2897.

Hu M. Q., Brusseau M. L., Coupled effects of nonlinear rate-limited sorption and biodegradation on transport of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil, *Environ. Toxicol. Chem.*, 1998, **17**, 1673–1680.

Huang K. C., Hoag G. E., Chheda P., Woody B. A., Dobbs G. M., A pilot scale study of oxidation of trichloroethylene by sodium permanganate, *Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, USA, 145-152, 2000.

Huang K. C., Hoag G. E., Cheeda P., Woody B. A., Dobbs G. M., Chemical oxidation of trichloroethylene with potassium permanganate in a porous medium, *Adv. Environ. Res.*, 2002, **7**, 217-229.

Huang K. C., Hoag G. E., Woody B. A., Bernard A., Dobbs G. M., Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: A kinetic study, *J. Hazard. Mater.*, 2001, **87**, 155-169.

Hunkeler D., Aravena R., Parker B. L., Cherry J. A., Diao X., Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: Laboratory and field studies, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 798–804.

Imhoff P. T., Thyrum G. P., Miller C. T., Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media. 2. Experimental observations, *Water Resour. Res.*, 1996, **32**, 1929-1942.

Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC), Regulatory Overview: DNAPL Source Reduction: Facing the Challenge, 2002.

Johnson G. R., Norris D. K., Brusseau M. L., Mass removal and low concentration tailing of trichloroethene in freshly-amended, synthetically aged and field-contaminated aquifer material, *Chemosphere*, 2009, **75**, 542–548.

Johnson G. R., Zhang Z., Brusseau M. L., Characterizing and quantifying the impact of immiscible liquid dissolution and nonlinear, rate-limited sorption/ desorption on low-concentration elution tailing, *Water Resour. Res.*, 2003, **39**, 61–68.

Kamra S. K., Lennartz B., Van Genuchten M. T., Widmoser P., Evaluating non equilibrium solute transport in small soil columns. *J. Contam. Hydrol.,* 2001*,* **48**, 189–212.

Kao C. M., Wu M. J., Enhanced TCDD degradation by Fenton reagent preoxidation, *J. Hazard. Mater.*, 2000, **74**, 197–211.

Kao C. M., Huang K. D., Wang J. Y., Chen T. Y., Chien T. Y., Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: A laboratory and kinetics study, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **153**, 919-927.

Kempf A., Brusseau M. L., Impact of non-ideal sorption on low-concentration tailing behavior for atrazine transport in two natural porous media, *Chemosphere,* 2009*,* **77**, 877–882.

Kim T. J., Chrysikopoulos C. V., Mass transfer correlations for nonaqueous phase liquid pool dissolution in saturated porous media, *Water Resour. Res.*, 1999, **35**, 449-459.

Krothe N. C., Groundwater flow and contaminant transport through the epikarst in two karst drainage systems, USA, *Mater. Geoenviron.*, 2003, **50**, 77-80.

Langer V. W., Novakowski K. S., Woodbury A. D., Sorption of trichloroethene onto stylolites, *J. Contam. Hydrol.*, 1999, **40**, 1-23.

Lee E. S., Seol Y., Fang Y. C., Schwartz F. W., Destruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene, *Environ. Sci. Technol.,* 2003*,* **37**, 2540-2546.

Li J., Werth C. J., Slow desorption mechanisms of volatile organic chemical mixtures in soil and sediment micropores, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 440–448.

Li X. D., Schwartz F. W., DNAPL remediation with in-situ chemical oxidation using potassium permanganate, I. Mineralogy of Mn Oxide and its dissolution in organic acids, *J. Contam. Hydrol.,* 2004a, **68**, 39-53.

Li X. D., Schwartz F. W., DNAPL mass transfer and permaibility reduction during in-situ chemical oxidation with permanganate, *Geophys. Res. Lett.,* 2004b **31**.

Li X. D., Schwartz F. W., DNAPL remediation with in-situ chemical oxidation using potassium permanganate, II. Increasing removel efficiency by dissolving Mn oxide precipitates**,** *J. Contam. Hydrol.,* 2004c, **68**, 269-287.

Li Z., Hanlie H., Combination of surfactant solubilization with permanganate oxidation for DNAPL remediation, *Water Res.*, 2008, **42**.

Lin C., Lo S., Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system, *Water Res.*, 2005, **39**, 1037–1046.

Liu B. W., Chou M. S., Kao C. M., Huang B. J., Ozone/UV decolorization of dye finishing waste waters, *J. Ozone Sci. Engineering.*, 2004, **26**, 106–112.

Loomer D. B., Al T. A., Banks V. J., Parker B. L., Mayer K. L., Manganese and trace-metal mobility under reducing conditions following in situ oxidation of TCE by $KMnO_4$: A laboratory column experiment, *J. Contam. Hydrol.*, 2011, **119**, 13-24.

Loop C. M., White W. B., A conceptual model for DNAPL transport in karst, *Ground Water,* 2011**, 39**, 119-127.

Luo J., Farrell J., Examination of hydrophobic contaminant adsorption in mineral micropores with grand canonical Monte Carlo simulations, *Environ. Sci. Technol.,* 2003**, 37**, 1775–1782.

MacKinnon L. K., Thomson N. R., Laboratory-scale in situ chemical oxidation of a perchloroethylene pool using permanganate, *J. Contam. Hydrol.*, 2002, **56**, 49–74.

Mahal M. K., Murao A., Johnson G. R., Russo A., Brusseau M. L., Non-ideal behavior during complete dissolution of organic immiscible liquid: 2. Ideal porous media. *Water, Air Soil Poll.*, 2010, **213**, 191-197.

Marble J. C., The influence of physical heterogeneity on immiscible liquid dissolution and permeaibility-based in-situ remediation, Ph D. Dissertation, The University of Arizona, Tucson, 2006.

Marble J. C., Carroll K. C., Januosek H., Brusseau M. L., In-situ oxidation and associated mass-flux-reduction/mass-removal behavior for systems with organic liquid located in lower-permeability sediments, *J. Contam. Hydrol.*, 2010, **117**, 82-93.

Mckay D. J., Stark J. A., Young B. L., Govoni J. W., Berini C. W., Cronan T. J., Hewitt T. J., A field demonstration of trichloroethylene oxidation using potassium permanganate. *Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, USA,109-116, 2000.

Mercer J. W., Cohen R. M., A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 1990, **6**, 107-163.

Miller C. T., Poirier-McNeill M. M., Mayer A. S., Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics, *Water Resour. Res.*, 1990, **26**, 2783-2796.

Mumford K. G., Thomson N. R., Allen-King R. M., Investigating the kinetic nature of natural oxidant demand during ISCO, *Proc. from the 3rd International Conf. on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Batelle, Monterey, Ca, 2002.

Mumford K. G., Thomson N. R., Allen-King R. M., Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 2835–2849.

National Research Council (NRC)., Alternatives for groundwater cleanup, *National Academy of Sciences*, Washington D.C, 1994.

Pankow J. F., Cherry J. A., Dense chlorinated solvents and other DNAPLS in groundwater, History, Behavior, and Remediation, *Waterloo Press*, Portland, Oregon, 1996.

Piatt J. J., Brusseau M. L., Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter, *Environ. Sci. Technol.,* 1998*,* **32**, 1604–1608.

Pignatello J. J., Ferrandino F. J., Huang L. Q., Elution of aged and freshly added herbicides from a soil, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 1563–1571.

Pignatello J. J., Xing B., Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, *Environ. Sci. Technol.,* 1995*,* **30**, 1-11.

Poulson S. R., Naraoka H., Carbon isotope fractionation during permanganate oxidation of chlorinated ethylenes (cDCE, TCE, PCE), *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 3270-3274.

Powers S. E., Abriola L. M., Weber W. J., An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates, *Water Resour. Res.*, 1992, **28**, 2691-2705.

Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M., Weber W. J., Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems, *Water Resour. Res.,* 1991, **27**, 463-477.

Powers S. E., Nambi I. M., Curry G. W., Non-aqueous phase liquid dissolution in heterogeneous systems: Mechanisms and a local equilibrium modeling approach, *Water Resour. Res.*, 1998, **34**, 3293-3302.

Quantin C., Becquer T., Rouiller J. H., Berthelin J., Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol, *Biogeochemistry*, 2001, **53**, 323–340.

Rinaldi A., Da Silva M. R., Degradation of BTX in contaminated soil by using hydrogen peroxide (H_2O_2) and potassium permanganate ($KMnO_4$), *Water, Air Soil Poll.*, 2011, **217**, 245-254.

Rivette M. O., Feenstra S., Dissolution of an emplaced source of DNAPL in a natural aquifer setting, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 447-455.

Ruffino B., Zanetti M., Adsorption study of several hydrophobic organic contaminants on an aquifer material, *Am. J. Environ. Sci.*, 2009, **5**, 507–515.

Russo A., Mahal M. K., Brusseau M. L., Nonideal behavior during complete dissolution of organic immiscible liquid: 1. Natural porous media, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **172**, 208–213.

Russo A., Johnson G. R., Schnaar G., Brusseau M. L., Nonideal transport of contaminants in heterogeneous porous media: 8. Characterizing and modeling asymptotic contaminant-elution tailing for several soils and aquifer sediments, *Chemosphere*, 2010, **81**, 366–371.

Ryan S., Dense nonaqueous phase liquid cleanup: Accomplishments at twelve NPL sites, National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S, *Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation and Field Services Division*, Washington, DC, 2010.

Schnar M., Truax C., Farquhar G., Hood E., Gonulla T., Stickney B., Laboratory and controlled field experiments using potassium permanganate to remediate trichloroethylene and tetrachloroethylene DNAPLs in porous media, *J. Contam. Hydrol.*, 1998, **29**, 205-224.

Schwille F., Dense chlorinated solvents in porous and fractured media: (English translation by Pankow, J.F.), Boca Raton., *CRC Press*, 1988.

Scroth M. H., Ostrom M., Wietsma T. W., Istok J. D., In situ oxidation of trichloroethylene by permanganate-effects on porous medium hydraulic properties, *J. Contam. Hydrol.*, 2001, **50**, 79-98.

Seol Y., Schwartz F. W., Phase-transfer catalysis applied to the oxidation of nonaqueous phase trichloroethylene by potassium permanganate, *J. Contam. Hydrol.*, 2000, **44**, 185-201.

Seol Y., Zhang H., Schwartz F. W., A review of in-situ chemical oxidation and heterogeneity, *Environ. Engineering Geosci.*, 2003, **9**, 37-49.

Seyfried M. S., Rao P. S. C., Solute transport in undisturbed columns of an tropical soil: Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J. Journal.*, 1987**, 51**, 1434–1443.

Shih Y., Sorption of trichloroethylene in humic acid studied by experimental investigations and molecular dynamics simulations, *Soil Sci. Soc. Am. J. Journal.*, 2007, **71**, 1813–1821.

Siegrist R. L., Lowe K. S., Murdoch L. C., Case T. L., Pickering D. A., In-situ oxidation by fracture emplaced reactive solids, *J. Environ. Eng.*, 1999, **125**, 429-440.

Siegrist R. L., Urynowicz M. A., West O. R., Crimi M. L., Lowe K. S., Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate, *Battelle Press*, Columbus, OH, USA, 2001.

Siegrist R. L., Urynowicz M. A., West O. R., Crimi M. L., Lowe K. S., Genesis and effects of particles produced during in-situ chemical oxidation using permanganate, *J. Environ. Eng.*, 2002, **128**, 1068-1079.

Silva P. T., Silva V. L., Neto B. B., Simonnot B., Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 1269-1273.

Simpson J. A., Bowman R. S., Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite**.** *J. Contam. Hydrol.*, 2009, **108**, 1–11.

Simunek J., Van Genuchten M. T., Sejna M., Toride N., Leij F. J., Studio of analytical models for solving convection–dispersion equation (STANMOD), Version 2.2. *USDA–ARS. US Salinity Lab*., Riverside, CA, 1999.

Struse A. M., Siegrist R. L., Dawson H. E., Urynowicz M. A., Diffusive transport of permanganate during in-situ oxidation, *J. Environ. Eng.*, 2002, **128,** 327-334.

Su C., Pulse R. W., Kinetics of trichloroethene reduction by zero valent iron and tin: Pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 163–168.

Thomson N. R., Hood E. D., Farguhar G. J., Permanganate treatment of an emplaced DNAPL Source, *Ground Water Monit. R.*, 2007, **27**, 74-85.

Tick G. R., Lourenso F., Wood A. L., Brusseau M. L., Pilot-scale demonstration of cyclodextrin as a solubility-enhancement agent for the remediation of a tetrachloroethene-contaminated aquifer, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 5829-5834.

Tick G., Rincon E., Effect of enhanced solubilization agents on dissolution and mass flux from uniformly distributed immiscible liquid trichloroethylene (TCE) in homogeneous porous media, *Water, Air Soil Poll.*, 2009, **204**, 315-332.

Toride N., Leij F. J., Van Genuchten M. T., The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.1. *Research Report, 137. USDA–ARS*, U.S. Salinity Lab., Riverside, C.A, 1995.

Tsai T. T., Kao C. M., Yeh T. Y., Lianga S. H., Chiena H. Y., Application of surfactant enhanced permanganate oxidation and bidegradation of trichloroethylene in groundwater, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**, 111-119.

Tsitonaki A., Petri B., Crimi M., Mosbaek B., Siegrist R. L., Bjerg P. L., In-situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **40**, 55-91.

Urynowicz M. A., Balu B., Udayasankar U., Kinetics of natural oxidant demand by permanganate in aquifer solids, *J. Contam. Hydrol.*, 2008, **96**, 187-194.

Urynowicz M. A., Siegrist R. L., Interphase mass transfer during chemical oxidation of TCE DNAPL in an aqueous system, *J. Contam. Hydrol.*, 2005, **80**, 93-106.

Xu X., Interaction of chemical oxidants with aquifer materials, Ph D Dissertation, University of Waterloo, Ontario, 2006.

Xu X., Thomson N. R., A long-term bench-scale investigation of permanganate consumption by aquifer materials, *J. Contam. Hydrol.*, 2009, **110**, 73-86.

Valocchi A. J., Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, 1985, **21**, 808-820.

Van Genuchten M. T., Parker J. C., Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns, *Soil Sci. Soc. Am. J. Journal.*, 1984, **48**, 703–708.

Vella P. A., Standard test method for determining the permanganate soil oxidant demand (Screening Phase, PSOD-1) Draft procedure, Carus Chemical, *Engineering Issue In-Situ Chemical Oxidation,* 2005*,* **58**.

Vella P. A., Veronda B., Oxidation of trichloroethylene: A comprasion of potassium permanganate and fenton's reagent, chemical oxidation, *Technology for the Nineties in Proceedings of the third İnternational Symposium*, PA, USA, 75-82, 1992.

Vesper D. J., Loop C. M., White W. B., Contaminant transport in karst aquifer, *Theor. Appl. Karstol.*, 2001, **13-14**, 101-111.

Waldemer R., Tratnyek P. G., Kinetics of contaminant degradation by permanganate, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 1055-1061.

Werner P. G., Helmke M. F., Chemical oxidation of tetrachloroethylene in a fractured saprolite/bedrock aquifer, *Remediation*, 2003, 95-107.

West M. R., Grant G. P., Gerhard J. I., Kueper B. H., The influence of precipitate formation on the chemical oxidation of TCE DNAPL with potassium permanganate, *Adv. Water Res.*, 2008, **31**, 324-338.

Weston R., Summary report for the in-situ chemical oxidation remediation pilot study of the bedrock aquifer at the Southeastern Disposal Area, *Letterkeny Army Depot*, Chambersburg, PA, USA, 2000.

Williams P. W., The role of the subcutaneous zone in karst hydrology*, J. Hydrol.*, 1983, **61**, 45-67.

Wolfe W. J., Connor J. H., Preliminary conceptual models of chlorinated solvent accumulation in karst aquifers, *U.S. Geological Survey Karst Interest Group Proceedings, Water-Resources Investigations Report*, 01-4011,157-162, 2001.

Wolfe W. J., Hough C. J., Webbers A., Diehl T. H., Preliminary conceptual models of the occurence, fate and transport of chlorinated solvents in karst regions of Tennesse. *U.S Geological Survey Water Resources Investigations Report,* 97-4097, 1997.

Woo N. C., Hyun S. G., Park W. W., Lee E. S., Schwartz F. W., Characteristics of permanganate oxidation of TCE at low reagent concentrations, *Environ. Technol.*, 2009, **30**, 1337-1342.

Yan Y. E., Schwartz F. W., Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate, *J. Contam. Hydrol.*, 1999**, 37**, 345–1365.

Yan Y. E., Schwartz F. W., Kinetics and mechanisms for TCE oxidation by permanganate: A kinetic study, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 2535-2541.

Yolcubal I., Akyol N. H., Retention and transport of hexavalent chromium in calcareous karst soils, *Turkish J. Earth Sci.*, 2007, **16**, 1-17.

Yolcubal I., Akyol N. H., Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption, *Chemosphere*, 2008, **73**, 1300-1307.

Zachara J. M., Fredrickson J. K., Smith S. C., Gassman P. L., Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe(III) reducing bacterium, *J. Geo. Soc. Met. Soc.*, 2001, **65**, 75–93.

Zhai X., Hua L., Rao P., Cosolvent enhanced chemical oxidation of perchloroethylene by potassium permanganate, *J. Contam. Hydrol.*, 2006, **82**, 61-74.

Zhang Z., Brusseau M. L., Nonideal transport of reactive porous media: 7. Distributed-domain model incorporating immiscible-liquid dissolution and rate-limited sorption/desorption, *J. Contam. Hydrol.*, 2004, **74**, 83–103.

Zhao H., Vance G., Sorption of trichloroethylene by organo-clays in the presence of humic substances, *Water Res.*, 1998, **32**, 3710–3716.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Akyol N. H., Russo A., Brusseau M. L., Impact of enhanced-flushing reagents and organic liquid distribution on mass removal and mass-flux reduction, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, USA, 5-9 Dec 2011

Akyol N. H., Russo A., Brusseau M. L., Yolcubal I., In situ remediation of chlorinated-solvent contaminated source zones, *WSP Water Forum*, Tucson, AZ, 2010

Akyol N. H., Russo A., Brusseau M. L., Yolcubal I., In situ remediation of chlorinated-solvent contaminated source zones, *Earth Week*, Tucson, AZ, 30 March - 2 April 2011

Akyol N. H., Yolcubal I., Hekzavalent kromun karbonatlı topraklarda taşınımı ve tutunumu, *II.Ulusal Jeokimya Sempozyumu*, TÜBİTAK, Bursa, 2-4 Kasım 2006

Akyol N. H., Yolcubal I., Retention and transport of hexavalent chromium in a calcareous karst soil, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, USA, 11-15 December 2006

Akyol N. H., Yolcubal I., Arsenik ve hekzavalent kromun karbonatlı topraklardaki mobilitesi, *60. Türkiye Jeoloji Kurultayı*, Ankara, 16-22 Nisan 2007

Akyol N. H., Yolcubal I., In situ chemical oxidation of trichloroethylene using potassium permanganate in calcareous soil, *International Groundwater Symposium*, İstanbul, 18-20 June 2008

Akyol N. H., Yolcubal I., Sorption of trichloroethylene onto calcareous soil, *International Groundwater Symposium*, Istanbul, 18-20 June 2008

Akyol N. H., Yolcubal I., In situ chemical oxidation of residual TCE in epikarst, *WASET*, Amsterdam, Netherlands, 23-25 September 2009

Akyol N. H., Yolcubal I., In-situ remediation of chlorinated solvents in karst aquifers using potassium permanganate, *Earth Week*, Tucson, AZ, 30 March - 2 April 2011

Akyol N. H., Yolcubal I., Imer D., Sorption and transport of trichloroethylene in caliche soil, *Chemosphere*, 2011, **82**, 809-816

Borden A. K., Brusseau M. L., Carroll K. C., McMillan A., **Akyol N.H.**, Berkompas J., Miao Z., Jordan F., Tick G., Waugh W. J., Glenn E. P., Ethanol addition for enhancing denitrification at the Uranium Mill Tailing Site in Monument Valley, Arizona, *Water, Air Soil Poll.*, 2012, **223**, 755-763

Borden A. K., Carroll K. C., **Akyol N. H**., Berkompas J., Miao Z., Jordan F., Waugh W. J., Glenn E. P., Brusseau M. L., Pilot tests of enhanced denitrification using ethanol, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, USA, 13-17 December 2010

Doğrul A., **Akyol N. H**., Yolcubal I., Çobanoğlu G., Kocaeli bölgesinde atmosferik ağır metal çökeliminin karayosunu ve likenler kullanarak izlenmesi, *II. Ulusal Jeokimya Sempozyumu*, Bursa, 2-4 Kasım 2006

Doğrul A., **Akyol N. H**., Yolcubal I., Çobanoğlu G., Kocaeli ili çevresinde atmosferik ağır metal çökeliminin karayosunu ve liken analizi yöntemiyle belirlenmesi, *60.Türkiye Jeoloji Kurultayı*, Ankara, 16-22 Nisan 2007

Doğrul A., **Akyol N. H**., Yolcubal I., Çobanoğlu G., Kocaeli ili çevresinde atmosferik ağır metal çökeliminin liken ve karayosunu analizi yöntemiyle belirlenmesi, *IV Atmosfer Bilimleri Sempozyumu*, İstanbul, 25-28 Mart 2008

Dogrul A., Yolcubal I., **Akyol N. H**., Cobanoglu G., Biomonitoring of airborne metals using the Lichen Xanthoria parietina in Kocaeli Province, Turkey*, Ecological Indicators*, 2012, **18**, 632-643

McMillan A., Borden A. K., Brusseau M. L., Carrol K. C., **Akyol N. H**., Berkompas J., Miao Z., Jordan F., Tick G., Waugh W. J., Glenn E. P., Ethanol addition for enhancing denitrification at the Uranium Mill Tailing Site in Monument Valley, Arizona, *Earth Week*, Tucson, AZ, 30 March - 2 April 2011

McMillan A., Borden A. K., Brusseau M. L., Carroll K. C., **Akyol N. H**., Berkompas J., Miao Z., Jordan F., Tick G., Waugh W. J., Glenn E. P., Long-term effects of ethanol addition on denitrification at the Uranium Mill Tailing Site in Monument Valley, Arizona, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, USA, 5-9 Dec 2011

Miao Z., Carreón-Diazconti C., Carroll K. C., McMillan A., **Akyol N. H**., Brusseau, M. L., Characterization sulfate sources and enhanced reduction at a mining site, *Earth Week*, Tucson, AZ, 30 March - 2 April 2011

Russo A., **Akyol N. H**., Schnaar G. A., Johnson G. R., Yolcubal I., Brusseau M.L., Non-ideal sorption-desorption and extensive elution tailing, *AGU Fall Meeting*, San Francisco, USA, 5-9 Dec 2011

Yolcubal I., **Akyol N. H**., Retention and transport of hexavalent chromium in a calcareous karst soil*, Turkish J. Earth Sci.*, 2007, **16**, 363-379

Yolcubal I., **Akyol N. H**., Adsorption and transport of arsenate in carbonate rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption, *Chemosphere*, 2008, **73**, 1151-1378

ÖZGEÇMİŞ

Nihat Hakan AKYOL 1981 yılında İstanbul'da doğmuştur. 1987 yılında ilk öğrenimine İstanbul'da başlamıştır. Orta ve lise öğrenimini 1992-1999 tarihleri arasında İstek Vakfı Özel Kartal Uluğbey Lisesin'de tamamladıktan sonra 1999 yılında KOÜ Jeoloji Mühendisliği bölümünü kazanmış ve 2003 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl KOÜ Jeoloji Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamış ve araştırma görevlisi olarak atanmıştır. 2006 yılında KOU Jeoloji Mühendisliği yüksek lisans programından mezun olmuştur. 2006 yılı Eylül ayında aynı bölümde doktora eğitimine başlamıştır. 2010 Ocak-2011 Ağustos tarihleri arasında ABD'deki Arizona Üniversite'nde Uzman Araştırmacı olarak görev yapmıştır. Halen KOU Jeoloji Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Nihat Hakan AKYOL evli ve bir çocuk babasıdır.