T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AEROBİK DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

BURCU ALAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET SİNAN BİLGİLİ

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AEROBİK DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Burcu ALAN tarafından hazırlanan tez çalışması 27.04.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Güleda ENGİN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. İbrahim DEMİR

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, TÜBİTAK Çevre Atmosfer Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu (ÇAYDAG)' nun 112Y320 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Günümüzde artan nüfusa bağlı olarak değişen katı atıkların miktarı ve buna bağlı olarak atıkların oluşturacağı çevresel etkiler artmaktadır. Düzenli depolama katı atık bertarafında ekonomik avantajları dolayısıyla yaygın olarak kullanılan nihai bir bertaraf yöntemidir. Nano malzeme üretimine olan yoğun ilginin artmasına bağlı olarak düzenli depo sahalarına gelen nano atık miktarlarında da yüksek oranda artış beklenmektedir. Düzenli depo sahalarında depolanmış nano malzemelerin depo gövdesindeki davranışlarının belirlenmesi, bu malzemelerin ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri, sızıntı suyu özelliklerinde yol açabileceği değişikliklerin belirlenmesi, nano malzemelerin günlük hayattaki kullanım alanlarında meydana gelen artışa bağlı olarak kritik bir önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın yürütülmesinde ve yönlendirilmesinde göstermiş olduğu ilgi ve yardımlardan dolayı hocam Doç. Dr. Mehmet Sinan Bilgili'ye sonsuz şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuarlarında gerçekleştirilmesine imkan veren İnşaat Fakültesi Dekanı sayın hocam Prof. Dr. Ahmet Demir ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın hocam Prof. Dr. Güleda Onkal Engin başta olmak üzere Çevre Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bana her konuda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Yüksek Çevre Mühendisi Senem Yazıcı Güvenç'e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak da her zaman yanımda olarak bana destek veren aileme teşekkürlerimi sunarım.

Nisan, 2016

Burcu ALAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xiii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ 4

2.1 Nanoteknoloji ve Tarihsel Gelişimi 4
2.2 Nanomalzemelerin Tanımı ve Özellikleri 5
2.2.1 Gümüş Nanopartiküller (Ag NPs) 10
2.2.2 Titanyumdioksit Nanopartiküller (TiO_2 NPs) 11
2.3 Nanopartiküllerin Farklı Çevresel Ortamlarda Davranış ve Taşınımları 13
2.4 Nano-Atık Oluşumu ve Yönetimi 15
2.5 Nanopartiküller ve Katı Atıklar Arasındaki Etkileşimler Üzerine Yapılmış Çalışmalar 24

BÖLÜM 3

KATI ATIKLAR 27

3.1 Katı Atıkların Miktar ve Özellikleri 28
3.2 Katı Atıkların Düzenli Depolanması 30
3.3 Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Ayrışması 31
3.4 Aerobik Depolama 31
3.4.1 Aerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler 32

3.4.1.1 Havalandırma Miktarı 33
3.4.1.2 pH 33
3.4.1.3 Sıcaklık 34
3.4.1.4 Su Muhtevası 34
3.4.1.5 C/N Oranı 35
3.4.1.6 Mikroorganizma Türleri 36
3.5 Aerobik ve Anaerobik Depolamanın Karşılaştırılması 36

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOD 38

4.1 Katı Atık Reaktörleri 39
4.2 Deneysel Çalışmalar 48
4.2.1 Sızıntı Suyu ve Katı Atık Analizleri 48
4.2.2 Depo Gazı Analizleri 49
4.2.3 Depo Gövdesinde Atık Sıcaklığının Değişimi 50

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER 52

5.1 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu 52
5.2 Reaktörlere Verilen Hava Miktarı 54
5.3 Sızıntı Suyu Oluşumu 55
5.4 Sızıntı Suyu Bileşenleri 58
5.4.1 pH 58
5.4.2 Alkalinite 59
5.4.3 İletkenlik 61
5.4.4 Klorür 62
5.4.5 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) ve Amonyak Azotu (NH_3-N) 64
5.4.6 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon(TOK) 66
5.5 Katı Atık Analizleri 69
5.5.1 Nem Muhtevası 73
5.5.2 pH 74
5.5.3 Uçucu Katı Madde (UKM) 75
5.5.4 Toplam Organik Karbon 76
5.6 Depo Gazı Analizleri 77
5.7 Atık Sıcaklığı 78

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE YORUMLAR 81

KAYNAKLAR 89

ÖZGEÇMİŞ 95

KISALTMA LİSTESİ

A-AgNP	Aerobik Gümüş Nanopartiküller ilaveli
AgNPs	Gümüş Nanopartiküller (Nano Gümüş)
A-Kontrol	Aerobik Kontrol
A-TiO_2	Aerobik Titanyum Dioksit ilaveli
ENM	Tasarlanmış Nano Malzemeler
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MNPs	Metalik Nanopartiküller
NH_3-N	Amonyak Azotu
nm	Nanometre
NPs	Nanopartiküller
PEN	The Woodrow Wilson Center's Project on Emerging Nanotechnologies
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances
TEM	Transmission Electron Microscope
TiO_2	Titanyum Dioksit
TiO_2NPs	Titanyumdioksit Nanopartiküller
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon
UKM	Uçucu Katı Madde

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Maddelerin boyutlarının birbirleriyle karşılaştırılması.. 6
Şekil 2.2 Nanomalzemelerin kullanıldığı çeşitli uygulama alanları 8
Şekil 2.3 Birincil kuvvetlerin etkisi altında solüsyon içindeki nanopartiküllerin davranış ve taşınımları 15
Şekil 2.4 Nano atık oluşum süreci 18
Şekil 3.1 İstanbul için 2009 yılı kış dönemi katı atık karakterizasyonu 29
Şekil 3.2 Depo sahalarında madde dönüşümü 31
Şekil 4.1 Laboratuar ölçekli katı atık reaktörleri 41
Şekil 4.2 Reaktörlerin genel görünüşü 42
Şekil 4.3 Taban geçirimsizliği için kil malzemesinin tartımı 43
Şekil 4.4 Kil malzemesi permeabilitesinin ayarlanması 43
Şekil 4.5 Reaktörlerin tabanının hazırlanması 44
Şekil 4.6 Taban örtüsünün sıkıştırılması 44
Şekil 4.7 Geomembran tabakasının serilmesi 45
Şekil 4.8 Drenaj tabakasının oluşturulması 45
Şekil 4.9 Reaktörlere katı atıkların doldurulması 46
Şekil 4.10 Reaktörlerin tüm işlemler sonrası kapatılmış hali 47
Şekil 4.11 Gaz ölçüm cihazı 50
Şekil 4.12 Reaktörlerde sıcaklık ölçümü 51
Şekil 5.1 Partikül boyut analizi sonuçları 53
Şekil 5.2 Aerobik reaktörlere verilen hava miktarlarının zamanla değişimi 55
Şekil 5.3 Reaktörlerde oluşan sızıntı sularının tahliyesi 56
Şekil 5.4 Reaktörlerde sızıntı suyu oluşumunun zamanla değişimi 57
Şekil 5.5 Kümülatif sızıntı suyu oluşumu 57
Şekil 5.6 Reaktörlerde pH'nın zamanla değişimi 59
Şekil 5.7 Reaktörlerde alkalinitenin zamanla değişimi 60
Şekil 5.8 Reaktörlerde iletkenliğin zamanla değişimi 61
Şekil 5.9 Reaktörlerde klorür konsantrasyonu zamanla değişimi 63
Şekil 5.10 Reaktörlerde TKN konsantrasyonlarının zamanla değişimi 65
Şekil 5.11 Reaktörlerde NH_3-N konsantrasyonlarının zamanla değişimi 65
Şekil 5.12 Reaktörlerde KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi 68
Şekil 5.13 Reaktörlerde KOİ/Max KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi 68
Şekil 5.14 Reaktörlerde TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi 68
Şekil 5.15 Reaktörlerde TOK/Max. TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi 69

Şekil 5.16 Her bir reaktör için katı atık numune alma noktaları 71
Şekil 5.17 Reaktörlerden katı atık numune alma yöntemi 72
Şekil 5.18 Reaktörlerden alınan katı atık numuneleri 72
Şekil 5.19 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevalarının zamanla değişimi 74
Şekil 5.20 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi 75
Şekil 5.21 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM'nin zamanla değişimi. 76
Şekil 5.22 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK'un zamanla değişimi ... 77
Şekil 5.23 Reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi 78
Şekil 5.24 Aerobik reaktörlerde sıcaklığın zamanla değişimi 79

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı nanomalzemelerin yapısal özellikleri ve kullanım alanları 7
Çizelge 2.2 Nanomalzemelerin risk ve faydaları..... 9
Çizelge 2.3 PEN tarafından ortaya konan önemli nanoürünlerin dağılımı 10
Çizelge 2.4 Nano atıkların sınıflandırılması 21
Çizelge 3.1 Belediye katı atık temel göstergeleri 28
Çizelge 3.2 Aerobik ve anaerobik depolamanın belirgin özellikleri 36
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reaktörlerin özellikleri ve depolanan atık miktarları..... 48
Çizelge 4.2 Sızıntı suyu, depo gazı ve katı atıklarda gerçekleştirilen analizler..... 49
Çizelge 5.1 İşletme süresince reaktörlerde oluşan sızıntı suyu miktarları..... 57

ÖZET

AEROBİK DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Burcu ALAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Sinan Bilgili

Nano malzeme üretimine olan yoğun ilginin artmasına bağlı olarak, bu ürünlerin faydalı kullanım ömrü sonunda düzenli depo sahalarında bertaraf edilen miktarlarında da artışlar görülmesi beklenmektedir. Düzenli depo sahalarında depolanmış nano malzemelerin davranışlarının belirlenmesi, bu malzemelerin ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri, sızıntı suyu özelliklerinde yol açabileceği değişikliklerin belirlenmesi, ayrışmayı gerçekleştiren mikroorganizma türleri üzerindeki etkileri ve depo sahası tabanından yer altı sularına geçişinin incelenmesi, nano malzemelerin günlük hayattaki kullanım alanlarında meydana gelen artışa bağlı olarak kritik bir önem taşımaktadır.

Bu çalışmanın amacı, nanoteknoloji alanında ürün geliştirmede yaygın bir şekilde kullanılan nanogümüş (AgNP) ve titanyum dioksit (TiO_2) partiküllerinin aerobik depo sahalarındaki davranışları, ve sızıntı suyu ve katı özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesidir.

Çalışma kapsamında, nano malzemelerin düzenli depo sahalarındaki davranışları ve ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla aerobik depo sahalarını temsil eden 3 adet reaktör kullanılmıştır. Reaktörler aşağıda verilen alternatifler göz önünde bulundurularak işletilmiştir;

1. Aerobik kontrol biyoreaktörü,
2. TiO_2 ilavesi ile işletilen aerobik biyoreaktör,

3. AgNP ilavesi ile işletilen aerobik biyoreaktör,

Tez kapsamında nano gümüş (AgNP) ve TiO_2 partiküllerinin aerobik depo sahalarındaki davranışları, taşınımları ve dönüşümleri ile bunların sızıntı suyu özellikleri üzerindeki etkilerinini belirlenmesi amacıyla sızıntı suyu miktarı, sızıntı suyu bileşenleri (pH, iletkenlik, klorür, alkalinite, KOİ, TOK, TKN, NH_3-N), katı atık özellikleri (pH, su muhtevası, UKM, TOK) depo gazı bileşenleri (CH_4, CO_2, O_2) ve depo gövdesindeki sıcaklık değişimleri analiz edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, nanopartiküllerin atıkların aerobik stabilizayonu üzerinde önemli bir etkilerinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak depo sahasındaki şartların bu partiküllerin taşınım ve dönüşüm özellikleri üzerinde önemli değişikliklere sebep olabileceği belirlenmiştir. Bu sebeple, nanopartiküllerin depo sahalarında bertarafı sonucunda ortaya çıkabilecek yeraltı suyuna karışma potansiyeli ve/veya depo gövdesinde birikerek ayrışma prosesleri üzerinde ortaya çıkarabileceği risklerin önceden belirlenerek gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Katı atıklar, nano atıklar, nano gümüş, titanyum dioksit, aerobik depolama, anaerobik depolama, biyoreaktör depo sahası

ABSTRACT

THE FATE OF NANOMATERIALS IN AEROBIC LANDFILLS AND THEIR EFFECTS ON SOLID WASTE DEGRADATION

Burcu ALAN

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. M. Sinan BİLGİLİ

As a result of increasing interest in nanomaterial production, it is expected that there will be an increase in the amount of disposed nanomaterials at the end of their useful life in sanitary landfills. Determination of nanomaterial behaviors in sanitary landfills, their effects on decomposition process, determination of potential changes in leachate properties, their effects on the microorganism species that perform decomposition and examination of leachate seepage from landfill bottom liner to groundwater have a critical importance due to the increase of usage areas of nanomaterials in daily lives.

The aim of this study is to indicate the behaviors, transportations and transformations of nano-silver (AgNP) and titanium dioxide (TiO_2) particles, which are widely used in nano-technological product development, in aerobic landfills .

In order to investigate behaviors of nanomaterials in landfill sites and their effects on decomposition process, 3 laboratory scale reactors, representing aerobic landfills, will be used in the study. Reactors will be operated in the consideration of following alternatives;

1.Aerobic control bioreactor,

2.Aerobic bioreactor operated with TiO_2 addition,

3.Aerobic bioreactor operated with AgNP addition,

During the project, behaviors, transportations and transformations of nano-silver (AgNP) and titanium dioxide (TiO_2) particles in aerobic landfills, and to determine their effects on leachate, quantity of leachate, leachate ingredients (pH, conductivity, chloride, alcalinity, COD, TOC, TKN, NH_3-N), solid wastes properties (pH, water content, UKM and TOC), landfill gas components (CH_4, CO_2, O_2) and the temperature change on landfill body were investigated.

As a result of the studies, nanoparticular wastes doesn't have an important effect on aerobic stabilization. However, the conditons of the landfill area may have an important effect on properties of transformation and transport of particuls. Therefore, the risk of contamination to underground water, as a result of the disposal of nanoparticuls on ladfill areas, and/or decomposition process by accumulation on ladfill body must be determined and the precautions must be taken before.

Keywords: Solid waste, nanowaste, silver nano particles, titanium dioxide, aerobic landfill, anaerobic landfill, bioreactor landfills.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Yeni yüzyılda kritik bir teknoloji devrimi olarak görülen nanoteknoloji hala kuluçka dönemindedir. Bu kritik teknolojinin 2025 yılına kadar gelişmesini tamamlaması ve hayatın her alanına girmesi beklenmektedir [1]. Nano malzemelerin gelişmiş fizikokimyasal özellikleri ticari olarak ön plana çıkarılmalarını sağlamasına rağmen, bu malzemelerin kullanılması sonucu insan ve çevre sağlığı konularında endişeleri de beraberinde getirmektedir. Bu endişelerin başında bu maddelerin nano ölçekten daha büyük boyutlardaki yapılarından daha toksik ve daha dirençli olabilecekleri, insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilerinin olabileceği ve yönetmeliklerde bu malzemelerin yer almamasına bağlı olarak ciddi tehlikeler ortaya çıkarabilecekleri gelmektedir [2].

Nano malzemelerin insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri toksikolojik çalışmalarla ortaya konulmaya çalışılmıştır [3],[4]. Ancak toksikoloji, bu malzemelerin insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkilerini ortaya koymak için göz önünde bulundurulması gereken çalışmalardan sadece bir tanesini oluşturmakta, bu malzemelerin yayılımının ve farklı ortamlardaki davranışlarının da incelenmesi gerekmektedir. Bu konuda literatürde çok az sayıda çalışma yapılarak nanopartiküllerin çevresel yayılımı ve davranışları belirtilmiştir.

Nanoteknolojinin insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılacak çalışmaların merkezinde çevreye verilecek nano malzemelerin mevcut ve gelecekteki kaynakları ve miktarlarının belirlenmesi ve üretim aşamasından atık

bertaraf aşamasına kadar olan süreçte nano malzemelerin ne gibi değişikliklere uğradığının belirlenmesi çalışmalarının yer alması gerektiği görülmektedir. Buna bağlı olarak nano malzemelerin taşınım mekanizmaları, biyokimyasal dönüşümleri ve çevresel davranışları üzerine yoğunlaşan çalışmaların yapılması gerektiği ortadadır. Böylece, hangi ortamların nano malzemelerle kirlenme riski altında olduğu belirlenebilecektir.

1.2 Tezin Amacı

Düzenli depo sahalarında depolanmış nano malzemelerin davranışlarının belirlenmesi, bu malzemelerin ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri, sızıntı suyu özelliklerinde yol açabileceği değişikliklerin belirlenmesi ve depo sahası tabanından yer altı sularına geçişinin incelenmesi, nano malzemelerin günlük hayattaki kullanım alanlarında meydana gelen artışa bağlı olarak kritik bir önem taşımaktadır. Bu sebeple gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı nanoteknoloji alanında üretilen ürünlerde yaygın bir şekilde kullanılan nanogümüş (AgNP) ve titanyum dioksit (TiO_2) partiküllerinin aerobik biyoreaktör depo sahalarındaki davranışları, ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri ve sızıntı suyu özelliklerinde meydana getirebileceği değişiklerin belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmeler ve nano malzemelerin günlük hayattaki kullanımlarında meydana gelen artışa bağlı olarak nanoteknolojinin endüstriyel ve teknolojik gelişim, halk sağlığı, sosyal ve ekonomik gelişim ve çevre üzerinde önemli etkilere sebep olacağı düşünülmektedir. Nano malzemelerin çevreye yayılmaları ile ilgili yapılan çalışmalarda gelişen teknoloji ile bu malzemelerin dolaylı veya direkt olarak üretimde kullanılmaları sebebiyle çevreye salınımları ve bu salınımların miktarı giderek artış gösterdiği kaydedilmiştir [1].

Teknolojinin her alanında olduğu gibi nanoteknoloji alanında da gerek malzeme üretimi ve geliştirilmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan, gerekse üretilen malzemelerin faydalı kulanım ömrü sonunda oluşan atıklardan kaynaklanan bir atık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların özelliklerine uygun bir şekilde toplanıp bertaraf edilmesi çevre

ve insan sağlığının korunması açısından oldukça önemlidir. Atık bertarafında dünya genelinde düzenli depolama yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeple, piyasadaki ürün miktarları ve türleri çok hızlı bir şekilde artmakta olan nano malzemelerin de yaşam döngülerinin depo sahalarında son bulacağı söylenebilir. Dolayısıyla, nano malzemelerin depo sahalarında atık ayrışma prosesleri ve sızıntı suyu ve katı atık özellikleri üzerindeki etkileri, saha tabanından geçiş ve yüzeysel sulara karışma potansiyeli açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Mueller ve Nowack (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada üretilen nanomalzemelerin %50'sinin nihai olarak düzenli depo sahalarında bertaraf edileceği ön görülmektedir [5].

Günümüzde nano malzemelerin bertarafı ile ilgili herhangi bir yönetmelik bulunmamakta ve bu malzemelerin depo sahalarındaki davranışları henüz bilinmemektedir. Bu çalışma ile atık gövdesinde nano malzemelerin davranışları, nano partiküllerin depo sahalarında bertarafı sonucu depo gövdesinde meydana gelen biyolojik prosesler üzerine olan etkileri ve nano partiküllerin sızıntı suyu ile etkileşimleri araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

2.1 Nanoteknoloji ve Tarihsel Gelişimi

İnsanlık tarihinin en hızlı büyüyen sektörlerinden biri olan nanoteknoloji, 21. yüzyılın sanayi devrimi olarak anılmaktadır. 1959'da, Amerikan Fizik Derneği'ndeki konuşmasında Encyclopaedia Britannica'nın 24 cildinin tamamının bir iğnenin ucuna yazılabileceğini dile getiren Richard Feynman [6] bu konuşma ile maddenin küçük boyutlarda kontrolü ve kullanımının tartışmaya açılmasını sağlamıştır. Bilgisayarların koca bir odayı kapladığı bir dönemde oldukça ileri görüşlü bir düşünce olarak görülen bu fikirler, henüz üzerinden 50 yıl bile geçmeden düşünce olmaktan çıkarak gerçeğe dönüşmüştür. 1980'lerde "Nanoteknoloji" terimini ilk kez kullanan Eric Drexler ve Richard Feynman, bu teknolojinin geleceğini ilan eden kişiler olarak tarihe kazınmıştır [6]. 2000'li yıllar ile malzeme nano boyutlarda kullanabilir ve kontrol edebilir hale gelmiştir.

2001 yılında ABD'nin 'National Nanotechnology Initiative (NNI)'i (Ulusal Nanoteknoloji Girişimi) kurması ve bu girişime 464 milyon $ bütçe ayırması, dünya genelinde farkındalık yaratmış ve nanoteknolojik çalışmaların başlamasını sağlamıştır [7].

2000 yılından beri, 60'dan fazla ülkede nanoteknoloji ile ilgili programlar gerçekleştirilmiştir. Avrupa Komisyonu tarafından 2013 yılında yayınlanan rapora göre nanopartiküller; taneciklerin % 50 veya daha fazlasının boyut dağılımı 1-100 nm arasında değişen; doğal olarak, kaza sonucu veya üretim ile oluşan malzemeleri içeren; bir araya gelmiş kümeler veya birbirinden bağımsız halde bulunan partiküller olarak tanımlanmıştır [8].

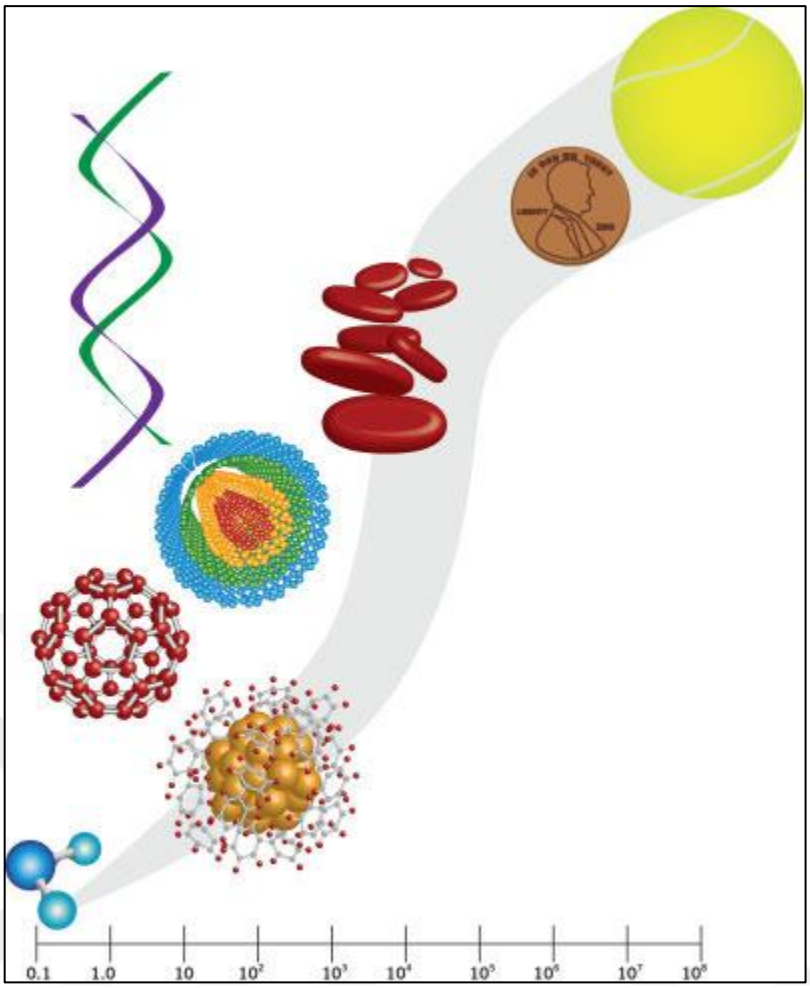
Nanoteknoloji, yukarıda tanımlanan bu partiküller ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Başka bir deyişle nanoteknoloji; 1 nanometre (10^{-9} m) boyutundaki malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini inceleyen bilim dalı olup, malzemelerin atomik veya moleküler bazda ayrılması, birleştirilmesi ve bozulması ile daha gelişmiş ve/veya tümüyle değişmiş malzemeler, araçlar ve sistemler elde etmeyi hedefleyen teknolojik bir alandır [7]. Bu malzemelerin giderek artan üretimleri, farklı ortamlara (hava, su ve toprak gibi) doğrudan ya da dolaylı olarak yayılımlarına neden olacaktır.

2.2 Nanomalzemelerin Tanımı ve Özellikleri

Nanometre, metrenin milyarda birini ifade etmektedir. Bu boyutta maddenin direnci, iletkenliği ve reaktifliği gibi karakteristik özellikleri makro ve mikro boyutlarına göre farklılıklar göstermektedir [6]. Nano ölçekte yüzey alanı/hacim oranı çok yüksek olduğundan maddenin çeşitli özelliklerinde (mekanik, katalitik, iletkenlik, optik, vb.) önemli değişiklikler ortaya çıkabilmektedir.

Şekil 2.1'de maddelerin boyut dağılımı şematik olarak görülmektedir.

Nanomalzemeler için potansiyel uygulamalar katlanarak büyümekte, ürünler ve işlemler araştırma laboratuarından çıkarak hızla ticari faaliyetlere taşınmaktadır. Bunun sonucu olarak 2011 yılı itibari ile 30 ülkede, 587 şirket tarafından nanomateryal içeren ya da nanoteknoloji kullanılarak üretilmiş olan 1317 tane nanotabanlı ürün piyasadaki yerini almıştır [6],[7]. Önümüzdeki yıllarda bu oranın daha da artacağı, nanoteknoloji bazlı ürünlerden elde edilecek gelirin trilyon dolarlar mertbesinde olacağı öngörülmektedir.



Şekil 2.1 Maddelerin boyutlarının birbirleriyle karşılaştırılması. Soldan sağa: Su molekülü (H_2O); sitrat stabilize altın küresi; Buckminster fulleren (C60); DNA; çok-duvarlı karbon nanotüp; alyuvar hücresi; para; tenis topu [6].

Malzemenin boyutları nano mertebesine indiğinde, malzemenin kuantum özellikleri değişmektedir. Nano yapılarda elektronlar birkaç nm'lik alana hapsolduklarından, yapının geometrisine bağlı olarak yeni özellikler kazanmakta, bunun sonucu olarak da malzemenin bilinen mekanik ve elektronik özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikler, yapının büyüklüğüne ve atom geometrisinin ayrıntılarına, sonradan bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve bağlanma geometrisine göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemektedir. Mevcut nano yapıya yabancı bir atomun yapışması, elektronik özellikleri, örneğin elektrik iletkenliğini farkedilebilir şekilde değiştirmekte ve eğer geçiş elementiyse bir nano yapıya manyetik özellik de kazandırabilmektedir [9].

Günümüzde nanoteknolojinin dünya ekonomisine katkısı tartışılmaz durumdadır. Başta metal oksit nanopartiküller (NPler) olmak üzere, endüstrinin hemen her alanında NP katkılı ve/veya NP ile geliştirilmiş tüketici ürünlerine rastlanabilmektedir. Duvar boyalarından kozmetik kremlere, tekstil ürünlerinden çocuk oyuncaklarına kadar pekçok üründe kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1'de bazı nanomalzemelerin yapısal durumları ve kullanıldıkları endüstriyel sektörler verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı nanomalzemelerin yapısal özellikleri ve kullanım alanları [2]

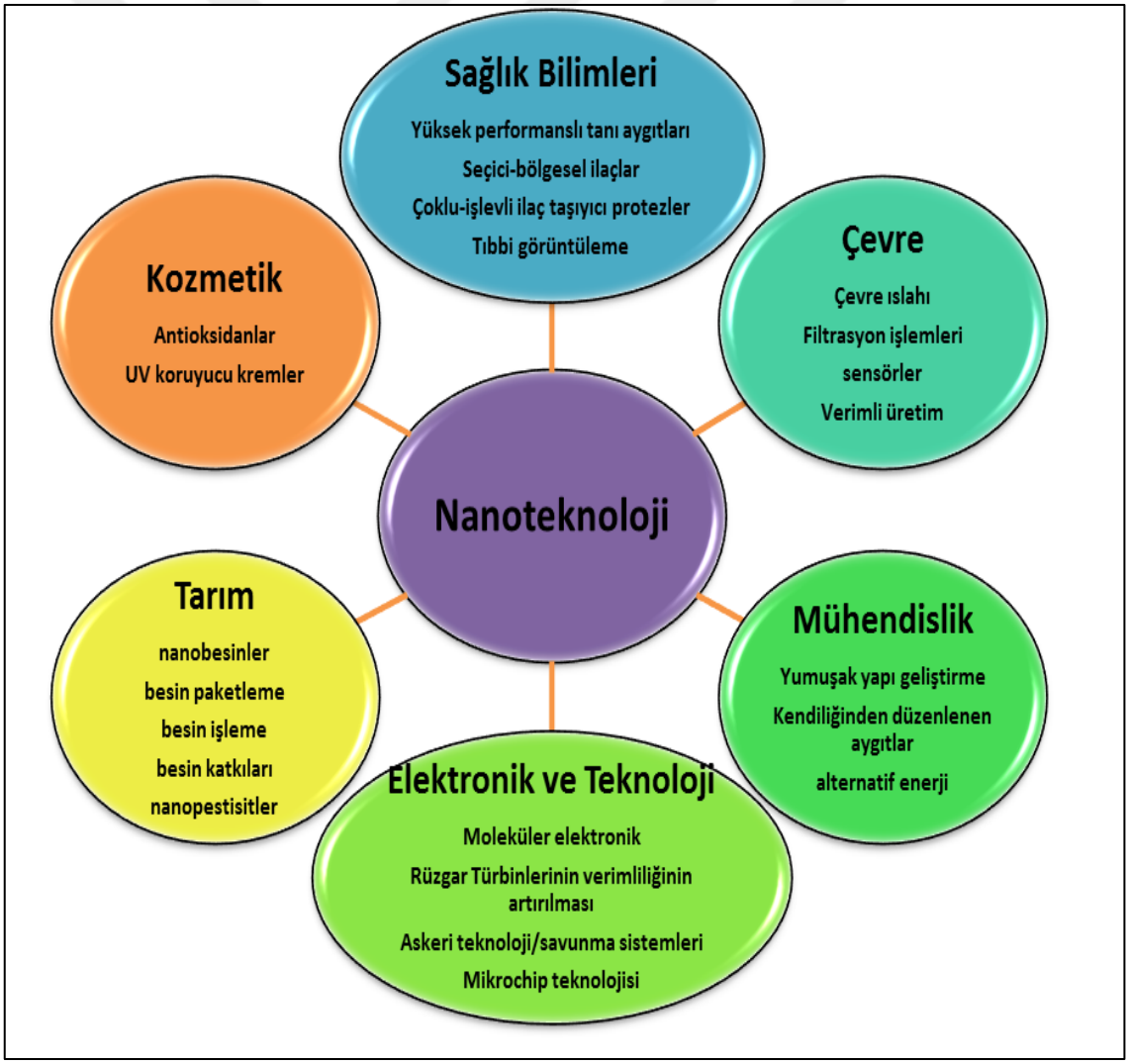
Yapısı	**Nanomalzeme**	**Kullanım Alanları**
Partikül	Karbon Black	Pigment yapımı
	Sıfır Değerlikli Demir (Fe^0)	Arıtma sistemleri
	Gümüş (Ag)	Ev eşyalarında antibakteriyal malzeme (buzdolabı, klimalar vb)
	Çinko oksit (ZnO)	Kozmetik
	Titanyumdioksit (TiO_2)	Boya, UV-koruyucu, Çevresel uygulamalarda iyileştirici
Tüp	Karbon Nanotüp	Elektronik, Adsorpsiyon proseslerinde kirletici giderimi
Diğer	Fullerene	Kozmetik

Nanomalzemeler doğal yollar ile veya insanların müdahil olması sonucu oluşabilmektedirler. Doğal yollarla meydana gelen nanopartiküller deniz serpintileri, volkanik patlamalar, kum fırtınaları ve erozyon gibi olaylar sonucunda ortaya çıkmaktadır. İnsan eli değen durumlar ise madencilik faaliyetleri, dizel motorlar, yangınlar ve laboratuar faaliyetleridir. İnsan yapımı nanomateryallerin kullanımı antik çağlara kadar dayanmaktadır. Kurşun-bazlı kimyasal uygulamaların Antik Mısır'da ortalama 4000 yıl önce başladığı ve bazı minerallerin çeşitli yağlar içerisinde çözünmesine dayalı olarak ortalama 5 nm boyutlarında Kurşun Sülfit (PbS) NP'lerinin elde edildiği kanıtlanmıştır [10].

Nanomalzemelerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri (örneğin, daha düşük erime noktaları, daha yüksek özgül yüzey alanı, özel optik özellikleri, vb.) üretimde kullanım artışının sebepleridir. Bundan başka, organik veya inorganik matris içine nanomalzeme

dahil edilmesi önemli katma değere sahip ürünler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Ag, SiO_2, ZnO ve TiO_2 gibi nanopartiküller fotokatalitik özelliklerinin yanı sıra; çizilme ya da sürtünme ile aşınmaya karşı dirençli ve antibakteriyel etkileri sebebiyle hem dekoratif hem mimari boyaların üretildiği boya sanayinde sıklıkla kullanılmaktadır [11].

21. yy.'da nanoteknoloji ve nanomalzeme gelişimi hiç görülmediği kadar büyük bir oranda ilerlemiştir. Metalik nanopartiküller (MNPS) su arıtma, enerji üretimi, ilaç dağıtım sistemleri, ev aletleri, tüketici elektroniği, diyet takviyeleri ve spor malzemeleri de dahil olmak üzere çok sayıda sanayi ve tüketici uygulamaları için işlevsellik ve geniş yarar sağlamaktadır [12]. Nanomalzemeler kullanılarak üretilen ürünler ve uygulama alanları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Nanomalzemelerin kullanıldığı çeşitli uygulama alanları

Çizelge 2.2 Nanomalzemelerin risk ve faydaları [6]

Uygulama	Risk	Fayda
Nanokristaller fotovoltaik cihazlarda ışığı toplar.	Kırsal alanlarda ışık kirliliği, fosil yakıt ekonomilerinde fırsat maliyeti.	Yeşil, yenilenebilen enerji; elektronik cihazlarda kendi kendini aydınlatabilen ekranlar.
Antimikrobiyal yara sargıları nanokristal gümüş içerir.	Antimikrobiyallerin çevreye salınması, doğal mikrobiyal sistemlere zarar verme.	Yaralarda daha iyi iyileşme ve enfeksiyon riskinin azalması.
Titanyum dioksit nanomateryali içeren güneş kremleri ultraviyole ışığı absorbe etmede çok etkilidir.	Organizmalarda ve kıyı ekosistemlerde titanyum zararı.	Tüketicilerin şeffaf ve etkili güneş kremleri tercih etmesi. Daha etkili güneş kremi kullanımıyla deri kanserinde potansiyel azalma.
Metal nanomateryal eklenmesi, yakıtın yanma verimini artırır.	Yakıt egzozlarındaki nanomateryallerin solunumla canlılara geçmesi. Partiküllerin atmosferde uzun mesafede taşınımı.	Kentsel hava kirliliğinin azalması, dizel araçlarda daha az is oluşması. Havacılıkta kullanılan yakıtların verimli yanması. Yakıt maliyeti üzerinden ulaşım altyapılarında ekonomik tasarruf. Sera gazlarının azaltılması.
Hidroksiapatitin medikal uygulamaları ve kemiğin yeniden yapılandırılmasında nano-silika uygulamaları.	Yüzeyden aşınmış parçalar uzun vadede diğer iç organlarda hastalık yaratabilir.	Diş ve kemiklerin yapısal onarımlarında doğal materyal kullanımı zaten vücudun kullandığı bir yöntemdir (Ters bir etki gözlenmemiştir.)
Yiyecek paketlemede nanomateryallerin kullanılması	Paketteki nanomateryallerin yiyeceğe transferi. Yaşam boyu ağız yoluyla maruz kalma riski.	Daha dayanıklı ve hafif, raf ömrünü artıran antibakteriyel paketleme. Yiyecek güvenliğini artırma.
Spor ekipmanlarının gücünü ve esnekliğini artırmak için karbon nanotüplerin kullanılması.	Kullanımları sonrası depolama sahalarına etkileri nasıl bir biçimde olur?	Müşteri açısından daha iyi bir ürün elde etme ve daha uzun süre kullanma. Spora bağlı yaralanmaların azalması.
Kömür sıvılaştırma ve gaz üretimi gibi endüstriyel proseslerde nanomateryallerin katalizör olarak kullanımı.	Tüketici ürünlerinin istenmeden toksik katalizörler içermesi, katalitik konvertörlerin depo sahalarında bertaraf edilmesi.	Endüstriyel proseslerde daha çok verim elde etme ekonomik olma. Üretimde daha az endüstriyel atık ortaya çıkarma.
Nanomateryallerin su filtrasyonu ve arıtımında kullanımı.	Doğal hayatın su yoluyla nanomateryallere maruz kalması.	Afrika ve Asya'daki yoksul insanların portatif ve güvenli bir şekilde suya ulaşmalarını sağlama. Suyun arıtımında daha etkili sistemler kullanma. Su yoluyla bulaşan patojen organizmalar ve toksinlere maruz kalmanın azalması.

Asmatulu, vd., 2012 yapmış oldukları tüketici ürünleri envanteri (CPI) model çalışmasında "The Woodrow Wilson Center's Project on Emerging Nanotechnologies (PEN)" 2010 verileri kullanılarak, 1014 adet nanoürünü kategorilerine göre listelenmiştir [13]. Çizelge 2.3'de bu nanoürünlerin kategorilerine göre sayısal olarak dağılımı verilmiştir. Bu verilere göre en yüksek nanoürün içeren grup giyim sektörüne aittir. Bu sektörü, cilt bakım sektöründe yer alan güneş kremleri, nemlendiriciler ve yaşlanmayı geciktirici kremler izlemektedir. Bu dağılımda üçüncü sırada saç şekillendiriciler, dördüncü sırada ise spor malzemeleri yer alırken geriye kalan ürünler 10-15 aralığında ürün içermektedir.

Çizelge 2.3 PEN tarafından ortaya konan önemli nanoürünlerin dağılımı [1]

PEN CPI listesinde bulunan ve birden fazla nanoürünü kapsayan ürün kategorileri	**Her kategori için ürün sayısı**
Giyim	137
Güneş kremleri	35
Saç şekillendiricileri	28
Nemlendirici vücut losyonları	22
Bisiklet malzemeleri	21
Yaşlanma karşıtı kremler	17
Tenis Raketi	16
Diş Macunları	14
Sağlık takviyeleri	13
Bilgisayar işlemcileri	13
Güzellik sabunları	11
LED ekranlar	10
Hava Temizleyici ürünler	10
Saç kurutma makineleri	10

2.2.1 Gümüş Nanopartiküller (Ag NPs)

Gümüş en yaygın ticarileştirilmiş nanopartikül olarak ve antimikrobiyal özelliğiyle kozmetik, giyim, ayakkabı, deterjan, su filtreleri, telefonlar, bilgisayarlar, oyuncaklar ve ev tipi su arıtım sistemleri gibi çeşitli ürünlerde kullanılmaktadır. Antibakteriyal, antiviral ve antifungal özelliklerine ek olarak, Ag NP yara iyileşmesine olanak sağladığı da görülmektedir [8].

Endüstriyel olarak üretilen gümüş nanopartiküllerin üretim sırasında proses işletiminden kaynaklı olarak havaya salınımının olduğu, üretilen bu malzemelerin

kullanımı sonrasında faydalı kullanım ömrünün bitmesi ile katı olarak düzenli depolama veya yakma tesislerine veya evsel atıksu arıtma sistemlerine geçişi söz konusudur. Atıksu arıtma sistemleri ile alıcı su ortamlarına ve arıtma çamurları nedeniyle toprağa geçebilme ve katı atık yakma tesisleri ile de atmosfere yayılabilme ihtimali mevcuttur.

Ag nanopartiküller, antibakteriyel özellikleri sebebiyle kullanılan nanomalzemelerin başında gelirler. Tekstil, boya gibi Ag nanpartikül içeren ürünlerin normal kullanımları sonucu serbest olarak yayıldıkları görülmektedir. Bazı durumlarda nanopartiküller, boya gibi Ag nanopartikül içeren ürünlerin dökülüp saçılması ile doğrudan toprağa karışabilmektedirler. Kanalizasyon sistemleri aracılığı ile bu nanopartiküllerin atıksu arıtma tesislerine ulaşacağı tahmin edilmektedir. Örnek olarak; arıtma çamurlarının yaklaşık % 60 kadarı ABD'de tarımsal arazilere uygulanmaktadır. Bu nedenle, tarımsal toprakların ve erozyon ve yüzeysel akış nedeniyle sucul ortamların Ag nanopartiküller açısından önemli bir kaynak olması beklenmektedir. Ag nanopartiküllerin agregasyon ve çözünme davranışlarının, ortam toksisitesi ve taşınımını önemli etkileri olabileceğini göstermektedir [14].

2.2.2 Titanyumdioksit Nanopartiküller (TiO_2 NPs)

Nanopartiküller arasında TiO_2, dünya genelinde 10000 t/yıl üretimde en çok kullanılanlardan biridir. Özellikle kozmetik, kaplama ve temizlik maddeleri, plastik endüstrisi ve çimento sektöründe kullanılmaktadır. Boya maddesinde TiO_2 kullanımı, fotokatalitik aktivite ve UV ışınlarından koruma özelliklerinin yanı sıra, malzemeye sertlik, kontrast-parlaklılık oranı ve özel pigmentler kazandırabilmektedir [11].

Titanyumdioksit (TiO_2), rutil ve ilmenit minerallerinden oluşmaktadır. 100 nm'den büyük TiO_2 partiküllerinin hem insan hem de hayvanlar için biyolojik olarak inert olduğu düşünülmektedir. TiO_2 özelliklerine bağlı olarak farklı dalga boylarında ya ışığı absorblar ya da yansıtır. TiO_2, UV ışını absorblayabilmesi sebebiyle, TiO_2 ile kaplanan yüzeylerde fotokimyasal bozunmaya karşı koruma sağlar. UV ışını absorbsiyonu sonucunda hidroksil radikalleri meydana getirir ve bu radikaller sayesinde organik bileşenlerin bozunmasında fotokatalizör etkisi gösterir. TiO_2 UV ışını yanısıra görülebilir ışınları da absorblayabilmesi sebebiyle daha fazla uygulama alanı bulmaktadır. Bu uygulama alanları; güneş kremi üreticileri tarafından kullanılır, UV ışını absorblayabilmesi ile ciltte

koruma sağlar. Ayrıca, organik toksin ve kokuları giderebildiği için fotokatalizör çevre temizleyicisi olarak kullanılır [15]. Bunlardan başka, klimalarda filtrasyon malzemesi olarak, boya, plastik ve mürekkep renklendirmede ve beyaz pigment beyazlaştırıcı olarak uygulanmaktadır.

TiO_2 nanopartikül toksisitesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Böyle etkili çalışmalar olmasına rağmen, boya malzemeleri içerisinde kullanılan bu TiO_2 nanopartikül ortamdaki yayılımı ve sirkülasyonu tam anlamıyla bilinmemektedir [11].

Güneş kremi, el kremi gibi kozmetik ürünlerin içeriğinde bulunan nanomalzemelerin atıksulara karışması mümükündür. Arıtma tesisleri aktif çamur sistemlerine gelen TiO_2 nanopartikülü davranışlarını belirlemek ve bu tesisten elde edilen atık çamurun gübre malzemesi olarak tarımsal uygulamalarda kullanımı ile ilgili araştırma yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada nehir suyunda bakteri topluluklarının TiO_2 NP'inden ekotoksikolojik olarak nasıl etkilendiği de ortaya konmuştur. Farklı TiO_2 nanopartikül konsantrasyonları ile UV ışını kullanılarak bakteri canlılığı test edilmiştir [16].

Bir başka çalışmada bina cephe boyaları ve sıva malzemelerinin yapımında kullanılan nanomalzemelerin, yağışlar ve havza üzerinden yüzeysel akış ile doğal su ortamlarına geçişi ve bu ortamlardaki davranışı incelenmiştir. Bu inceleme çalışmaları hem bina cephe yüzeyinde hem de doğal su ortamında gerçekleştirilmiştir. Böylece hem bina cephe ve sıvalarında TiO_2 NP'in agregalaşma durumu hem de konsantrasyonu belirlenmiştir. Ayrıca su ortamında TiO_2 NP'in konsantrasyonunu düşürebilmek için santrifüjleme işlemi yapılmıştır [17].

TiO_2 NP süspansiyon içerisindeki tek ve çift değerlikli iyonların varlığından etkilenmektedir. Bu etkiyi gösterebilmek için süspansiyon içerisinde sodyum ve kalsiyum gibi tek ve çift değerlikli anyonlar ile klorür ve sülfat gibi tek ve çift değerlikli anyonlardan hazırlanan elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. Elektrolit çözeltileri farklı kritik konsantrasyon aralıklarında kullanılmıştır. TiO_2 NP'in bu farklı yapı ve konsantrasyondaki elektrolit konsantrasyonundan nasıl etkilendiklerini gözlemleyebilmek için zeta potansiyeli ölçülmüş ve NP'in agregalaşma ve çökelme görüntülerini elde etmek için TEM görüntülemesi yapılmıştır. Ayrıca DLVO analizi yapılarak nanopartikül agregaları arası net enerji ve bağ enerjileri tespit edilmiştir [18].

Doğal su ortamında var olan anyon ve katyonlar ile TiO_2 NP'in etkileşimini belirleyebilmek için sentetik bir su hazırlanan çalışmalarda mevcuttur. Bu çalışmada da pH ve su kompozisyonuna bağlı olarak, doğal su ortamında TiO_2 NP'in, sodyum ve kalsiyum gibi katyonlardan ve klorür ve sülfat gibi anyonların etkisiyle davranışlarını belirleyebilmek için sentetik doğal su ortamı hazırlanmış ve sodyum difosfat ile kontrolü sağlanmıştır. Nanopartiküllerin zeta potansiyeli ve stabilite ölçümleri yapılmıştır [19].

2.3 Nanopartiküllerin Farklı Çevresel Ortamlarda Davranış ve Taşınımları

Nanopartiküllerin çeşitli üretim yöntemleri ile üretilip, farklı uygulama alanlarında kullanımları mümkündür. Nanoürünlerin üretimi sırasında çeşitli bulaşmalar, iş kazaları veya üretim atıkları ile ya da nanomalzeme içeren ürünlerin tüketici tarafından tüketilmesi sonucu ortaya çıkan atıklar ile bu nanomalzemelerin hava, su ve toprak gibi doğal çevreye yayılımı gerçekleşebilmektedir. Ayrıca toprağa ulaşan bu nano boyuttaki malzemelerin yüzeysel veya kütle içinde süzülmesi sonucu yer altı su kaynaklarını da kontamine etmesi söz konusu olabilmektedir. Ayrıca gıda katkı maddeleri olarak kullanımları nedeniyle canlı vücudunda tüketim yoluyla maruziyet gerçekleşmektedir. Nanopartiküller daha geniş üretim hacmi ve dağıtım kapasitesine ulaştığında ve daha geniş kitleler tarafından elde edilmesi mümkün olduğunda rutin kullanılır maddeler haline gelecektir.

Nanomalzemelerin sucul ortamdaki birincil davranış şekilleri, adsorpsiyon, agregasyon ve sedimantasyondur. Liu, vd., (2010), çoğu nanopartiküllerin sucul ortamda tek tek parçacıklar yerine agrega halinde bulunduklarını raporlamışlardır [20]. Sucul ortamlarda çözünürlüğü etkileyen mekanizmalar agregasyon ve sedimantasyondur. Su ortamında yüksek konsantrasyonda bulunan nanomalzemelerin birkaç saat içinde önemli oranda agregalaşması beklenebilir. Daha küçük nanopartiküller kolloidal halde çözelti içerisinde zamanla dağılırlar. Nanomalzemeler çoğu zaman sıvı içerisinde hızlı ve tamamen serbest kalabilmelerine rağmen katı ortamlarda yavaş yavaş veya sadece kısmen serbest kalabilirler. Yüzey alanları büyük ve partikül çapları küçük olması nedeniyle nanomalzemelerin sucul ortamlarda daha yüksek oranda çözünebildikleri tahmin edilmektedir.

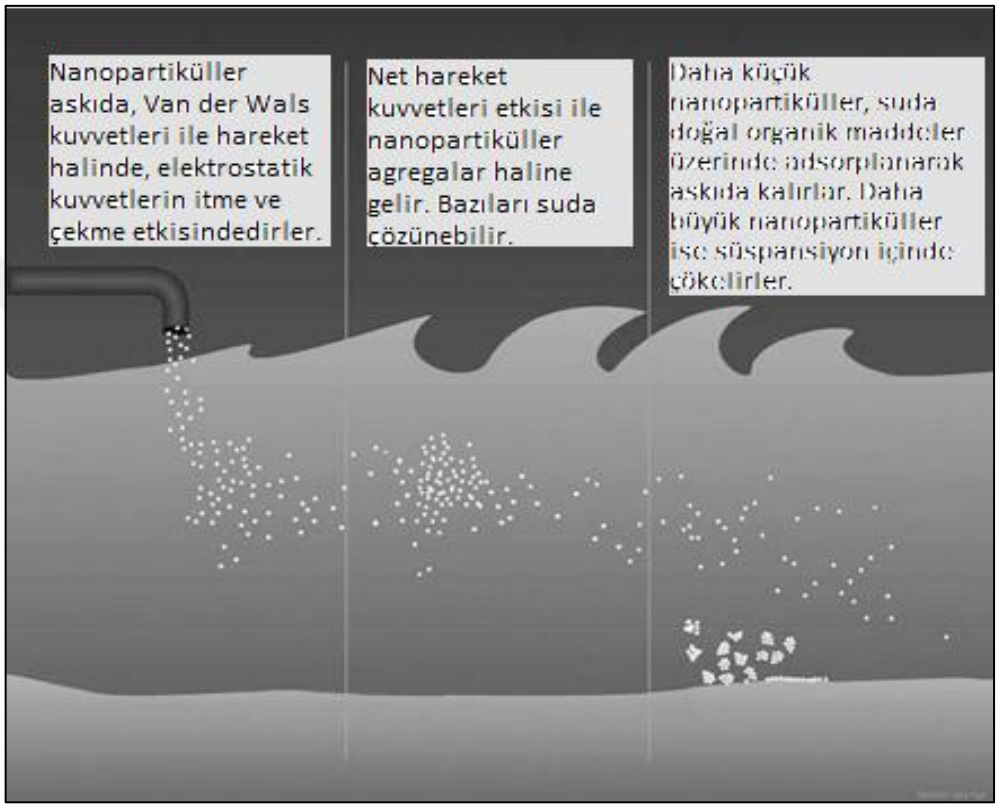
Şekil 2.3'de birincil kuvvetlerin etkisi ile nanopartiküllerin sıvı ortamdaki davranışlarını gösteren bir model yer almaktadır [15]. Nanopartiküller, boyutları (1nm=10^{-9} m) sebebiyle genelde çökelme eğilimleri azdır. Bazıları çözünme eğiliminde olabilirler. Nanopartiküller çözelti içinde yayıldıklarında ilk olarak yüzme durumundadırlar.

Elektron yoğunluğundaki değişimlere bağlı olarak Van der Walls kuvvetleri etkisi ile nanopartiküller bir başka ortama geçiş eğilimindedirler. Sıvı ortama verilen nanopartiküller ilk olarak süspansiyon oluştururlar ve süspansiyon içinde askıda halde bulunurlar. Daha sonra, Van der Walls kuvvetlerinin etkisi ile fiziksel sorpsiyon sonucu adsorbe olup, elektrostatik kuvvetler ile birbirlerine itme ve çekme hareketlerinde bulunurlar. Van der Walls kuvvetleri ile fiziksel adsorpsiyon inhibe olmasına rağmen nanopartiküller agrega oluşturma/agregalaşma özelliğindedirler. Bu nanopartiküller, süspansiyon içerisinde yol almaya devam ederken, biraraya gelmeleri sonucunda boyutları büyümektedir. Nanopartiküller agregasyon (birleşme) sonrası daha büyük boyutlu partiküller haline gelmektedir. Bu daha büyük nanopartiküllere "agrega" ismi verilmektedir. Süspansiyon içinde bazı nanopartiküller agregasyon etkileşimi ile agrega oluşturma eğiliminde iken bazıları çözünme eğiliminde olabilirler. Agregaların boyutları büyüdükçe süspansiyon içerisinde yüzme özellikleri azalıp, yerçekimi kuvvetinin etkisi ile çökelebilirler.

Nanopartiküller elektrostatik kuvvetleri ile Van der Walls etkileşimine karşı koyabildiklerinde çökelmezler. Ayrıca küçük boyutlu nanopartiküller doğal organik maddeler üzerinde adsorplanırlar. Bu adsorpsiyon ile hem NP'in yüzme özelliğinde artış hem de agregasyon bozulmalarında süreklilikler meydana gelir, böylece NP'in çökelmeden süspansiyon içerisinde askıda fromda kalması mümkün olur [15].

Agregasyon, partiküllerin bir araya gelerek yığın oluşturması ve büyümeleridir. Partiküller arası kimyasal etkileşimleri ve reaksiyon koşullarını kontrol etmektedir. Agregasyon sebebiyle sistemin toplam serbest enerjisi düşerse, partiküllerin dispersiyonu termodinamik olarak stabil olmaz. Nanopartiküllerin çökelme hızları ihmal edilebilirdir. Ancak agregasyon ile bir araya gelen partiküllerin boyutları büyüyerek çökelme hızlarında artış görülmektedir [15].

Nanopartiküllerin sabit yüzeylerdeki birikimi, çevresel sistemlerdeki hareketliliğini, sürekliliğini ve durumunu belirleyen önemli bir faktördür. Akciğerler ve solungaçlar gibi biyolojik yüzeyler üzerinde nanopartikül birikimi, organizmalar üzerinde efektif maruz kalma ve nanopartikül dozajını büyük oranda etkilemektedir. Agregasyon durumunda olduğu gibi, partikül birikimi de yüzeye bağlanma ve ardından partikül taşınımını içermektedir [15].



Şekil 2.3 Birincil kuvvetlerin etkisi altında solüsyon içindeki nanopartiküllerin davranış ve taşınımları [15]

2.4 Nano-Atık Oluşumu ve Yönetimi

Nano atıkların ortaya çıkışı 1990'ları göstermektedir ve 2000'lerin başında teknolojik gelişmelerin bir sonucu olarak minyatür ürünler için küresel talep fırsatı doğmuştur. Örneğin, 2000 yılına kadar küresel karbon nanotüp (CNT) üretimi Business Communications Co'e (BCC) (www.bccresearch.com) göre 1 ila 5 kg arasında değiştiği tahmin edilmiştir ve üretim kapasitesindeki ilerleme nedeniyle son yıllarda üretim hacmi hızlı bir artış göstermiştir [21].

Nanoteknolojinin insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılacak çalışmaların merkezinde çevreye verilecek nano malzemelerin mevcut ve gelecekteki kaynakları ve miktarlarının belirlenmesi ve üretim aşamasından atık bertaraf aşamasına kadar ki süreçte nano malzemelerin ne gibi değişikliklere uğradığının belirlenmesi çalışmalarının yer alması gerektiği görülmektedir. Buna bağlı olarak nano malzemelerin taşınım mekanizmaları, biyokimyasal dönüşümleri ve çevresel davranışları üzerine yoğunlaşan çalışmaların yapılması gerektiği ortadadır. Böylece, hangi ortamların nano malzemelerle kirlenme riski altında olduğu belirlenebilecektir.

Teknolojinin her alanında olduğu gibi nanoteknoloji alanında da gerek malzeme üretimi ve geliştirilmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan, gerekse üretilen malzemelerin faydalı kulanım ömrü sonunda oluşan atıklardan kaynaklanan bir atık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların özelliklerine uygun bir şekilde toplanıp bertaraf edilmesi çevre ve insan sağlığının korunması açısından oldukça önemlidir. Atık bertarafında dünya genelinde düzenli depolama yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeple, piyasadaki ürün miktarları ve türleri çok hızlı bir şekilde artmakta olan nano malzemelerin de yaşam döngülerinin depo sahalarında son bulacağı söylenebilir. Dolayısıyla, nano malzemelerin depo sahalarında atık ayrışma prosesleri ve sızıntı suyu ve katı atık özellikleri üzerindeki etkileri, saha tabanından geçiş ve yüzeysel sulara karışma potansiyeli açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Mueller ve Nowack (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada üretilen nanomalzemelerin %50'sinin nihai olarak düzenli depo sahalarında bertaraf edileceği ön görülmektedir.

Üretimde kullanılan nanomalzemelerin bazılarının, biyolojik sistemler içine girişi kontrol edilememektedir. Ayrıca bu malzemelerin, bu sistemler içindeki davranış, taşım ve etkileşimleri hakkında literatürde yeterli data bulunmamaktadır. Son yapılan bilimsel çalışmalar, nanomalzemelerin ne insanlar ne de biyolojik sistemler için yararlı olduğunu göstermiştir [21].

Çevresel sistemlere nanomalzeme girişinin tek ve en önemli yolu nano atıklardır. Su, toprak ve hava gibi çevresel ortamlarda bu nano malzemelerin kontrolsüz olarak serbest kalması, nano atık kavramını ortaya koymaktadır. Nano atıklar, toprak kirliliği

yanısıra yüzey ve yeraltı su kaynaklarının kirlenmesine sebep olacaktır. Bu su kaynaklarının uzun vadede sadece güvenliğini tehdit etmesi değil, aynı zamanda nano malzemelerin geniş coğrafi alana yayılabilmeleri, yüksek arıtma maliyetleri, iyileştirme için uygun teknolojileri ve kirlenmiş alanları belirlemek için izleme araçları eksikliği nedeniyle kaynakların yeniden kullanılabilir hale gelebilmesinin de imkansız olabileceği düşünülmektedir. Örnek olarak; yakıtlarda seryum oksit nano partiküllerin infüzyonu ile katalizör ve kayganlaştırıcı gibi bazı katkı maddelerinin performansları artmaktadır. Bu nedenle küresel ölçekte, bu maddelerin yakıtlarda kullanımında bir artış mevcuttur. Genel olarak, bu yakıt katkı maddeleri hava, su ve toprak gibi sistemlerin çeşitli atık akımlarında emilmeleri muhtemeldir. Sonuç olarak, kanalizasyon drenaj sistemleri veya araçlardan kaynaklanan kaçaklar, kullanım sırasında dökülmeler ya da yüzeysel akış ile sucul ve karasal sistemlerde son bulacaklardır. Hem noktasal hem de noktasal olmayan bu kaynaklar nano atıklar ile ilgili ciddi bir kaygı uyandırmaktadır [21].

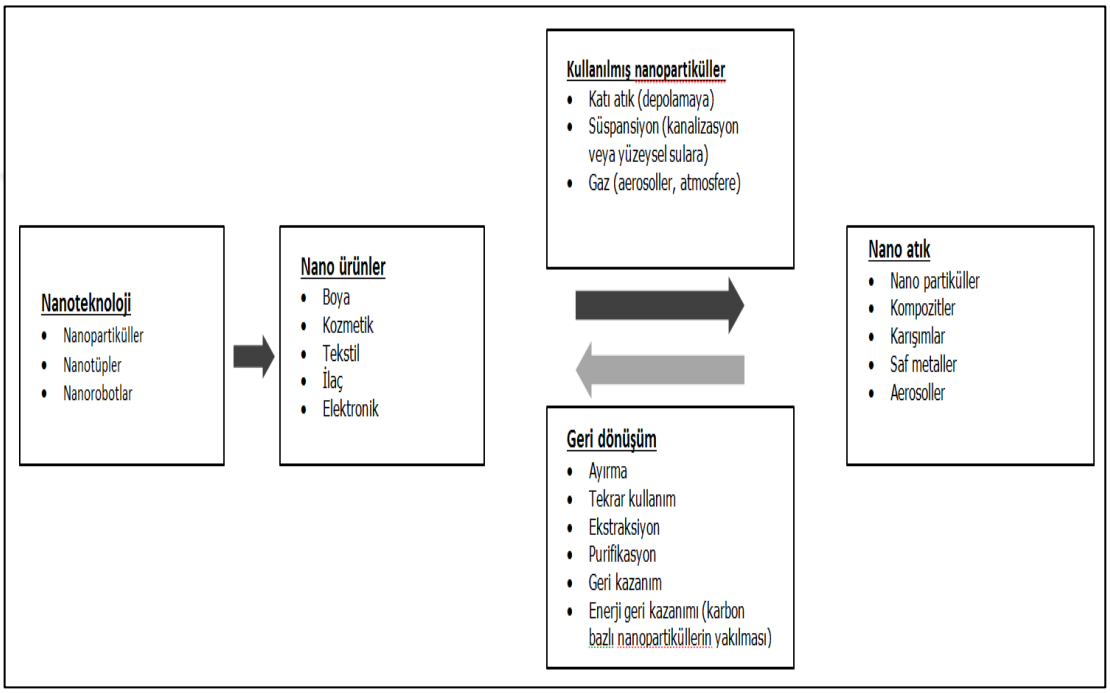
Ancak, nano atıkların güvenli bir şekilde taşınması ve bertarafı konuları gelişmemiştir. Bu bölümde nano atık yönetimindeki zorluklara değinilmiştir. Nanomalzeme üretimi üzerine ortaya çıkan eğilimler, nanoürünlerin ticarileşmesi, nano bilim ve nano teknoloji alanında çalışan enstitü ve şirketlerin eksponansiyel olarak büyümesi nano atık yönetim sisteminin ortaya konmasını zorunlu kılmıştır.

Şimdiye kadar, nanoteknoloji ile ilgili endüstriyel proseslerden kaynaklı nano atık üretim miktarları, ya da tüketim sonrası atık akımlarından ne ürün kategorisinde ne de sanayi sektöründe üretilen nano atık miktarları üzerine yayınlanmış istatistik yoktur. Bunun anlamı, şimdi ve gelecekte çevreye kontrolsüz olarak yayılan nano atık miktarını belirlemek için ticarileşen nano ürün üretim potansiyeli incelenmelidir [21].

Şekil 2.4'de nano atık oluşum süreci basitleştirilmiş olarak verilmiştir. Nano atıklar, nano malzeme içeren atık gruplarını; üretim, depolama veya dağıtım aşamalarında ortaya çıkan nano ölçekteki sentetik yan ürünleri; kullanım ömrünü tamamlamış nanoteknolojik malzeme veya ürünleri; ve borular, koruyucu giysiler gibi nano malzemelerle kirlenmiş maddeleri ifade etmektedir. Nanoteknoloji içeren pek çok ürün günümüzde piyasada yer almış olmasına rağmen, bu ürünlerin faydalı kullanım ömrünü

tamamladıktan sonra ne şekilde toplanıp bertaraf edileceği ile ilgili herhangi bir bilgi mevcut değildir [22].

Nanoteknoloji ürünlerinin geliştirilmesi araştırmaları ile ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, nanoteknoloji ürünlerinin geliştirilmesi aşamalarında ortaya çıkan nano atıklarla ilgili çok sınırlı bilgi mevcuttur. Ancak nano atıklar, nano malzemelerin çevresel ortamlara girişine sebep olan en önemli kaynak olarak görülmektedir [22].



Şekil 2.4 Nano atık oluşum süreci [22]

Nano atıklar, nano malzemelerin çevresel ortamlara girisine sebep olan en önemli kaynaktır. Konu ile ilgili araştırmaların azlığı nano malzemelerin çevreye (su, toprak, hava) kontrolsüz bir şekilde verilmesinin devam etmesine yol açmaktadır. Bu durum toprak, yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesine sebep olabilmektedir. Uzun vadede bu durum sadece su kaynaklarının güvenliğini tehlikeye atmayacak, aynı zamanda bu ortamların temizlenmesini imkansız hale getirebilecektir. Bunun başlıca sebepleri nano malzemelerin çevrede geniş bir alana yayılması, temizleme maliyetinin yüksekliği, uygun teknojilerin mevcut olmaması ve kirlenmiş alanların belirlenmesi için izleme yöntemlerinin mevcut olmaması olarak sıralanabilir [22].

Sonuç olarak, üretim, kullanım ve tüketim aşamalarında ortaya çıkan nano atıkların yönetimi açısından bu atıkların öncelikle tanımlanması, miktarlarının belirlenmesi, sınıflandırılması ve geri kazanım/bertaraf alternatiflerinin geliştirilmesi ve nano atık yönetiminin gelişmesine katkı sağlayabilecek farklı alternatiflerin değerlendirilmesi gerekmektedir [22].

Nano atıklar 4 formda ortaya çıkabilir:

- Üretim noktasında ortaya çıkan saf nano malzemeler,
- Nanomalzemelerle kirlenmiş yüzeyler veya maddeler (konteynerler, kişisel koruyucu giysiler, vb),
- Nanomalzeme içeren sıvı süspansiyonlar,
- Nanomalzeme içeren katılar.

Tüketicilerin kullanmış oldukları nanomalzeme içeren ürünlerin, faydalı kullanım ömrünü doldurması sonucu atık haline gelen bu maddeler atıksu ve içme suyuna yayılarak arıtma tesislerinde problemler meydana getirdiği şu çalışmalar ile belirlenmiştir; Leppard, vd., (2003) standart atıksu arıtma teknolojilerinde nano malzemelerin çıkış sularında gideriminin mümkün olmadığını belirlemişlerdir. Westerhoff, vd., (2008) nanomalzemelerin içme suyundan gideriminde mevcut arıtma sistemlerinin yetersiz olduğunu ve mevcut sistem ile giderim verimlerinin % 0 – 40 aralığında kaldığını hesaplamışlardır. Zhang, vd., (2008) metal oksit nano partiküllerinin içme suyu arıtma sistemlerinde giderimin araştırılmasında nano partiküllerin çökelme yoluyla sudan etkin bir şekilde giderilemediğini belirlemişlerdir [22].

Nano atık olarak düzenli depo sahalarına gelebilecek atık miktarının belirlenmesi oldukça zordur. Bunun sebebi;

- Nano malzeme uygulamalarındaki farklılıklar,
- Üretim miktarlarındaki değişimler
- Kullanım alanlarının genişliği
- Nanomalzemelerin üretim, dağıtım ve tüketim aşamaları arasındaki kompleks ilişkiler sebebiyle atık oluşumunda da önemli artışlar ortaya çıkmaktadır.

Şu ana kadar nano atık miktarları ile ilgili herhangi bir veri mevcut değildir. Bu sebeple nano atık miktarları üretilen nano malzeme miktarları ile ilişkili olarak tahmin edilmektedir. Nanoteknoloji uygulamalarının çok geniş bir alana yayılmış olması mevcut ve gelecekte oluşması muhtemel nano atık miktarlarının tahminini oldukça güçleştirmektedir. Eldeki mevcut sınırlı verilere dayanarak nano atık miktarları ile ilgili olarak 4 sonuç çıkarılabilir:

- Mevcut bilgiler nano malzeme üretiminin gelecek yıllarda farklı alanlarda önemli ölçülerde artacağını göstermektedir. Bu artış, nanomalzemelerin farklı atık grupları ile ekolojik sistemlere yayılma potansiyelini arttırmaktadır.
- Nano malzeme üretimi ile ilgili verilerin eksikliği sebebiyle ülkeler bazında ve dünya çapındaki üretim miktarları doğru bir şekilde belirlenemediğinden nano atık miktarları da doğru tahmin edilememektedir.
- Makro ölçekteki kimyasallarla karşılaştırıldığında nano malzeme üretim miktarları düşük olmasına rağmen, insan ve çevre sağlığı üzerindeki potansiyel tehlikeleri sebebiyle önem taşımaktadırlar.
- Eldeki mevcut veriler gerçek değerler yerine maksimum üretim miktarlarının tahmininden ibarettir.

Çizelge 2.4'te nano atıkların sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.4 Nano atıkların sınıflandırılması [21]

NanoAtık Sınıfı	Tehlike Derecesi	Risk Derecesi	Açıklama	Atık Kaynakları
Grup I	Non-toksik	Çok Düşük-Yok	Özel bir bertaraf yöntemi gerekli değil	Güneş panelleri, hafıza çipleri, parlatıcılar
Grup II	Zaralı veya tehlikeli	Düşük-Orta	Taşıma, depolama proseslerinin güvenliği açısından toksisite testlerinini gerçekleştirilmesi gerekmektedir	Boya ve kaplamalar, parlatıcılar, ekran panelleri, güneş panelleri
Grup III	Toksik – Çok Toksik	Orta-Yüksek	Atık yönetim sisteminde tehlikeli atıkların yönetimi de ele alınmalıdır.	Gıda ambalajları, gıda katkıları, kişisel bakım ürünlerini içeren atıksular, pestisitler
Grup IV	Toksik – Çok Toksik	Yüksek	Atıklar tehlikeli atık sahlarında bertaraf edilmelidir. İnsan ve çevre sağlığı üzerinde ciddi zararlar ortaya çıkabilir.	Boya ve kaplamalar, kişisel bakım ürünleri, pestisitler, vs.
Grup V	Yüksek Derecede Toksik	Yüksek - Çok Yüksek	Sadece tehlikeli atık sahalarında bertaraf edilmelidir.	Pestisitler, güneş kremleri, fulleren içeren süspansiyonlar

Nanomateryallerin çevresel, sağlık ve güvenliklerinin (Nano EHS) bilimsel karakterizasyonu, hangi nicel risk değenlendirmelerinin kurulabileceği hakkında güvenilir data üretmek zorundadır. Geçen yirmi yılda bilim adamları bu alanda ilerleme kaydettiler, hatalardan dersler çıkardılar ve fark ettiler ki solüsyonda çözünmüş maddeler için geliştirilmiş olan yöntemler, parçacıklar için uygulanamaz. Dünyada yaşam doğal nanomateryallerin (karbon, selüloz ve nanogümüş dahil) varlığında gelişmesine rağmen tasarlanmış nanomateryaller –özel bir amaç için üretilmiş olanlar- doğal nanomateryallerle eş olsalar da aşırı derecede yüksek çevresel konsantrasyonlar potansiyel tehlikeleri ortaya çıkarmaktadır. Birçok durumda soru, tasarlanmış nanomateryallerin doğal nanomateryallerden nasıl farklı olduğu olmalıdır. Bu fark olası yan etkileri tanımlamada kullanılabilir [6].

Nanoteknolojideki riskleri belirlemedeki gelişmeler, nanoteknolojik gelişmelerin kendisinden çok daha geridedir. Bu da üç sebepten kaynaklanır. İlki, nanoteknolojiyi geliştirmek için gerekli bilimsel araştırmalar bu ürünlerin risklerini belirlemede yeterli

veri kazancını sağlamamaktadır. İkinci olarak, bilimsel araştırma verileri risk belirlemede yeterli olmamaktadır çünkü mevzuat çok daha sağlam veri setleri talep etmektedir. Üçüncü ve son olarak, çevresel sağlık ve güvenlik konularındaki araştırmalar, nanomateryallerin gelişimi için ayrılan bütçenin %5'inden daha az bir bütçeyle yürütülmek zorunda kalmaktadır [6].

Tasarlanmış nano malzemeler (ENM) ile ilgili bu noktada dikkat edilmesi gereken kendi özünde tehlikeli özelliklerinin bulunmasıdır. Ayrıca, katı atık bünyesi içerisinde nano partiküllerin tüm risklerinin ne olduğunun henüz bilinmemesidir. ENM içeren katı atıklar, ayrı bir yönetim sistemi olan atıklar olarak tanımlanamayabilir fakat onlar konvansiyonel katı atıklar ile beraber toplanır ve bertaraf edilir. Atık bünyesinde bulunan ENM'ler atık yönetim sisteminin her aşamasında (toplama, geri kazanım, yakma ve depolama vb.) yer alırlar. Atık toplama işlemi sırasında, atıkların sıkıştırılması sonucu serbest kalabilirler. Geri kazanım için Köhler, vd., (2008), karbon nanotüplerin parçalama, öğütme ve ısıl işlem sırasında açığa çıkabildiği ve sonuç olarak çalışma ortamında doğrudan maruz kalınabileceğini raporlamışlardır [23].

Bugün düzenli depolama atık yönetimde en yaygın uygulamadır. ENM ürünlerinin % 50'den fazlası düzenli depolanabilecektir, ancak uzun vadede düzenli depolama alanlarındaki davranışları tüm hatlarıyla bilinmemektedir. Düzenli depolamadan çıkan ENM emisyonları, muhtemelen ENM'lerin özelliklerine ve depo gövdesinin fizikokimyasal ve hidrolojik koşullarına bağlıdır [23].

Çevresel kimya ve ekotoksikoloji arasındaki etkileşimi anlamak oldukça önemlidir. Bu da ekosistemi anlama ve tahmininde etkilidir. Nanoteknolojideki ilerlemelere izin verirken, biyoçeşitliliğin ve ekosistemin sürdürülebilirliğini sağlamayı unutmamamız gerekir. Geçtiğimiz on yılda, nanomateryallerin geleceği ve taşınımı araştırmalarda en çok odaklanılan konu haline gelmiştir. Birkaç inceleme yazısında kalsiyum konsantrasyonu, pH ve organik ligandların etkisi gibi çevresel faktörlerin nanomateryallerin kolloidal davranışlarını değiştirerek nihai kaderlerini etkiledikleri vurgulanmıştır. Ancak en olumlu varsayımlarda bile sadece kullanımda olan nanomateryallerin risklerinin belirlenmesinin maliyeti ve alacağı zaman çok fazladır [6].

Bu aşamada disiplinler arası iş birliği anahtar görevi görmektedir. Birkaç ülkenin nanoteknolojinin çevresel sağlık ve güvenliği konularını araştıran ulusal girişimleri bulunmaktadır. Ulusal Nanoteknoloji Girişimi ve Avrupa Birliği Yedinci Çerçeve Programı bunlara dahildir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Ulusal Nanoteknoloji Girişimi, Beyaz Saray tarafından koordine edilip 25 devlet kurumunu içermektedir. 60 ülke daha benzer girişimlere sahip olsa da dünya çapında bir koordinasyona sahip olmalıdır. Böylece sınırlı kaynaklarda araştırmalar yapma ve verilerin en iyi şekilde kullanımı sağlanmaktadır [6].

Nanoteknolojik faaliyetlerin hızlı ve çoğu zaman kontrolsüz bir şekilde ilerlemesi sonucunda, özellikle ham maddeyi işleme ve NPlerin üretim aşamasındaki çalışanlarda sağlık sorunlarının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Özellikle sağlık sorunlarının gündeme gelmesini takiben, Avrupa Birliği (AB), NPlerin etkilerinin incelenmesine yönelik çalışmalar başlatmıştır. AB Çevre ve Sağlık Aksiyon Planı (The European Union Environment and Health Action Plan, 2004-2010) ve AB 67/548/EEC yönetmeliğine adapte edilen REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances) teklifi, 2005 yılında yürürlüğe konulan "Nanobilim ve Nanoteknolojiler: Avrupa için Aksiyon Planı", AB-SCENIHR'nin (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) yayınladığı final raporu ve REACH final raporunda NPlerin insan ve çevre sağlığına yönelik potansiyel etkilerinin toksikolojik ve ekotoksikolojik çalışmalarla belirlenmesi, NPlerin etkilerinin izlenebilmesi ve en aza indirilebilmesi için uygun metot ve cihazların uygulanması ve NPlerle ilgili düzenlenmekte olan çerçeve yönetmeliklerinin mevcut düzenlemelere adapte edilmesi esas gösterilmiştir. Ülkemizde nanoteknolojik faaliyetler ve düzenlemeler ile ilgili sınırlı sayıda yayın bulunmakta olup, TÜSİAD tarafından hazırlanan raporda nanoteknolojinin dünyadaki gelişimi ve farklı alanlarda Türkiye için yaratabileceği fırsatlara yer verilmiştir [24]. Bunun yanı sıra Türkiye için yeni bakış açıları ve teknolojik gelişmelerin Avrupa normlarına daha kolay uyum sağlanması açısından ülkemize sağlayacağı faydalar değerlendirilmiştir. Ancak söz konusu raporda uygulanması önerilen nanoteknolojik faaliyetlerin çevresel boyutları ile ilgili ulusal bir çevre politikasının geliştirilmesine yönelik bir hedef bulunmamaktadır [7].

AB 2005 yılında “Nanobilim ve Nanoteknolojiler: Avrupa için Aksiyon Planı (Nanosciences and nanotechnologies: an Action Plan for Europe 2005-2009, COM(2005) 243” yürürlüğe koymuştur. Bu planın “c” bendinde nanobilim ve nanoteknolojilerin, özellikle imal edilmiş NPlerin insan ve çevre sağlığına yönelik potansiyel etkilerinin toksikolojik ve ekotoksikolojik çalışmalarla belirlenmesi, NPlerin etkilerinin izlenebilmesi ve minimize edilebilmesi için uygun metot ve cihazların uygulanması esas gösterilmiştir [7].

AB Çevre ve Sağlık Aksiyon Planı (The European Union Environment and Health Action Plan, 2004-2010) ve AB 67/548/EEC yönetmeliğine adapte edilen REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical Substances) teklifinde imal edilmiş NPler ile ilgili olası zararlarının incelenmesine yönelik çalışmalara hız verilmesine değinilmiştir [7].

2.5 Nanopartiküller ve Katı Atıklar Arasındaki Etkileşimler Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Yapılan araştırmalarda üzerinde durulan nanomalzemeler arasında nanogümüş partikülleri (AgNP) ve titanyumdioksit (TiO_2) öne çıkmaktadır. Mueller ve Nowack (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada üretilen nanomalzemelerin %50’sinin nihai olarak düzenli depo sahalarında bertaraf edileceği ön görülmektedir [5]. 10 mg/kg katı içeriği olan bir düzenli depolamada çalışmasında gümüş iyonları varlığı metan üretimini etkilemezken, aynı konsantrasyonda yavaş çözünebilen nano gümüş metan bakterileri üzerinde toksik etkiler meydana getirmiştir [25]. Bir başka çalışmada [26], 10 mg/kg AgNP konsantrasyonunda hazırlanan anaerobik biyoreaktör depo sahası temsilinde, uzun süreli asetik asit birikimi, düşük konsantrasyonda çözünebilir KOİ, düşük miktarda biyogaz üretimi, düşük pH değerleri ve metanojenik popülasyon oranında azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada, AgNP varlığının metanojenik popülasyon üzerinde inhibe edici etkisi olduğu saptanmıştır. Bolyard, vd., (2013) yaptığı başka bir çalışmada ZnO, TiO_2 ve Ag nanopartiküllerin sızıntı suyu bileşenleri arasında nasıl bir etkileşim olduğu ve katı atığın biyolojik ayrışma sürecini nasıl etkilediği tespit edilmeye çalışılmıştır [27]. Yapılan bu çalışmaya göre söz edilen nanopartiküllerin agregalar halinde katı atık üzerinde tutularak, büyük parçalar halinde sızıntı suyu ile

hareket ettiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca sızıntı suyu ve katı atık kütlesinin heterojen yapısı sebebiyle nanopartiküllerin davranış ve taşınımlarının tespit edilmesinin zor olduğunu belirtmişlerdir. Dhanalekshmi, vd., (2013) yapmış olduğu çalışmada AgNP'lerin gram pozitif bakterilerden daha çok gram negatif bakteriler üzerinde daha etkili bir toksik etkisi olduğu görülmüştür [28]. Günümüzde nano malzemelerin bertarafı ile ilgili herhangi bir yönetmelik bulunmamakta ve bu malzemelerin depo sahalarındaki davranışları henüz bilinmemektedir. Bu çalışma ile atık gövdesinde nano malzemelerin davranışları, nano partiküllerin depo sahalarında bertarafı sonucu depo gövdesinde meydana gelen biyolojik prosesler üzerine olan etkileri ve nano partiküllerin sızıntı suyu ile etkileşimleri araştırılacaktır.

Son yıllarda toz halinde nanomalzeme birikimi büyük oranda düşmesine rağmen, sucul ortamlarda nanomalzeme kirliliği halen önemli bir kirlilik kaynağı olarak baş göstermektedir. Lowry, vd., 2010 yılında yaptıkları çalışmada, nanomalzemelerin suni kaynaklardan doğal ortama yayılımına azot, fosfor, karbon ve kükürt döngüsü ile yakından ilişkili olduklarını raporlamışlardır [12]. The World Market for Nanotechnology and Nanomaterials in Consumer Products 2010 yılında yayınladıkları raporda, nanoteknoloji ve nanomalzemelerden üretilen tüketici ürünlerinden 2009 yılında yaklaşık 1545 milyon dolar gelir elde etmişlerdir. 2015 yılında bu gelirin 5335 milyon doları aşması beklenmektedir. İhtiyaçlar çerçevesinde bu artışın daha çok tüketici elektroniği ve ev temizlik ürünleri bazında olması düşünülmektedir [12].

Nanomalzemeler, kirlenmiş içme suyu kaynakları veya besin zinciri transferi ile insanlara ulaşabilirler. Noktasal veya noktasal olmayan kaynaklardan çıkan nanomalzemeler sucul ortamlarda serbest kalabilirler. Nanomalzemeler için noktasal kaynaklar, nanomalzeme üretim tesislerinden gelen atıksular, sızıntı suyu arıtma tesisleri ve kanalizasyon sularıdır. Suya salınan naomalzemelerin çoğu, diğer kirleticiler ile nanomalzeme içeren tekstil ürünlerinin kullanımı gibi noktasal olmayan kaynaklardan, bazı kullanılan ürünler (güneş kremi, kozmetik ürünleri, boyalar vb.) ile veya düzenli depolama sahalarından sızma ya da yağmur sonrası yüzeysel akış ile taşınmaktadır. Çoğu nanomalzemeler atıksu içine kaza sonucu salınırlar, bu nedenle atıksu arıtma tesisleri için nanomalzeme deşarjı önemli bir noktasal kaynaktır [12].

Sulu sistemlerde nanomalzeme stabilitesi onların çözünebilirliği ve yayılımından yüksek oranda etkilenir. Sudaki nanomalzemelerin özellikleri ise zaman ve ortama bağlı olarak değişim eğilimdedir. İyonik kuvvet, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, sertlik, alkalinite, pH, organik madde varlığı ve kompozisyon sucul ortamlarda nanomalzeme davranışını değiştiren bazı hidrolojik parametrelerdir. Ayrıca, çözünmüş iyonik çözelti ve pH nanomalzeme agregasyonunda önemli rol oynamaktadır. Doğal organik madde miktarı, pH, iyonik kuvvetteki farklılıklar ve deniz suyundaki yüzey aktif maddeler nanomalzemelerin performans ve agregasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olacaktır [12].

Nanomalzeme yüzey alanı, nanomalzeme toksisitesinde önemli bir faktördür. Çünkü nanopartiküllerin biyolojik sistemler ile etkileşimi nanomalzeme yüzeyi ile gerçekleşir. Nanomalzemelerin epitelyum hücrelere geçebildiği bilinmektedir. Boyut ve yüzey özelliklerinin bir fonksiyonu olarak vücudun diğer bölümlerine de yayılabilirler. Nanomalzemeler farklı biyomoleküller özellikle proteinler ile temas ettiğinde, özellikleri değişir ve nanomalzemelerin biyolojik dağılımını ve hücreler ile etkileşimini değiştirir. Ayrıca, vücut içerisinde nanomalzeme varlığı, farklı tuz konsantrasyonları ve çeşitli pH değerleri, süspansiyonda nanomalzeme aglomerasyonuna (yığılmaya) yol açabilir.

Hem bugün hem de gelecekte etkili ve verimli nano atık yönetiminin gelişmesi gerekmektedir. Hem üretilen ürün miktarının artması hem de geniş coğrafi alanlara yayılması nedeniyle iyi ve etkin bir nano atık yönetim planı gerekmektedir [21].

BÖLÜM 3

KATI ATIKLAR

Kentleşmenin artmasıyla birlikte özellikle nüfusun fazla olduğu yerleşim bölgelerinde ortaya çıkan katı atık sorunu, günümüzde önemli çevre problemlerinden birini oluşturmaktadır. 2015 yılında yürürlüğe giren Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre, atıklar "Üreticisi veya fiilen elinde bulunduran gerçek veya tüzel kişi tarafından çevreye atılan veya bırakılan ya da atılması zorunlu olan herhangi bir madde veya materyali" [29] şeklinde tanımlanmıştır. Katı atıklar, toprak, hava ve su kirliliğine sebep olma açısından önemli bir risk teşkil etmektedir. Miktarı her geçen gün artan katı atıkların çevrede yol açtığı olumsuz etkiler nedeniyle, bu atıkların teknik yöntemlerle bertaraf edilme gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Katı atıkların sınıflandırılması uygun değerlendirme ve geri kazanma yöntemlerinin tespiti ve uygulanabilmesi için gerekmektedir. Katı atıklar kaynaklarına göre evsel, ticari ve kurumsal atıklar, sokak süprüntüleri, inşaat yıkım ve hafriyat atıkları, endüstriyel, tarımsal, tehlikeli ve tıbbi atıklar ile arıtma tesisi çamurları olarak; bileşimlerine göre ise organikler, inorganikler ve küller olarak sınıflandırılırlar.

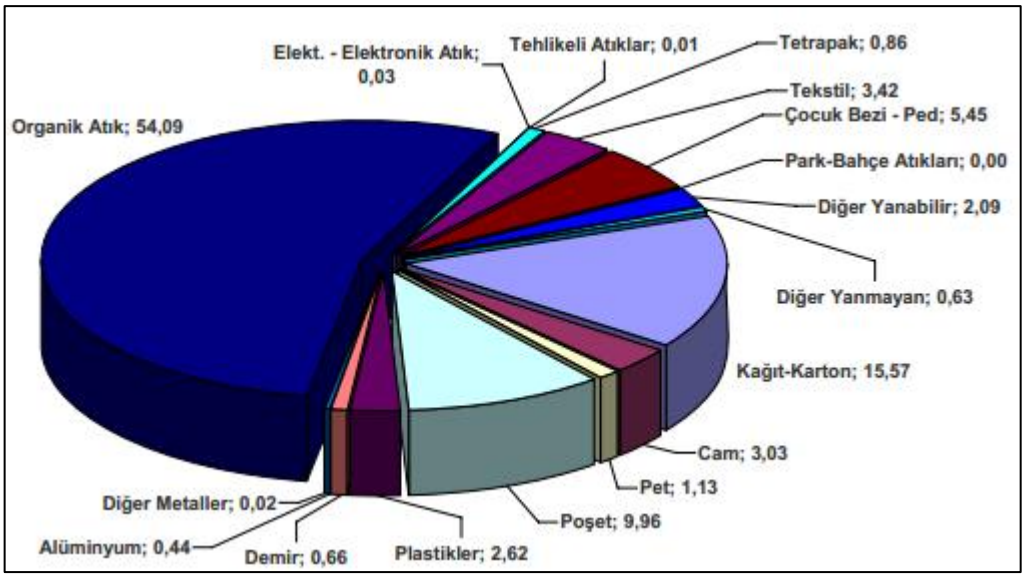
3.1 Katı Atıkların Miktar ve Özellikleri

Katı atık miktarları ülkeden ülkeye ve hatta aynı ülkede şehirden şehre, yerel, ekonomik ve mevsimsel koşullara, tüketim alışkanlıklarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Çizelge 3.1'de yıllara göre katı atık miktarları ve düzenli depo sahalarının sayıları verirmiştir. Buna göre, 2004 ile 2014 yılları kıyaslandığında kişi başına üretilen atık miktarı 1,31'den 1,08 değerine düşmüştür.

Çizelge 3.1 Belediye katı atık temel göstergeleri [30]

Yıl	Nüfus (Toplam)	Nüfus (Belediye)	Miktarı 1000 ton/yıl	Kişi Başı (kg/kişi-gün)	Düzenli DepolamaSayısı
2004	70.586.256	53.935.037	25.014	1.31	16
2006	70.586.256	58.581.515	25.280	1.21	22
2008	71.517.100	58.581.515	24.361	1.15	37
2010	73.722.988	61.571.332	25.277	1.14	52
2012	75.627.384	63.105.474	25.845	1.12	80
2014	77.695.904	70.843.913	28.011	1,08	80

Katı atıkların miktar ve bileşimi, ülkeden ülkeye ve hatta aynı ülkede kentten kente, yerel koşullara, mevsimlere ve tüketim alışkanlıklarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu değişim insanların sosyo-ekonomik yapısı ile ilgili olmakla beraber, en çok gelir seviyesiyle tüketim ve kullanım alışkanlıklarına bağlıdır. Tüketim alışkanlıklarında meydana gelen değişiklikler sonucu katı atıkların yapısında oluşan değişimlerin sürekli olarak izlenmesi, ve bunun için de sürekli örnekleme yapılması gerekmektedir [31]. Özellikle büyük şehirlerde katı atıkların önemli bir sorun teşkil etmesi sebebiyle İstanbul'da yapılan atık karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 İstanbul için 2009 yılı kış dönemi katı atık karakterizasyonu

Kentsel katı atıkların en önemli fiziksel özellikleri yoğunluk, su muhtevası, alan kapasitesi, özgül ağırlık ve porozite; kimyasal özellikleri su muhtevası, uçucu katı madde, inorganik karbon içeriği, atığın kül muhtevası ve atığın kalorifik değeri; biyolojik özelliği organik maddedir. Atığın fiziksel özelliklerini belirlemek için nem ve yoğunluk/sıkışma oranını bilmek gerekir. Nem; atığın özelliklerine ve mevsimlere göre değişir. Enerji değeri, sızıntı suyu oluşumu ve biyolojik parçalanma üzerinde etkilidir. Tipik olarak % 15–20 civarındadır. Yoğunluk/sıkışma, depolama gereksinimi, toplama ve deponi hacmi ile ilgilendirir. Bunlar dışında çöpün toplanıp araziye getirilmesi sırasında çöp kamyonunda sıkıştırması ve çöpün gittiği arazide de sıkıştırılması da sızıntı suyu oluşumunu etkiler [32].

Kentsel katı atıkların kimyasal özellikleri, su muhtevası, uçucu katı madde, inorganik karbon içeriği, atığın kül muhtevası ve atığın kalorifik değeridir. Atıkların biyolojik özellikleri organik madde içeriği ile belirlenir. Kentsel katı atıkların organik bileşenleri, suda çözünebilen kısımları (şekerler, nişasta, amino asitler, uçucu organik asitler), hemiselüloz, lignin, selüloz, lignoselüloz ve proteinlerdir. Kentsel katı atıklar kuru ağırlık bazında, %30- 50 selüloz, %10-15 lignin, %10-12 hemiselüloz, %10-15 yağlar ve organikler %5-10 civarında da proteinlerden oluşmakta ve metan potansiyelinin %90'ı selüloz ve hemiselülozun ayrışmasından ileri gelmektedir.

Katı atık yönetiminin amacı, kaynak israfını önlemek ve kaynak yaratmanın dışında eldeki mevcut kaynaklara göre sistemin daha iyi çalışmasını sağlamaktır. Bu nedenle

atıkların bertarafı için yapılan çalışmaların çevreyi en az etkileyecek, çağdaş ve en az masrafla yapılması büyük önem taşımaktadır.

Ayrışma faaliyetlerinin daha etkili bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak, çevre ve insan sağlığının ayrışma sonucu ortaya çıkan nihai ürünlerden mümkün olduğu kadar az etkilenmesini sağlamak ve ekonomik açıdan en uygun prosesi bulmak için çeşitli atık bertaraf yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında en yaygın olanları geri kazanma, yakma, kompostlaştırma ve düzenli depolama yöntemleridir [31].

3.2 Katı Atıkların Düzenli Depolanması

Düzenli depolama, katı ve tehlikeli atıkların çevreye zarar vermeden arazide bertarafı için geliştirilen bir mühendislik çözüm yöntemidir. Düzenli depolama, her katı atık yönetim sisteminin ayrılmaz bir parçasıdır. Atık geri dönüşüm ve geri kazanımı ile sağlanacak azaltım oranı ne olursa olsun, kentsel katı atığın bir kısmı mutlaka atık depolama tesislerine verilmek durumundadır. Düzenli depolama, katı atık yönetiminin tarihi gelişimi süreci içinde en basit, ucuz ve yaygın bertaraf yöntemi olma özelliğini sürdürmektedir [33].

Yapılan arkeolojik çalışmalarda elde edilen sonuçlar, depolama yönteminin yaklaşık 5000 yıldır kullanıldığını göstermektedir. Arazide depolama düzenli ve vahşi depolama şeklinde uygulanabilmektedir. Türkiye'de az sayıdaki belediyede katı atıkların düzenli depo sahalarında bertaraf edilmesi yöntemi uygulanmakta, büyük bir çoğunluk tarafından vahşi depolama yöntemi tercih edilmektedir. Katı atık oluşumu ve bertarafı üzerine gelişmiş ülkelerde yapılan bir araştırmada, bu ülkelerde katı atıkların % 73'ünün düzenli depolama yöntemiyle bertaraf edildiği belirlenmiştir [31]. Bu bağlamda, tüm dünyada ekonomik avantajları dolayısıyla en yaygın olarak kullanılan atık bertaraf metodu olan düzenli depolama yönteminin ülkemizde de hızla yaygınlaşması kaçınılmazdır. Düzenli depo sahalarında, yapısal faktörlerden ve atık gövdesinde meydana gelen biyokimyasal proseslerden dolayı farklı çevresel olumsuzluklar ortaya çıkmaktadır. Genel olarak depo sahalarındaki üç ana problem, biyogaz, sızıntı suyu oluşumu ve atık stabilizasyon süresinin uzunluğudur.

3.3 Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Ayrışması

Düzenli depolama, yakma ve kompostlaştırma gibi diğer alternatif atık bertaraf teknolojilerine nazaran maliyet açısından avantajlı olup yaygın olarak kullanılmaktadır. Depolamada karşılaşılan problemler tamamen çözülemediği halde, düzenli depolama çevresel açıdan kabul edilebilir bir yöntem olarak benimsenmiştir. Katı atık düzenli depo sahaları, atıkların sıkışması, iklim, su muhtevası gibi şartlarla kontrol edilen biyolojik, kimyasal ve fiziksel reaksiyonların meydana geldiği bir reaktör olarak düşünülebilir. Böyle bir reaktörde Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, katı faz (atık), sıvı faz (sızıntı suyu), ve gaz fazı (biyogaz) olmak üzere 3 faz mevcuttur.



Şekil 3.2 Depo sahalarında madde dönüşümü

Depolanan atıklar, farklı nem muhtevasına sahip organik ve inorganik maddelerin çesitli oranlardaki karısımlarından meydana gelir. Düzenli depo sahalarında atıkların ayrışması oldukça karmasık bir prosestir. Fiziksel ayrışma, farklı materyallerin atıklardan ayrılması ve ayrışma sonunda atığın fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikler olarak tanımlanabilir. Kimyasal ayrışma, atık içerisindeki maddelerin sızıntı suyuyla çözünmesiyle gerçekleşir. Çökelme rekasiyonları, adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları da kimyasal ayrışma sırasında meydana gelir. Biyolojik ayrışma ise, depo sahasında atıkların maruz kaldığı en önemli prosestir. Biyolojik ayrışma, pH ve redoks potansiyelleri gibi değişkenler üzerindeki etkisinden dolayı fiziksel ve kimyasal ayrşmayı da kontrol eden prosestir [34].

3.4 Aerobik Depolama

Dünya genelindeki kentsel katı atık (KKA) depo sahalarında, depolanan atığın içinde anaerobik şartların meydana geldiği geleneksel depolama teknikleri uygulanmaktadır.

Bir depo sahasında anaerobik şartlar altında, atık kütlesinin çok yavaş bir şekilde stabilizasyonu meydana gelmekte, uzun süreler boyunca metan (patlayıcı bir sera gazı) ve sızıntı suyu (yer altı suyunu kirletebilen) üretilmektedir. Etkili bir çözüm olarak, depo sahasının içerisindeki kentsel katı atığın aerobik bozunmasının önemli ölçüde atık bozunma ve çökme oranını arttırabildiği, metan üretimini ve sistemden ayrılan sızıntı suyunu azaltabildiği ve sahanın işletme ömrünü önemli derecede arttırabildiği kanıtlanmıştır [35].

Aerobik şartlar oluştuğunda, mevcut atık bileşiklerinin biyolojik olarak bozunması hızlanmaya başlar. Yerinde havalandırma süresince karbon dönüşümündeki artış organik maddelerin daha hızlı bir şekilde stabilizasyonunu sağlar ve ayrışma prosesinin bir sonucu olarak artan sıcaklık, depo gövdesindeki suyu buharlaştırır. Stabilizasyon prosesinin sonunda, organik bileşikler sadece çok düşük artık gaz potansiyeli olan çok zor bozunabilen veya bozunamayan bileşiklerden oluşur. Ayrıca metan emisyonlarının azalmasına ve depo gövdesinde çökmelerin artmasına neden olmaktadır [36].

Atıkların aerobik ayrışması sırasında meydana gelen biyokimyasal ayrışma işlemi üç fazda gerçekleşmektedir [31].

- Şeker, glikoz ve nişasta gibi kolay ayrışabilen organik maddeler kısa bir sürede parçalanırlar. Bu parçalanma sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar.
- Katı atık içerisinde hemiselüloz, lignin, yağlar, reçine, vs. gibi zor ayrışan bileşiklerin ayrışması nispeten daha uzun sürede gerçekleşir ve bu ayrışma aerobik ayrışmanın ikinci kademesini oluşturur.
- Aerobik ayrışma sonucu oluşan humus benzeri malzemenin (kompostun) değerlendirilmesi isteniyorsa, mineralizasyon işleminden kaçınılmalıdır.

3.4.1 Aerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler

Katı atıkların aerobik ayrışması üzerinde etkili olan faktörlerden havalandırma miktarı, pH, sıcaklık, su muhtevası, C/N oranı, mikroorganizma türleri gibi parametreler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.4.1.1 Havalandırma Miktarı

Depo sahalarında aerobik ayrışmanın gerçekleşebilmesi için ortamda mikroorganizma faaliyetleri için yeterli miktarda oksijen bulunması gerekmektedir. Yeterli oksijen bulunmaması ayrışmanın anaerobik şartlarda gerçekleşmesine yol açmaktadır. Diğer taraftan, ortama gereğinden fazla hava verilmesi de atık sıcaklığını düşürmektedir. Bu gibi sakıncaların ortaya çıkmasını engellemek için ortama optimum miktarda hava vermek gereklidir. Aerobik mikroorganizmalar % 5 oksijene kadar faaliyetlerini devam ettirebilirler. Ancak optimum oksijen konsantrasyonunun % 10'dan daha büyük olması gerekmektedir.

Aerobik depo sahalarında ortama verilecek hava miktarının, çıkış gazında oksijen konsantrasyonunun % 2-10 arasında olmasını sağlayacak düzeyde olması gerekir. Keener, vd., (1997), aerobik ayrışma için gerekli işletme şartlarını özetlediği çalışmasında atık gövdesine 0.35-0.97 L/dk/kg atık hava verilmesinin uygun olacağını belirtmişlerdir [37]. Yapılan bir diğer çalışmada ise depo sahasına uygulanacak optimum hava miktarı 0.5 L/dk/kg atık olarak tespit edilmiştir [24]. Eğer havalandırma depo gövdesine bir pompa yardımıyla verilecekse, ekonomik açıdan optimum havalandırma oranı büyük önem taşımaktadır. Bilgili, vd., (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada aerobik reaktörlerin işletimi boyunca, çıkış gazındaki O_2 konsantrasyonu % 8'in altına düştüğü zaman, metan üretiminin gözlendiği ve bu sebeple havalandırma oranının çıkış gazındaki O_2 oranını % 8 ile % 14 arasında olacak şekilde ayarlandığı belirtilmiştir [31].

Ortama verilen havanın atık içerisinde tüm bölgelere dağılmasını sağlamak gerekmektedir. Atıkların havalandırılması depo sahalarında aerobik ayrışmanın gerçekleşmesini sağlamak için gerekli oksijenin temin edilmesi ve depo gövdesinde sıcaklığın kontrol edilmesi maksatlarıyla kullanılabilir.

3.4.1.2 pH

pH kontrolü, mikrobiyal faaliyetlerin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir. Başlangıçta CO_2 ve organik asitlerin oluşumu nedeniyle pH değeri yaklaşık 5-6 seviyesine düşerken, proses ilerledikçe 8.0-8.5 seviyesine kadar ulaşabilir. Bu durum

çoğunlukla, CO_2 eliminasyonundan olduğu kadar proteinlerin ayrışmasından da ileri gelmektedir. pH ayrıca bazı durumlarda depo sahalarında nitrifikasyon prosesi boyunca komplikasyona sebep olabilmektedir .

pH'ın kontrol edilme gerekliliği sadece mikrobiyal faaliyetlerden ötürü değildir. Değişen pH aralığıyla birlikte depo sahasından çıkan sızıntı suyunun bileşimi de değişmektedir. Örnek vermek gerekirse; pH'daki artışın bir sonucu olarak, klorürün çözünmesi artmakta ve böylece sızıntı suyundaki klorür konsantrasyonu da artmaktadır [31].

3.4.1.3 Sıcaklık

Katı atıkların aerobik ayrışması çeşitli mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Sıcaklık doğrudan biyolojik aktiviteyle ilgili bir parametredir. Ayrışma sırasında ortamda düşük ve yüksek sıcaklıkların uzun süre devam etmesi mikroorganizma faaliyetleri üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Sıcaklık bakteriyel büyümeyi, depo sahası içerisindeki kimyasal reaksiyonları, oksijen içeriğini ve nem muhtevasını etkiler.

Depo sahasında sıcaklıktaki en hızlı artış ilk 8 haftada meydana gelir. Yapılan arazi çalışmalarında aerobik depo sahalarında sıcaklığın 60^oC'nin üzerine çıkabildiği belirlenmiştir [38]. Aerobik ayrışma sonucu meydana gelen yüksek sıcaklık değerleri çoğu patojenik bakterinin dezenfeksiyonunu sağlamaktadır. Genel olarak depo gövdesinde sıcaklık 70-75° C'nin altındadır ancak biyolojik inhibisyondan kaçınmak için genellikle 50-65^oC civarında olması istenir.

3.4.1.4 Su Muhtevası

Nem muhtevası, substratın ve oksijenin mikroorganizmalara taşınımını etkileyen önemli bir faktördür.Hızlı bir aerobik bozunma için genellikle % 40 su muhtevası gereklidir. % 40'dan az su bulunması durumunda mikrobial aktivite yavaşlar.Depo sahasındaki nem muhtevasının % 40 ila % 70 arasında kalmasını sağlamak gerekir.

Atık içerisindeki su ve hava birbiri ile ters orantılıdır. Su miktarının fazla olması halinde boşluklar su ile dolacağından ortamdaki hava döngüsü engellenmiş olur. Bütün biyolojik olaylarda olduğu gibi, aerobik düzenli depolama işleminde de ayrışmayı etkileyen en önemli faktörlerden biri ortamın su muhtevasıdır. Biyokimyasal ayrışmayı

sağlayan mikroorganizmaların bileşiminin % 80'i sudur ve besinlerini suda çözünmüş olarak alırlar. Yapılan çalışmalarda su muhtevasının % 25-30'un altına düşmesi halinde ayrışmanın durduğu, % 8 ile % 12 arasında ise mikrobial aktivitenin tamamen durduğu tespit edilmiştir [31].

Hudgins ve Hurper, 1999 yılında yaptıkları çalışmada hava enjeksiyonuna başlamadan önce, ilk olarak atığın nem muhtevasını % 60'dan yukarıya taşımak için sızıntı suyu enjekte etmiştir [39]. Bu seviye elde edildiği zaman, hava enjeksiyonuna geçilmiş. Anaerobik şartlar aerobik şartlarla yer değiştirirken, nem muhtevası düşüp (bazı durumlarda % 40'ın altına) atık kütlesinin sıcaklığı artmış. Bu yüzden depo sahasına sızıntı suyu ve hava verirken, önce atık kütlesi nemlendirilmeli ve daha sonra hava verilmelidir.

3.4.1.5 C/N Oranı

Karbon/azot oranı aerobik bozunma için en kritik çevresel faktörlerden biridir. C/N oranı atığın kompozisyonuna bağlıdır. Diğer mikroorganizmalarda olduğu gibi aerobik mikroorganizmalar içinde en önemli besi maddesi karbon, azot ve fosfordur. Azot dışındaki bütün elementler evsel katı atıklarda yeteri kadar bulunduğundan C/N oranı büyük önem taşımaktadır.

Aerobik depolama prosesi ayrıca nütrient ilavesini de içerebilir. Azot, fosfor ve karbon kaynağının herhangi bir kombinasyonu, aerobik bozunma için mikrobial büyümenin optimum seviyelerini sağlamada sisteme enjekte edilebilir. Hudgins (2001), tercih edilen karbon/azot oranının yaklaşık 20:1 – 50:1 aralığında değiştiğini söylemiştir [39].

C/N oranı açıkça kompostlanabilirliğe uygunluğu gösteren bir parametre dir. Başarılı ve verimli bir kompostlama için C/N oranı 25:1-30:1 arasında olmalıdır. Daha düşük oranlar atığın kompostlanması amonyak kayıplarına sebep olurken, yüksek oranlar prosesi yavaşlatacaktır [31].

3.4.1.6 Mikroorganizma Türleri

Katı atıkların aerobik ayrışması çeşitli mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Sıcaklık, pH, su muhtevası, oksijen miktarına göre ortamda hakim olacak mikrobial topluluk değişiklik gösterir.

Depo sahası ortamı farklı türlerdeki mikroorganizmaların var olduğu kompleks heterojen bir sistemdir. Bu mikrobial topluluklar, hakim çevresel koşullara ve organizmaların substrat özelliklerine bağlı olarak çok çeşitli reaksiyonları gerçekleştirebilirler. Aerobik ayrışmanın başlangıcında çoğunluğunu bakterilerin oluşturduğu mikroorganizmaların çoğalması sırasında ısı, CO_2 ve su buharı açığa çıkar. İlk aşamada mezofilik bakterilerle beraber aktinomisetler, maya ve diğer mantarlar yağları, proteinleri ve karbonhidratları ayrıştırırlar. Protozoa, bakteri ve mantarlarla beslenir. Sıcaklık 40-50 °C'ye ulaştığında başlangıçta mevcut olan organizmaların hemen hemen tamamı ölür ve bunların yerini 70 °C sıcaklığa kadar dayanabilen ve ısı üretebilen termofilik bakteriler alır. Termofilik bakteriler kendileri için mevcut besini tükettiklerinde ısı üretmeyi durdururlar ve atıklar soğumaya başlar. Soğuyan atıklarda, geriye kalan besinle beslenen, genellikle mantar ve aktinomisetlerden oluşan yeni bir grup organizma çoğalır.

3.5 Aerobik ve Anaerobik Depolamanın Karşılaştırılması

Son yıllarda yapılan çalışmalarla birlikte anaerobik bakterilerin ayrısmada görev yaptıgı anaerobik depolamanın yanı sıra, aerobik bakterilerin bulundugu aerobik depolama da katı atık yönetimindeki yerini almıstır. Bu iki depolama türünün önemli özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Aerobik ve anaerobik depolamanın belirgin özellikleri [35]

Aerobik Depolama	Anaerobik Depolama
4–6 ay aerobik ayrışma ve sonra sıkıştırma, daha sonra anaerobik ayrışma	Sıkıştırmalı deponi, hemen iyice sıkıştırma ve olabildiği kadar anaerobik ayrışma
Atık kütlesinin içine havanın zorla girişi tarafından elde edilen aerobik sartlar	Bes aşama; aerobik, fermantasyon, acetogenesis, methanogenesis, oksidasyon
Optimum şartlar altında stabilizasyonu 2–3 yıl	Optimum şartlar altında stabilizasyonu 10–20 yıl

Çizelge 3.2 Aerobik ve anaerobik depolamanın belirgin özellikleri [35] (Devamı)

Kolay ayrısabilir organik maddelerin, suda çözülür ara ürünleri ve son ürünlerin oluşması	Organik maddeler çok yavaş ayrışır, ara ürünler koku ve tat bakımında oldukça kötüdür
Sıcaklık uzun süre 50°C üzerinde	Kısa süre 50°C civarında, uzun süre 30–35°C civarında
pH 7.5–8.5 arası	pH 5–9 arası
Çürüme sırasında yüksek buharlaşma hızı	Buharlaşma hızı, rüzgâr ve güneşe bağlı
Ayrışma sırasında çok az sızıntı suyu	Kısa süre sonra sızıntı suyu olusumu
CO_2, H_2O ve diger iz kirleticiler oluşur	CO_2, CH_4, H_2O ve diger iz kirleticiler oluşur
Sızıntı suyu kalitesinde önemli ve hızlı iyileşme	Sızıntı suyu kalite degerleri düşük

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOD

Teknolojinin her alanında olduğu gibi nanoteknoloji alanında da gerek malzeme üretimi ve geliştirilmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan, gerekse üretilen malzemelerin faydalı kulanım ömrü sonunda oluşan atıklardan kaynaklanan bir atık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların özelliklerine uygun bir şekilde toplanıp bertaraf edilmesi çevre ve insan sağlığının korunması açısından oldukça önemlidir. Atık bertarafında dünya genelinde düzenli depolama yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeple, piyasadaki ürün miktarları ve türleri çok hızlı bir şekilde artmakta olan nano malzemelerin de yaşam döngülerinin depo sahalarında son bulacağı söylenebilir. Dolayısıyla, nano malzemelerin depo sahalarında atık ayrışma prosesleri ve sızıntı suyu ve katı atık özellikleri üzerindeki etkileri, saha tabanından geçiş ve yüzeysel sulara karışma potansiyeli açısından değerlendirilmesi gerekmektedir.

Düzenli depo sahalarında depolanmış nano malzemelerin davranışlarının belirlenmesi, bu malzemelerin ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri, sızıntı suyu özelliklerinde yol açabileceği değişikliklerin belirlenmesi ve depo sahası tabanından yer altı sularına geçişinin incelenmesi, nano malzemelerin günlük hayattaki kullanım alanlarında meydana gelen artışa bağlı olarak kritik bir önem taşımaktadır. Bu sebeple gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı nano malzeme geliştirilmesinde yaygın bir kullanım alanı olan nanogümüş ve titanyum dioksit partiküllerinin aerobik depo sahalarındaki davranışları, taşınımları ve dönüşümlerinin belirlenerek ürünlerin depo sahalarında depolanması sonucu ortaya çıkabilecek risklerin ortaya konmasıdır.

4.1 Katı Atık Reaktörleri

Nanoteknoloji uygulamalarında geliştirilen ürünler içerisinde yaygın bir şekilde kullanılan nanogümüş ve titanyum dioksit partiküllerinin katı atıkların aerobik depo sahalarında ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, sızıntı suyu ve katı atık özelliklerinde yol açabileceği değişikliklerin belirlenmesi, depo sahalarında ayrışmayı gerçekleştiren mikroorganizma türleri üzerinde bu malzemelerin etkilerinin incelenmesi ve depo sahası tabanından yer altı sularına geçişinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada her biri 80 cm iç çap ve 350 cm yüksekliğe sahip olan 3 adet reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin yapımında 0.6 cm kalınlığında polipropilen malzeme kullanılmıştır. Taban örtüsü oluşturmak maksadıyla reaktörler, alt kısmı 50 cm ve üst kısmı 300 cm olmak üzere iki ayrı parçadan oluşturulmuştur. Reaktör tabanında oluşan sızıntı sularının drenajını sağlamak için 2.5 cm çaplı delikli borular kullanılmıştır. Bu drenaj borusunun üzeri atıklar reaktörlere doldurulmadan önce 10-15 cm çakıl tabakasıyla örtülmüştür. Taban örtüsü 10 cm lik tabakalar halinde serilerek sıkıştırılan iki kil tabakasından teşkil edilmiştir. Reaktörlerin tabanında kullanılan kil Odayeri Düzenli Depo Sahasından temin edilmiş olup işletilmekte olan bir depo sahası tabanındakiyle aynı özelliklerdedir. İstenen geçirimsizlik derecesinin sağlanabilmesi için yapılan ön çalışmalarla optimum nem muhtevası belirlenmiş ve gerekli sıkıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Taban örtüsünün alt kısmına ise yeraltı suyunu temsilen saf su doldurulmuş ve numune alma musluğu yerleştirilmiştir. Oluşan depo gazlarının toplanması maksadıyla 4 cm çapında ve 200 cm yüksekliğinde delikli borular kullanılmıştır.

Reaktörlerin üst kapağında gaz çıkışı, sızıntı suyu geri devir borusu ve sıcaklık probu yerleştirilmesi için gerekli düzeneklere yer verilmiştir.

Aerobik reaktörlerde ortama yeterli hava verilebilmesi için kompresör kullanılmıştır. Havalandırma işlemi için aerobik reaktörlerin alt kısmında delikli bir tabaka kullanılarak aşağıdan yukarıya doğru havalandırma sağlanmıştır. Havalandırma için kullanılan kompresör bir zaman ayarlayıcıya bağlanarak kesikli bir şekilde havalandırma sağlanmıştır. Havalandırma işlemi reaktörler işletmeye alındıktan sonra ortamda mevcut O_2'nin tükenmesi ile başlatılmıştır. Çalışma süresince aerobik reaktörlerde çıkış

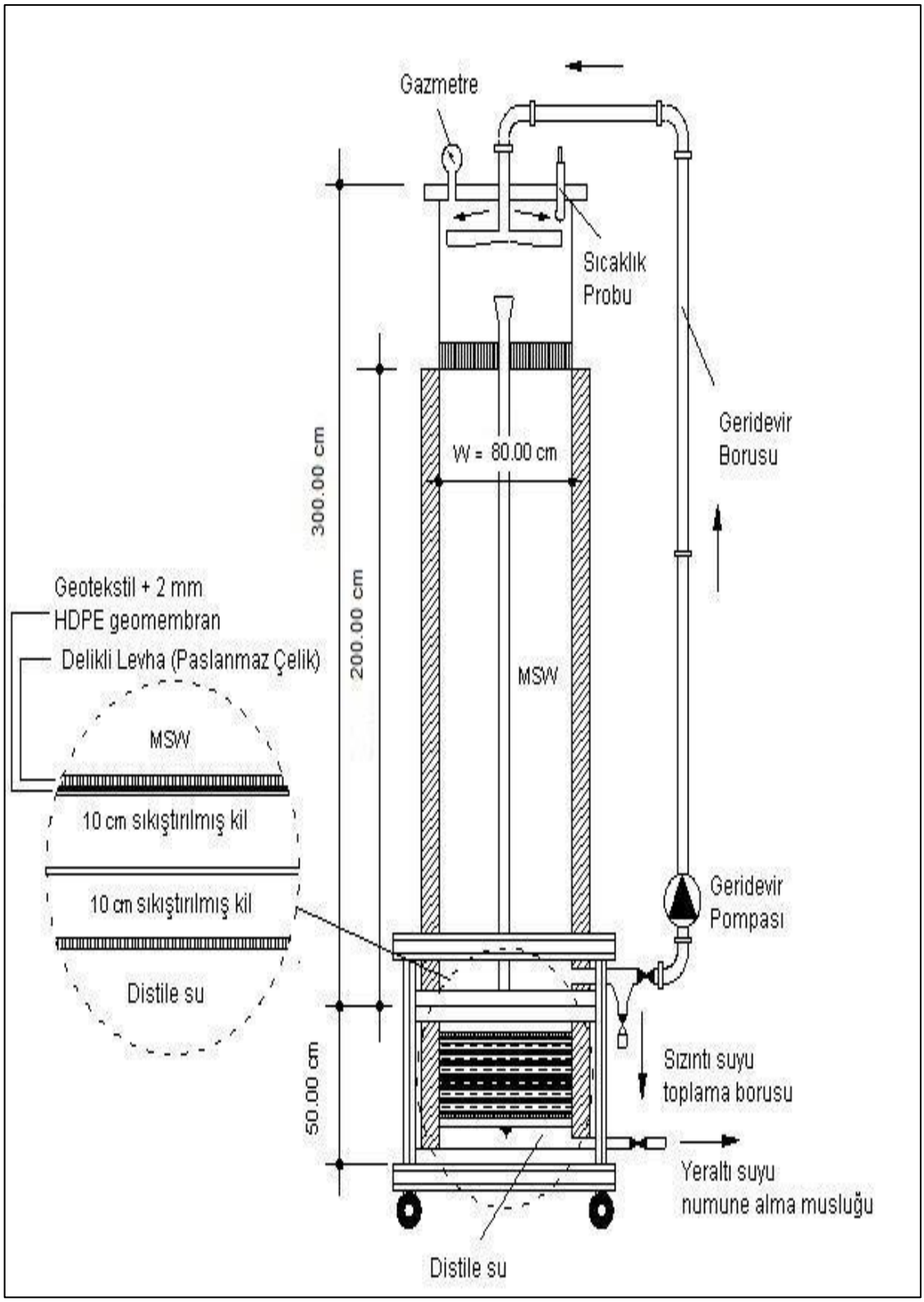
gazında CO_2, CH_4 ve O_2 gazları ölçülerek verilen havanın yeterli olup olmadığı kontrol edilmiştir. Literatürde hava miktarları ile ilgili çok değişik veriler olmasına rağmen genel kanı, çıkış CO_2 miktarının % 15 değerini aşmayacak miktarda havanın yeterli olduğu yönündedir [10]. Daha önce yapılan çalışmalarda aerobik depolama sırasında çıkış gazında O_2 içeriği % 8'in altına düştüğünde CH_4 üretiminin başladığı gözlenmiştir [9]. Bu sebeple, hem anaerobik ortamın oluşmasını önlemek hem de CO_2 için literatürde belirlenen değeri sağlamak için çıkış gazında O_2 muhtevası % 8–14 arasında tutulmaya çalışılmıştır.

Aerobik reaktörlerde havalandırma işlemi reaktörler işletmeye alındıktan sonra ortamda mevcut O_2'nin tükenmesi ile başlatılmış ve aynı tarihte sızıntı suyu geri devir uygulaması da başlatılmıştır. Sızıntı suyu geri devir oranı depo gövdesindeki sıcaklık değişimleri ve gaz bileşenlerindeki değişimler de göz önünde bulundurularak kontrol edilmiştir.

Reaktörler doldurulduktan sonra atık gövdesinde sıcaklık değişimlerinin izlenmesi için her bir reaktörün iki farklı noktasına (atık yüzeyinden 100 ve 200 cm derinlikte) sıcaklık probları yerleştirilmiştir. Ayrıca, tabandan 100 ve 200 cm yükseklikte depo gövdesinden atık numunesi alınması maksadıyla numune alma noktaları da teşkil edilmiştir.

Çalışmada kullanılan reaktörlerin şematik görünümü Şekil 4.1'de verilmiştir. Reaktörlere İstanbul kentsel katı atıklarını temsil edecek şekilde atıklar yerleştirilmiştir. Reaktörlere yerleştirilen katı atık miktarı her bir reaktör için yaklaşık olarak birbirine eşit olacak şekilde depolama yapılmıştır.

Reaktörlerin işletmeye alınması aşamalarına ait görüntüler Şekil 4.2 – Şekil 4.10'da, reaktörlerin özellikleri ve her bir reaktöre yerleştirilen atık miktarları ise Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Laboratuar ölçekli katı atık reaktörleri



Şekil 4.2 Reaktörlerin genel görünüşü



Şekil 4.3 Taban geçirimsizliği için kil malzemesinin tartımı



Şekil 4.4 Kil malzemesi permeabilitesinin ayarlanması



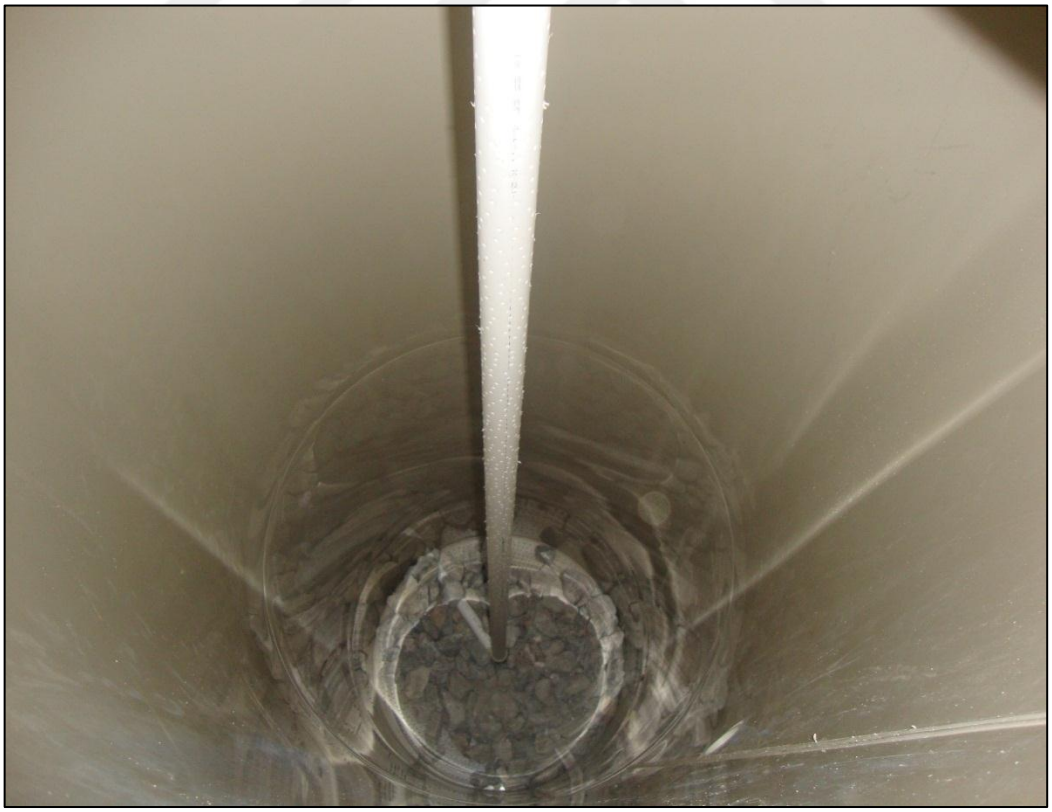
Şekil 4.5 Reaktörlerin tabanının hazırlanması



Şekil 4.6 Taban örtüsünün sıkıştırılması



Şekil 4.7 Geomembran tabakasının serilmesi



Şekil 4.8 Drenaj tabakasının oluşturulması



Şekil 4.9 Reaktörlere katı atıkların doldurulması



Şekil 4.10 Reaktörlerin tüm işlemler sonrası kapatılmış hali

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reaktörlerin özellikleri ve depolanan atık miktarları

Reaktör No	İşletme Şartları	Kullanılan Nanomalzeme ve miktarı (g)	Depolanan Atık Miktarı (kg)
1	Aerobik kontrol	--	892,610
2	TiO_2 ilavesi ile işletilen aerobik reaktör	81,8	817,990
3	AgNP ilavesi ile işletilen aerobik reaktör	84,4	844,630

Nanogümüş ve titanyum dioksit nano partiküllerinin ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla kontrol reaktörü dışındaki her bir reaktöre ağırlıkça 1/10000 oranında AgNP ve TiO_2 ilave edilmiştir. Bu değer, Reinhart, vd., (2010) tarafından ön sonuçları verilen çalışmada kullanılan en yüksek konsantrasyon oranına karşılık gelmektedir [40].

Çalışmada kullanılacak olan TiO_2 nanopartikülleri anataz formunda ve < 25 nm partikül boyutunda AgNP ise <100 nm partikül boyutunda temin edilmiştir.

Reaktörlere TiO_2 ve AgNP partiküllerinin ilavesi atıkların reaktörlere doldurulması sırasında atıklarla karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece nanopartiküllerin reaktör içerisinde dağılımı sağlanmıştır.

4.2 Deneysel Çalışmalar

Çalışma süresince yapılan analizlere ait yöntemler Çizelge 4.2'de verilmiştir. Reaktörlerin sızıntı suyu çıkışından sızıntı suyu oluşum hızına bağlı olarak günlük, haftalık, 15 günlük ve aylık periyotlarla numune alınarak sızıntı suyu bileşenleri APHA (2005)'de verilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Sızıntı Suyu ve Katı Atık Analizleri

Reaktörlerde oluşan sızıntı suları üzerinde pH, iletkenlik, klorür (Cl^-), toplam alkalinite, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), toplam Kjeldahl azotu (TKN) ve amonyak azotu (NH_3) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2 Sızıntı suyu, depo gazı ve katı atıklarda gerçekleştirilen analizler

Sızıntı Suyu Analizleri	
Parametre	**Yöntem**
pH	Eutech pH 510 pH Metre
İletkenlik	EutechCON 510
Toplam Alkalinite	APHA (2005) 2320-B
KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	APHA (2005) 5220-D
TOK (Toplam Organik Karbon)	
Cl^- (Klorür)	APHA (2005) 4500-Cl^-
Toplam Kjeldahl Azotu	APHA (2005) 4500-N_{org} - B
NH_3-N	APHA (2005) 4500-NH_3- B
Katı Atık Analizleri	
pH	Methods of Soil Analysis
Su muhtevası	Methods of Soil Analysis
Toplam Organik Karbon	HACH IL 550 TOC-TN Cihazı
Uçucu Katı Madde (UKM)	Methods of Soil Analysis
Sıcaklık ölçümleri	Sıcaklık Probu
Depo Gazı Analizleri	
CH_4, CO_2, O_2	Landfill Gas Monitor

4.2.2 Depo Gazı Analizleri

Aerobik çıkış gazında CH_4, CO_2 ve O_2 analizleri GeoTech GA2000 Plus model depo gazı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 Gaz ölçüm cihazı (GeoTech GA2000 Plus)

4.2.3 Depo Gövdesinde Atık Sıcaklığının Değişimi

Depo gövdesinde atık sıcaklığının değişiminin incelenmesi maksadıyla her bir reaktörün 2 farklı atık derinliğine yerleştirilmiş olan sıcaklık probları ile dijital termometre kullanılarak depo yaşına ve ayrışma safhasına bağlı olarak gövdedeki sıcaklık değişimleri izlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 Reaktörlerde sıcaklık ölçümü

BÖLÜM 5

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışma kapsamında, nano malzemelerin aerobik düzenli depo sahalarındaki davranışları ve ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla aerobik biyoreaktör depo sahalarını temsil eden 3 adet reaktör kullanılmıştır. Bu bölümde çalışma kapsamında yaklaşık 250 günlük işletme süresi sonunda elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

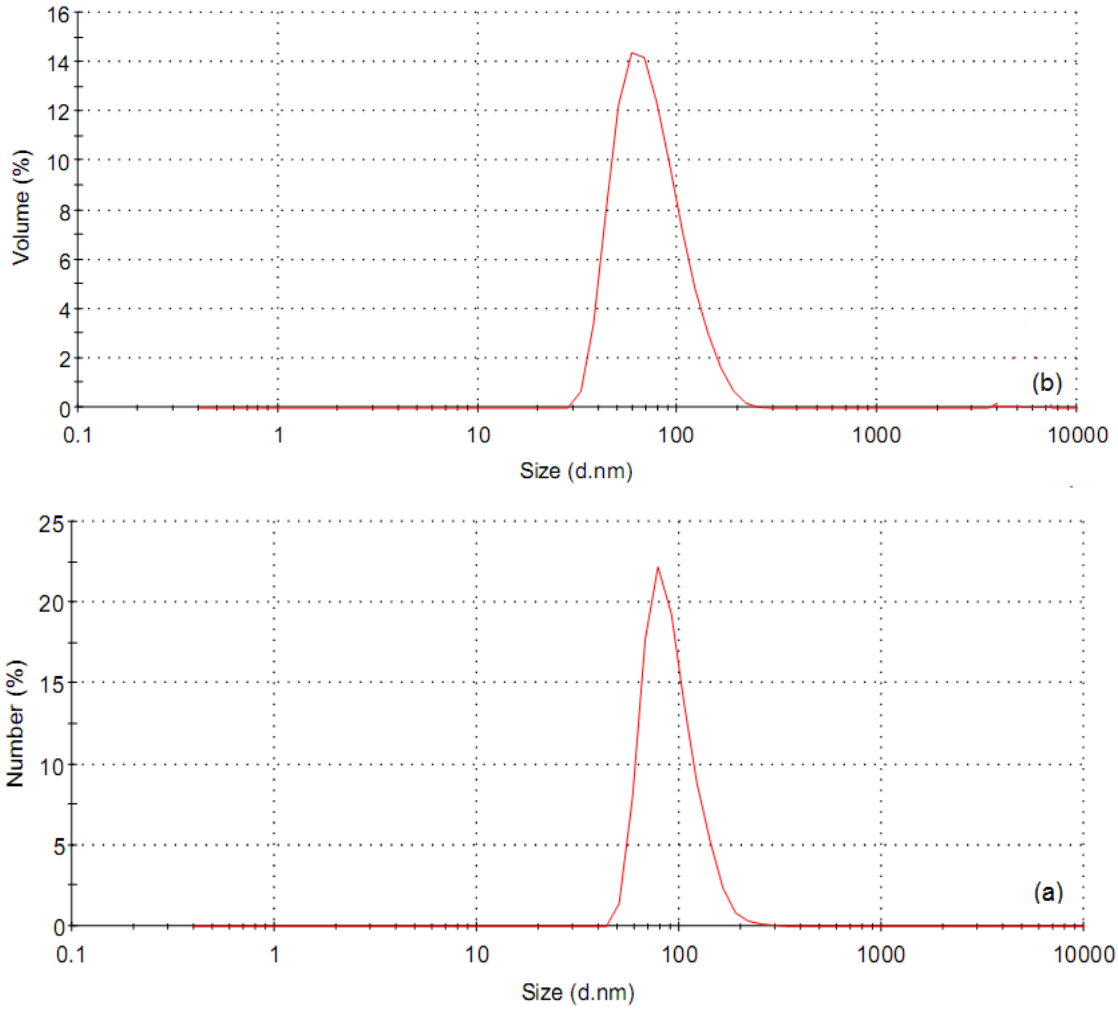
5.1 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Katı atık düzenli depo sahalarında TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin ayrışma prosesleri, sızıntı suyu ve depo gazı özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan nanopartiküllerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla nanopartiküllerin boyut analizi ve BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin çözelti içerisindeki gerçek boyut dağılımları Zetasizer (Malvern Instruments, NanoZS) cihazı ile tayin edilmiştir. Ölçümler, çalışmada kullanılan konsantrasyonlarda TiO_2 ve AgNP çözeltileri hazırlanarak nanopartiküllerin çözünmesi amacıyla 20 dk sonikasyon uygulanmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiş ve yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre TiO_2 çözeltisinin partikül boyutu ortalama 92 nm, Ag çözeltisinin partikül boyutu ise ortalama 76 nm olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.1).

Bunun dışında çalışmada kullanılan nanopartiküllerin yüzey alanının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen BET yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin yüzey alanları sırasıyla 38,813 m^2/g ve 6,079 m^2/g olarak belirlenmiştir. Üretici tarafından TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin yüzey alanları sırasıyla

40 ve 5 m^2/g olarak verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da farklı yüzey alanlarına sahip nanomalzemeler kullanılmıştır. Nano TiO_2 için yüzey alanı 21,53 m^2/g, 50 m^2/g ve 140 m^2/g olarak, AgNP için ise yüzey alanı 30,2 m^2/g ve 19 m^2/g olarak verilmiştir [41],[42],[43],[44],[45].

TiO_2 nanopartiküllerin yüzey alanı Ag nanopartiküllere oranla daha fazladır. Bu nedenle organik ve inorganik kirleticilerin TiO_2 nanopartiküllerinin üzerinde tutunma olasılığı daha yüksektir.



Şekil 5.1 Partikül boyut analizi sonuçları ((a) TiO_2, (b) AgNP)

5.2 Reaktörlere Verilen Hava Miktarı

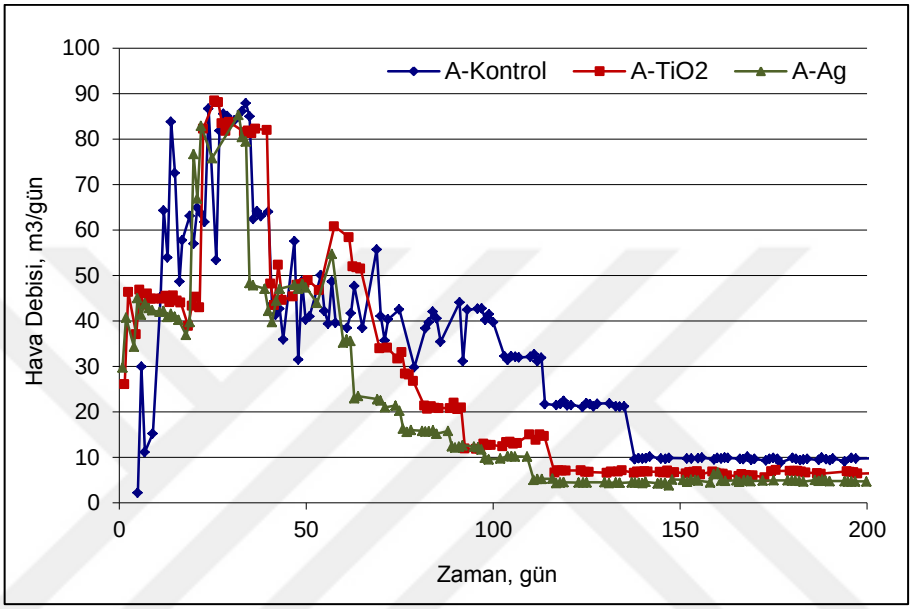
Aerobik reaktörlerde katı atıkların aerobik ayrışmasını sağlamak için gerekli olan hava kompresör vasıtasıyla temin edilerek, reaktörlerin tabanına yerleştirilen delikli tabakadan geçerek yukarı doğru bir havalandırma sağlanmıştır. Havalandırma için kullanılan kompresör bir zaman ayarlayıcıya bağlanarak kesikli bir şekilde havalandırma sağlanmıştır.

Çalışma süresince aerobik reaktörlerde çıkış gazında CO_2, CH_4 ve O_2 gazları ölçülerek verilen havanın yeterli olup olmadığı kontrol edilmiştir. Literatürde hava miktarları ile ilgili çok değişik veriler olmasına rağmen genel kanı, çıkış CO_2 miktarının % 15 değerini aşmayacak miktarda havanın yeterli olduğu yönündedir [46]. Aerobik reaktörlerde yapılan ölçümlerde çıkış gazında O_2 içeriği %8'in altına düştüğünde CH_4 üretiminin başladığı gözlenmiştir. Bu sebeple, hem anaerobik ortamın oluşmasını önlemek hem de CO_2 için literatürde belirlenen değeri sağlamak için çıkış gazında O_2 muhtevası % 8–14 arasında tutulmuştur.

Atıkların depo sahalarında aerobik ayrışması ile ilgili yapılan çalışmalarda birim atık başına verilen hava miktarlarında da büyük farklılıklar mevcuttur. Ishigaki, vd., (2003) tarafından gerçekleştirilen çalışmada aerobik reaktörlere verilen hava miktarı 0,8 L/dk-kg atık olarak belirlenmiştir. Borglin, vd., (2004) gerçekleştirdikleri çalışmada havalandırma miktarı 0,04 L/dk-kg atık olarak uygulanmıştır [38]. Bilgili, vd., (2006 ve 2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada havalandırma miktarı 0,084 ve 0,086 L/dk-kg olarak uygulanmıştır [9]. Erses, vd., (2008) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise 0,023 L/dk-kg atık oranında havalandırma uygulanmıştır [47].

Ayrışmanın başladığı ilk günlerde O_2 ihtiyacı çok yüksek olduğundan (özellikle ilk 100 gün) başlangıçta verilen hava miktarı oldukça yüksek iken, çıkış gazında yapılan ölçümlere bağlı olarak hava miktarı zamanla azaltılmıştır. Havalandırma periyodu ve reaktörlere verilen hava miktarları Şekil 5.2'de verilmiştir. Havalandırma sırasında aerobik reaktörlere fazla hava verilmesi atıkların daha fazla kurutulmasına ve depo gövdesinde sıcaklığın düşmesine sebep olacağından havalandırma işlemi kesikli bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma süresince A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerine verilen toplam hava miktarları sırasıyla 6839,0 m^3, 5579,0 m^3 ve 4369,3 m^3 olarak belirlenmiştir. Bu miktarın bütün çalışma süresince eşit olarak uygulandığı kabul edildiğinde, reaktörlere uygulanan hava miktarı sırasıyla 0,02; 0,019 ve 0,016 L/dk-kg atık olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde uygulanan hava miktarları ile uygunluk içerisindedir.



Şekil 5.2 Aerobik reaktörlere verilen hava miktarlarının zamanla değişimi

5.3 Sızıntı Suyu Oluşumu

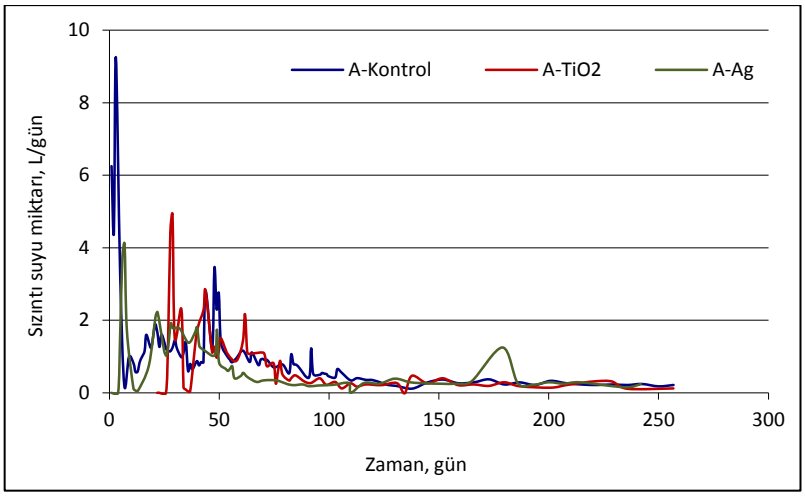
Reaktörlerde oluşan sızıntı sularının tahliyesi ve sızıntı suyu miktarının ölçümüne ait görüntüler Şekil 5.3'de verilmiştir Reaktörlerde çalışma süresince oluşan sızıntı suyu miktarının zamanla değişimi ve kümülatif sızıntı suyu oluşum miktarları Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de, çalışma süresince oluşan sızıntı suyu oluşum miktarları ve ortalama sızıntı suyu oluşumu ise Çizelge 5.1'de verilmiştir.



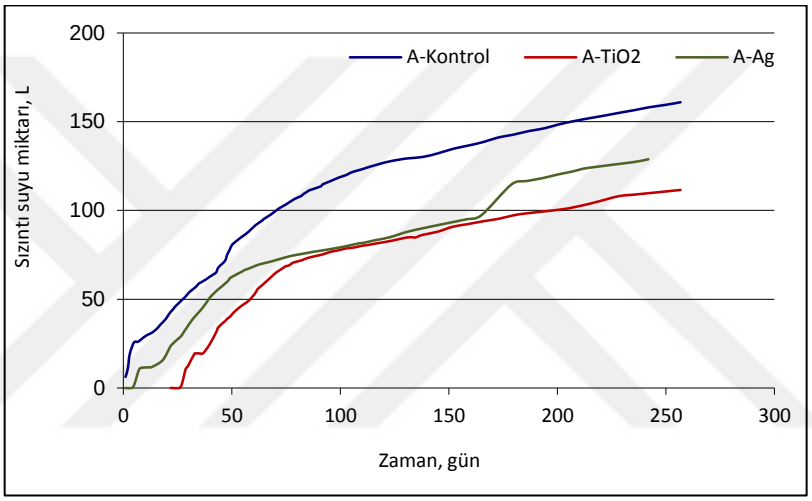
Şekil 5.3 Reaktörlerde oluşan sızıntı sularının tahliyesi

Aerobik reaktörlerde çalışma süresince elde edilen veriler incelendiğinde kontrol reaktöründe yaklaşık 250 günlük işletme sonunda oluşan sızıntı suyu miktarı 161 L, ortalama sızıntı suyu oluşumu ise 0,644 L/gün olarak belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde oluşan sızıntı suyu miktarları ise sırasıyla 112 (250 gün) ve 129 L (250 gün) olarak belirlenmiştir. Bu reaktörlerde oluşan ortalama sızıntı suyu miktarları ise sırasıyla 0,446 L/gün ve 0,515 L/gün olarak tespit edilmiştir.

Depolanan atıkların nem muhtevasına bağlı olarak sızıntı suyu miktarlarında küçük farklılıklar olması muhtemeldir. Reaktörlere geri devrettirilen sızıntı suyu miktarı da oluşan sızıntı suyu miktarını etkilediğinden reaktörler arasında sızıntı suyu oluşumu açısından küçük farklılıklar gözlenmiştir. Sızıntı suyu oluşum miktarlarındaki bu fark katı atık özelliklerinden meydana gelmektedir. Reaktörlere depolanan atık miktarları çok yüksek olduğundan tüm reaktörler aynı gün içerisinde doldurulamamış, bu da depolanan atıkların özelliklerinin farklı olmasına sebep olmuştur.



Şekil 5.4 Reaktörlerde sızıntı suyu oluşumunun zamanla değişimi



Şekil 5.5 Kümülatif sızıntı suyu oluşumu

Çizelge 5.1 İşletme süresince reaktörlerde oluşan sızıntı suyu miktarları

Reaktör	**İşletme Süresi (gün)**	**Oluşan Sızıntı Suyu (L)**	**Ortalama Sızıntı Suyu Oluşumu (L/gün)**
Aerobik Kontrol	250	161	0,644
A-TiO_2	250	112	0,446
A-AgNP	250	129	0,515

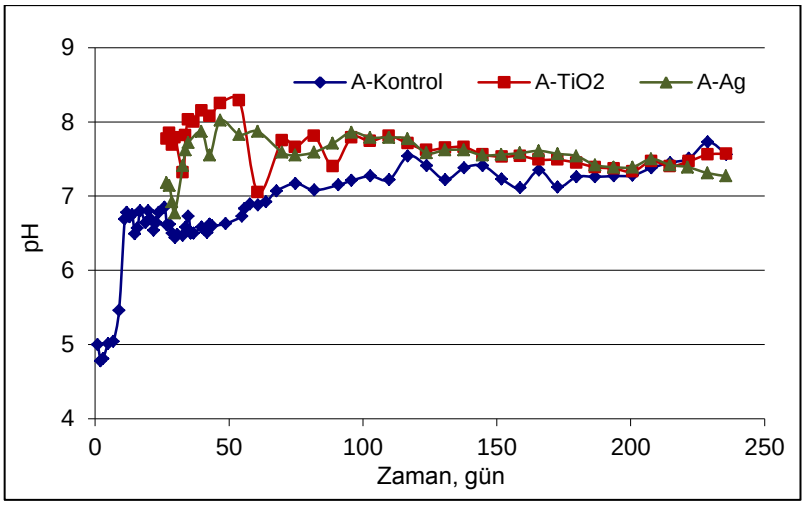
5.4 Sızıntı Suyu Bileşenleri

TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin atıkların aerobik stabilizasyonuna etkisinin araştırılması amacıyla 250 gün boyunca işletilen reaktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerinde pH, iletkenlik, klorür (Cl^-), toplam alkalinite, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), toplam Kjeldahl azotu (TKN) ve amonyak azotu (NH_3) bileşenlerinin zamanla değişimi izlenmiş ve sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

5.4.1 pH

Her mikroorganizma grubunun faaliyetlerini sürdürebileceği optimum bir pH aralığı olmakla birlikte, genel olarak bakteriler için optimum pH aralığının 6-8 arasında olduğu söylenebilir. Nakasaki, vd., (1993) tarafından, protein ve glikoz kullanılarak kompost prosesindeki aktif organizmaların pH'a duyarlılığını tesbit etmek maksadıyla yapılan çalışmada optimum pH aralığının 7-8 olduğu ve glikozun 6-9 arasındaki pH değerlerinde daha hızlı ayrıştığı belirlenmiştir. Demir, vd., (1997) tarafından yapılan anason atıklarının kompostlaştırılması çalışmasında, pH'nın başlangıç aşamasında arttığı ve stabilizasyon sonrasında 8,5 değerlerine ulaştığı belirlenmiştir [48].

Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında pH'nın zamanla değişimi Şekil 5.6'da verilmiştir. Aerobik reaktörlerde atıkların reaktörlere depolandığı ilk günlerde kontrol reaktöründe oluşan sızıntı suyunda pH değerleri organik asitlerin oluşumu sebebiyle 5-6 arasında değişmektedir. Aerobik kontrol reaktöründe depolamanın başlangıcından yaklaşık 10 gün sonra sızıntı suyunun pH değeri 6,7 değerine ulaşmıştır. Yaklaşık 60 günlük işletme süresi sonunda pH 7,0 seviyelerine ulaşmış ve bu aşamadan sonra 7-8,0 aralığında değişmiştir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde sızıntı suyu oluşumu depolamadan yaklaşık 1 ay sonra başlamıştır. Bu sebeple bu reaktörlerde organik asit oluşum safhası gözlenememiş, yapılan ilk ölçümlerden itibaren pH değerleri 7-8 aralığında ölçülmüştür. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi aerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunun pH değerlerinde yaklaşık 80 günlük işletme süresinden sonra önemli bir değişim gözlenmemiş ve pH değerleri 7-8 aralığında tesbit edilmiştir. Aerobik reaktörlerde pH değerleri göz önünde bulundurulduğunda TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin aerobik ayrışma üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.6 Reaktörlerde pH'nın zamanla değişimi

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda, TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin sucul ortamlarda pH üzerindeki etkileri ile ilgili herhangi bir veri bulunmamaktadır. Ancak pH'nın bu partiküllerin çökelme ve/veya agregasyon özelliklerini değiştirdiği ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. French vd., (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 5,8 – 8,2 arasında değişen pH değerlerinde TiO_2 nanopartiküllerinin iyonik güç etkisinden bağımsız olarak 5 dakika içerisinde mikron boyutunda agregatlar oluşturduğunu belirtmişlerdir [49]. Ag nanopartikülleri ile ilgili olarak gerçekleştirilen bir çalışmada ise düşük pH değerlerinde ve Cl^- varlığında hidrodinamik çapın önemli ölçüde değişmediği, ortamda Ca^{+2} iyonlarının bulunması durumunda ise pH'dan bağımsız olarak yığın oluşumlarının gözlendiği ifade edilmiştir [50].

Buna göre katı atıklar içerisindeki nanopartiküllerinin depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun pH değeri üzerindeki etkilerinin sınırlı olacağı, ancak pH'ya bağlı olarak katı atık kütlesi içerisinde birikme ve/veya yeraltı suyuna geçiş ve taşınım özelliklerinin önemli ölçüde değişebileceği görülmektedir. Bunun dışında, pH değerine bağlı olarak partikül boyutunda meydana gelecek değişiklikler, bu partiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini de değiştireceğinden önem taşımaktadır.

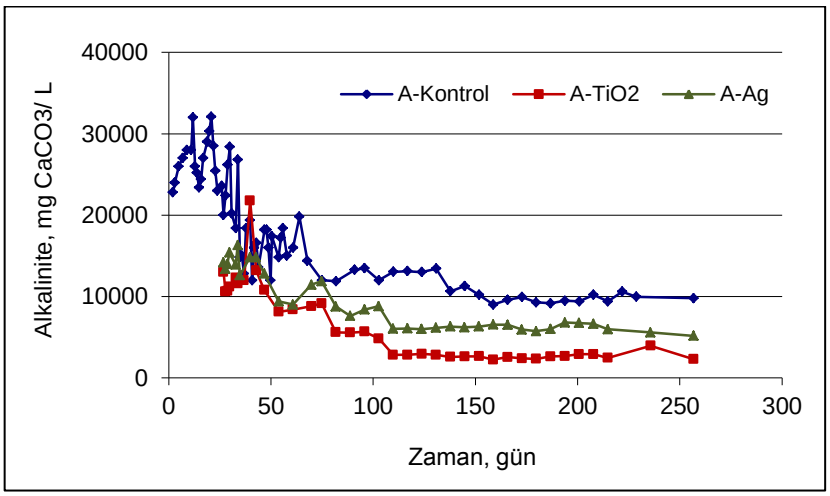
5.4.2 Alkalinite

Biyolojik sistemlerde alkalinite, ayrışma için gerekli pH değerinin istenen seviyenin altına düşmesine yol açan uçucu ve diğer asitlerin tamponlanma kapasitesini göstermektedir. Evsel katı atıklar içerisinde yer alan kolay ayrışabilen organik

maddelerin (meyve ve sebze artıkları gibi) depolandıktan sonra hızlı bir şekilde ayrışması uçucu yağ asidi birikimine sebep olabileceği için ortamda yeterli alkalinitenin bulunması, pH'nın tamponlanması açısından önemlidir. Düşük alkalinite değerlerinde ortamdaki asitler pH değerinin düşmesine sebep olarak biyolojik aktivitenin yavaşlamasına veya tamamen durmasına yol açabilirken, yüksek alkalinite değerleri sistemi düzensiz pH değişimlerine karşı tamponlar.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda alkalinitenin zamanla değişimi Şekil 5.7'de verilmiştir. Aerobik kontrol reaktöründe alkalinite değeri çalışmanın başlangıcında 20000 – 30000 mg/L $CaCO_3$ aralığında değişmektedir. Depolamadan yaklaşık 50 gün sonra bu değer azalmaya başlamış ve yaklaşık 100 günlük işletme süresi sonunda 10000 mg/L $CaCO_3$ değerlerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra alkalinite değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve çalışma sonuna kadar 10000-12000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde ise depolamadan yaklaşık 30 gün sonra oluşan ilk sızıntı sularında alkalinite değerleri 15000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde olup, kontrol reaktöründekine benzer bir eğilimle 100 günlük işletme süresi sonuna kadar azalmış ve bu aşamadan sonra A-TiO_2 reaktöründe 5000 mg/L, A-AgNP reaktöründe ise 6000 mg/L seviyelerinde tesbit edilmiştir.

Bilgili, vd., (2006) ve Erses, vd., (2008) tarafından gerekleştirilen çalışmalarda da aerobik depo sahalarından alkalinite değerlerinin benzer bir eğilim gösterdiği ve sızıntı suyunda alkalinite değerlerinin hızlı bir şekilde azaldığı belirtilmiştir [31], [47].

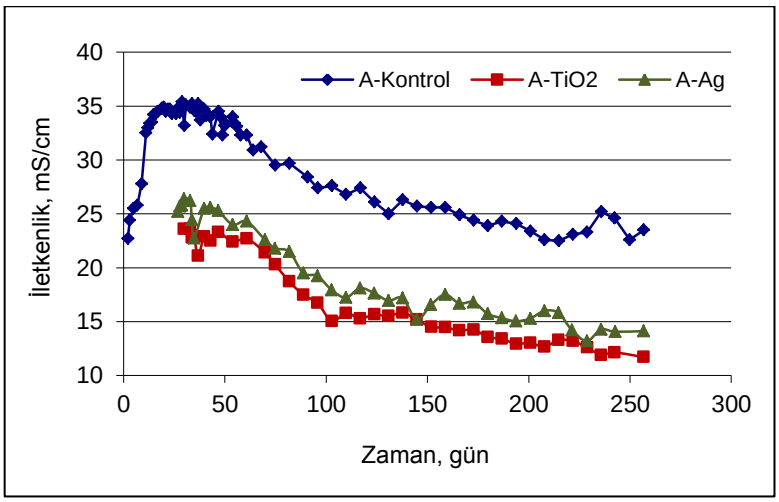


Şekil 5.7 Reaktörlerde alkalinitenin zamanla değişimi

5.4.3 İletkenlik

Suyun elektrik iletkenliği, iyonik gücünün bir fonksiyonudur. Çözünmüş katı madde konsantrasyonlarının belirlenmesi için suyun elektrik iletkenliği ölçülerek yaklaşık bir tahminde bulunulabilir. Sadece iyonize olan maddeler iletkenliğe katkıda bulunurken, iyonize olmadan çözünen bileşikler ve organik moleküller ölçülmediğinden iletkenlik ile TDS birebir eşit değildir.

Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında iletkenlik parametresinin zamanla değişimi Şekil 5.8'de verilmiştir. Aerobik reaktörlerde iletkenlik parametresinin zamanla değişimi, her üç reaktörde de aynı eğilimi göstermektedir. A-Kontrol reaktöründe çalışma süresince ölçülen maksimum iletkenlik değerleri 30 mS/cm seviyelerinde iken, A-TiO_2 ve a-AgNP reaktörlerinde ölçülen maksimum değerler 20-25 mS/cm mertebelerindedir. Depolamadan yaklaşık 50 gün sonra tüm reaktörlerde iletkenlik değeri azalmaya başlamış ve bu aşamadan sonra değişim çok yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 200 gün sonra kontrol reaktöründe iletkenlik yaklaşık 25 mS/cm değerlerinde iken, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde aynı süre sonunda 15 mS/cm değerlerinde ölçülmüştür. Yapılan son ölçümlerde tüm reaktörlerde iletkenlik değeri yavaş bir şekilde azalarak 10 mS/cm değerlerinin altında ölçülmüştür.



Şekil 5.8 Reaktörlerde iletkenliğin zamanla değişimi

Sularda iyonik gücün bir fonksiyonu olan iletkenliğin de pH ile benzer şekilde nanopartiküllerin çökelme, taşınım ve agregasyon özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğu yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir. Kent ve Vikesland (2012) tarafından

gerekleştirilen bir çalışmada Ag nanopartiküllerinin agregasyon özelliklerinin iyonik güce bağlı olarak önemli ölçde değiştiğini belirlemişlerdir [51]. Fullerene C_{60} nanopartiküllerinin agregasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada ise yüksek iyonik güç değerlerinde agregat boyutlarının önemli ölçüde arttığı ve mikron boyutlarına ulaştığı belirtilmiştir. Elde edilen bu veriler, sızıntı suyunun elektriksel iletkenliğine bağlı olarak atık kütlesi içerisindeki nanopartiküllerin taşınım ve birikme özelliklerinin değişiklik gösterbileceğini ortaya koymaktadır [52].

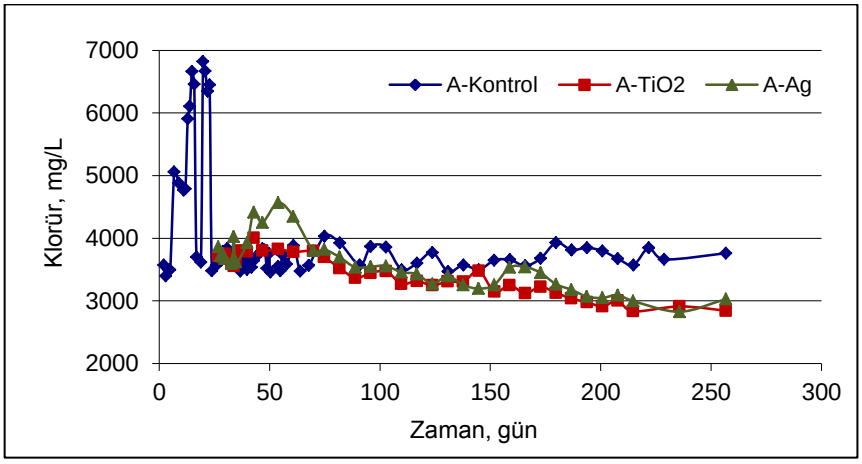
5.4.4 Klorür

Klorür biyolojik ayrışmaya karşı dirençli bir madde olduğundan, klasik anaerobik depo sahalarında genellikle sızıntı suyunda seyrelme olup olmadığını belirlemek maksadıyla kullanılırken, aerobik ayrışmada ise CO_2 ve H_2O ile birlikte ayrışmanın temel ürünleri arasında yer almaktadır (US EPA, 2004). Ehrig ve Scheelhaase (1993), klasik depo sahalarında asidojenik ve metanojenik fazlar arasında Cl^- konsantrasyonları bakımından bir fark olmadığını tesbit etmişlerdir [53]. Andreottola ve Cannas (1992) da benzer bir şekilde sızıntı suyunun geri devrettirilmediği depo sahalarında Cl^- konsantrasyonlarının depo yaşına bağlı olarak infiltrasyon sonucu çok yavaş bir şekilde azaldığını bildirmişlerdir [54].

Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında Cl^- konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.9'da verilmiştir.

A-kontrol reaktöründe oluşan sızıntı suyunda klorür konsantrasyonları depolamanın ilk günleri dışındaki işletme süresi boyunca 3500 – 4000 mg/L aralığında ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde de benzer şekilde klorür konsantrasyonlarında zamanla önemli bir değişiklik gözlenmemiş olup, özellikle 200 günlük işletme süresinden sonra her iki reaktörde de klorür konsantrasyonlarının çok yavaş bir şekilde azalarak 3000 mg/L seviyelerine düştüğü belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde klorür konsantrasyonunda meydana gelen bu azalmaların nanopartiküllerin klorür iyonları ile reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan ve çözünemeyen çökeltilerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir [16], [20]. Aerobik reaktörlerde klorür konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 5.8'de verilen iletkenlik parametresi ile karşılaştırıldığında, tüm reaktörlerde bu iki parametre arasında yakın bir ilişki olduğu

görülmektedir. Bu durum klorürün, iletkenlik ölçümlerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9 Reaktörlerde klorür konsantrasyonu zamanla değişimi

TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin çevresel etkileri üzerine gerçekleştirilmiş olan çalışmaların büyük çoğunluğu bu partiküllerin taşınımı ve toksisitesi üzerine yoğunlaşmıştır. Ag nanopartiküllerinin stabilitesi üzerine Cl^- konsantrasyonunun etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada klorür iyonarının varlığında stabilitenin önemli ölçüde etkilendiği, düşük Cl/Ag oranlarında Ag nanopartiküllerinin çözünürlüğünün azaldığı ifade edilmiştir [55]. Ho, vd., (2010) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da düşük Cl/Ag konsantrasyonlarında Cl^- konsantrasyonuna bağlı olarak Ag nanopartiküllerinin çözünürlüklerinin azaldığı belirtilmiştir. Yüksek Cl/Ag konsantrasyonlarında ise $Ag(Cl)_x^{(x-1)-}$ türlerinin oluşumuna bağlı olarak çözünürlüğün arttığı ifade edilmiştir [56]. Ag toksisitesinin genellikle çözünebilir Ag formları ile ilişkilendirilmesi sebebiyle Cl^- konsantrasyonunun toksisite üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Gupta, vd., (1998) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada düşük Cl/Ag konsantrasyonlarında Ag iyonlarının Cl^- ile AgCl çökeltisi oluşturduğu, yüksek Cl/Ag oranlarında ise çözünebilir $Ag(Cl)_x^{(x-1)-}$ konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak toksisitenin de arttığı ifade edilmiştir [57]. Öte yandan Cl^- konsantrasyonlarının Ag nanopartiküllerinin doymuş ve doymamış ortamlarda taşınımını üzerinde etkileri de yaılan çalışmalarda rapor edilmiştir [58].

French, vd., (2009) tarafından gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli bir çalışmada Cl^- konsantrasyonunun arttırılmasıyla TiO_2 nanopartiküllerinin agregasyonunun da arttığı ve nanopartiküllerin mikron boyutlarına ulaşan kümeler oluşturduğu ifade edilmiştir

[49]. Bu özellikleri dolayısıyla TiO_2 nanopartiküllerinin gözenekli ortamlarda hareketinin, Cl^- konsantrasyonu ile yakından ilişkili olduğu belirtilmektedir.

5.4.5 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) ve Amonyak Azotu (NH_3-N)

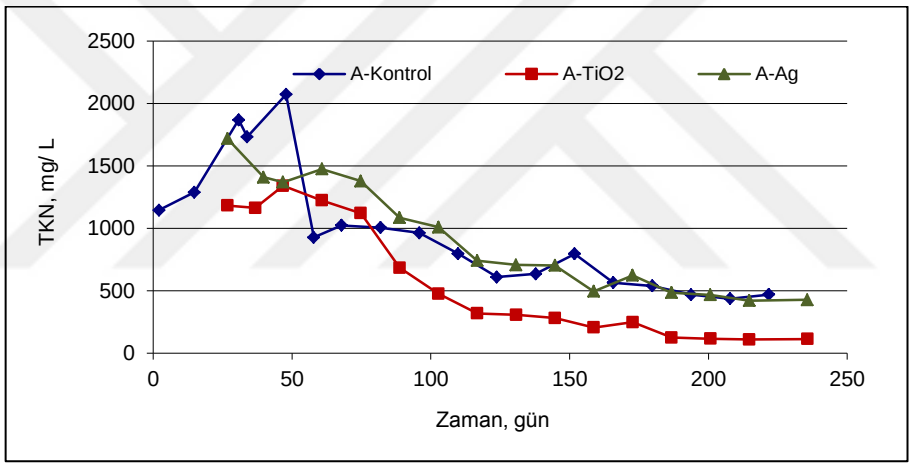
Amonyak, depo sahalarında genellikle proteinlerin ve aminoasitlerin ayrışması sonucu ortaya çıkar. Atıkların ayrışması sırasında sızıntı suyunda ortaya çıkan azotun büyük bir kısmını amonyak azotu oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda amonyak konsantrasyonlarının sızıntı suyunda 500-1000 mg/L arasında değiştiği ve bu konsantrasyonlarda zamanla önemli bir değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir [59]. Bu nedenle bazı araştırmacılar amonyağı, sızıntı suyunun en önemli bileşeni olarak göstermişlerdir [60]. Kruempelbeck ve Ehrig (1999) tarafından yapılan çalışmada, Almanya'da bulunan 50 depo sahasında, sahaların kapatılmasından yaklaşık 30 yıl sonra dahi amonyak konatrasyonlarında önemli bir azalma meydana gelmediği tesbit edilmiştir [61].

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda TKN ve NH_3-N konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de verilmiştir.

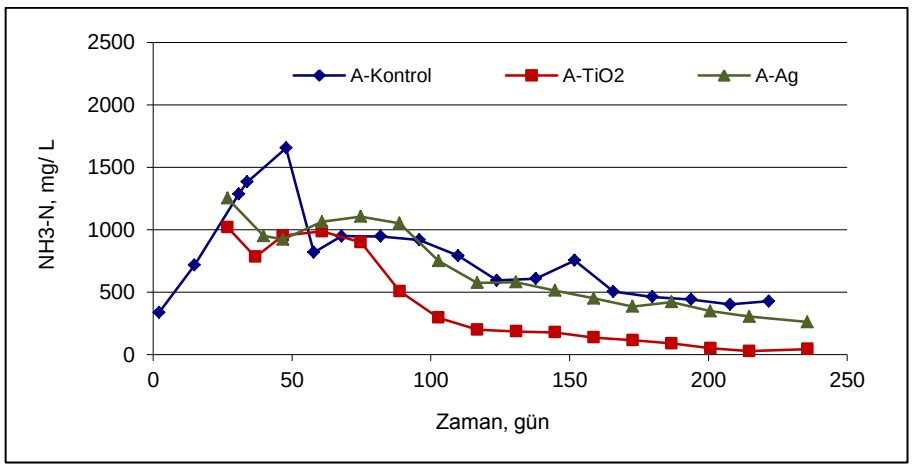
Aerobik reaktörlerde maksimum TKN konsantrasyonları çalışmanın başlangıcından sonraki 50 gün içerisinde ölçülmüştür. A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörleri için ölçülen maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 2070, 1340 ve 1720 mg/L olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 120 günlük işletme süresinden sonra her üç reaktörde de yapılan ölçümlerde önemli bir değişim gözlenmemiş ve bu süre sonunda rapor döneminde yapılan ölçümlerde TKN konsantrasyonları A-K ve A-AgNP reaktörlerinde 500 mg/L mertebelerinde, A-TiO_2 reaktöründe ise 300 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür.

Çalışma süresince aerobik reaktörlerde belirlenen maksimum amonyak konsantrasyonları A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörleri için sırasıyla 1655, 1020 ve 1250 mg/L olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörlerde amonyak konsantrasyonlarının değişimi TKN ile benzer bir değişim göstermekte ve zamanla azalarak 150 günden sonra A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde sırasıyla 500 mg/L, 100 m/L ve 300 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür.

Bu çalışmada aerobik reaktörlerde yapılan ölçümlerde TiO_2 ve AgNP nanopartiküllerinin sızıntı suyundan azotun giderilmesi üzerinde herhangi bir etkilerinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak, yüksek konsantrasyonlarda TiO_2 nanopartiküllerinin azot giderimini inhibe ettiği belirlenmiştir [15, 55]. Zheng, vd. [55], düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile çalıştırılan anaerobik reaktörlerde 50 mg/L'nin üzerindeki TiO_2 konsantrasyonlarında azot giderim veriminin öenmli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Cherchi ve Gu (2010) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da 0,4 mg/L TiO_2 konsantrasyonunda azot fiksasyonunun inhibe edildiği ifade edilmiş ve çalışma sonucunda temas süresinin uygulanan dozdan daha etkili olduğu belirtilmiştir [61]. Bu sebeple, nanopartiküllerin aerobik biyoreaktörlerde azot giderimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi için doza ve temas süresine bağlı çalışmaların da gerçekleştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 5.10 Reaktörlerde TKN konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.11 Reaktörlerde NH_3-N konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.4.6 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon(TOK)

Depo sahalarında yapılan çalışmalarda, atıkların ayrışmasının ilk safhalarında sızıntı suyunun organik madde muhtevasının oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Genç depo sahalarında oluşan sızıntı sularının muhteviyatındaki organik maddelerin önemli bir kısmı (%90) organik asitlerden kaynaklanmakta ve bu organik asitlerin de %90'a varan kısmı asetik, propiyonik ve bütirik asitlerden ileri gelmektedir. Ayrışmanın ilerleyen safhalarında kolay ayrışabilen organik asitlerin ayrışması sonucunda KOİ ve TOK konsantrasyonlarında da bir azalma meydana gelmektedir.

Tüm reaktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerinde KOİ kosantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.13'de verilmiştir.

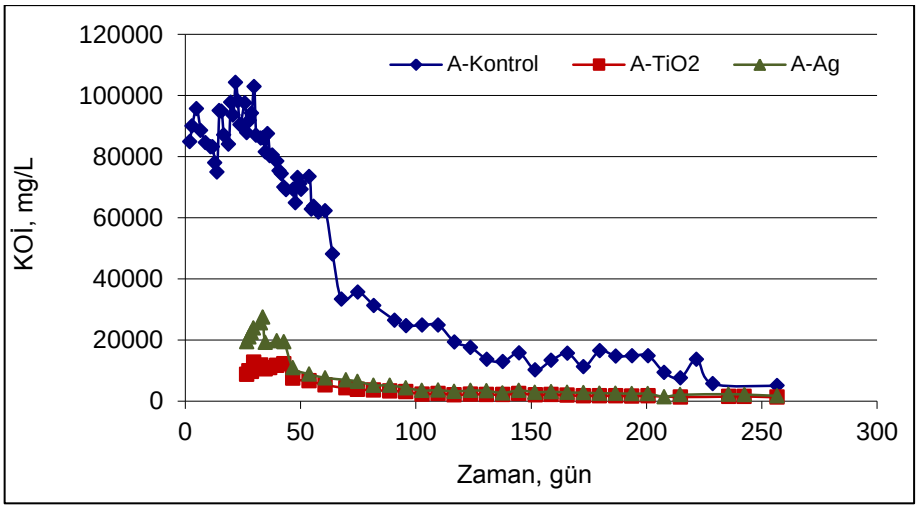
Aerobik kontrol reaktöründe atıklar depolandıktan sonraki ilk 30 gün KOİ değeri yükselerek 80000 - 100000 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bundan sonra hızla azalarak 50 gün sonunda 60000 mg/L değerine, 120 gün sonunda ise 15000 mg/L seviyesine düşmüştür. Bu aşamadan sonra geçen sürede KOİ konsantrasyonlarında çok yavaş bir azalma meydana gelmiş, ve yapılan diğer ölçümlerde KOİ konsantrasyonu 10000-15000 mg/L mertebelerinde, 200 günden sonra gerçekleştirilen analizlerde ise 5000 mg/L'nin altında belirlenmiştir. TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin ilave edildiği reaktörlerde de benzer bir eğilim görülmekle birlikte bu reaktörlerde başlangıçta ölçülen maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 13000 ve 27500 mg/L'dir. Bu reaktörlerde 100 günlük işletme sonunda KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L konsantrasyonlarında ölçülmüştür. 200 günden sonra gerçekleştirilen analizlerde KOİ konsantrasyonu her iki reaktörde de 1000 mg/L mertebelerinde belirlenmiştir.

Düzenli depolama sahalarında depolanan atıkların en büyük bileşenini oluşturan organik atıklar genel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelmektedir. Kentsel katı atıklar kuru ağırlık bazında, %30-50 selüloz, %10-15 lignin, %10-12 hemiselüloz, %10-15 yağlar ve organikler %5-10 civarında da proteinlerden oluşmakta ve metan potansiyelinin %90'ı selüloz ve hemiselülozun ayrışmasından ileri gelmektedir (Barlaz, 1989). Bu kompleks organik bileşiklerin aerobik şartlar altında hızlı bir şekilde hidrolizi, ayrışma hızının artmasını sağlamaktadır.

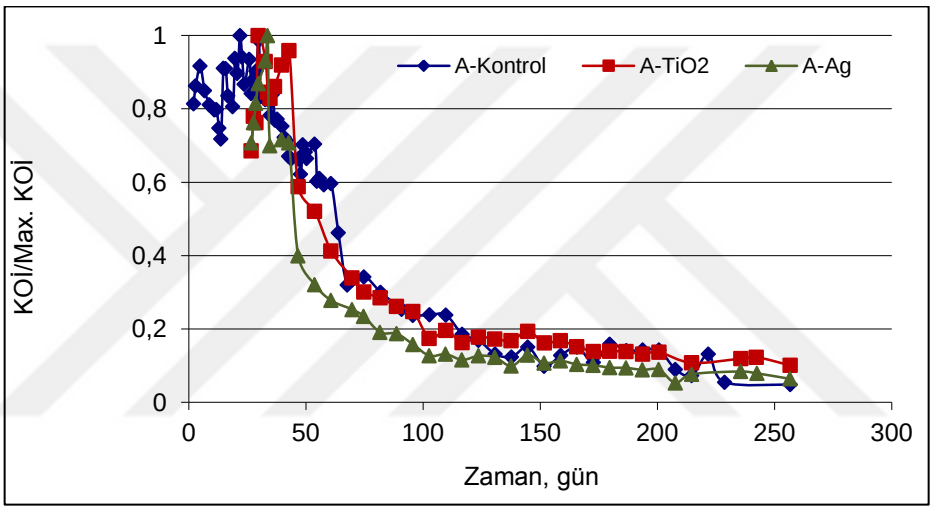
Aerobik kontrol reaktörü ile aerobik TiO_2 ve AgNP reaktörlerinde çalışmanın başlangıcında ölçülen KOİ değerleri arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde depolamadan sonraki 30 günlük süre içerisinde reaktörlerde sızıntı suyu oluşmadığından bu süre içerisinde ölçüm yapılamadığından aerobik şartlar altında gerçekleşen hızlı hidroliz ve parçalanma reaksiyonları sebebiyle bu reaktörlerde sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonu için maksimum değerlerin tesbit edilemediği düşünülmektedir. Ayrıca, reaktörlere fazla miktarda atık depolanması sebebiyle depolamanın farklı günlerde yapılmasına bağlı olarak atık özelliklerinde farklılıklar olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Reaktörlerde ölçülen KOİ değerleri arasındaki bu farkın depolanan atık özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple, daha doğru bir karşılaştırma yapılabilmesi için her bir reaktörde ölçülen KOİ değeri ile tüm ölçümlerde kaydedilen max KOİ değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.13'de verilmiştir. Buna göre tüm reaktörlerde ilk 50 günlük işletme süresi sonunda KOİ/Max KOİ değeri 0,8 mertebelerinde iken 100 gün sonunda 0,2 değerlerine, 200 gün sonunda ise 0,1 mertebelerine inmiştir. Bu durum tüm reaktörlerde KOİ gideriminin aynı oranda gerçekleştiğini ve nanopartiküllerin atık stabilizasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

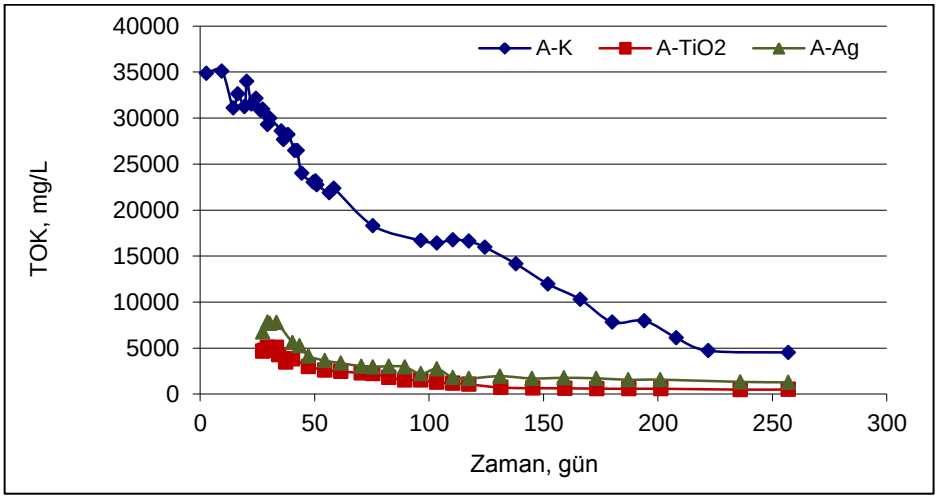
Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda ölçülen TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi KOİ konsantrasyonları ile benzer bir eğilim göstermektedir. Aerobik kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerindeçalışmanın başlangıcında ölçülen TOK değerleri sırasıyla 35000, 5000 ve 5500 mg/L mertebelerinde belirlenmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 50 gün sonra TOK konsantrasyonları tüm aerobik reaktörlerde hızlı bir şekilde azalmaya başlamış ve yaklaşık 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-AgnP reaktörlerinde sırasıyla 3000, 1500 ve 1300 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür.



Şekil 5.12 Reaktörlerde KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



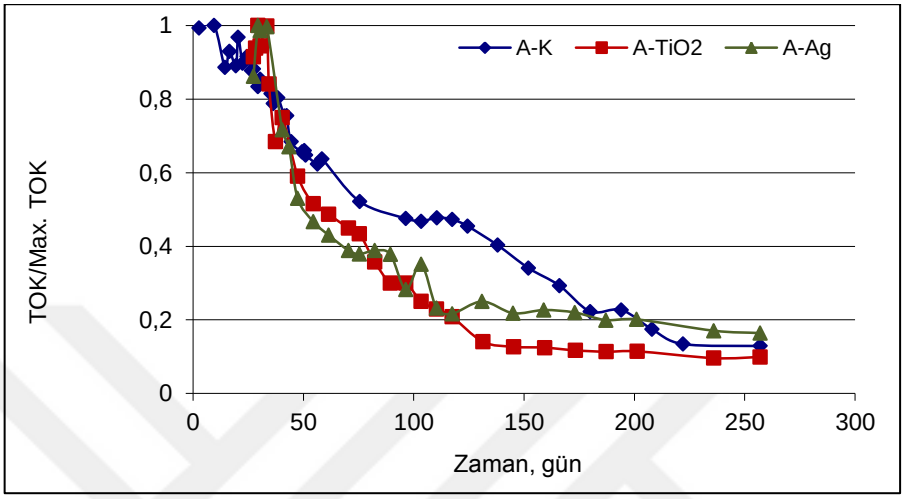
Şekil 5.13 Reaktörlerde KOİ/Max KOİ konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.14 Reaktörlerde TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi

KOİ ile benzer şekilde reaktörlerde ölçülen TOK değerleri ile her bir reaktörde tesbit edilen max TOK konsantrasyonlarının oranları hesaplanarak sonuçlar Şekil 5.15'de

verilmiştir. TOK/Max TOK değerleri ilk 30 gün içerisinde en yüksek değerlere ulaşmış ve bu aşamadan sonra hızla azalarak 100 gün sonunda-Kontrol reaktöründe 0,5 seviyelerinde, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde ise 0,3 mertebelerinde ölçülmüştür. Çalışmanın sonunda ise tüm reaktörlerde TOK/Max TOK değerleri 0,1-0,2 seviyelerinde ölçülmüştür.



Şekil 5.15 Reaktörlerde TOK/Max. TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Gümüş nanopartiküllerinin kompostlaştırma prosesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada nanopartikül ilavesi ile sızıntı suyu kirletici parametrelerinde önemli bir değişiklik meydana gelmediği ve organik maddenin mikrobiyal faaliyetlerle mineralizasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir [62]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda da benzer şekilde TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin ilavesi ile sızıntı suyu kirletici parametrelerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Buna göre nanopartiküllerin atıkların aerobik stabilizasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

5.5 Katı Atık Analizleri

Aerobik biyoreaktör depo sahalarında nanopartiküllerin atık stabilizasyonuna ve ayrışma proseslerine etkilerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada reaktörlere depolanan katı atıkların özelliklerinde meydana gelen değişimlerin izlenmesi maksadıyla, atıklar reaktörlere doldurulmadan önce alınan ham katı atık numunelerinde ve her bir reaktörün 1 m ve 2 m derinliklerinde olmak üzere

hazırlanmış olan iki ayrı numune alma noktasından aylık ve daha sonra 2 aylık periyotlarla alınan katı atık numunelerinde analizler gerçekleştirilmiştir.

Reaktörlerdeki numune alma noktaları ve numune alma işlemine ait görüntüler Şekil 5.16 – Şekil 5.18'de verilmiştir. Katı atık numunelerinde pH, su muhtevası, toplam organik karbon, toplam azot ve uçucu katı madde (UKM) analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.16 Her bir reaktör için katı atık numune alma noktaları



Şekil 5.17 Reaktörlerden katı atık numune alma yöntemi



Şekil 5.18 Reaktörlerden alınan katı atık numuneleri

5.5.1 Nem Muhtevası

Reaktörlere depolanan atıkların nem muhtevasında meydana gelen değişimler Şekil 5.19'de verilmiştir. Reaktörlere depolanan katı atıkların başlangıçtaki nem muhtevası %45 olarak tespit edilmiştir. Bu değer İstanbul Odayeri depolama sahasında depolanan atıkların Demir, vd., (2004) tarafından belirlenmiş olan ortalama nem muhtevalarındaNdır [63].

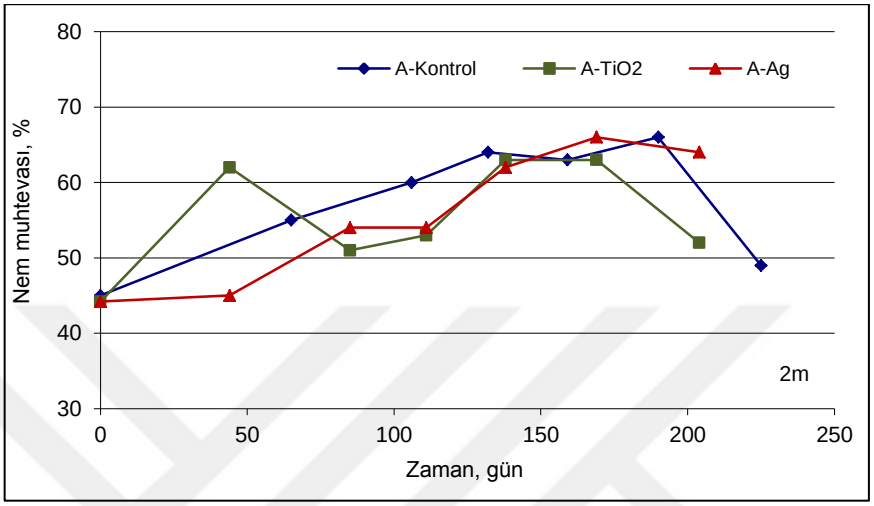
Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevalarının zamanla değişimi Şekil 5.19'da verilmiştir.

Aerobik reaktörlerde ayrışmanın etkisiyle atık hacminin azalmasına bağlı olarak atık yüzeyinden 1 m derinlikte yer alan numune alma noktasından ilk 4 ay sonunda numune alınamamıştır. A-TiO_2 reaktöründen depolamadan sonra bir numune alınabilmiş ve bu numunede nem muhtevası % 70 olarak belirlenmiştir. A-Kontrol reaktöründe alınan ilk katı atık numunesinde nem muhtevasının % 65'e kadar yükseldiği belirlenmiştir. A-AgNP reaktöründe de benzer şekilde nem muhtevasında bir miktar artış gözlenmiş ve depolamanın başlangıcından yaklaşık 90 gün sonra alınan numunede nem muhtevası % 64 olarak ölçülmüştür. Numune sayılarının yetersiz olması ve bir süre sonra 1 m derinlikten numune alınamaması sebebiyle bu noktadan alınan numunelere ait sonuçlar burada verilmemiştir.

Aerobik reaktörlerde 2 m derinlikten alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen nem muhtevası ölçümlerinde nem muhtevasının genel olarak % 50 – 60 arasında olduğu belirlenmiştir. Her iki numune alma noktası için nem muhtevalarındaki bu artış havalandırma sebebiyle atıkların kurumasının önlenmesi amacıyla uygulanan sızıntı suyu geri devir işlemi sebebiyle meydana gelmektedir.

Atık içerisindeki su ve hava birbiri ile ters orantılıdır. Su miktarının fazla olması halinde boşluklar su ile dolacağından ortamdaki hava döngüsü engellenmiş olur. Bütün biyolojik olaylarda olduğu gibi, aerobik düzenli depolama işleminde de ayrışmayı etkileyen en önemli faktörlerden biri ortamın su muhtevasıdır. Biyokimyasal ayrışmayı sağlayan mikroorganizmaların bileşiminin % 80'i sudur ve besinlerini suda çözünmüş olarak alırlar. Yapılan çalışmalarda su muhtevasının % 25-30'un altına düşmesi halinde ayrışmanın durduğu tespit edilmiştir [64]. Katı atık depo sahası ortamında atıkların

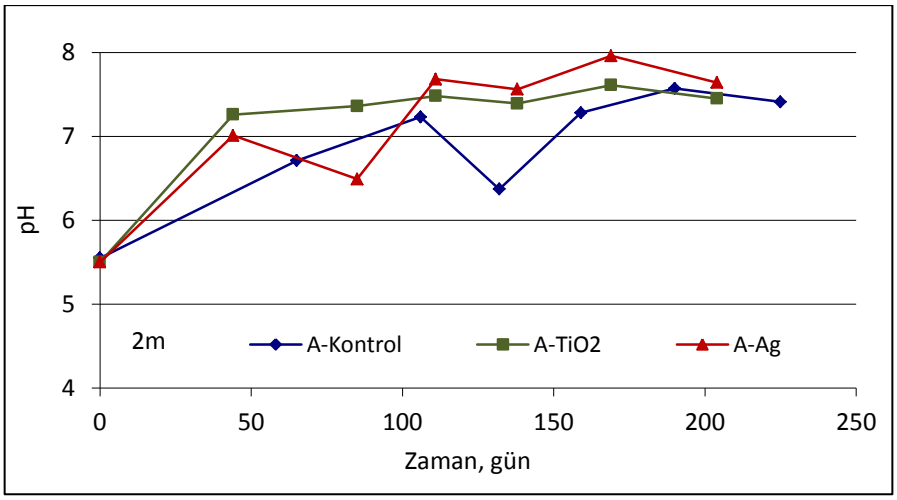
aerobik ayrışmasını sağlayacak oranda suyun mevcut olması gerekmektedir. Atık gövdesinde optimum aerobik ayrışmanın gerçekleşebilmesi için nem muhtevasının % 40-70 arasında olması gerekir [39]. Buna göre çalışma süresince aerobik reaktörlerde nem muhtevasının literatürde verilen optimum değerler arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.19 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevalarının zamanla değişimi

5.5.2 pH

Reaktörlerde depo gövdesinden alınan atıkların pH değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 5.20'de verilmiştir. Aerobik reaktörlere depolanan atıkların başlangıç pH değerleri 5,5 olarak belirlenmiştir. 1 m derinliğindeki numune alma nokasından A-TiO_2 reaktöründen yalnızca bir numune, kontrol ve A-AgNP reaktörlerinden ise 3 numune alınabilmiştir. pH değerleri tüm reaktörlerde 7-8 aralığında ölçülmüştür. Aerobik reaktörlerin 2 m derinliğindeki numune alma noktalarından 250 gün boyunca alınan numunelerde yapılan ölçümlerde pH değerleri tüm reaktörlerde 6,5 – 8,0 aralığında değiştiği görülmektedir. Buna göre, aerobik reaktörlerde çalışma süresince katı atıkların pH değerlerinin literatürde verilen optimum değerlerde olduğu görülmektedir.

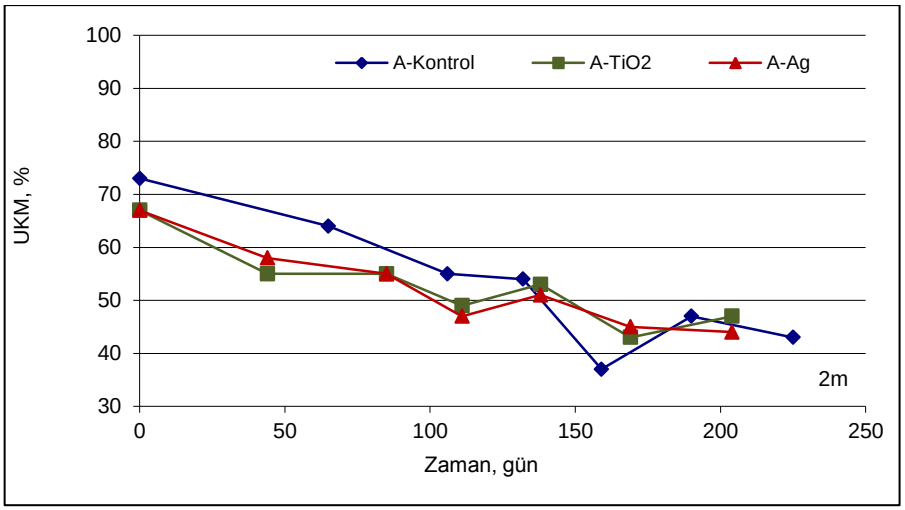


Şekil 5.20 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi

5.5.3 Uçucu Katı Madde (UKM)

Reaktörlerde depo gövdesinden alınan atıkların UKM değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 5.21'de verilmiştir.

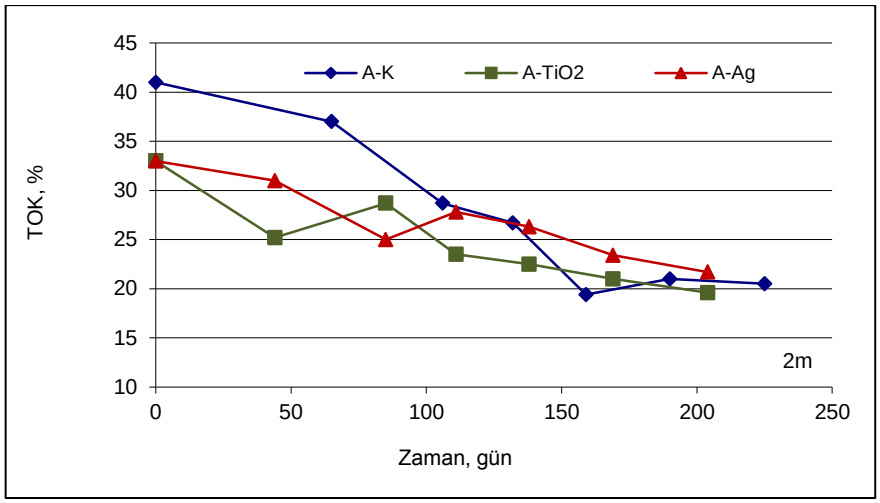
A-Kontrol reaktöründe alınan ham numunelerde UKM değeri % 73 olarak belirlenmiştir. UKM miktarı zamanla hızlı bir şekilde azalarak 1 m derinliğinde % 36'ya 2 m derinliğinde ise % 43 değerine kadar azalmıştır. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerine depolanan atıkların UKM değeri ise % 67 olarak belirlenmiştir. Her iki reaktörde de 2 m derinliğinden alınan numunelerde UKM değerleri çalışma sonunda % 45 mertebelerine düşmüştür. Aerobik kontrol reaktöründe çalışma sonucunda gerçekleşen UKM giderimi % 50, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde ise sırasıyla % 36 ve % 35 mertebelerinde gerçekleşmiştir. UKM gideriminde kontrol reaktörü ile nanopartikül ilavesi ile işletilen reaktörler arasındaki farklılık, atıkların başlangıç UKM değerlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.21 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM'nin zamanla değişimi

5.5.4 Toplam Organik Karbon

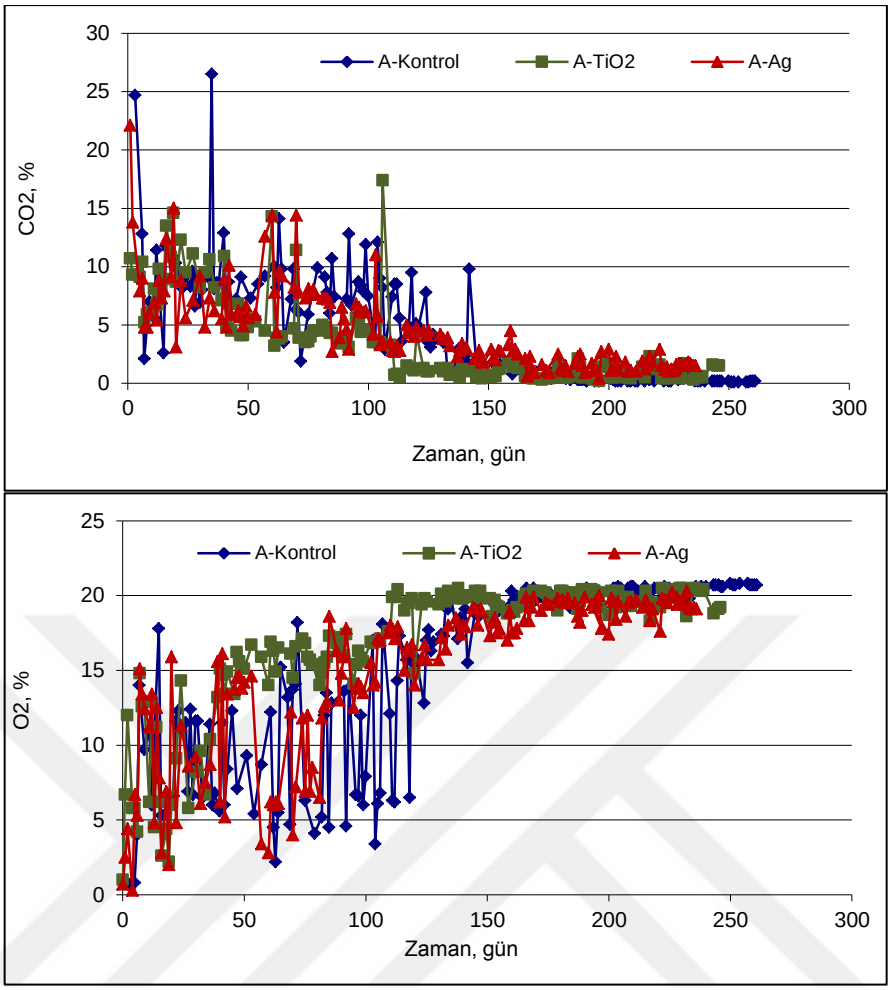
Aerobik reaktörlerin katı atık numune alma noktalarından alınan numunelerde toplam organik karbon miktarının zamanla değişimi Şekil 5.22'de verilmiştir. Aerobik kontrol reaktörüne depolanan atıkların TOK değeri % 41 olarak belirlenmiştir. 2 m derinlikten çalışma sonunda alınan katı atık numunelerinde bu değer % 21 olarak tespit edilmiştir. Buna göre TOK giderimi % 49 olarak belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde başlanıçta ölçülen TOK değeri % 33 iken 2 m derinlikte çalışma sonunda sırasıyla % 19,6 ve % 21'e düşmüştür. Buna göre bu reaktörlerde TOK gideriminin sırasıyla % 40 ve % 36 olduğu belirlenmiştir. Tüm reaktörlerde nihai TOK değerleri yaklaşık % 20 mertebelerindedir. Bu durum nanopartiküllerin aerobik ayrışmayı olumsuz yönde etkilemediğini göstermektedir.



Şekil 5.22 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK'un zamanla değişimi

5.6 Depo Gazı Analizleri

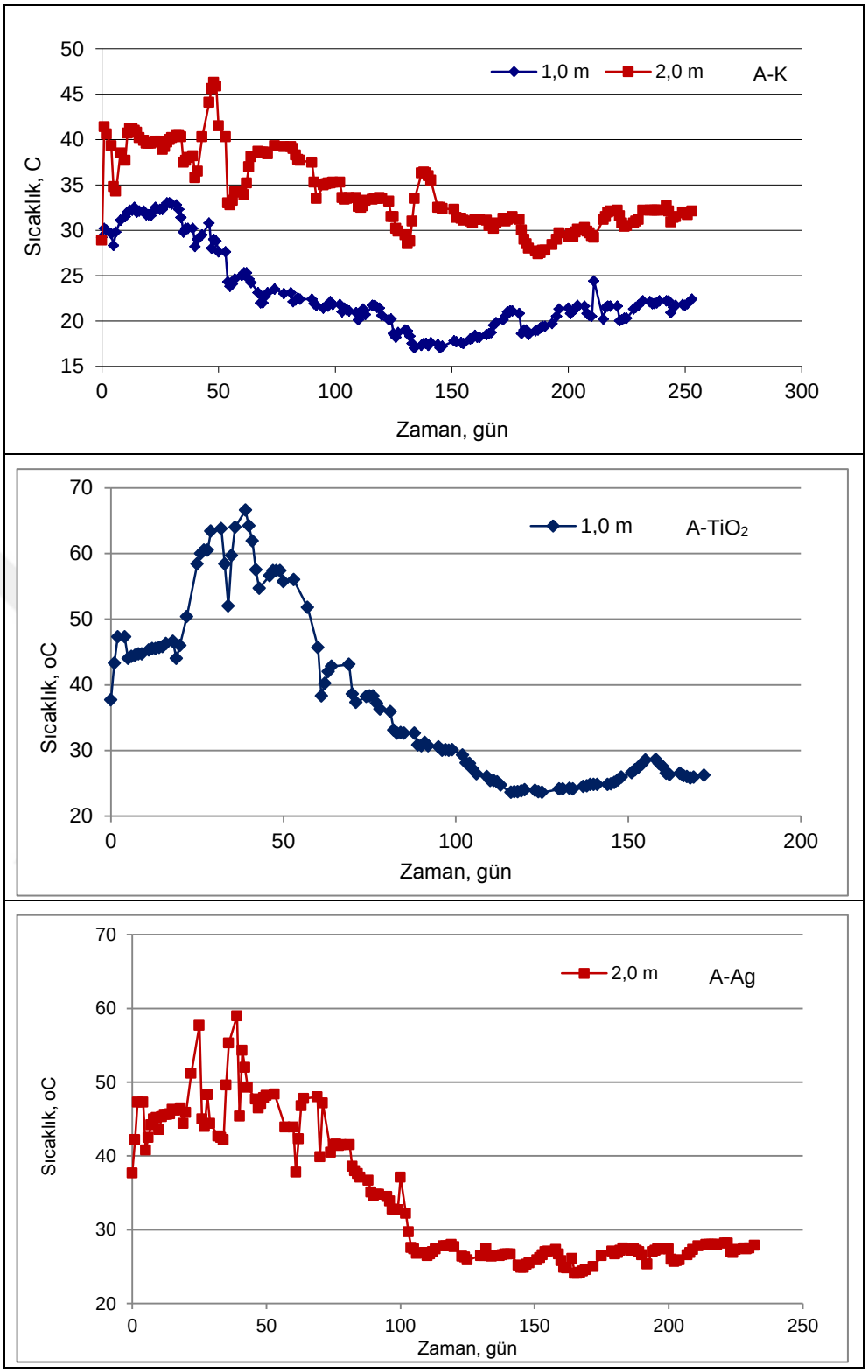
Katı atıkların aerobik ayrışması üzerine nano partiküllerin etkilerinin incelendiği bu çalışmada, aerobik reaktörlere verilen hava miktarı ile oluşan CO_2 bileşeni kontrol edilmiştir. Aerobik reaktörlerde metan oluşumunu engellemek ve ortamdaki O_2 ve CO_2 miktarlarını literatürde verilen seviyelerde tutmak için reaktörlere verilen hava miktarı ayarlanmıştır. Bu nedenle çıkış gazındaki CH_4 miktarı tüm reaktörlerde yapılan ölçümlerde % 2'nin altında belirlendiğinden sonuçlar burada verilmemiştir. CO_2 ve O_2 miktarlarındaki değişimler Şekil 5.23'de verilmiştir. Görüldüğü gibi üretilen CO_2 ile tüketilen O_2 arasında büyük bir uyum vardır. Bu durum ayrışma süresince reaktörlere verilen hava miktarının biyolojik faaliyetin gerçekleşmesi için yeterli olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda O_2 miktarının atmosferdeki değerlere kadar ulaşması reaktörlerdeki organik maddenin tamamen ayrıştığını göstermektedir. Sızıntı suyu ve katı atık analizleri çerçevesinde yapılan ölçümler de bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 5.23 Reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi

5.7 Atık Sıcaklığı

Aerobik kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde depo gövdesinde sıcaklığın zamanla değişimi Şekil 5.24'de verilmiştir. Kontrol reaktöründe ayrışmanın ilk kademelerinde (ilk 50 gün) sıcaklık her iki derinlikte artarak 1 m derinlikte 33 °C, 2m derinlikte ise 45 °C seviyelerine ulaşmıştır. Yüksek hızda gerçekleşen bu ayrışma safhasının ardından sıcaklık değerleri yavaş bir şekilde azalarak çalışma sonucunda 1 m derinlik için 22 °C seviyelerine, 2 m derinlikte ise 33 °C mertebelerine kadar azalmıştır.



Şekil 5.24 Aerobik reaktörlerde sıcaklığın zamanla değişimi

A-TiO_2 reaktöründe de kontrol reaktöründekine benzer bir eğilim söz konusudur. Bu reaktörde 2 m derinliğindeki prob bağlantı kablosunun çalışma devam ederken kopması sonucunda 50 günden sonra bu noktadan ölçüm alınamadığından sonuçlar grafik olarak verilmemiştir. 1 m derinliğinde yapılan ölçümlerde sıcaklık değerleri 60 °C nin üzerine kadar çıkmış, daha sonra hızla azalarak 25 °C seviyelerine kadar ulaşmıştır.

A-AgNP reaktöründe de 1 m derinliğindeki prob bağlantı kablosunun çalışma devam ederken kopması sonucunda yaklaşık 50 günden sonra bu noktadan ölçüm alınamadığından sonuçlar grafik olarak verilmemiştir. 2 m derinliğinde yapılan ölçümlerde sıcaklıklar ilk 50 gün içerisinde 50 °C nin üzerine ulaşmıştır. Daha sonra yavaş bir şekilde azalarak 100 gün sonunda 28 °C mertebelerine kadar gerilemiş ve çalışma sonuna kadar 25-30 °C aralığında ölçülmüştür.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE YORUMLAR

Nanogümüş (AgNP) ve titanyum dioksit (TiO_2) partiküllerinin aerobik biyoreaktör depo sahalarındaki davranışları, taşınımları, ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri ve sızıntı suyu özelliklerinde meydana getirebileceği değişiklerin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada; 1 adet aerobik kontrol reaktörü, 1 adet nanogümüş içeren aerobik reaktör ve 1 adet titanyum dioksit içeren aerobik kontrol reaktörü ile nanomalzemelerin etkileri incelenmiştir. Çalışma süresince gerçekleştirilen sızıntı suyu miktar ve bileşenleri (pH, iletkenlik, alkalinite, KOİ, TOK, Cl-, TKN, NH3-N, katı atık analizleri (pH, nem, UKM, TOK), depo gazı ölçümleri (CH_4, CO_2 ve O_2) ve gövde sıcaklığının zamanla değişimi tesbit edilmiş ve sonuçlar aşağıda özetlenmiş ve yorumlanmıştır.

- Çalışmada kullanılan konsantrasyonlarda TiO_2 ve AgNP çözeltileri hazırlanarak nanopartiküllerin çözünmesi amacıyla 20 dk sonikasyon uygulanmış numuneler üzerinde gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre TiO_2 çözeltisinin partikül boyutu ortalama 92 nm, Ag çözeltisinin partikül boyutu ise ortalama 76 nm olduğu belirlenmiştir.
- Çalışmada kullanılan nanopartiküllerin yüzey alanının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen BET yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin yüzey alanları sırasıyla 38,813 m^2/g ve 6,079 m^2/g olarak belirlenmiştir.
- Çalışma süresince A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerine verilen toplam hava miktarları sırasıyla 6839,0 m^3, 5579,0 m^3 ve 4369,3 m^3 olarak belirlenmiştir. Bu miktarın bütün çalışma süresince eşit olarak uygulandığı kabul edildiğinde,

reaktörlere uygulanan hava miktarı sırasıyla 0,02; 0,019 ve 0,016 L/dk-kg atık olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde uygulanan hava miktarları ile uygunluk içerisindedir.

- Aerobik reaktörlerde çalışma süresince elde edilen veriler incelendiğinde kontrol reaktöründe yaklaşık 250 günlük işletme sonunda oluşan sızıntı suyu miktarı 161 L, ortalama sızıntı suyu oluşumu ise 0,644 L/gün olarak belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde oluşan sızıntı suyu miktarları ise sırasıyla 112 (250 gün) ve 129 L (250 gün) olarak belirlenmiştir. Bu reaktörlerde oluşan ortalama sızıntı suyu miktarları ise sırasıyla 0,446 L/gün ve 0,515 L/gün olarak tespit edilmiştir. Reaktörlere depolanan atık miktarları çok yüksek olduğundan tüm reaktörler aynı gün içerisinde doldurulamamış, bu da depolanan atıkların özelliklerinin farklı olmasına sebep olmuştur.
- Aerobik reaktörlerde atıkların reaktörlere depolandığı ilk günlerde kontrol reaktöründe oluşan sızıntı suyunda pH değerleri organik asitlerin oluşumu sebebiyle 5-6 arasında değişmektedir. Aerobik kontrol reaktöründe depolamanın başlangıcından yaklaşık 10 gün sonra sızıntı suyunun pH değeri 6,7 değerine ulaşmıştır. Yaklaşık 60 günlük işletme süresi sonunda pH 7,0 seviyelerine ulaşmış ve bu aşamadan sonra 7-8,0 aralığında değişmiştir.
- Katı atıklar içerisindeki nanopartiküllerinin depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun pH değeri üzerindeki etkilerinin sınırlı olacağı, ancak pH'ya bağlı olarak katı atık kütlesi içerisinde birikme ve/veya yeraltı suyuna geçiş ve taşınım özelliklerinin önemli ölçüde değişebileceği belirlenmiştir. Bunun dışında, pH değerine bağlı olarak partikül boyutunda meydana gelecek değişiklikler, bu partiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini de değiştireceğinden önem taşımaktadır.
- Aerobik kontrol reaktöründe alkalinite değeri çalışmanın başlangıcında 20000 – 30000 mg/L $CaCO_3$ aralığında değişmektedir. Depolamadan yaklaşık 50 gün sonra bu değer azalmaya başlamış ve yaklaşık 100 günlük işletme süresi sonunda 10000 mg/L $CaCO_3$ değerlerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra alkalinite değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve çalışma sonuna kadar 10000-12000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde ise

depolamadan yaklaşık 30 gün sonra oluşan ilk sızıntı sularında alkalinite değerleri 15000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde olup, kontrol reaktöründekine benzer bir eğilimle 100 günlük işletme süresi sonuna kadar azalmış ve bu aşamadan sonra A-TiO_2 reaktöründe 5000 mg/L, A-AgNP reaktöründe ise 6000 mg/L seviyelerinde tesbit edilmiştir.

- Aerobik reaktörlerde iletkenlik parametresinin zamanla değişimi, her üç reaktörde de aynı eğilimi göstermektedir. A-Kontrol reaktöründe çalışma süresince ölçülen maksimum iletkenlik değerleri 30 mS/cm seviyelerinde iken, A-TiO_2 ve a-AgNP reaktörlerinde ölçülen maksimum değerler 20-25 mS/cm mertebelerindedir. Depolamadan yaklaşık 50 gün sonra tüm reaktörlerde iletkenlik değeri azalmaya başlamış ve bu aşamadan sonra değişim çok yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 200 gün sonra kontrol reaktöründe iletkenlik yaklaşık 25 mS/cm değerlerinde iken, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde aynı süre sonunda 15 mS/cm değerlerinde ölçülmüştür. Yapılan son ölçümlerde tüm reaktörlerde iletkenlik değeri yavaş bir şekilde azalarak 10 mS/cm değerlerinin altında ölçülmüştür.
- Sularda iyonik gücün bir fonksiyonu olan iletkenliğin de pH ile benzer şekilde nanopartiküllerin çökelme, taşınım ve agregasyon özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler, sızıntı suyunun elektriksel iletkenliğine bağlı olarak atık kütlesi içerisindeki nanopartiküllerin taşınım ve birikme özelliklerinin değişiklik gösterbileceğini ortaya koymaktadır.
- A-kontrol reaktöründe oluşan sızıntı suyunda klorür konsantrasyonları depolamanın ilk günleri dışındaki işletme süresi boyunca 3500 – 4000 mg/L aralığında ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde de benzer şekilde klorür konsantrasyonlarında zamanla önemli bir değişiklik gözlenmemiş olup, özellikle 200 günlük işletme süresinden sonra her iki reaktörde de klorür konsantrasyonlarının çok yavaş bir şekilde azalarak 3000 mg/L seviyelerine düştüğü belirlenmiştir.
- Aerobik reaktörlerde maksimum TKN konsantrasyonları çalışmanın başlangıcından sonraki 50 gün içerisinde ölçülmüştür. A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörleri için

ölçülen maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 2070, 1340 ve 1720 mg/L olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 120 günlük işletme süresinden sonra her üç reaktörde de yapılan ölçümlerde önemli bir değişim gözlenmemiş ve bu süre sonunda rapor döneminde yapılan ölçümlerde TKN konsantrasyonları A-K ve A-AgNP reaktörlerinde 500 mg/L mertebelerinde, A-TiO_2 reaktöründe ise 300 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür.

- Çalışma süresince aerobik reaktörlerde belirlenen maksimum amonyak konsantrasyonları A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörleri için sırasıyla 1655, 1020 ve 1250 mg/L olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörlerde amonyak konsantrasyonlarının değişimi TKN ile benzer bir değişim göstermekte ve zamanla azalarak 150 günden sonra A-Kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde sırasıyla 500 mg/L, 100 m/L ve 300 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür.
- Bu çalışmada aerobik reaktörlerde yapılan ölçümlerde TiO_2 ve AgNP nanopartiküllerinin sızıntı suyundan azotun giderilmesi üzerinde herhangi bir etkilerinin olmadığı belirlenmiştir. Ancak, yüksek konsantrasyonlarda TiO_2 nanopartiküllerinin azot giderimini inhibe ettiği belirlenmiştir. Bu sebeple, nanopartiküllerin aerobik biyoreaktörlerde azot giderimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi için doza ve temas süresine bağlı çalışmaların da gerçekleştirilmesi gerekmektedir.
- Aerobik kontrol reaktöründe atıklar depolandıktan sonraki ilk 30 gün KOİ değeri yükselerek 80000 - 100000 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bundan sonra hızla azalarak 50 gün sonunda 60000 mg/L değerine, 120 gün sonunda ise 15000 mg/L seviyesine düşmüştür. Bu aşamadan sonra geçen sürede KOİ konsantrasyonlarında çok yavaş bir azalma meydana gelmiş, ve yapılan diğer ölçümlerde KOİ konsantrasyonu 10000-15000 mg/L mertebelerinde, 200 günden sonra gerçekleştirilen analizlerde ise 5000 mg/L'nin altında belirlenmiştir. TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin ilave edildiği reaktörlerde de benzer bir eğilim görülmekle birlikte bu reaktörlerde başlangıçta ölçülen maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 13000 ve 27500 mg/L' dir. Bu reaktörlerde 100 günlük işletme sonunda KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L konsantrasyonlarında ölçülmüştür. 200 günden sonra

gerçekleştirilen analizlerde KOİ konsantrasyonu her iki reaktörde de 1000 mg/L mertebelerinde belirlenmiştir.

- Reaktörlerde ölçülen KOİ değerleri arasındaki bu farkın depolanan atık özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebeple, daha doğru bir karşılaştırma yapılabilmesi için her bir reaktörde ölçülen KOİ değeri ile tüm ölçümlerde kaydedilen max KOİ değerleri hesaplanmıştır. Buna göre tüm reaktörlerde ilk 50 günlük işletme süresi sonunda KOİ/Max KOİ değeri 0,8 mertebelerinde iken 100 gün sonunda 0,2 değerlerine, 200 gün sonunda ise 0,1 mertebelerine inmiştir. Bu durum tüm reaktörlerde KOİ gideriminin aynı oranda gerçekleştiğini ve nanopartiküllerin atık stabilizasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.
- Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda ölçülen TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi KOİ konsantrasyonları ile benzer bir eğilim göstermektedir. Aerobik kontrol, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerindeçalışmanın başlangıcında ölçülen TOK değerleri sırasıyla 35000, 5000 ve 5500 mg/L mertebelerinde belirlenmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 50 gün sonra TOK konsantrasyonları tüm aerobik reaktörlerde hızlı bir şekilde azalmaya başlamış ve yaklaşık 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-AgnP reaktörlerinde sırasıyla 3000, 1500 ve 1300 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür.
- KOİ ile benzer şekilde reaktörlerde ölçülen TOK değerleri ile her bir reaktörde tesbit edilen max TOK konsantrasyonlarının oranları hesaplanmıştır. TOK/Max TOK değerleri ilk 30 gün içerisinde en yüksek değerlere ulaşmış ve bu aşamadan sonra hızla azalarak 100 gün sonunda-Kontrol reaktöründe 0,5 seviyelerinde, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde ise 0,3 mertebelerinde ölçülmüştür. Çalışmanın sonunda ise tüm reaktörlerde TOK/Max TOK değerleri 0,1-0,2 seviyelerinde ölçülmüştür.
- Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin ilavesi ile sızıntı suyu kirletici parametrelerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Buna göre nanopartiküllerin atıkların aerobik stabilizasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

- Aerobik reaktörlerde 2 m derinlikten alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen nem muhtevası ölçümlerinde nem muhtevasının genel olarak % 50 – 60 arasında olduğu belirlenmiştir. Her iki numune alma noktası için nem muhtevalarındaki bu artış havalandırma sebebiyle atıkların kurumasının önlenmesi amacıyla uygulanan sızıntı suyu geri devir işlemi sebebiyle meydana gelmektedir. Buna göre çalışma süresince aerobik reaktörlerde nem muhtevasının literatürde verilen optimum değerler arasında olduğu belirlenmiştir.
- Aerobik reaktörlerin 2 m derinliğindeki numune alma noktalarından 250 gün boyunca alınan numunelerde yapılan ölçümlerde pH değerleri tüm reaktörlerde 6,5 – 8,0 aralığında değiştiği görülmektedir. Buna göre, aerobik reaktörlerde çalışma süresince katı atıkların pH değerlerinin literatürde verilen optimum değerlerde olduğu görülmektedir.
- A-Kontrol reaktöründe alınan ham numunelerde UKM değeri % 73 olarak belirlenmiştir. UKM miktarı zamanla hızlı bir şekilde azalarak 2 m derinliğinde % 43 değerine kadar azalmıştır. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerine depolanan atıkların UKM değeri ise % 67 olarak belirlenmiştir. Her iki reaktörde de 2 m derinliğinden alınan numunelerde UKM değerleri çalışma sonunda % 45 mertebelerinde belirlenmiştir. Aerobik kontrol reaktöründe çalışma sonucunda gerçekleşen UKM giderimi % 50, A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde ise sırasıyla % 36 ve % 35 mertebelerinde gerçekleşmiştir. UKM gideriminde kontrol reaktörü ile nanopartikül ilavesi ile işletilen reaktörler arasındaki farklılık, atıkların başlangıç UKM değerlerinden kaynaklanmaktadır.
- Aerobik kontrol reaktörüne depolanan atıkların TOK değeri % 41 olarak belirlenmiştir. 2 m derinlikten çalışma sonunda alınan katı atık numunelerinde bu değer % 21 olarak tespit edilmiştir. Buna göre TOK giderimi % 49 olarak belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-AgNP reaktörlerinde başlanıçta ölçülen TOK değeri % 33 iken 2 m derinlikte çalışma sonunda sırasıyla % 19,6 ve % 21'e düşmüştür. Buna göre bu reaktörlerde TOK gideriminin sırasıyla % 40 ve % 36 olduğu belirlenmiştir. Tüm reaktörlerde nihai TOK değerleri yaklaşık % 20 mertebelerindedir. Bu durum nanopartiküllerin aerobik ayrışmayı olumsuz yönde etkilemediğini göstermektedir.

- Reaktörlerde yapılan depo gazı ölçümlerinde üretilen CO_2 ile tüketilen O_2 arasında büyük bir uyum olduğu görülmektedir. Bu durum ayrışma süresince reaktörlere verilen hava miktarının biyolojik faaliyetin gerçekleşmesi için yeterli olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda O_2 miktarının atmosferdeki değerlere kadar ulaşması reaktörlerdeki organik maddenin tamamen ayrıştığını göstermektedir. Sızıntı suyu ve katı atık analizleri çerçevesinde yapılan ölçümler de bu durumu doğrulamaktadır.
- Kontrol reaktöründe ayrışmanın ilk kademelerinde (ilk 50 gün) sıcaklık her iki derinlikte artarak 1 m derinlikte 33 °C, 2m derinlikte ise 45 °C seviyelerine ulaşmıştır. Yüksek hızda gerçekleşen bu ayrışma safhasının ardından sıcaklık değerleri yavaş bir şekilde azalarak çalışma sonucunda 1 m derinlik için 22 °C seviyelerine, 2 m derinlikte ise 33 °C mertebelerine kadar azalmıştır.
- A-TiO_2 reaktöründe de kontrol reaktöründekine benzer bir eğilim söz konusudur. 1 m derinliğinde yapılan ölçümlerde sıcaklık değerleri 60 °C nin üzerine kadar çıkmış, daha sonra hızla azalarak 25 °C seviyelerine kadar ulaşmıştır.
- A-AgNP reaktöründe 2 m derinliğinde yapılan ölçümlerde sıcaklıklar ilk 50 gün içerisinde 50 °C nin üzerine ulaşmıştır. Daha sonra yavaş bir şekilde azalarak 100 gün sonunda 28 °C mertebelerine kadar gerilemiş ve çalışma sonuna kadar 25-30 °C aralığında ölçülmüştür.

Bu çalışma ile kullanım alanları her geçen gün artan nanomalzemelerden TiO_2 ve Ag nanopartikülleri içeren atıkların aerobik depolama yöntemi ile bertarafında, atık stabilizasyonu üzerindeki etkileri sızıntı suyu özellikleri, katı atık özellikleri, depo gazı bileşenleri ve depo gövdesindeki sıcaklık değişimleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, çalışmada kullanılan dozlarda nanopartiküllerin atıkların aerobik stabilizasyonunu etkilemediği belirlenmiştir. Ancak literatürde yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda bu partiküllerin atık gövdesindeki stabilitesi ve taşınımının depolama şartlarına bağlı olarak önemli değişikllikler gösterebileceği belirlenmiştir.

Tüm dünyada çeşitli ürünler içerisinde yaygın bir şekilde kullanılan TiO_2 ve Ag nanopartiküllerinin, bu ürünlerin faydalı kullanım ömrü sonunda diğer atıklarla birlikte

depo sahalarında bertaraf edilmesi beklenmektedir. Bu durum nanopartiküllerden kaynaklanabilecek risklerin önceden belirlenmesini ve bu risklerin ortadan kaldırılması için gerekli tedbirlerin alınmasını zorunlu kılmaktadır. Bu sebeple, nanopartiküllerin depo sahası tabanından yeraltı suyuna taşınımı ve depo gövdesindeki birikimi sonucunda ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi üzerine ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Bayındır, M., (2009). Nanoteknoloji, Disiplinler Arası Yeni Bir Bilim Dalı. Kanser Tedavisinden Kozmetiğe, Yeni Enerji kaynaklarından Akıllı İlaçlara, Ütopya Yayınları, İstanbul

[2] Grazyna Bystrzejewska-Piotrowska, Jerzy Golimowski ve Pawel L. Urban "Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management" Waste Management 29 (2009) 2587–2595.

[3] Mraz, S.J., 2005. Nanowaste: the next big threat? Machine Design, 77, 46–53.

[4] Oberdorster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D. ve Yang, H., 2005. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy, Particle and Fibre Toxicology, 2, 8–43.

[5] Mueller, N. C. ve Nowack, B., 2008. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. Environmental Science and Technology, 42(12), 4447-4453.

[6] Klaine, S. J., Koelmans, A. A., Horne, N., Carley, S., Handy, R. D., Kapustka, L., Nowack, B., ve Kammer, F. V. D., 2012, "Paradigms to Assess the Environmental Impact of Manufactured Nanomaterials", Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 31, No. 1, January.

[7] Erdem, A., 2013, " Nanoteknoloji ve Cevresel Etkileri " Ulusal Nanoteknoloji ve Cevre Çalıştayı, NanoCev2013, "Çeşitli Çevre Koşulları Altında Nano-TiO2 Partiküllerinin Bakteriler ve Algler Üzerindeki Kısa Süreli Etkilerinin İncelenmesi" Ulusal Nanoteknoloji ve Çevre Çalıştayı, 27 Aralık 2013 Antalya.

[8] Bondarenko,O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M. ve Arch, A. K., 2013, "Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review", Toxicol., 87:1181–1200.

[9] Erdemoğlu, S. B., 2013, "Nanomalzemeler ve Çevresel Ugulamalarda Nano Fotokatalizörler", Ulusal Nanoteknoloji ve Cevre Çalıştayı, NanoCev2013, Antalya.

[10] Kaya, B., 2013, “Nanotoksikoloji” Ulusal Nanoteknoloji ve Cevre Çalıştayı, NanoCev2013, Antalya.

[11] Massari, A., Beggio, M., Hreglich, S., Marin, R. ve Zuin, S., 2014, “Behavior of TiO2 nanoparticles during incineration of solid paint waste: A lab-scale test”, Waste Management, 34: 1897–1907.

[12] Gao, Y., Luo, Z., He, N. ve Wang, M. K., 2013, “Metallic nanoparticle production and consumption in China between 2000 and 2010 and associative aquatic environmental risk assessment”, J Nanopart Res., 15:1681.

[13] Asmatulu, E., Twomey,J. ve Overcash, M.,2012, “Life cycle and nano-products: end-of-life assessment”, J Nanopart Res, 14:720.

[14] Whitley, A. R., Levard, C., Oostveen, E., Bertsch, P. M., Matocha, C. J., Kammer, F. V. D. ve Unrin, J. M., 2013, “Behavior of Ag nanoparticles in soil: Effects of particle surface coating, aging and sewage sludge amendment”, Environmental Pollution, 182 141-149.

[15] Sellers, K., Mackay, C., Bergeson, L. L., Clough S.R., Hoyt, M., Chen, J. ve Henry, K., Hamblen, j., 2009, “Nanotechnology and Environment”, Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487 2742.

[16] Johnson, W. H., Nelson, R. A. ve Prosen E., 1959, “Heat of Formation of Titanium Tetrachloride, Journal of Research of the National Bureau of Standards” Vol. 62, No. 1, January.

[17] Kaegia, R., Ulrichb, A., Sinneta, B., Vonbankb, R., Wichserb, A., Zuleega, S., Simmlerb, H., Brunnerb, S., Vonmontb, H., Burkhardta, M. ve Bollera, M., 2008, “Synthetic TiO_2 nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment”, Environmental Pollution, 156 : 233–239.

[18] Shih, Y., Zhuang, C., Peng, Y., Lin, C. ve Tseng, Y., 2012, “The effect of inorganic ions on the aggregation kinetics of lab-made TiO2 nanoparticles in water”, Science of the Total Environment, 435–436: 446–452.

[19] Kammer, F. V. D., Ottofuelling, S. ve Hofmann, T., 2010, “Assessment of the physico chemical behavior of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environments using multi-dimensional parameter testing”, Environmental Pollution, 158: 3472-3481.

[20] Liu, J. ve Hurt R. H., 2010, “Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids”, Environ. Sci. Technol., 44, 2169–2175.

[21] Musee, N., 2011, “Nanowastes and the environment: Potential new waste management paradigm”, Environment International, 37: 112–128.

[22] Bilgili, M.S., 2013, “Nanopartiküllerin Çevresel Etkileri ve Nano Atık Yönetimi” Ulusal Nanoteknoloji ve Çevre Çalıştayı, Akdeniz Üniversitesi, Antalya-Türkiye.

[23] Boldrin, A., Hansen, S. F., Baun, A., Hartmann, N. I. B. ve Astrup, T. F., 2014, “Environmental exposure assessment framework for nanoparticles in solid waste”, J Nanopart Res, 16:2394.

[24] Bernreuter, J. ve Stessel, R.I., 1999, A review of aerobic biocell research and technology, Earth and Environmental Engineering, Columbia University, New York, NY, 10027.

[25] Yang, Y., Gajaraj , S., Wall, J.D. ve Hu, Z., "A comparison of nanosilver and silver ion effects on bioreactor landfill operations and methanogenic population Dynamics".Water Research 47 (2013).

[26] Yang, Y., Xu, M., Wall, J.D. ve Hu Z., "Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste" Waste Management 32 (2012) 816–825.

[27] Bolyard, S.C., Reinhart, D.R. ve Santra, S., "Behavior of Engineered Nanoparticles in Landfill Leachate" June 25, 2013 environmental science and technology.

[28] Dhanalekshmi, K.I., Meena, K.S. ve Ramesh, I., " Synthesis and Characterization of Ag-TiO2 Core-Shell Nanoparticles and Study of its Antibacterialactivity" International Journal of Nanotechnology and Application (IJNA) ISSN(P): 2277-4777; ISSN(E): 2278-9391 Vol. 3, Issue 5, Dec 2013, 5-14.

[29] T.C. Resmi Gazete, 29314 Sayılı Atık Yönetimi Yönetmeliği, http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150402-2.html, 02.04.2015.

[30] TUİK, Türkiye İstatistik Kurumu (2014), "Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisleri İstatistikleri, Bertaraf Yöntemine Göre Katı Atık Miktarı, Katı Atık Hizmeti Verilen Belediye Sayısı, Nüfusu, Yaz ve Kış Mevsimine Göre Toplanan Ortalama Katı Atık Miktarı", 2014.

[31] Bilgili, M.S., (2006).Katı atık düzenli depo sahalarında atıklarin aerobik ve anaerobik ayrışması üzerine sızıntı suyu geri devrinin etkileri, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

[32] Barlaz, M.A., (2008) "kentsel katı atık ders notları", North Carolina State University,İnşaat mühendisliği bölümü.

[33] Adar, E., (2013). Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Alternatif Taban Sistemlerinden Sızıntı Suyu Kirleticilerinin Geçişinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[34] Bilgili, M.S., (2002). Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Depo Gazı Oluşumunu Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] Sekman, E., (2009). Katı Atıkların Aerobik Ayrışması Sırasında Gerekli Olan Optimum Hava Miktarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[36] Top, S., (2009). Katı Atıkların Aerobik Ve Anaerobik Ayrışma Proseslerinin Arazi Ölçekli Test Hücrelerinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[37] Keener, H M., Hansen, R.C., ve Elwell, D.L. 1997a. Airflow through compost: design and cost ımplications. Applied Engineering in Agriculture. 13:3: 377-384.

[38] Borglin, S.E., Hazen, T.C., Oldenburg, C.M. ve Zawislanski, P.T., (2004), "Comparison of Aerobic and Anaerobic Biotreatment of Municipal Solid Waste", Journal of Air and Waste Management Association, 54, 815-822.

[39] Read, A.D., Hudgins, M., Harper, S., Phillips, P. ve Moris, J., 2001, "The successful demonstration of aerobic landfilling. The potential for a more sustainable solid waste management approach", Resources, conservation and Recycling, 32, pp. 115-146.

[40] Reinhart, D.R., Berge, N.D., Santra, S. ve Bolyard, S.C., 2010. Emerging contaminants: Nanomaterial fate in landfills. Waste Management, 30(11), 2020-2021.

[41] Sobana, N., Selvam, K. ve Swaminathan M., "Optimization of photocatalytic degradation conditions of Direct Red using nano- Separation and Purification Technology" 62 (2008) 648–653.

[42] Guoa, G., Yub, B., Yuc, P. ve Chenb, X., "Synthesis and photocatalytic applications of Ag/TiO2-nanotubes",Talanta 79 (2009) 570–575.

[43] D. P. Macwan ve Pragnesh N. Dave Shalini Chaturvedi, " A review on nano-TiO2 sol–gel type syntheses and its applications" J Mater Sci (2011) 46:3669–3686.

[44] Panab, J., Suna, Y., Wangb, Z., Wan, P., Liua, X. ve Fan, M., "Nano Silver Oxide (Ago) As A Super High Charge/Discharge Rate Cathode Material For Rechargeable Alkaline Batteries" J. Mater. Chem., 2007, 17, 4820-4825.

[45] P.K. Khanna, Narendra Singh, Deepti Kulkarni, S. Deshmukh, Shobhit Charan ve P.V. Adhyapak, "Water based simple synthesis of re-dispersible silver nano-particles" Materials Letters 61 (2007) 3366–3370.

[46] Binner, E., Lechner, P., Erdin, E. Ve Alten, A., 2003. Viyana biyojen atıklarının kompostlaştırılması, http://erdin.deu.edu.tr, 10.01.2016.

[47] Erses, A.S., Onay, T.T. ve Yenigün, O., (2008), Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills, Bioresource Technology, 99, 5418–5426.

[48] Demir, İ., Altınbaş, M., Arıkan, O.A. ve Öztürk, İ., "Aerobic composting of anise wastes from beverage (rakı)ındustry", Proceedings Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 1-5 October, Sardinia, İtaly, 2001.

[49] French, R.A.. Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Penn, R.L. ve Beveye, P.C., (2009), Influence of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles, Envıronmental Scıence & Technology, 43 (5), 1355-1359.

[50] Al Badawi, A.M., Luxton, T.P., Silva, R.G., Scheckel, K.G., Suidan, M.T., ve Tolaymat, T.M., (2010), Envıronmental Scıence & Technology, 44 (4), 1260-1266.

[51] Kent, R.D. ve Vikesland, P.J., (2012), Controlled Evaluation of Silver Nanoparticle Dissolution Using Atomic Force Microscopy, Environmental Science & Technology, 46, 6977−6984.

[52] Yang, Y., Nakada, N., Nakajima, R., Yasojima, M., Wang, C. ve Tanaka, H., (2013), pH, ionic strength and dissolved organic matter alter aggregation of fullerene C60 nanoparticles suspensions in wastewater, Journal of Hazardous Materials 244– 245, 582– 587.

[53] Ehrig, H. J. ve Scheelhaase, T., "Pollution potential and long term behaviour of sanitary landfills", Fourth International Landfill Symposium, Sardinia , Italy, 1993.

[54] Andreottola , G. ve Cannas, P., 1992. Chemical and biological characteristics of landfill leachate. London , 65-68

[55] Li, X., Lenhart, J. J., Walker ve H. W., (2010), Dissolution-accompanied aggregation kinetics of silver nanoparticles. Langmuir, 26 (22), 16690−16698.

[56] Ho, C. M., Yau, S. K. W., Lok, C. N., So, M. H. ve Che, C. M., (2010), Oxidative dissolution of silver nanoparticles by biologically relevant oxidants: A kinetic and mechanistic study. Chem.−Asian J. 5 (2), 285−293.

[57] Gupta, A., Maynes, M. ve Silver, S., (1998), Effects of halides on plasmidmediated silver resistance in Escherichia coli. Appl. Environ. Microbiol., 64 (12), 5042−5045

[58] Sagee, O., Dror, I. ve Berkowitz, B., (2012), Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil, Chemosphere, 88, 670–675.

[59] Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A. ve Christensen, T.H., 2002, "Present and Long Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review", Critical Reviews in Environmental Scienceand Technology, 32 (4), 297-336.

[60] Cherchi, C. ve Gu, A.Z., (2010), Impact of Titanium Dioxide Nanomaterials on Nitrogen Fixation Rate and Intracellular Nitrogen Storage in Anabaena variabilis, Environ. Sci. Technol., 44, 8302–8307

[61] Kruempelbeck, I. ve Ehrig, J.G., 1999, "Long-Term Behaviour of Municipal Solid Waste Landfills in Germany". Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, 4-8 October, Cagliary, Italy.

[62] Gitipour, A., El Badawy, A., Arambewela, M., Miller, B., Scheckel, K., Elk, M., Ryu, H., Gomez-Alvarez, V., Domingo, J.S., Thiel, S. ve Tolaymat, T., (2013), The Impact of Silver Nanoparticles on the Composting of Municipal Solid Waste, Environ. Sci. Technol., 47, 14385−14393.

[63] Demir, A., Bilgili, M.S., ve Ozkaya, B. 2004, “Effect of leachate recirculation on refuse decompostion rates at landfill site: a case study”, International Journal of Environment and Pollution, 21: 2: 175-187.

[64] Sesay, A.A., Lasaridi, K.E. ve Stentiford, E.I., 1998, “Aerated Static Pile Composting of Municipal Solid Waste”, Waste Management and Research, Vol. 16, No. 3, pp. 264-272.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu ALAN

Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul – 15/08/1989

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : burcualan@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Endüstri Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lisans	Çevre Mühendisliği	Kocaeli Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Ümraniye Anadolu Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2015-Halen	Ekol Ofset Matbaacılık Tesisleri ve Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.	Çevre Mühendisi &Kalite Güvence Mühendisi
Ocak 2015-Mart 2015	Tam Plastik ve Kalıp Sanayi Limited Şirketi	Satış-Pazarlama-İhracat Uzmanı

2013-2015	TÜBİTAK Çevre Atmosfer Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu (ÇAYDAG)' nun 112Y320 numaralı projesi	Proje Asistanı
2011-2012	Sun Ulaşım Ltd.	İhale Mühendisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Yazıcı Güvenç, S., Alan, B., Bilgili, M.S., The Behaviour and Effects of TiO2 and Ag Nanoparticles in Conventional and Bioreactor Sanitary Landfills, EurAsia Waste Management Symposium 2014, 28-30 Nisan 2014, İstanbul.