



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KRİTİK ÜSTÜ VE KRİTİK ALTI
KOŞULLARDA PAH OKSİDASYONU

Abdulaziz İZZO

YÜKSEK LİSANS
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

06-2022
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Abdulaziz İZZO tarafından hazırlanan “**KRİTİK ÜSTÜ VE KRİTİK ALTI KOŞULLARDA PAH OKSİDASYONU**” adlı tez çalışması 30/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendiliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

.....

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Hava ATEŞ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 211001021 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Abdulaziz İZZO

Tarih: 26.07.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

KRİTİK ÜSTÜ VE KRİTİK ALTI KOŞULLARDA PAH OKSİDASYONU

Abdulaziz İZZO

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Emin Argun

2022, 40 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Mehmet Emin Argun
Prof. Dr. Mustafa Karataş
Dr. Öğr. Üyesi Havva Ateş**

Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşmenin sebep olduğu en büyük sorunlardan biri su kirlenmesidir. Küresel çapta temiz ve içilebilir sular azalırken, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi organik maddelerin atıklarındaki konsantrasyonu her geçen gün artmaktadır. Bu çalışmada öncelikli kirlenici olarak sınıflandırılan floranten ve benzo(a)pirenin süper kritik su oksidasyonu (SKSO) ile yüksek organik yük varlığında giderim verimleri ve reaksiyon ortamında PAH oluşma durumları araştırılmıştır. SKSO deneyleri; sabit basınçta (22.5 MPa), sıcaklık 300°C ile 450°C, reaksiyon süresi 5 ile 15 dk ve oksidan oranı (DOD) 0.5 ile 2 aralığında değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Numunelerin spesifik PAH konsantrasyonları ve diğer organik bileşiklerin nitel (kalitatif) analizi gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) cihazı ile gerçekleştirildi. Numunelerin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) açısından giderim verimleri incelendi ve istatistiksel olarak ANOVA analizleri yapıldı. KOİ giderim verimlerinin en düşüğü %46 (22.5 MPa, 375 °C, 10 dk ve DOD 1.25) iken, en yükseği ise %93 (22.5 MPa, 450 °C, 10 dk ve DOD 0.5) olarak tespit edildi. KOİ giderim verimini etkileyen en önemli değişkeninin DOD olduğu görüldü. PAH giderim verimleri ise, floranten ve benzo(a)piren için %99.9 ve %100 olarak tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: PAH, Floranten, Benzo(a)piren, Süper Kritik Su Oksidasyonu, KOİ giderim verimi, GC-MS.

ABSTRACT

MS

PAH OXIDATION AT SUPER CRITICAL AND SUBCRITICAL CONDITIONS

Abdulaziz İZZO

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2022, 40 Pages

Jury

Prof. Dr. Mehmet Emin Argun
Prof. Dr. Mustafa Karataş
Asst. Prof. Dr. Havva Ateş

One of the biggest problems caused by rapid population growth and industrialization is water pollution. While clean and potable water is decreasing globally, the concentration of organic substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in wastewater is increasing day by day. In this study, the removal efficiencies of fluorethene and benzo(a)pyrene, which are classified as priority pollutants, in high organic load by supercritical water oxidation (SCWO) and PAH formation were investigated. SCWO experimental conditions were realized using constant pressure (22.5 MPa), the temperature was between 300 °C and 450 °C, the time was between 5 and 15 minutes, and the oxidant ratio (DOD) was between 0.5 and 2. The specific PAH concentrations of the samples and the qualitative analysis of other organic compounds were performed by gas chromatography-mass spectrophotometry (GC-MS). The removal efficiencies of the samples in terms of chemical oxygen demand (COD) were examined and statistical ANOVA analyzes were performed. The lowest COD removal efficiencies were found to be 46% (22.5 MPa, 375 °C, 10 min and DOD 1.25), and the highest was 93% (22.5 MPa, 450 °C, 10 min and DOD 0.5). The most effective variable on the COD removal efficiency was observed as DOD. PAH removal data were determined as 99.9% and 100% for fluorethene and benzo(a)pyrene.

Keywords: PAH, Floranthene, Benzo(a)pyrene Supercritical Water Oxidation, COD removal efficiency, GC-MS.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca tecrübelerini ve bilgilerini benden esirgemeyen, hoşgörüsü, yapıcı yönü ve sabrı ile gelişmeme sürekli katkı sağlayan danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı 211001021 nolu tez projesi ile destekleyen KTÜN BAP Kordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Havva Ateş, manevi desteğinden dolayı değerli ailem, dostlarım ve mensubu bulunduğum Çevre Mühendisliği Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Abdulaziz İZZO
KONYA-2022



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	iv
1. GİRİŞ	1
1.1. Polisilik Aromatik Hidrokarbonlar	1
1.1.1. PAH Kaynakları.....	3
1.2. Süper Kritik Su Oksidasyonu	3
1.2.1. Süper kritik su	3
1.2.2. Süper kritik su özellikleri.....	4
1.2.3. Süper kritik su oksidasyonu prosesi.....	4
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	6
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
3.1. Materyal	9
3.1.1. Su numunesi.....	9
3.1.2. Kimyasallar	9
3.1.3. Deney Tasarımı	9
3.2. Yöntem.....	10
3.2.1. GC-MS analizleri için kalibrasyon çalışmaları.....	10
3.2.2. Ekstraksiyon.....	12
3.2.3. GC-MS çalışma şartları	12
3.2.4. Geleneksel Kirletici parametre analizleri	13
3.2.5. Süperkritik su oksidasyonu (SKSO) cihazı	14
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	16
4.1. Ham Atıksu Karakterizasyonu.....	16
4.2. Numunelerin pH, Elektriksel İletkenlik ve Absorbans Taramaları	16
4.3. SKSO İşlemi ile Numunelerin Kimyasal Oksijen İhtiyacındaki (KOİ) Değişim	18
4.4. Numunelerde SKSO Sonrasında Organik Bileşiklerin Değişimi	21
4.4.1. Ham suda tespit edilen organik bileşikler	21
4.4.2. SKSO prosesinin floranten ve benzo(a)piren giderimine etkisi	23
4.4.3. Numunelerin organik bileşik sayısı açısından incelenmesi	24
4.4.4. Numunelerdeki organik madde değişiminin nitel olarak pik alanları üzerinden değerlendirilmesi.....	27
4.4.5. Numunelerdeki organik maddelerin oksijen içeriği açısından değerlendirilmesi	27
4.4.6. Numunelerin fenol ve alkol yapıları organik maddeler açısından değerlendirilmesi	30

4.4.7. Numunelerin keton yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi ...	30
4.4.8. Numunelerin aldehit yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi .	33
4.4.9. Numunelerin asit yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi	33
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	40



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
DEA	Dietilamin
dk	Dakika
DOD	Organik madde eşdeğerine karşılık gelen oksidan oranı
EC	Elektriksel iletkenlik
EPA	Amerika Çevre Koruma Kurumu
Pa	Paskal
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PETF	Polietilentereftalat
SDS	Statik Dielektrik Sabiti
SKSO	Süper Kritik Su Oksidasyonu
UV	Ultra-viyole

Kısaltmalar

CaO	Kalisyum oksit
Ca(OH) ₂	Kalisyum hidroksit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
FeSO ₄	Demir (II) sülfat
Na ₂ S ₂ O ₈	Sodyum persülfat
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
KMnO ₄	potasyum permanganat
FeCl ₂	Demir(II) klorür
C ₆ H ₆ O ₂	kateşol
K	Kelvin
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
p	Basınç
T	Sıcaklık

1. GİRİŞ

Geçtiğimiz yüzyılda karşılaştığımız ve önümüzdeki yıllarda etkisinin artması beklenen en önemli problemlerden biri su kirliliğidir. Nüfus artışı ve hızlı endüstrileşmeden dolayı su kaynaklarında çok ciddi sorunlar oluşmaktadır. Birçoğu organik madde kaynaklı olan su kirliliği temiz ve içilebilir su kaynaklarını azaltmakta olup aynı zamanda ekosistemin sürdürülebilirliğine de zarar vermektedir (Han ve ark., 2016).

Günümüze kadar on milyondan fazla organik bileşik bulunmuş veya sentezlenmiş ve her yıl binlerce yeni bileşik sentezlenmeye devam etmektedir (Han ve Currell, 2017). Araştırmalar polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi organik kirleticilerin çeşitli sucul sistemlerde bulunabildiklerini rapor etmiştir (Grandclement ve ark., 2017).

PAH'ların su ve atık suların giderimi için biyolojik, fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmıştır (Mojiri ve ark., 2019). Literatür incelendiğinde bu kirleticilerin arıtımında aerobik ve anaerobik biyo-prosesler (Torresi ve ark., 2019; Falas ve ark., 2016), adsorpsiyon (Altmann ve ark., 2015), ileri oksidasyon prosesleri ve membran metotlarının (Paredes ve ark., 2018) sıklıkla kullanıldığı görülmektedir.

Bu çalışmada öncelikli kirleticiler arasında yer alan PAH'lardan floranten ve benzo(a)piren seçilerek, kritik altı ve kritik üstü şartlarda yüksek organik yük varlığında spesifik giderim verimleri ve reaksiyon ortamında PAH oluşma durumları incelenmiştir.

1.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Yarı uçucu organik bileşik olarak bilinen PAH'lar iki ya da daha fazla benzen halkasının lineer, açılabilir veya kümesel şekilde birleşmesi ile oluşan (Karaca ve Taşdemir, 2016; Pogorzelec ve Piekarska, 2018), karbon ve hidrojen dışında başka bir element bulundurmayan, genelde renksiz, beyaz veya sarı-yeşil renkte bileşiklerdir (Gülçiçek, 2011). Günümüze kadar dört yüzden fazla PAH türü tespit edilmiştir (Pan ve ark., 2006).

PAH'lar fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre düşük moleküler ağırlıklı ve yüksek moleküler ağırlıklı olmak üzere ikiye ayrılır; düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar Fenantren gibi 2-3 halkalı bileşikler, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar ise 4 ve daha fazla halkalı benzo(a)piren gibi bileşiklerdir (Kuppusamy ve ark., 2016). PAH'lar katran, ham petrol gibi maddelerin yapısında bol miktarda bulunurken bazıları da ilaç,

plastik ve pestisitlerin üretiminde veya bertarafında oluşmaktadır. ABD Çevre koruma kurumu (EPA) tarafından öncelikli kirletici olarak on altı PAH belirlenmiştir. Bunlar: naftalin, asenaften, asenaftilen, floren, fenantren, antrasen, floranten, piren, krisen, benzo(a) antrasen, benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-c, d)piren, benzo(g,h,i)perilen ve dibenzo(a,h)antrasen (Gülçiçek, 2011). Çizelge 1.1’de bazı PAH’ların fiziko-kimyasal özellikleri verilmiştir.

Yapılan araştırmalara göre PAH’lar hayvan ve bitki dokularında, sedimentte, toprakta, havada ve çeşitli su kaynaklarında bulunmaktadır (Kurnaz ve Büyükgüngör, 2007; Kander, 2014). İnsanlara doğrudan (besin, sigara, hava kirlenmesi) ve dolaylı yollarla (kirlenmiş toprak ve su) ulaşabilmekte ve kanserojenik etkiye sahip oldukları bilinmektedir (Gülçiçek, 2011). PAH’ların suda çözünürlüğü ve uçuculukları değişiklik göstermektedir. Yarılanma süreleri sulu ortamlarda 1 hafta ila 2 ay; toprakta 2 ay ila 2 yıl ve tortularda 8 ay ila 6 yıl arasında değişmektedir (Nursal ve Yurttagül, 1998).

Çizelge 1.1. Bazı PAH türlerinin fiziko-kimyasal özellikleri (Gülçiçek, 2011; Alver ve ark., 2012; Potters, 2013; Yaquub ve ark., 2013)

Bileşik	Formül	Moleküler ağırlık	Benzen Halkası	Buhar Basıncı	LogK _{ow}	Kaynama noktası	Suda çözünürlük
		g/mol		25°C (Pa)		°C	nmol/L
Naftalin	C ₁₀ H ₈	128	2	10.9	3,37	218	2,4 x 10 ⁻¹
Asenaftilen	C ₁₂ H ₈	152	3	5,96 x 10 ⁻¹	3,98	265 – 275	-
Asenaften	C ₁₂ H ₁₀	154	3	2,4 x 10 ⁻⁴	4,07	279	2,9 x 10 ⁻²
Floren	C ₁₃ H ₁₀	166	3	8,81 x 10 ⁻²	4,18	293 – 295	1,2 x 10 ⁻²
Fenanteren	C ₁₄ H ₁₀	178	3	1,8 x 10 ⁻²	4,45	339	7,2 x 10 ⁻³
Antrasen	C ₁₄ H ₁₀	178	3	7,5 x 10 ⁻³	4,45	340	3,7 x 10 ⁻⁴
Floranten	C ₁₆ H ₁₀	202	4	2,54 x 10 ⁻¹	4,9	375	1,3 x 10 ⁻³
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202	4	8,86 x 10 ⁻⁴	4,88	393	7,2 x 10 ⁻⁴
Benzo(a)antrasen	C ₁₈ H ₁₂	228	4	2,2 x 10 ⁻⁸	5,61	435	-
Krisen	C ₂₀ H ₁₂	228	4	1,3 x 10 ⁻⁵	5,16	-	5,7 x 10 ⁻⁷
Benzo(b)floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	5	1,2 x 10 ⁻⁷	6,04	-	-
Benzo(k)floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	5	5,5 x 10 ⁻⁸	6,06	480	-
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	252	5	1,5 x 10 ⁻⁵	6,06	496	8,4 x 10 ⁻⁷
Dibenzo(a,h)antrasen	C ₂₂ H ₁₄	278	6	0,8 x 10 ⁻⁶	6,5	524	5 x 10 ⁻³
Benzo(g,h,i)perilen	C ₂₂ H ₁₂	276		2 x 10 ⁻⁵	6,84	500	6,0 x 10 ⁻⁸
Indeno(1,2,3-cd)perilen	C ₂₂ H ₁₂	276		-	6,58	-	-

1.1.1. PAH Kaynakları

PAH'lar; doğal ortamları kirleten yağlar, fosil yakıtların tam yanmaması, sigara dumanı, araçların egzozları, kok işleyen fabrikalar, dökümhaneler, alüminyum ve demir çelik fabrikaları, asfalt üretimi, orman yangınları, tarım atıklarının yakılması (Nursal ve Yurttagül, 1998), petrol madenciliği (Alver ve ark. 2012), petrokimya endüstrisi (Lee ve ark. 2019), plastik vb. atıkların uygun olmayan koşullarda yakılması, bazı organiklerin anaerobik şartlarda indirgenmesi (Mojiri ve ark., 2019), gaz üretimi ve ahşap endüstrileri (Kuppusamy ve ark., 2016) gibi bir çok faktörden kaynaklanmaktadır. Yıllık, atmosfere 43000 ton civarı PAH salınmaktadır (Gülçiçek, 2011). Çizelge 1.2, kömür ve petrol türevlerinden atmosfere salınan PAH emisyonlarını göstermektedir.

Çizelge 1.2. Kömür ve petrol türevlerinden atmosfere salınan PAH emisyonları (Gülçiçek,2011)

Kaynak	Tipik Emisyonlar
Kömür kullanımı	B(e)P ve B(a)P: 0,2 mg/(kg kömür PAH: 15 mg/kg kömür
Kömür dönüştürme	En fazla Naftalin: 1500 mg/kg yanmış kömür; en az Krisen: 1 mg/kg yanmış kömür Naftalin ve türevleri: toplam PAH'ın %85'i
Petrol rafineri işlemi	2 – 3 halkalı bileşikler: PAH'ın %94'ü; 5 halkalı bileşikler: PAH'ın ~ %0,1'i

1.2. Süper Kritik Su Oksidasyonu

1.2.1. Süper kritik su

Su, kritik basınç (22.5 MPa) ve sıcaklık (374°C) ortamında hidrojen bağlarının azalması, düşük viskozite, sıfır yüzey gerilimi, küçük dielektrik sabiti ve çok iyi taşıma özellikleri gibi benzersiz özellikler sergilemektedir (Zhang ve ark., 2016).

Süper kritik şartlarda suyun polaritesi azalırken çok iyi bir apolar solvent haline gelmektedir. Süper kritik su, oksijen ile alifatik ve aromatik organik maddelerin çözünürlüğünü artırıp çok iyi şekilde karışmalarını sağlayarak oksidan varlığında organik maddelerin okside edilmesi için idealdir (Koo ve ark., 1996; Bermejo ve Cocero, 2006; Zhang ve ark., 2016).

1.2.2. Süper kritik su özellikleri

1.2.2.1. Yoğunluk

Suyun yoğunluğu ortalama olarak 1000 kg/m^3 iken kritik altı şartlarda 625 kg/m^3 ve süper kritik şartlarda 100 kg/m^3 seviyesine kadar düşebilir (Mylapilli ve Reddy, 2019; Cocero ve ark., 2000). SKSO şartlarında (27.6 MPa ve 375°C) suyun yoğunluğu 538 kg/m^3 iken, sıcaklık 450°C yükselirse yoğunluk 128 kg/m^3 'e kadar azalmaktadır (Gloyna ve Li, 1995).

1.2.2.2. Statik dielektrik sabiti (SDS)

Statik dielektrik sabiti (SDS) hidrojen bağlarının ve polar moleküllerin göstergesidir (Gloyna ve Li, 1995). Suyun SDS değeri oda sıcaklığında 80 F/m iken, basınç 25 MPa olduğunda (kritik bölge yakınında) $5\text{-}10 \text{ F/m}$ değerlerine kadar azaldığı, sıcaklık 450°C ve daha yüksek olduğunda $1\text{-}2 \text{ F/m}$ değerine düştüğü rapor edilmiştir (Gloyna ve Li, 1995 ; Cocero ve ark., 2000 ; Loppinet-Serani ve ark., 2010).

1.2.2.3. Viskozite ve difüzyon

Suyun viskozitesi 0.89 MPa.s değerinden kritik altı bölgede 0.072 MPa.s değerine azalırken, sıcaklık 450°C kadar yükseldiğinde (süper kritik bölge) 0.028 MPa.s değerine düştüğü rapor edilmiştir (Cocero ve ark., 2000). Süper kritik şartlarda viskozite düştüğü için difüzyon özelliği yükselmektedir (Bermejo ve Cocero, 2006).

1.2.2.4. İyonlaşma

Suyun sıcaklığı 25°C ve basıncı 0.1 MPa 'da iyonlaşma sabiti 10^{-14} iken kritik altı bölgede (sıcaklık 320°C , basınç 25 MPa) 10^{-11} değerine yükseldiği, ancak süper kritik bölgede (420°C , 25 MPa) azaldığı gözlenmiştir (Loppinet-Serani ve ark., 2010).

1.2.3. Süper kritik su oksidasyonu prosesi

Süper kritik akışkan teknolojileri 1980'den itibaren zararlı, kararlı ve biyolojik olarak ayrışmayan kirleticileri gidermek için geliştirilmiştir (Loppinet-Serani ve ark., 2010). Süper kritik oksidasyon suyun sıcaklık ve basınç değerlerinin kritik şartlardan (374°C ve 22.1 MPa) daha yüksek noktalara yükselmesi ile gerçekleşir (Mota ve ark.,

2009). Bu sistemler atıksu ve çamur arıtmalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır (Loppinet-Serani et al., 2010).

SKSO kısa zamanda (<15 dk) organik maddeleri parçalar ve parçalama etkisi genellikle %90'dan daha büyüktür. Oksidasyon sıcaklığı yakma sıcaklığından daha düşüktür ve ana ürünleri su, karbon dioksit ve moleküler azottur (Du ve ark., 2013; Loppinet-Serani et al., 2010).

Süper kritik su oksidasyon teknolojisini umut verici kılan bazı avantajları:

- Organikleri hızlı bir şekilde parçalaması
- Yüksek giderim verimi sağlaması
- Yüksek ekzotermik reaksiyonların ısısından yararlanma imkanı
- Kullanılabilir son üründür.

Bu teknolojinin dezavantajları ise korozyon, tortu oluşumu, tıkanma ve yüksek enerji tüketimi gibi işletme problemleridir (Kritzer ve Dinjus, 2001 ; Zhang ve ark., 2016). Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için farklı SKSO reaktörleri tasarlanmıştır (Bermejo ve Cocero, 2006). Bunlar:

- Boru tip reaktörler,
- Tank reaktörler (tuzları çözebilmek için tankın üst kısmında reaksiyon bölgesi ve alt kısımda ise soğutma bölgesi vardır),
- Sızdırmalı duvar reaktörü,
- Soğutmalı film reaktör.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

PAH giderimi için birçok çalışma ve araştırma yapılmıştır. Sulu çözeltilerde Ti/SnO₂ elektrodu kullanılarak 0.33 mA/cm² akım yoğunluğu ve üç farklı pH değerinde (pH: 3, 6, 9) PAH giderim veriminin incelendiği bir çalışmada, toplam PAH giderim verimi pH 3 iken %87, pH 6 iken %93 ve pH 9 iken %87 olarak hesaplanmıştır. Floranten ve benzo(a)piren için giderim oranları Çizelge 2.1’de verilmiştir (Yaqub ve ark., 2013).

Çizelge 2.1. Farklı pH değerlerinde PAH giderim verimleri (Yaqub ve ark., 2013)

PAH türü	Giriş Konsantrasyonu (µg/l)	Giderim verimi, %		
		pH 3	pH 6	pH 9
Floranten	7.7	80.4	90.7	85.4
Benzo(a)piren	5.2	68.9	90.3	71.0

Petrol ile kirlenmiş topraktaki PAH’ların katalizör varlığında (CaO, Ca(OH)₂ + NaHCO ve FeSO₄ + H₂O₂) termal parçalanmasının (650°C) incelendiği bir çalışmada, PAH konsantrasyonları partiküler, gaz ve kalıntı fazlarında incelenmiştir. Eklenen katalizör kimyasallarına göre floranten ve benzo(a)piren konsantrasyonları Çizelge 2.2’de verilmiştir (Pakpahan ve ark., 2012).

Çizelge 2.2. Katalizör türüne göre floranten ve benzo(a)piren konsantrasyonları (Pakpahan ve ark., 2012)

Madde	Ortam	Giderim verimi (%)	
		PAH	
		Floranten	Benzo(a)piren
CaO	Gaz (ppmv)	6.53*10 ⁻⁷	2.01*10 ⁻⁷
	Partikül (Mg/m ³)	1.68*10 ⁻³	5*10 ⁻³
	Kalıntı (µg/l)	-	-
Ca(OH) ₂ +NaHCO ₃	Gaz (ppmv)	-	-
	Partikül (Mg/m ³)	1.26*10 ⁻⁵	5*10 ⁻⁶
	Kalıntı (µg/l)	-	-
H ₂ O ₂	Gaz (ppmv)	-	-
	Partikül (Mg/m ³)	3.13*10 ⁻⁷	1.87*10 ⁻⁷
	Kalıntı (µg/l)	1.13*10 ⁻¹	1.13*10 ⁻¹
FeSO ₄ + H ₂ O ₂	Gaz (ppmv)	-	-
	Partikül (Mg/m ³)	1.29*10 ⁻⁴	2.34*10 ⁻⁵
	Kalıntı (µg/l)	-	-

İngiltere’de yapılan bir çalışmada, ozon kullanarak topraktaki kontamine olmuş PAH’ların giderimi araştırılmıştır. Numuneler sentetik olarak hazırlanmıştır. Numunelere eklenen çözelti konsantrasyonu, ozonlama için 200 mg/kg olarak

ayarlanmıştır. Ozonlama prosesinde gerçekleşen fenantren giderimi toprak numunelerinde yaklaşık %50, kumlu numunelerde ise %85 olarak tespit edilmiştir (O'Mahony ve ark., 2006).

Bir başka çalışmada kreozot yağ çözeltilisi ve sentetik çözeltide naftalin ve pirenin Fenton oksidasyonu ve elektrokimyasal oksidasyon prosesleri ile giderim oranları karşılaştırılmıştır. Naftalin, piren, floranten ve benzo(a)piren giriş konsantrasyonları sırasıyla; 27.5 mg/L, 16.9 mg/L, 39.6 mg/L ve 4.76 mg/L olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyon prosesinde H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı 11 iken floranten giderim oranları sırasıyla %48, %23, %51 ve %25 olarak tespit edilmiştir. Diğer yandan elektrokimyasal oksidasyon prosesinde floranten giderim oranları; akım yoğunluğu 12.3 mA/cm^2 iken sırasıyla floranten %84, %82, %77 ve %78 olarak rapor edilmiştir (Tran ve ark., 2010).

Haapea ve Tuhkanen (2006) kullanılmış yağla kontamine olmuş PAH'ların, toprak yıkama, ozonlama ve biyolojik prosesler ile giderilebilirliğini araştırmışlardır. Toplanan toprak numunelerinde PAH konsantrasyonu, 1200 mg/kg olarak tespit edilmiş ve bu toprağın organik maddesinin %10'unu teşkil etmiştir. PAH'ların %97'sini 2 ve 4 halkalı PAH'lar oluşturmuş, 5 ve 6 halkalı PAH'lar %2'den daha az bulunmuştur. Metotların ayrı ayrı kullanılması ile yaklaşık %50 giderim verimi elde edilirken ozonlama ve biyolojik prosesler entegre şekilde kullanıldığında PAH'lar için %90 giderim oranına ulaşmak mümkün olmuştur.

Kâğıt üretiminden kaynaklanan atık sulardan membran ile entegre elektroagülasyon prosesi kullanılarak toksik PAH'ların giderim verimi incelenmiştir . Çalışmada; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarının kombinasyonları kullanılmıştır. Atık sularda asenafenten (425 ng/L), asenafetilen (16 ng/L), antresan (321 ng/L), dikloronaftelin (18 ng/L), floranten (80 ng/L), floren (611 ng/L), fenantren (589 ng/L), dimetil naftalin ve naftalin bulunmuştur. Giderim verimleri kombine arıtım için %90'ı geçmiştir (Gong ve ark., 2017).

Farklı bir çalışmada inorganik kil mineralinde (Bentonit) UV- TiO_2 ve UV-dietilamin (DEA) kullanılarak PAH giderim oranları incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta ($25^\circ C$) UV- TiO_2 ile PAH giderim oranı %75 iken UV-DEA için %88 giderim verimi elde edilmiştir (Karaca ve ark., 2015).

İspanya'da yapılan bir araştırmada, toprak numunelerine laboratuvar ortamında PAH eklenerek konsantre hidrojen peroksit oksidasyonu ve sıcak su ekstraksiyonu

uygulanmıştır. Sıcak su ekstraksiyonunda sıcaklık 623 K, su akışı 3 ml/dk, pH 7 iken asenafenten için %100, fenantran için %98, antrasen için %100 ve floranten için %96 giderim elde edilmiştir. Hidrojen peroksit oksidasyon prosesinde ise sıcaklık 363 K, H₂O₂ 1.5 mL ve reaksiyon süresi 90 dakika iken dört PAH için %100 giderim sağlanmıştır. (Rivas ve ark., 2009).

Kum ve toprakta bulunan PAH'ları arıtmak için sıcak su ekstraksiyonu ve süper kritik su oksidasyonu entegre şekilde uygulandığında; kum numunesi için oksidan (H₂O₂) konsantrasyonu 22.9 g/L, zaman 49 s, basınç 260 bar ve sıcaklık 425°C iken floren %99.3, fenantren %96.3, piren %99.7 ve krisen %99.5 oranlarında giderilmiştir. Toprak numunesi için oksidan (H₂O₂) konsantrasyonu 26.6 g/L iken, zaman 88s, basınç 295 bar ve sıcaklık 425°C iken floren %97.2, fenantren %99.1, piren %99.7 ve kreisen+benzo(a)antrasen %99.3 oranında giderilmiştir (Kronholm ve ark., 2002).

Başka bir çalışmada, Konya'daki katı atık depolama tesisinden alınan sızıntı suyundan süper kritik su oksidasyonu kullanarak hem kritik altı hem de kritik üstü şartlarda PAH giderim verimleri araştırılmıştır. Alınan numunelerde bulunan PAH'lar ve konsantrasyonları: naftalin 0.17-15.3 µg/L, antrasen 0.04-0.4 µg/L, floranten 0.07-0.2 µg/L, benzo(b)floranten 0-0.67 µg/L, benzo(k)floranten 0-0.67 µg/L, benzo(a)piren 0.15-0.85 µg/L olarak tespit edilmiştir. SKSO şartları; basınç 10 – 35 MPa, sıcaklık 250-450°C, DOD 0.5 – 2.30, zaman 5 – 18 dk iken naftalin %62-97, antrasen %10-95, floranten %12-87, benzo(b)floranten <%35, benzo(k)floranten <%10, benzo(a)piren <%30 oranında giderilmiştir (Ates ve Argun, 2021a).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Su numunesi

Yüksek organik yükleri simüle etmek için sentetik atık su hazırlanmıştır. Bunun için saf su içerisinde asetik asit, floranten ve benzo(a)piren çözülerek, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), floranten ve benzo(a)piren için sırasıyla 21760 mg/L, 57 µg/L ve 81 µg/L konsantrasyonuna sahip çözelti hazırlanmıştır.

3.1.2. Kimyasallar

Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi'nin öncelikli kirleticiler olarak belirlediği floranten ve benzo(a)piren Accustandart ve Supelco'dan temin edildi.

Organik bileşiklerinin su numunesinden ekstraksiyonu için diklorometan, “clean up” aşamasında silika jel, cam yünü ve sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanıldı. Ekstraksiyon aşamalarında numunelerin pH değeri, 10 N'lik NaOH ve derişik H₂SO₄ çözeltileri kullanarak ayarlandı.

3.1.3. Deney Tasarımı

Kritik altı ve kritik üstü şartlarda, sentetik suda floranten ve benzo(a)piren giderimlerini araştırmak amacıyla Çizelge 4.1'de verilen deney tasarımı gerçekleştirildi. Süper kritik su oksidasyon deneylerinde oksidan olarak H₂O₂ kullanıldı. Deneyler 22.5 MPa basınçta, 300-450 °C sıcaklık, 5-15 dk zaman ve 0,5-2 DOD aralığında gerçekleştirildi. Toplam 4 deney kritik altı bölgede, diğer deneyler ise kritik üstü bölgede gerçekleştirildi.

Çizelge 3.1. Kritik altı ve kritik üstü şartlarda oksidasyon için kullanılan deney şartları

Deney No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
	Sıcaklık	Zaman	DOD	Doz	Doz
	°C	Dk	-	mg/L	mol/L
D1	300	5.0	1.25	48875	1.45
D2	300	10.0	0.50	19550	0.6
D3	300	10.0	2.00	78200	2.3
D4	300	15.0	1.25	48875	1.45
D5	375	5.0	2.00	78200	2.3
D6	375	5.0	0.50	19550	0.6
D7	375	10.0	1.25	48875	1.45
D8	375	10.0	1.25	48875	1.45
D9	375	10.0	1.25	48875	1.45
D10	375	15.0	2.00	78200	2.3
D11	375	15.0	0.50	19550	0.6
D12	450	5	1.25	48875	1.45
D13	450	10	2.00	78200	2.3
D14	450	10	0.50	19550	0.6
D15	450	15	1.25	48875	1.45

DOD: organik madde eşdeğerine karşılık gelen oksidan oranı

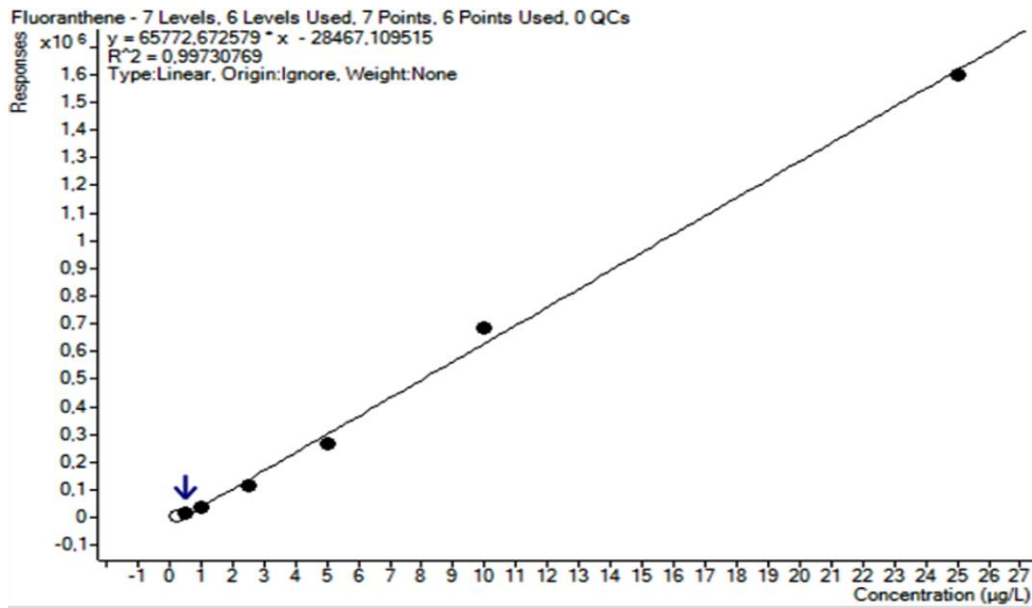
3.2. Yöntem

3.2.1. GC-MS analizleri için kalibrasyon çalışmaları

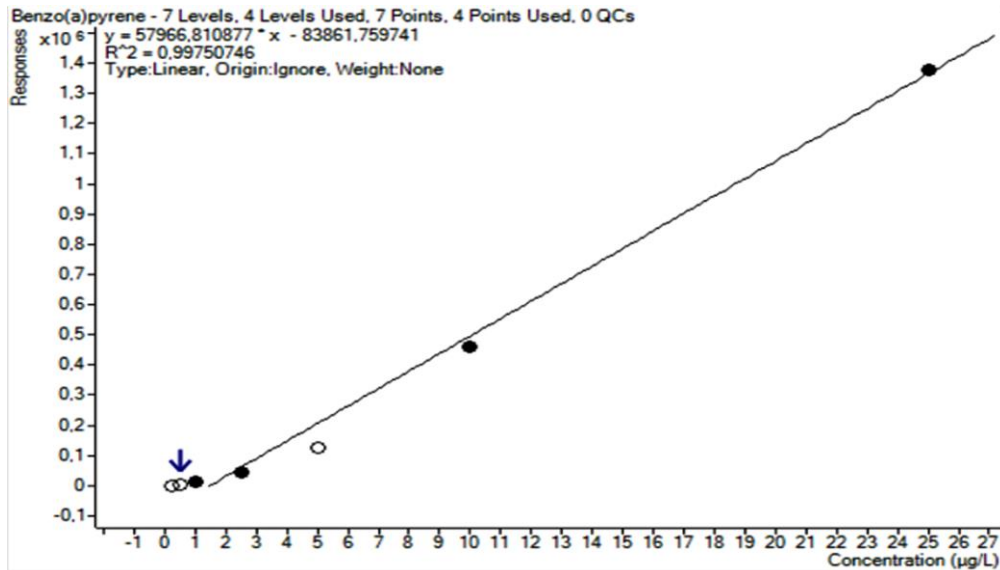
Analitik saflıkta floranten ve benzo(a)piren standartları kullanılarak karışım halinde 200 µg/L konsantrasyonuna sahip stok çözeltileri hazırlandı ve vekil standart çözeltisi ile birlikte belirli oranlarda alınarak 1000 mL ultra saf su içerisine ilave edildi. Diklorometan kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminden sonra ekstrakt döner buharlaştırıcı (Buchi) ile 1 mL'ye deriştirildi. Derişik haldeki ekstraktlara iç standart (ISTD) eklenerek GC/MS'de analizi yapıldı.

Kalibrasyon öncesinde analitlerin, internal ve vekil standartların kolon çıkış zamanını tespit edebilmek amacıyla 20 µg/L'lik karışım çözeltisi GC/MS'te okutuldu. Mikrokirleticinin kolonda tutulma zamanı (Retention Time: RT), ana iyon ve 3 yan iyonları dikkate alınarak kalibrasyon eğrileri en az 4 noktalı olacak şekilde oluşturuldu. Her analit için R² değerinin en az %99 olması hedeflenmiştir.

Analitler, EPA 8270D'nin farklı mikrokirleticiler için önerdiği iç standartlara göre bağlandı. Kolon ve cihaz kaynaklı pik yüksekliğindeki değişimleri dengelemek amacıyla iç standart kullanıldı. Kalibrasyon eğrisinin çiziminde kullanılan en düşük konsantrasyonun, o konsantrasyona ait sinyal/gürültü değerine oranının 3 katı LOD değeri (floranten için 0.5 ng/L ve benzo(a)piren için 0.095 ng/L) ve 10 katı LOQ değeri (floranten için 1.7 ng/L, benzo(a)piren için 0.03 ng/L) olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.1'de floranten ve Şekil 3.2'de benzo(a)piren için çizilen kalibrasyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.1. Floranten için oluşturulan kalibrasyon grafiği



Şekil 3.2. Benzo(a)piren için oluşturulan kalibrasyon grafiği

3.2.2. Ekstraksiyon

100 mL numune alınarak ayırma hunisine konuldu ve 10 mL diklorometan huni içerisine ilave edildi. Huni güzelce çalkalandı. Ayrılan faz alındı. Bu işlem her numune için 3 kez tekrarlandı. Clean up işlemi; EPA – 3630C silika jel metoduna göre yapıldı (EPA, 1996b). Cam kolona, sırasıyla cam yünü, 5-6 cm silika jel ve Na₂SO₄ eklendi. Şartlandırma, 5 mL diklorometan eklenerek yapıldı. Ekstrakte edilen numuneler, su ve kirlerinden arındırmak amacıyla yavaşça kolondan geçirildi. Daha sonra kolondan 10 mL diklorometan geçirilerek bütün çözelti balon içerisinde toplandı. Balon, döner buharlaştırıcıya takıldı ve su banyosu 40 °C'ye ayarlandıktan sonra vakum altında çözücü ucuruldu ve numune 1 mL'ye deriştirildi. Ekstrakt 2 mL'lik PETF kapaklı bir vialle konularak analiz edildi. Ekstraksiyon için kullanılan döner buharlaştırıcı ve vakum poMPası Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Ekstraksiyon için kullanılan döner buharlaştırıcı ve vakum pompası

3.2.3. GC-MS çalışma şartları

Agilent marka gaz kromatografisi kütle spektrofotometresi (GC-MS)'nde iki farklı mikro kirleticinin (floranten ve benzo(a)piren) analizleri yapıldı. Numune otomatik örnekleme aracı ile kapiler GC kolonuna (HP-5MS 30m×0.25mm×0.25µm) 1 µL olarak enjekte edildi. Yüksek saflıktaki (%99) He gazı, taşıyıcı gaz olarak kullanıldı (gazın akış oranı 1.2 mL/dk). Kütle spektrometresinde, iyon kaynağının (EI) çalışma sıcaklığı 230°C iken, quadropole sıcaklığı 150°C ve EI voltajı 1723 eV'dir. GC-MS çalışma şartları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. GC-MS çalışma şartları (mod: splitless)

Giriş		MSD		Fırın			Kolon				
Sıcaklık	250 °C	Kütle aralığı	35-500 amu	RaMPa	Artış hızı, °C/dk	Sıcaklık, °C	Kalış süresi, dk	Basınç		9.147 psi	
Basınç	9.1473 psi	Frekans	3.1 tarama /dk	Başlangıç		40	4	İlk akış hızı		1.2 mL/dk	
Toplam akış hızı	34.2 mL/dk	Kuadro pol sıcaklığı	150 °C	RaMPa I	10	320	2	RaMPa	mL/dk	mL/dk	dk
Septum purge akış hızı	3 mL/dak	Source sıcaklığı	230 °C	Toplam çalışma süresi			34	Başlangıç		1.2	0
Çalışma süresi	34 dk	Transfer line sıcaklığı	310 °C	Maksimum sıcaklık		350		RaMPa 1	99	1.9	14

3.2.4. Geleneksel Kirletici parametre analizleri

Numunelerin KOİ konsantrasyonları standart metoda göre analiz edilerek belirlenmiştir (APHA, 2005). Absorbans taramaları 200-700 nm dalga boyu aralığında Hach-Lange DR 5000 cihazıyla, elektriksel iletkenlik (EC) ve pH ölçümleri HQ40d cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.4).

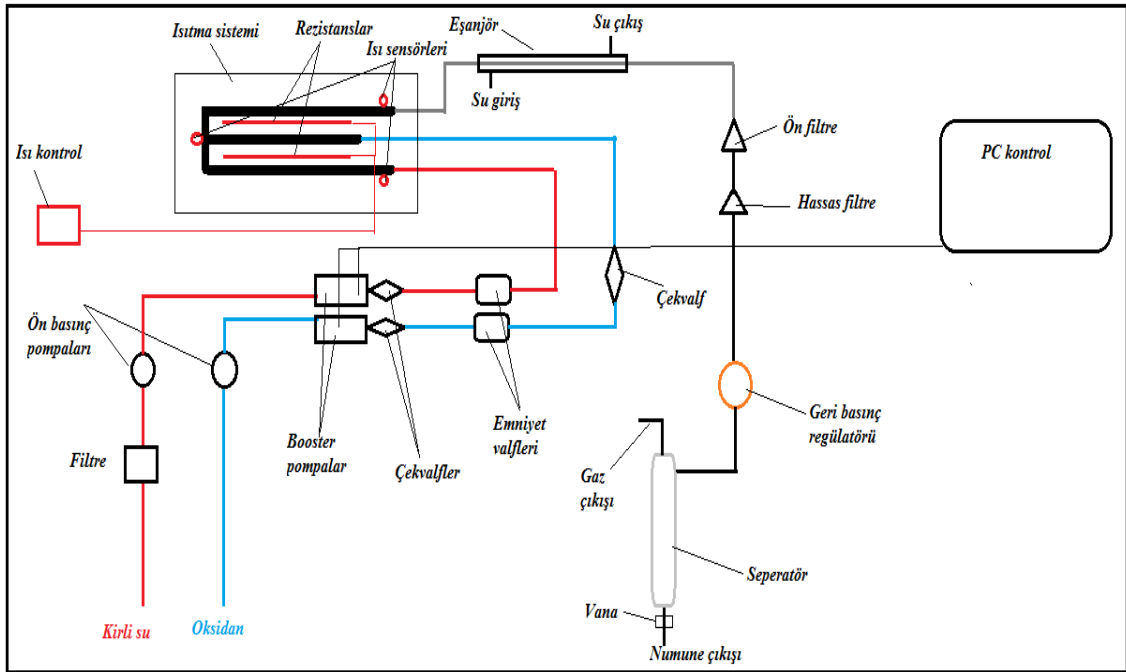


Şekil 3.4 Analizlerde kullanılan Spektrofotometre ve pH-EC metre cihazı

3.2.5. Süperkritik su oksidasyonu (SKSO) cihazı

Bu çalışmada kullanılan SKSO cihazı, 150 mL reaktör hacmine sahip olup, filtre, yüksek basınç pompaları (2 adet), ısıtmalı reaktör, ısı değiştirici, ve geri basınç regülatöründen oluşmaktadır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Boru tipindeki reaktörün basınç ve sıcaklık değerleri otomatik olarak ayarlanabilmektedir. Reaktör içerisindeki 3 adet sıcaklık sensörü aracılığı ile reaktörün sıcaklığı ölçülmekte ve kontrol edilmektedir. Yüksek basınç pompaları ile reaktöre pompalanan atık su ve oksidan çözeltilerinin sıcaklığı, ön ısıtıcı bölmesinde çalışma sıcaklığına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır.

Ön ısıtmadan gelen ve reaktör girişinde T bağlantısı ile birleşen iki akım daha sonra reaktöre giriş yapmaktadır. Reaktörden çıkan numunenin sıcaklığı ısı değiştiricisi ile oda şartlarına düşürülmektedir. Soğumuş haldeki akışkanın basıncı geri basınç regülatörü ile atmosfer basıncına ayarlanmaktadır. Sistem içerisindeki basınç hem basınç sensörleri ile hem de geri basınç regülatörü ile izlenmektedir. Geri basınç regülatöründen çıkan akım, sıvı ve gaz olarak farklı ürünlere ayrılarak alınmaktadır.



Şekil 3.5. SKSO prosesinin akım şeması



Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan SKSO cihazına ait fotoğraf

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

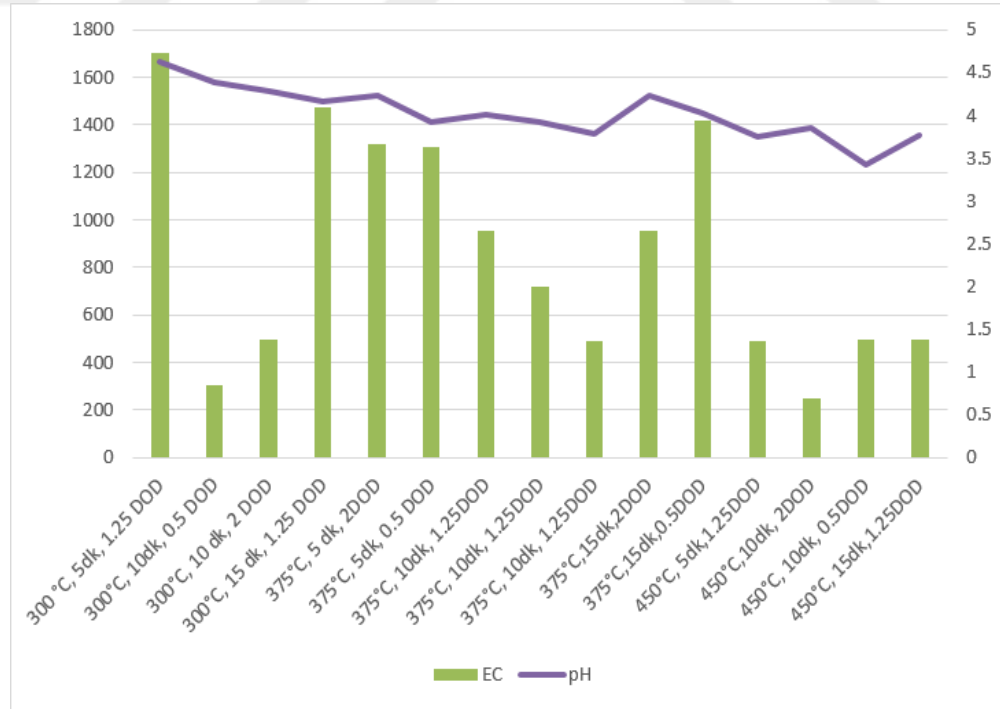
4.1. Ham Atıksu Karakterizasyonu

Ham atıksu ve SKSO sisteminde arıtılan su numunelerinde KOİ, pH, EC (elektriksel iletkenlik) ve absorbans taramaları yapılmıştır. Ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 21760 mg/L, pH değeri 4.16, EC değeri 786 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak tespit edildi.

4.2. Numunelerin pH, Elektriksel İletkenlik ve Absorbans Taramaları

Numunelerin süper kritik su oksidasyonu yapıldıktan sonra pH ve EC ölçümleri yapıldı. Spektrofotometre cihazı kullanılarak 200-700 nm dalga boyu aralığında absorbans taramaları gerçekleştirildi. Çizelge 4.1’de pH ve EC ölçüm sonuçları verilmiştir.

EC değerleri, kritik altı bölgedeki deneylerde (D1-D4) 302-1701 $\mu\text{S}/\text{cm}$; kritik üstü bölgedeki deneylerde (D5-D15) ise 249-1417 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmiştir. Farklı deneysel şartlarda pH ve EC’deki değişimler şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. pH ve EC değerlerinin farklı deneysel şartlardaki değişimi

Ham atıksudaki EC değeri 786 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tespit edildi. Kritik altı bölgede 22.5 MPa; 300°C, DOD 1.25 ve zaman 5 dk iken EC 1701 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olmuştur. Yine 22.5 MPa ve 300°C, DOD 0.50 ve zaman 10 dk iken EC 302 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olmuştur. Elektriksel iletkenliğin artmasının oksidasyon ile organiklerin mineralizasyonu veya organik asit gibi iyonlaşabilen türlerin artmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon süresi ve DOD parametrelerinin elektriksel iletkenlik değişimi üzerinde ters orantılı olarak etki ettikleri görülmektedir. Kritik üstü bölgede sıcaklık 375°C ile 450°C aralığında değişirken EC değerleri 1417 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ile 249 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında değişkenlik göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda EC değerlerinde yükselme görülmesi beklenirken bu çalışmada anlamlı bir fark görülmemiştir (Kasımoğlu ve Yılmaz, 2014).

Ham atık suyun pH'sı 4.16 iken kritik altı ve kritik üstü bölgelerde sırasıyla 4.16-4.63 ve 3.42-4.23 aralığında değişmiştir. Genel olarak kritik altı bölgede pH değerinde yükselme; kritik üstü bölgede ise azalma görülmüştür.

Çizelge 4.1. pH ve EC tarama sonuçları

Deney No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH
	sıcaklık	zaman	DOD		
	°C	dk	-		
Ham atıksu	-	-	-	786	4.16
D1	300	5.0	1.25	1701	4.63
D2	300	10.0	0.50	302	4.38
D3	300	10.0	2.00	494	4.29
D4	300	15.0	1.25	1472	4.16
D5	375	5.0	2.00	1318	4.23
D6	375	5.0	0.50	1305	3.93
D7	375	10.0	1.25	952	4.01
D8	375	10.0	1.25	719	3.93
D9	375	10.0	1.25	492	3.79
D10	375	15.0	2.00	954	4.23
D11	375	15.0	0.50	1417	4.03
D12	450	5	1.25	493	3.75
D13	450	10	2.00	249	3.85
D14	450	10	0.50	496	3.42
D15	450	15	1.25	496	3.76

Ham atıksu ve SKSO işleminden sonra numunelerin absorbans taramaları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ham atıksuyun absorbans değerleri 254 nm, 372 nm, 436 nm, 525 nm ve 620 nm dalga boyları için sırasıyla, 0.005 cm⁻¹, 0.003 cm⁻¹, 0.002 cm⁻¹ ve 0.002 cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Sentetik atık su ile çalışılması nedeni ile absorbans verilerinde anlamlı bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 4.2. Deneylelerin absorbans taramaları

No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Absorbans Değerleri				
				254 nm	372 nm	436 nm	525 nm	620 nm
Numune	sıcaklık °C	zaman dk	DOD	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
Ham atıksu		-	-	0	0.005	0.003	0.002	0.002
D1	300	5	1.25	0	0.017	0.007	0.004	0.003
D2	300	10	0.5	0.002	0.012	0.006	0.004	0.004
D3	300	10	2	0	0.014	0.005	0.002	0.002
D4	300	15	1.25	0	0.009	0.003	0.002	0.002
D5	375	5	2	0	0.015	0.009	0.006	0.006
D6	375	5	0.5	0.038	0.07	0.06	0.049	0.04
D7	375	10	1.25	0	0.01	0.004	0.002	0.003
D8	375	10	1.25	0	0.012	0.005	0.003	0.003
D9	375	10	1.25	0	0.022	0.012	0.008	0.007
D10	375	15	2	0	0.02	0.01	0.006	0.006
D11	375	15	0.5	0.031	0.066	0.056	0.045	0.037
D12	450	5	1.25	0.024	0.057	0.045	0.036	0.029
D13	450	10	2	0.047	0.115	0.093	0.074	0.06
D14	450	10	0.5	0.023	0.062	0.053	0.043	0.034
D15	450	15	1.25	0.328	0.31	0.287	0.1	0.07

4.3. SKSO İşlemi ile Numunelerin Kimyasal Oksijen İhtiyacındaki (KOİ) Değişim

Atıksuyun farklı sıcaklık, zaman ve DOD değerlerinde elde edilen KOİ konsantrasyon değerleri kullanılarak KOİ verimi Eşitlik (1)’e göre hesaplandı.

$$KOİ\text{verim} \% = \frac{(\text{giriş KOİ} - \text{çıkış KOİ}) * 100}{\text{giriş KOİ}} \quad (1)$$

Numunelerin KOİ konsantrasyonları ve giderim verimleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Bu çalışmadaki KOİ giderim verimleri ise %46 ila %93 arasında tespit edildi (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Kritik altı bölgede en yüksek KOİ verimi, 22.5 MPa’da 300°C, ve DOD 1,25 iken 5 dk reaksiyon süresinde %89 olarak bulunmuştur. En düşük

KOİ verimi ise, 22.5 MPa, 300°C, zaman 10 dk ve DOD 0,50 iken %60 olarak tespit edilmiştir. Kritik üstü bölge için en yüksek KOİ verimi, 22.5 MPa'da, sıcaklık 450 °C ve DOD 2 iken 10 dk reaksiyon süresinde %93, en düşük KOİ verimi ise, 22.5 MPa, 375°C zaman 10 dk ve DOD 1,25 iken %50 olarak hesaplanmıştır. Ateş ve Argun (2021a) sabit oksidan dozunda sızıntı suyunun kritik altı ve kritik üstü şartlarda KOİ giderim verimini %55-%98 olarak bulmuşlardır. Başka bir çalışmada, SKSO kullanarak zeytin karasuyunun KOİ giderimi veriminin %82 ila %99 oranında değiştiği ve sıcaklık veya pH'daki artış ile yükseldiği rapor edilmiştir (Erkonak ve ark., 2008; Erkonak, 2007).

Çizelge 4.3. Farklı deneysel koşullarda KOİ konsantrasyonunun değişimi

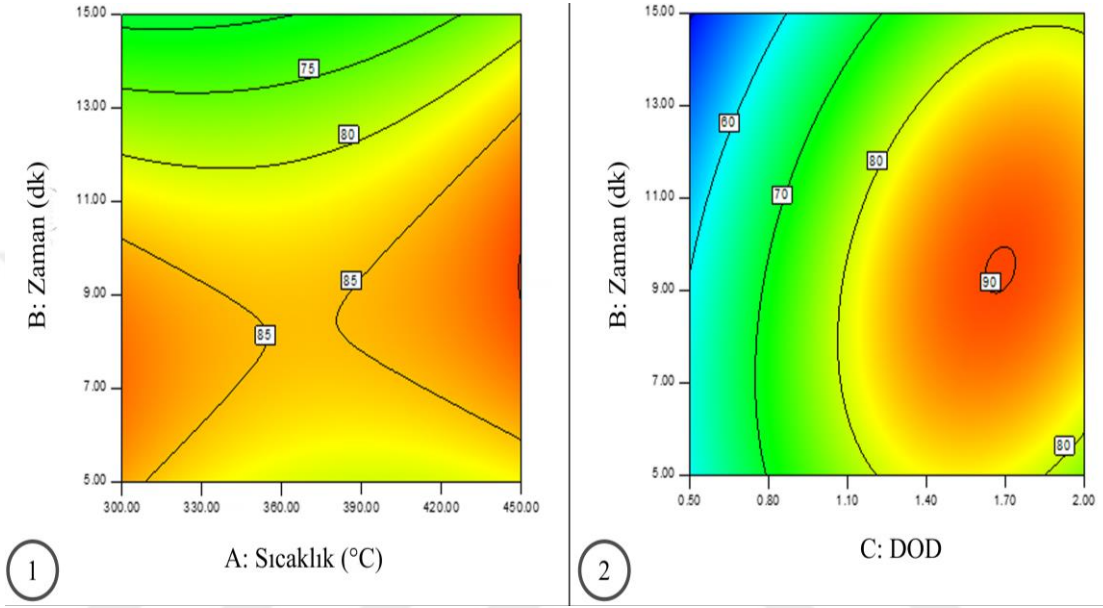
Deney No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	KOİ	KOİ verimi
	Sıcaklık, °C	Zaman, dk	DOD	mg/L	(%)
D1	300	5.0	1.25	2400	89.0
D2	300	10.0	0.50	8800	59.6
D3	300	10.0	2.00	3200	85.3
D4	300	15.0	1.25	6800	68.8
D5	375	5.0	2.00	5120	76.5
D6	375	5.0	0.50	8800	59.6
D7 – D9*	375	10.0	1.25	6213	71.4
D10	375	15.0	2.00	4160	80.9
D11	375	15.0	0.50	10960	49.6
D12	450	5	1.25	4000	81.6
D13	450	10	2.00	1520	93.0
D14	450	10	0.50	7840	64.0
D15	450	15	1.25	5440	75.0

*D7, D8 ve D9 orta nokta deneyidir.

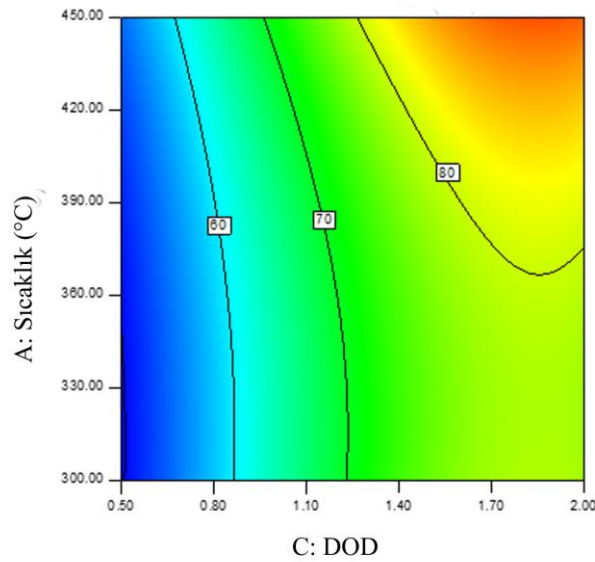
Deneysel değişkenler olan sıcaklık, zaman ve DOD'un KOİ giderim verimleri üzerindeki istatistiksel etkilerini anlamak için ANOVA testi yapıldı. Testin sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Sızıntı suyundan KOİ gideriminde Ateş ve Argun (2021a) sabit DOD'ta basınç, sıcaklık ve zaman için F değerlerini sırasıyla 0.0056, 13.45 ve 1.0 olarak bulmuşlardır. Sabit basınç altında yürütülen bu çalışmada sıcaklık, zaman ve DOD için F değerleri sırasıyla 0.80, 7.32 ve 68.13 olarak tespit edildi.

Aynı çalışmada, basınç, sıcaklık ve zaman için p değerleri sırasıyla 0.9195, 0.0029 ve 0.3533 bulunmuştur (Ateş ve Argun, 2021a). Bu çalışmada ise p değerleri

sıcaklık, zaman ve DOD için sırasıyla 0.4108, 0.0425 ve 0.0004 olarak bulundu. Literatürdeki çalışmalara göre KOİ gideriminde sıcaklığın basınçtan daha etkili olduğu rapor edilmiştir (Oshima ve ark., 1998). Ateş ve ark. (2022)'ın çalışmasında sıcaklık ve oksidan dozunun giderim verimi üzerinde istatistiksel olarak anlamlı etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, literatüre benzer şekilde DOD oranının sonuçlar üzerinde anlamlı ve önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2 KOİ giderim verimine deney koşullarının ikili etkisi; (1) sıcaklık ve zaman, (2) DOD ve zaman etkisi



Şekil 4.3. KOİ giderim verimine DOD ve sıcaklık parametrelerinin ikili etkisi

Çizelge 4.4. Deneysel değişkenlerin SKSO ile KOİ giderimine istatistiksel etkisi (ANOVA)

KOİ			
	F-değeri	p-değeri	Model uyumu
Model	12.61	0.0061	Önemli
A-Sıcaklık	0.80	0.4108	Önemsiz
B-Zaman	7.32	0.0425	Önemli
C-DOD	68.13	0.0004	Önemli

4.4. Numunelerde SKSO Sonrasında Organik Bileşiklerin Değişimi

4.4.1. Ham suda tespit edilen organik bileşikler

Ham atıksu numunesinde bulunan bileşiklerin GC-MS ile kantitatif analizleri yapılarak kütüphane eşleşmeleri üzerinde organik bileşiklerin türleri belirlendi. Tespit edilen organik bileşiklerin bir kısmı Çizelge 4.5'te verilmiştir. Sentetik atıksuda bulunan yarı ucucu organiklerin içerisinde pik alanları dikkate alındığında floranten ve benzo(a)pirenin toplam organiklerin %85'ini oluşturduğu görülmektedir. GC-MS ile tespit edilen toplam 217 bileşiğin büyük bir kısmı çok küçük pik alanlarına sahip olup gürültü seviyesinde kabul edilebilecek bileşiklerdir.

Çizelge 4.5. Ham atıksu içerisinde bulunan yüksek pik alanına ve yüksek eşleşme oranına sahip bileşikler

Bileşiğin İsmi	RT	Formülü	Eşleşme	Response	Yapısı
Floranten	21.989	C ₁₆ H ₁₀	99.2	3143000	
Benzo(a)piren	28.3757	C ₂₀ H ₁₂	98.7	4133000	
1,2-Benzendikarboksilik asit, bis(2-metilpropil) ester	20.069	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	97.4	323100	
1,3-Benzendikarboksilik asit, bis(2-etilheksil) ester	27.4955	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	92.7	57150	
Asfenantrilen, 4,5-dihidro	22.6436	C ₁₆ H ₁₂	89.3	23300	
1,2-Benzendikarboksilik asit, butil 2-metilpropil ester	21.0179	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	89.2	22870	
1,9-Dihidropiren	22.6437	C ₁₆ H ₁₂	85.2	22110	
2,4-Di-tert-bütilfenol	16.1165	C ₁₄ H ₂₂ O	92.8	20820	

4.4.2. SKSO prosesinin floranten ve benzo(a)piren giderimine etkisi

Ham atık suda Floranten giriş konsantrasyonu 57 ppb, Benzo(a)piren ise 81 ppb olarak tespit edildi (Çizelge 4.6). Floranten için SKSO ile giderim verimi en düşük %99.74 olmuştur. Birçok deneyde %100 giderim sağlanmıştır. Benzo(a)pirenin ise en düşük giderim verimi %99.95 olmuştur; birçok deneyde %100 giderim sağlanmıştır. Floranten kritik altı bölge bakımından; en yüksek giderim verimi %99.95 ile D1 numaralı deneyde (22.5MPa, 300°C, 5dk ve DOD 1.25), en düşüğü ise %99.74 ile D4 numaralı deneyde (22.5MPa, 300°C, 15dk ve DOD 1.25) bulunmuştur. Kritik üstü bölgede ise D7'den D14'e kadar olan numunelerde %100 giderim sağlanmıştır. Benzo(a)piren için kritik altı bölgede en yüksek giderim verimi %99.95 ile D1 numaralı deneyde (22.5MPa, 300°C, 5dk ve DOD 1.25), en düşüğü %99.85 ile D4 numaralı deneyde (22.5MPa, 300°C, 15dk ve DOD 1.25) bulunmuştur. Kritik üstü bölgede ise deneylerin birçoğunda %100 giderim sağlanmıştır. Çizelge 4.7'de literatürde PAH arıtımında kullanılan metodlar ve giderim oranları verilmiştir; en yüksek giderim oranlarının SKSO sisteminin kullanıldığı çalışmalar olduğu görülmektedir. Çalışmadaki giderim oranları diğer SKSO kullanan çalışmalardaki deneylerin şartlarından farklı olması ile birlikte birbirine yakınlık göstermektedir.

Çizelge 4.6. SKSO ile floranten ve benzo(a)piren giderim verimleri

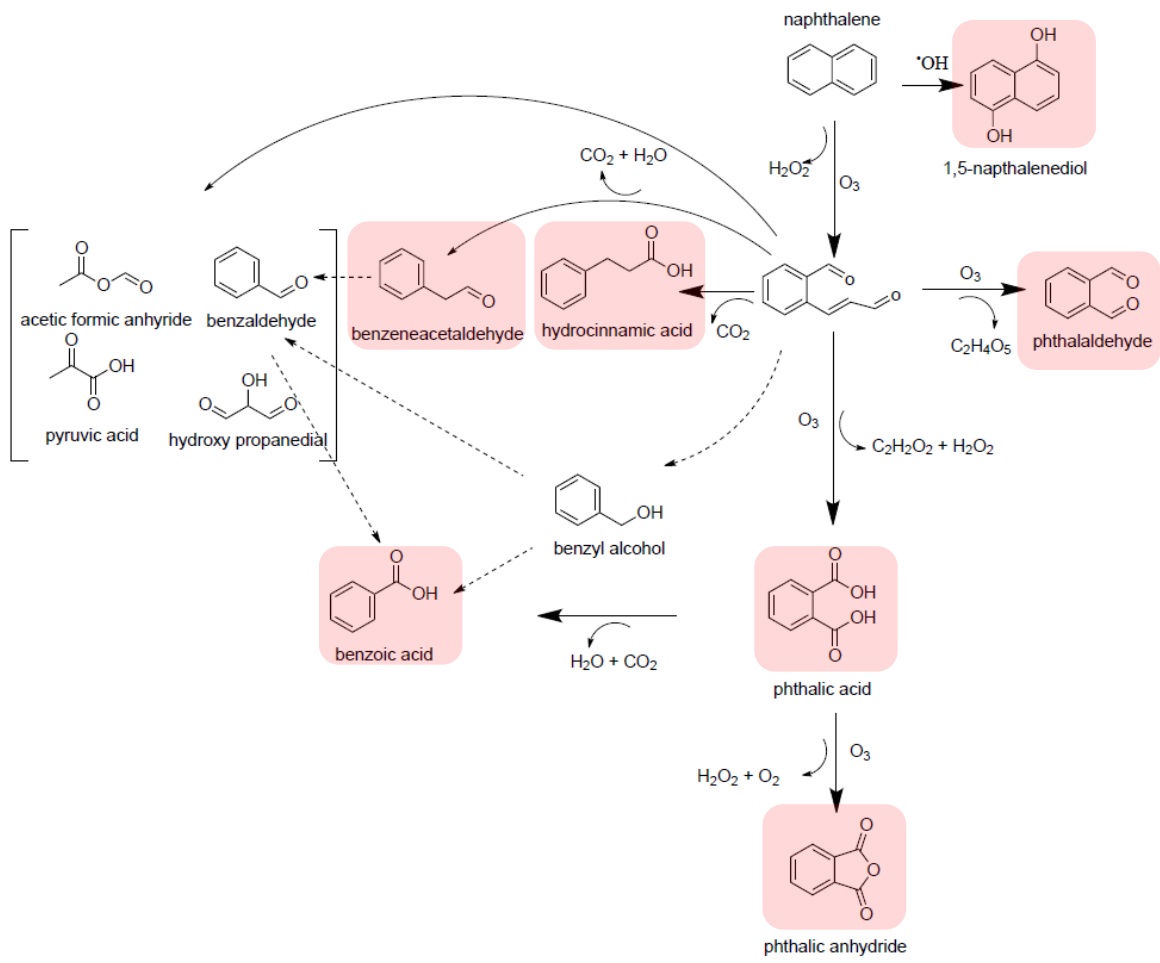
Numune tipi ve deneysel koşullar	Floranten		Benzo(a)piren	
	Konsantrasyon, µg/L	Verim %	Konsantrasyon, µg/L	Verim %
Ham atıksu	57	-	81	-
300 °C, 5dk, 1.25 DOD	0.030	99.95	0.041	99.95
300°C, 10dk, 0.5 DOD	0.062	99.89	0.026	99.97
300°C, 10 dk, 2 DOD	0.110	99.81	0.070	99.91
300°C,15 dk, 1.25 DOD	0.149	99.74	0.121	99.85
375°C, 5 dk, 2 DOD	0.010	99.98	0.001	100.00
375°C, 5dk, 0.5 DOD	0.004	99.99	0.001	100.00
375°C, 10dk, 1.25 DOD	0.001	100.00	0.011	99.99
375°C, 10dk, 1.25 DOD	0.000	100.00	0.000	100.00
375°C, 10dk, 1.25 DOD	0.002	100.00	0.000	100.00
375°C,15 dk,2 DOD	0.002	100.00	0.000	100.00
375°C,15 dk,0.5 DOD	0.002	100.00	0.009	99.99
450°C, 5dk,1.25 DOD	0.000	100.00	0.011	99.99
450°C,10 dk, 2 DOD	0.000	100.00	0.002	100.00
450°C, 10 dk, 0.5 DOD	0.001	100.00	0.008	99.99
450°C, 15 dk,1.25 DOD	0.004	99.99	0.008	99.99

Çizelge 4.7. Literatürde PAH'ların gideriminde kullanılan metotlar ve giderim verimleri

Proses	Madde	Ortam	Giderim verimi %	Kaynak
SKSO	Floranten ve Benzo(a)piren	Sentetik çözelti	%99.74 - %100 ve %99.85 - %100	Bu çalışma
SKSO	Naftalin	Sentetik çözelti	%92.9 - %100	Ateş ve ark., 2022
SKSO	Naftalin, Antrasen ve florantren	Katı atık sızıntı suyu	%97, %95 ve %87	Ateş ve Argun, 2021a
Membran	Asenafenten ve Floranten	Kağıt üretimi atıksuyu	%90'ı geçmemiştir	Gong ve ark., 2017
Ti/SnO ₂	Floranten ve Benzo(a)piren	Sulu çözelti	%80 - %91	Taqub ve ark., 2013
Hidrojen peroksit oksidasyonu	Floranten ve Antrasen	Toprak numunesi	%96 ve %100	Rivas ve ark., 2009
Kimyasal oksidasyon	Floranten ve Benzo(a)piren	Sediment	%90 üzeri	Ferrarese ve ark., 2008
Ozonlama	Fenantren	Toprak numunesi	%50 - %85	O'Mahony ve ark., 2006
Fenton oksidasyonu	Piren, Floranten ve Benzo(a)piren	Kreozot yağ çözeltisi	%23, %51 ve %25	Tran ve ark., 2010
Entegre ozonlama ve biyolojik giderim	PAH	Yağla kontamine olmuş toprak	%90	Haapea ve Tuhkanen, 2006
Entegre Sıcak su ekstraksiyonu ve SKSO	Floren ve Piren	Toprak numunesi	%97.2 ve %99	Kronholm ve ark., 2002

4.4.3. Numunelerin organik bileşik sayısı açısından incelenmesi

Bu çalışmada Floranten ve benzo(a)piren parçalama ürünleri kalitatif olarak GC-MS tarama yöntemi ile incelenmiştir. Buna göre ham atıksu ve arıtılmış numunelerdeki farklı karbon sayısına sahip organik maddelerin değişimi analiz edildi (Çizelge 4.8). Ham atıksuda organik bileşiklerin toplam sayısı 219 olarak tespit edildi. Buna göre D6 (22.5 MPa, 375°C, 5 dk ve DOD 0.50) numaralı deneyde organik madde sayısı %65'lik bir yükselme ile 378 adet olarak tespit edildi. Oksidasyon ortamında halka açılması, bağ kırılması vb. reaksiyonlarla oluşan ara ürünlerin bileşik sayısını artırdığı görülmüştür. PAH bileşiklerinin oksidasyon ortamında parçalanması, ara ürün oluşumu ve mineralizasyon yollarını gösteren muhtemel bir reaksiyon mekanizması Şekil 4.4'de verilmiştir (Ateş ve Argun, 2021b). Diğer taraftan en düşük organik bileşik sayısı %80'lik bir azalma ile (39 adet) kritik altı oksidasyon şartlarında (D1; 22.5 MPa, 300 °C, 5 dk ve DOD 1.25, H₂O₂ dozu 48875 mg/l) tespit edildi. Kritik altı şartlarda organik bileşik sayısında azalma olmasının; reaksiyon ortamında mineralizasyon ile birlikte birleşme reaksiyonlarının da gerçekleşmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.4. İleri oksidasyon proseslerinde PAH parçalanmasını gösteren muhtemel reaksiyon mekanizması (Ateş ve Argun, 2021b)

Çizelge 4.8. Ham atıksu ve SKSO ile arıtılmış numunelerde farklı karbon sayısına sahip organik bileşiklerden tespit edilenlerin adedi ve değişimleri

	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40		Toplam	
Ham Atıksu	4		29		68		65		42		11		0		0		219	
	BS	%	BS	%	BS	%	BS	%	BS	%	BS	%	BS	%	BS	%	BS	%
D1	0	100	6	79	6	91	12	82	10	76	5	55	0		0		39	80
D2	0	100	6	79	9	87	16	75	11	74	6	45	4		1		53	76
D3	1	75	23	21	35	49	29	55	18	57	10	9	5		0		121	45
D4	0	100	4	86	5	93	12	82	15	64	11	0	1		1		49	78
D5	0	100	53	-83	89	-31	45	31	18	57	9	18	2		2		218	0
D6	12	-200	76	-162	116	-71	106	-63	44	-5	17	-55	5		2		378	-65
D7	12	-200	66	-128	102	-50	74	-14	40	5	12	-9	6	+	2	+	314	-43
D8	11	-175	58	-100	86	-26	81	-25	31	26	8	27	3		0		278	-27
D9	8	-100	53	-83	106	-56	63	3	28	33	11	0	2		1		272	-24
D10	1	75	42	-45	92	-35	67	-3	38	10	7	36	1		1		249	-14
D11	4	0	49	-69	92	-35	81	-25	33	21	11	0	1		0		271	-24
D12	2	50	48	-66	92	-35	70	-8	37	12	10	9	6		2		267	-22
D13	5	-25	34	-17	74	-9	51	22	31	26	13	-18	1		0		209	5
D14	6	-50	49	-69	66	3	71	-9	25	40	14	-27	4		1	+	236	-8
D15	7	-75	43	-48	69	-1	74	-14	29	31	10	9	6	+	1		239	-9

BS: Organik bileşik sayısı; %: ham atıksudaki organik bileşik sayısına göre giderim verimi

4.4.4. Numunelerdeki organik madde değişiminin nitel olarak pik alanları üzerinden değerlendirilmesi

Ham atıksu ve SKSO işleminden geçmiş numunelerin GC-MS cihazında tarama modunda elde edilen pik alanlarının özeti Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9 sonuçlarına göre ham atıksudaki değer 8561919 olarak tespit edildi. Deney sonuçları incelendiğinde; en düşük verimin %44 ile D1 numaralı deneyde (22.5 MPa, 300°C, 5dk ve DOD 1.25), en yüksek verimin ise %92 ile D13 numaralı deneyde (22.5 MPa, 450°C, 10 dk ve DOD 2) elde edildiği anlaşılmaktadır.

4.4.5. Numunelerdeki organik maddelerin oksijen içeriği açısından değerlendirilmesi

Ham atıksu ve SKSO işleminden geçmiş numunelerde oksijen içeren organik maddelerin pik alanlarının özeti Çizelge 4.10'da verilmiştir. Buna göre ham atıksuyun oksijenli bileşikler için toplam pik alanı 1081926 olarak tespit edildi. Oksidasyon sonrasında oksijenli bileşik içeriği D1 numaralı deneyde (22.5 MPa ve 300 °C, 5dk ve DOD 1.25,) ham atıksuya göre %319 artmış, D4 numaralı deneyde ise (22.5 MPa, 300°C 15dk ve DOD 1.25) ham atık suyua göre %55 azalma görülmüştür. Genel olarak oksijen içeren bileşik sayılarında artma gözlenmiştir. Bu ise oksidasyon reaksiyonlarının etkili olduğunun göstergesidir.

Çizelge 4.9. Ham atıksu ve SKSO ile arıtılmış numunelerde organik maddelerin pik alanlarının değişimi

Numune	Pik alanları toplamı																Toplam	
	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40			
Ham Atıksu	38211		36220		331088		7787323		334785		34293		0		0		8561919	
	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%
D1	0	100	25949	28	842688	-155	380930	95	3397513	-915	168045	-390	0		0		4815125	44
D2	0	100	260123	-618	979895	-196	479301	94	92296	72	197582	-476	21728	+	11390	+	2042315	76
D3	3601	91	190233	-425	2115990	-539	214456	97	184878	45	29199	15	19903	+	0		2758260	68
D4	0	100	249462	-589	13099	96	253297	97	140672	58	56183	-64	3848	+	4028	+	720589	92
D5	0	100	320817	-786	1568611	-374	160754	98	74618	78	48991	-43	2985	+	1935	+	2178711	75
D6	154053	-303	1342200	-3606	1600102	-383	448259	94	832234	-149	63567	-85	38798	+	2751	+	4481963	48
D7	29548	23	472334	-1204	1527624	-361	457280	94	221970	34	23400	32	16202	+	19480	+	2767837	68
D8	52730	-38	450426	-1144	1338081	-304	563833	93	324722	3	96686	-182	2775	+	0		2829253	67
D9	17948	53	218157	-502	763692	-131	251129	97	77968	77	29877	13	41296	+	91	+	1400157	84
D10	24050	37	355130	-880	403079	-22	303576	96	204213	39	12149	65	716	+	767	+	1303680	85
D11	25180	34	424008	-1071	174159	47	281276	96	194955	42	28460	17	1441	+	0		1129479	87
D12	8191	79	403712	-1015	267656	19	131006	98	363360	-9	32104	6	70516	+	15809	+	1292355	85
D13	19694	48	106973	-195	202563	39	99928	99	188919	44	22461	35	14670	+	0		655207	92
D14	11463	70	165231	-356	162492	51	197217	97	151550	55	25804	25	18314	+	11610	+	743682	91
D15	4949	87	182805	-405	125671	62	393631	95	91997	73	16732	51	9193	+	11110	+	836087	90

TR: Toplam response (ilgili bileşiklerin pik alanları toplamı) değeri; %: ham atıksuyun pik alanına göre giderim verimi; +: ham atıksudaki değeri sıfır olan gruplar için oksidasyon işleminden sonra artış olduğunu ifade etmektedir

Çizelge 4.10. Ham atıksu ve SKSO ile artırılmış numunelerde organik maddelerin oksijen içeriğinin değişimi

Numune	Oksijen içeren organiklerin toplam pik alanı																Toplam	
	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40			
Ham Atıksu	413		19291		299282		448150		280497		34293		0		0		1081926	
	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%
D1	0	100	10659	45	721946	-141	378234	16	3384473	-1107	35445	-3	0		0		4530757	-319
D2	0	100	19423	-1	979895	-227	226820	49	92296	67	192860	-462	21728	+	11390	+	1544412	-43
D3	0	100	40436	-110	1758504	-488	182881	59	173456	38	29199	15	19903	+	0		2204379	-104
D4	0	100	13312	31	13099	96	253297	43	140672	50	53234	-55	3848	+	4028	+	481490	55
D5	0	100	141904	-636	1424328	-376	123221	73	52904	81	25026	27	1498	+	1935	+	1770816	-64
D6	78280	-18863	158282	-720	1265344	-323	337869	25	773126	-176	46654	-36	26350	+	2751	+	2688655	-149
D7	5977	-1348	189105	-880	1474645	-393	425372	5	205779	27	21370	38	12768	+	19480	+	2354496	-118
D8	47791	-11477	151731	-687	265883	11	410569	8	293745	-5	94103	-174	2775	+	0		1266596	-17
D9	14921	-3514	142909	-641	557820	-86	234397	48	75942	73	28889	16	41296	+	91	+	1096264	-1
D10	24050	-5726	327214	-1596	349944	-17	267508	40	202355	28	12149	65	0		0		1183220	-9
D11	0	100	337189	-1648	123669	59	253652	43	180587	36	26871	22	1441	+	0		923409	15
D12	8191	-1884	193236	-902	187782	37	99979	78	290914	-4	32104	6	3898	+	15809	+	831913	23
D13	3091	-649	65889	-242	162169	46	88127	80	180711	36	15221	56	14670	+	0		529878	51
D14	10587	-2465	97674	-406	126487	58	155238	65	150341	46	16421	52	18314	+	11610	+	586671	46
D15	1799	-336	117624	-510	96300	68	384838	14	84158	70	10345	70	8176	+	11110	+	714349	34

TR: Toplam response (ilgili bileşiklerin pik alanları toplamı) değeri; %: ham atıksuyun pik alanına göre giderim verimi; +: ham atıksudaki değeri sıfır olan gruplar için oksidasyon işleminden sonra artış olduğunu ifade etmektedir

4.4.6. Numunelerin fenol ve alkol yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi

Aromatik hidrokarbonların oksidasyonu sırasında oluşabilecek ilk ve öncelikli ara ürünler olarak fenol ve alkoller karşımıza çıkmaktadır (Ölmez ve ark., 2006). Ham atıksu ve SKSO işleminden sonra numunelerde tespit edilen fenol ve alkol yapılı organik maddelerin pik alanların üzerinde özeti Çizelge 4.11’de verilmiştir. Genel olarak fenol yapılı bileşiklerin oksidasyon ortamında ara ürün olarak oluşması sebebiyle düşük sıcaklıklarda ham atıksuya göre %400’e kadar artışlar tespit edilmiştir. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin artması ile ‘-OH’ yapılı bileşik miktarı azalmış ve %80’e kadar giderim verimi elde edilmiştir. PAH yapılı organiklerin oksidasyon ortamında ilk olarak fenolik yapılar oluşturması, özellikle kısa reaksiyon süreleri ve düşük sıcaklıklarda ‘-OH’ fonksiyonel grubuna sahip bileşik konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur.

4.4.7. Numunelerin keton yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi

Ham atıksu ve SKSO işleminden geçmiş numunelerde tespit edilen keton yapılı organik maddelerin pik alanlarının özeti Çizelge 4.12’de verilmiştir. Keton yapılı organiklerin ham atıksuya göre artış göstererek D5 nolu deneyde (22.5 MPa, 375°C, 5 dk, ve DOD 2) %2870 seviyesine kadar yükseldiği görülmektedir. Sadece D3 nolu deneyde (22.5 MPa, 300°C, 10 dk, ve DOD 2) %13 düzeyine bir azalış görülmektedir.

Çizelge 4.11. Ham atıksu ve SKSO ile artırılmış numunelerde ‘-OH’ fonksiyonel grubuna sahip organiklerin değişimi

Numune	‘-OH’ fonksiyonel grubuna sahip organik maddelerin pik alanları toplamı																Toplam	
	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40			
Ham atıksu	0		9408		80486		54013		192032		961		0		0		336899	
	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%
D1	0		4991	47	833330	-935	0	100	192032.2	32	0	100	0		0		968062	-187
D2	0		19423	-106	951669	-1082	63240	-17	0	100	5670	-490	14272	+	0		1054274	-213
D3	3601	+	6460	31	1719898	-2037	6527	88	30859	84	11084	-1054	13440	+	0		1791869	-432
D4	0		13312	-42	0	100	7745	86	17660	91	7602	-691	0		0		46319	86
D5	0		13060	-39	1249428	-1452	11626	78	6342	97	1060	-10	0		492	+	1282008	-281
D6	61751	+	20068	-113	1018865	-1166	57773	-7	6286	97	3585	-273	0		2751	+	1171080	-248
D7	4696	+	57985	-516	1249365	-1452	212892	-294	54917	71	1132	-18	10932	+	0		1591919	-373
D8	48984	+	17774	-89	150517	-87	129412	-140	92303	52	554	42	0		0		439543	-30
D9	3885	+	29069	-209	250356	-211	67625	-25	44549	77	598	38	0		0		396082	-18
D10	0		273659	-2808.8	46134	43	57422	-6	3089	98	0	100	0		0		380303	-13
D11	0		13409	-43	63801	21	14981	72	22967	88	471	51	0		0		115628	66
D12	8191	+	14160	-51	21081	74	23062	57	13178	93	396	59	0		0		80068	76
D13	0		23423	-149	60741	25	51752	4	0	100	0	100	0		0		135916	60
D14	4532	+	13501	-44	26786	67	7988	85	16485	91	0	100	4369	+	0		73662	78
D15	617	+	74171	-688	36803	54	122829	-127	10883	94	4838	-404	88	+	0		250229	26

TR: Toplam response (ilgili bileşiklerin pik alanları toplamı) değeri; %: ham atıksuyun pik alanına göre giderim verimi; +: ham atıksudaki değeri sıfır olan gruplar için oksidasyon işleminden sonra artış olduğunu ifade etmektedir

Çizelge 4.12. Ham atıksu ve SKSO ile arıtılmış numunelerde keton yapılı organiklerin değişimi

Numune	Keton yapılı organik maddelerin pik alanları toplamı																Toplam	
	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40			
Ham atıksu	0		3263		6069		24683		4037		4816		0		0		42868	
	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%
D1	0		4367	-33.8	0	100	43340	-76	114802	-2744	0	100	0		0		162509	-279
D2	0		0	100	9797	-61.4	16388	33.6	19062	-372	0	100	0		0		45247	-5.55
D3	0		1364	58.2	0	100	10420	57.8	11648	-189	8630	-79.2	5224	+	0		37286	13
D4	0		0	100	1987	67.26	91283	-270	101395	-2412	12612	-162	0		0		207277	-384
D5	0		12194.8	-274	1244772	-20411	9670	60.8	6342	-57.1	0	100	0		0		1272979	-2870
D6	0		22005.2	-574	31076.9	-412	43631.6	-77	24149	-498	0	100	0		0		120863	-182
D7	0		18481.1	-466	99471.9	-1539	110106	-346	39337	-874	1443	70.03	0		10270	+	279109	-551
D8	0		28979.4	-788	24047.8	-296	10368.7	58	14518	-260	32191	-568	311.9	+	0		110416	-158
D9	0		15579.1	-377	13233.4	-118	90935.4	-268	21933.4	-443	963.2	80	0		0		142645	-233
D10	0		14916.6	-357	16673.4	-175	40264.6	-63	14487.3	-259	0	100	0		0		86341.9	-101
D11	0		4913.8	-50.6	17637.2	-191	20326.6	17.6	28492.6	-606	2978.5	38.15	0		0		74348.7	-73.4
D12	0		24540	-652	24020.2	-296	1605.7	93.5	13889.3	-244	2217	53.96	937.7	+	14090	+	81299.9	-89.7
D13	1564	+	15928	-388	49142.3	-710	26968.5	-9.3	16379.3	-306	5256.8	-9.16	14670	+	0		129909	-203
D14	0		7972.6	-144	12018.5	-98	14740.9	40.3	2136.3	47.08	0	100	0		11610	+	48478.3	-13.1
D15	396.6	+	2951.4	9.561	3808.3	37.25	58118.2	-135	3729.8	7.61	444	90.78	2090	+	11110	+	82648	-92.8

TR: Toplam response (ilgili bileşiklerin pik alanları toplamı) değeri; %: ham atıksuyun pik alanına göre giderim verimi; +: ham atıksudaki değeri sıfır olan gruplar için oksidasyon işleminden sonra artış olduğunu ifade etmektedir

4.4.8. Numunelerin aldehit yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi

Ham atıksuyun aldehit içeriğinin çok düşük olduğu, hatta gürültü seviyesinde kaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). SKSO işleminden sonra da numunelerin bir çoğunda tespit edilmemiştir. Diğer taraftan bazı numunelerde (D6, D3) ham atıksuya göre 56 ve 29 kat arttığı görülmektedir.

4.4.9. Numunelerin asit yapılı organik maddeler açısından değerlendirilmesi

Ham atıksu ve SKSO prosesinden sonra numunelerde tespit edilen asit yapılı organik maddelerin pik alanlarının özeti Çizelge 4.14’de verilmiştir. Ham atıksuya göre D3 nolu numunede (22.5 MPa, 300°C,10 dk ve DOD 2) %85’lik bir artış, D9 nolu numunede ise (22.5 MPa, 375°C, 10 dk ve DOD 1.25) %98’lik giderim verimi tespit edilmiştir. Literatürde SKSO reaksiyonunda organik asitlerin oluşmasının mineralizasyona katkıda bulunduğu rapor edilmiştir (Wei ve ark., 2021).

Çizelge 4.13. Ham atıksu ve SKSO ile artırılmış numunelerde aldehit yapılı organiklerin pik alanlarının değişimi

Numune	Aldehit yapılı organik maddelerin pik alanları toplamı																Toplam	
	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40			
Ham Atıksu	0		0		0		567		0		0		0		0		567	
	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%
D1	0		0		0		0	100	0		0		0		0		0	100
D2	0		0		0		0	100	0		0		0		0		0	100
D3	0		17100	+	0		0	100	0		0		0		0		17100	-2917
D4	0		0		0		0	100	0		0		0		0		0	100
D5	0		466	+	0		0	100	0		0		0		0		466	18
D6	0		12060	+	2424	+	1819	-221	16280	+	0		0		0		32583	-5649
D7	0		1049	+	0		0	100	0		0		0		0		1049	-85
D8	0		4278	+	0		0	100	0		0		0		0		4278	-655
D9	0		2095	+	0		0	100	0		0		0		0		2095	-270
D10	24050	+	0		0		0	100	0		0		0		0		24050	-4143
D11	0		0		0		253	55	0		0		0		0		253	55
D12	5422	+	0		5010	+	0	100	0		0		0		0		10432	-1740
D13	0		2641	+	1071	+	0	100	0		0		0		0		3712	-555
D14	0		5391	+	9469	+	0	100	0		0		0		0		14860	-2522
D15	0		5928	+	0		652	-15	0		0		0		0		6580	-1061

TR: Toplam response (ilgili bileşiklerin pik alanları toplamı) değeri; %: ham atıksuyun pik alanına göre giderim verimi; +: ham atıksudaki değeri sıfır olan gruplar için oksidasyon işleminden sonra artış olduğunu ifade etmektedir

Çizelge 4.14. Ham atıksu ve SKSO ile artırılmış numunelerde asit yapılı organiklerin değişimi.

Numune	Asit yapılı organik maddelerin pik alanları toplamı																Toplam	
	C1-C5		C6-C10		C11-C15		C16-C20		C21-C25		C26-C30		C31-C35		C36-C40			
Ham Atıksu	413		4382		35321		368146		101414		27704		0		0		537380	
	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%	TR	%
D1	0	100	0	100	0	100	128053	65	198342	-96	6227	78	0		0		332622	38
D2	0	100	5103	-16	13986	60	115505	69	40251	60	5670	80	0		0		180515	66
D3	0	100	10140	-131	846501	-2297	11320	97	123431	-22	3432	88	0		0		994824	-85
D4	0	100	0	100	998	97	138861	62	18097	82	0	100	0		0		157956	71
D5	0	100	3071	30	9707	73	59559	84	43831	57	0	100	1498	+	0		117666	78
D6	13988	-3288	12665	-189	127615	-261	111060	70	202919	-100	2245	92	0		0		470493	12
D7	2371	-474	31217	-612	405194	-1047	106157	71	111995	-10	7638	72	264	+	0		664835	-24
D8	5748	-1292	13273	-203	50392	-43	253289	31	15956	84	46530	-68	1217	+	0		386404	28
D9	0	100	7146	-63	1431	96	0	100	0	100	0	100	0		0		8577	98
D10	0	100	15182	-246	232495	-558	83999	77	26834	74	2851	90	0		0		361360	33
D11	0	100	19777	-351	21960	38	127263	65	16303	84	20669	25	1441	+	0		207412	61
D12	2769	-571	77251	-1663	73148	-107	60332	84	31598	69	12105	56	2960		1719	+	261881	51
D13	0	100	1092	75	47418	-34	32095	91	64732	36	577	98	14670	+	0		160585	70
D14	583	-41	13891	-217	18229	48	46111	87	46129	55	10606	62	0		0		135548	75
D15	1427	-246	11710	-167	42214	-20	180427	51	24524	76	4296	84	2820	+	0		267418	50

TR: Toplam response (ilgili bileşiklerin pik alanları toplamı) değeri; %: ham atıksuyun pik alanına göre giderim verimi; +: ham atıksudaki değeri sıfır olan gruplar için oksidasyon işleminden sonra artış olduğunu ifade etmektedir

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ileri oksidasyon yöntemlerinden biri olan süper kritik su oksidasyonu kullanılarak yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu içindeki floranten ve benzo(a)pirenin spesifik giderim verimleri ve reaksiyon ortamında mineralize olmadan kalan organik bileşiklerin değişimleri incelenmiştir. Ayrıca, deney şartları ile giderim verimleri arasındaki istatistiksel ilişki ANOVA testi ile ortaya konmuştur. Deneylerden elde edilen bazı sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir;

- SKSO sisteminde kritik altı ve kritik üstü şartlarda gerçekleştirilen deneylerde floranten ve benzo(a)piren için %100 seviyesine kadar yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.
- KOİ giderimi ise deneysel şartlara bağlı olarak %47 ile %93 aralığında değişmiştir. ANOVA testi bakımından en etkili değişken DOD oranı olarak tespit edilmiştir.
- GC-MS pik alanların analizleri sonucunda ham atık suya göre organik madde sayısında kritik altı şartlarda azalma gözlenirken, kritik şartlarda %65'e kadar artış tespit edilmiştir. Buna kritik şartlarda oksidasyon ile kompleks yapılu bileşiklerin daha basit yapılu bileşiklere dönüşmesinin sebep olduğu düşünülmüştür. Oksijenli bileşiklerde ise ham atık suya göre %319 seviyesinde bir yükselme görülmüş, bu artışın oksidasyon reaksiyonunun etkili olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.
- Fenol ve alkol yapılu bileşikler açısından düşük sıcaklıklarda ham atıksuya göre %400'e kadar artış tespit edilmiştir. Sıcaklık ve süre artışıyla '-OH' yapılu bileşiklerin azaldığı ve %80'e kadar giderim gerçekleştiği tespit edilmiştir. Keton yapılu bileşikler için ise, ham atıksuya göre %2870 gibi bir artış görülmüştür.
- Son olarak; numunede deneyin başlangıcında var olan ve oksidasyon esnasında oluşan organik asitlerin daha kolay mineralize olarak %98'e kadar giderilebildiği tespit edilmiştir.
- Bundan sonraki çalışmalarda; PAH bileşiklerinin farklı organik madde türlerini içeren atıksularda ve saf su içerisinde SKSO koşullarında giderimleri ve oluşan ara ürünler ayrı-ayrı değerlendirilerek reaksiyon mekanizmalarının daha ayrıntılı bir şekilde oluşturulması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Adeniji, A. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2018). Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons and their global trend of distribution in water and sediment: a review. *Recent insights in petroleum science and engineering*, 10.
- Altmann, J., Sperlich, A., & Jekel, M. (2015). Integrating organic micropollutant removal into tertiary filtration: Combining PAC adsorption with advanced phosphorus removal. *Water research*, 84, 58-65.
- Alver, E., Demirci, A., & Özçimder, M. (2012). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 45-52.
- APHA, 2005, Standard methods for the examination of water and waste water, 21st edn. Washington, DC, American Public Health Association.
- Ateş, H., & Argun, M. E. (2021a). Fate of PAHs under subcritical and supercritical conditions in landfill leachate: removal or formation? *Chemical Engineering Journal*, 414, 128762.
- Ateş, H., & Argun, M. E. (2021b). Advanced oxidation of landfill leachate: Removal of micropollutants and identification of by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125326.
- Ateş, H., Argun, M. E., & Kurt, N. (2022). Naphthalene mineralization by supercritical water oxidation and determination of by-products using non-target analysis. *Water Practice & Technology*, 17(1), 84-90.
- Bermejo, M. D., & Cocero, M. J. (2006). Supercritical water oxidation: a technical review. *AIChE journal*, 52(11), 3933-3951.
- Cocero, M. J., Vallelado, D., Torio, R., Alonso, E., & Fdez-Polanco, F. (2000). Optimisation of the operation variables of a supercritical water oxidation process. *Water science and technology*, 42(5-6), 107-113.
- Ding, Z. Y., Frisch, M. A., Li, L. ve Gloyna, E. F., 1996, Catalytic Oxidation in Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (10), 3257-3279.
- Du, X., Zhang, R., Gan, Z., & Bi, J. (2013). Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation. *Fuel*, 104, 77-82.
- EPA, 1996a, EPA METHOD 3510C: SEPARATOR FUNNEL LIQUID-LIQUID EXTRACTION, revision.3. Washington, DC.
- EPA, 1996b, EPA METHOD 3630C: SILICA GEL CLEANUP, revision. 3. Washington, DC.
- EPA, 1998, METHOD 8270D: SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY (GC/MS). Washington, DC.
- Erkonak, H. (2007). Süperkritik su ortamında zeytin karasuyunun arıtımı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, İstanbul.
- Erkonak, H., Söğüt, O. Ö., & Akgün, M. (2008). Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46(2), 142-148.
- Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A., & Joss, A. (2016). Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water research*, 95, 240-249.
- Ferrarese, E., Andreottola, G., & Oprea, I. A. (2008). Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139.
- Fujii, T., Hayashi, R., Kawasaki, S. I., Suzuki, A., & Oshima, Y. (2011). Water density effects on methanol oxidation in supercritical water at high pressure up to 100 MPa. *The Journal of Supercritical Fluids*, 58(1), 142-149.
- Gloyna, E. F., & Li, L. (1995). Supercritical water oxidation research and development update. *Environmental progress*, 14(3), 182-192.
- Gong, C., Huang, H., Qian, Y., Zhang, Z., & Wu, H. (2017). Integrated electrocoagulation and membrane filtration for PAH removal from realistic industrial wastewater: effectiveness and mechanisms. *Rsc Advances*, 7(83), 52366-52374.
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., ... & Doumenq, P. (2017). From the conventional biological wastewater treatment to hybrid

- processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water research*, 111, 297-317.
- Gülçiçek, G. (2011). *Topraktaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (pah) İçin Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Haapea, P., & Tuhkanen, T. (2006). Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 244-250.
- Han, D., & Currell, M. J. (2017). Persistent organic pollutants in China's surface water systems. *Science of the Total Environment*, 580, 602-625.
- Han, D., Currell, M. J., & Cao, G. (2016). Deep challenges for China's war on water pollution. *Environmental Pollution*, 218, 1222-1233.
- Kander, S. (2014). *İçme sularında poliaromatik hidrokarbonların katı faz ekstraksiyon ile kromatografik analizlerine analitik yaklaşımlar* (Master's thesis, Uludağ Üniversitesi).
- Kara, H. (2013). *Karamanın su kaynaklarındaki bazı ağır metal derişimlerinin ICP metodu ile tayini* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Karaca, G., & Taşdemir, Y. (2016). Endüstriyel arıtma çamurlarındaki poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) sıcaklık ve UV ışınları etkisiyle havaya geçişinin incelenmesi.
- Karaca, G., Baskaya, H. S., & Tasdemir, Y. (2016). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from inorganic clay mineral: Bentonite. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 242-252.
- KASIMOĞLU, C., & YILMAZ, F. (2014). Tersakan Çayı'nın (Muğla, Türkiye) Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16(2), 51-67.
- Koo, M., Lee, W. K., & Lee, C. H. (1997). New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction. *Chemical Engineering Science*, 52(7), 1201-1214.
- Kritzer, P., & Dinjuş, E. (2001). An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, 83(3), 207-214.
- Kronholm, J., Kalpala, J., Hartonen, K., & Riekkola, M. L. (2002). Pressurized hot water extraction coupled with supercritical water oxidation in remediation of sand and soil containing PAHs. *The Journal of supercritical fluids*, 23(2), 123-134.
- KuppuSamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., & Naidu, R. (2016). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by novel bacterial consortia tolerant to diverse physical settings—assessments in liquid-and slurry-phase systems. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 108, 149-157.
- KURNAZ, Ü. S., & BÜYÜKGÜNGÖR, H. (2007). Kızıllırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması. *İtü Der/e17*, 15-22.
- Lee, T., Puligundla, P., & Mok, C. (2019). Degradation of benzo [a] pyrene on glass slides and in food samples by low-pressure cold plasma. *Food chemistry*, 286, 624-628.
- Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., & Cansell, F. (2010). Supercritical water for environmental technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 583-589.
- Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., & Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the total environment*, 696, 133971.
- Mota, L. F. Albuquerque, Beltrame, Chiavone-Filho, Machulek, Nascimento. 2009. <advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry review.pdf>. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2(3).
- Mylapilli, S. P., & Reddy, S. N. (2019). Sub and supercritical water oxidation of pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103165.
- Nursal, B., & Yurttagül, M. (1998). Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 27(1), 50-55.

- O'Mahony, M. M., Dobson, A. D., Barnes, J. D., & Singleton, I. (2006). The μ Se of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63(2), 307-314.
- ÖLMEZ, T., TÜNAY, O., & BAHNEMANN, D. (2006). Çoklu substrat sistemlerinde bentazonun ozon oksidasyonu ile giderim mekanizmasının incelenmesi. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 16(1-3), 103-114.
- Pakpahan, E. N., Isa, M. H., Kutty, S. R. M., Wiriya, W., & Faye, I. (2012). CoMParison of polycyclic aromatic hydrocarbons emission from thermal treatment of petroleum sludge cake in the presence of different additives.
- Pan, L. Q., Ren, J., & Liu, J. (2006). Responses of antioxidant systems and LPO level to benzo (a) pyrene and benzo (k) fluoranthene in the haemolymph of the scallop *Chlamys ferrari*. *Environmental pollution*, 141(3), 443-451.
- Paredes, L., Alfonsin, C., Allegue, T., Omil, F., & Carballa, M. (2018). Integrating granular activated carbon in the post-treatment of membrane and settler effluents to improve organic micropollutants removal. *Chemical engineering journal*, 345, 79-86.
- Pogorzelec, M., & Piekarska, K. (2018). Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment. *Science of The Total Environment*, 631, 1431-1439.
- Potters, G. (2013). *Marine pollution*. Bookboon.
- Rivas, J., Gimeno, O., Ruth, G., Portela, J. R., & de la Ossa, E. M. (2009). Remediation of PAH spiked soils: Concentrated H₂O₂ treatment/continuous hot water extraction-oxidation. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1359-1365.
- Santos, E. C., Jacques, R. J., Bento, F. M., Maria do Carmo, R. P., Selbach, P. A., Sá, E. L., & Camargo, F. A. (2008). Anthracene biodegradation and surface activity by an iron-stimulated *Pseudomonas* sp. *Bioresource technology*, 99(7), 2644-2649.
- Torresi, E., Tang, K., Deng, J., Sund, C., Smets, B. F., Christensson, M., & Andersen, H. R. (2019). Removal of micropollutants during biological phosphorus removal: IMPact of redox conditions in MBBR. *Science of the total environment*, 663, 496-506.
- Tran, L. H., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2010). CoMParison between Fenton oxidation process and electrochemical oxidation for PAH removal from an amphoteric surfactant solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(8), 1493-1510.
- Wei, N., Xu, D., Hao, B., Guo, S., Guo, Y., & Wang, S. (2021). Chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation. *Water Research*, 190, 116634.
- Yaqub, A., Isa, M. H., & Kutty, S. R. M. (2013). Electrochemical oxidation of PAHs in aqueous solution. In *Developments in sustainable chemical and bioprocess technology* (pp. 89-96). Springer, Boston, MA.
- Zhang, S., Zhang, Z., Zhao, R., Gu, J., Liu, J., Örmeci, B., & Zhang, J. (2017). A review of challenges and recent progress in supercritical water oxidation of wastewater. *Chemical Engineering Communications*, 204(2), 265-282.