



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Identification and Remediation of Contaminated Sites with Persistent Organic Pollutants (POPs)

Kalıcı Organik Kirleticilerle Kirlenmiş Sahaların Tespiti ve İyileştirilmesi Projesi



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Temizleme Teknolojileri, Islah ve İzleme Eğitimi

Training on Remediation Technologies, Remediation and Monitoring

22-23-24 KASIM 2021

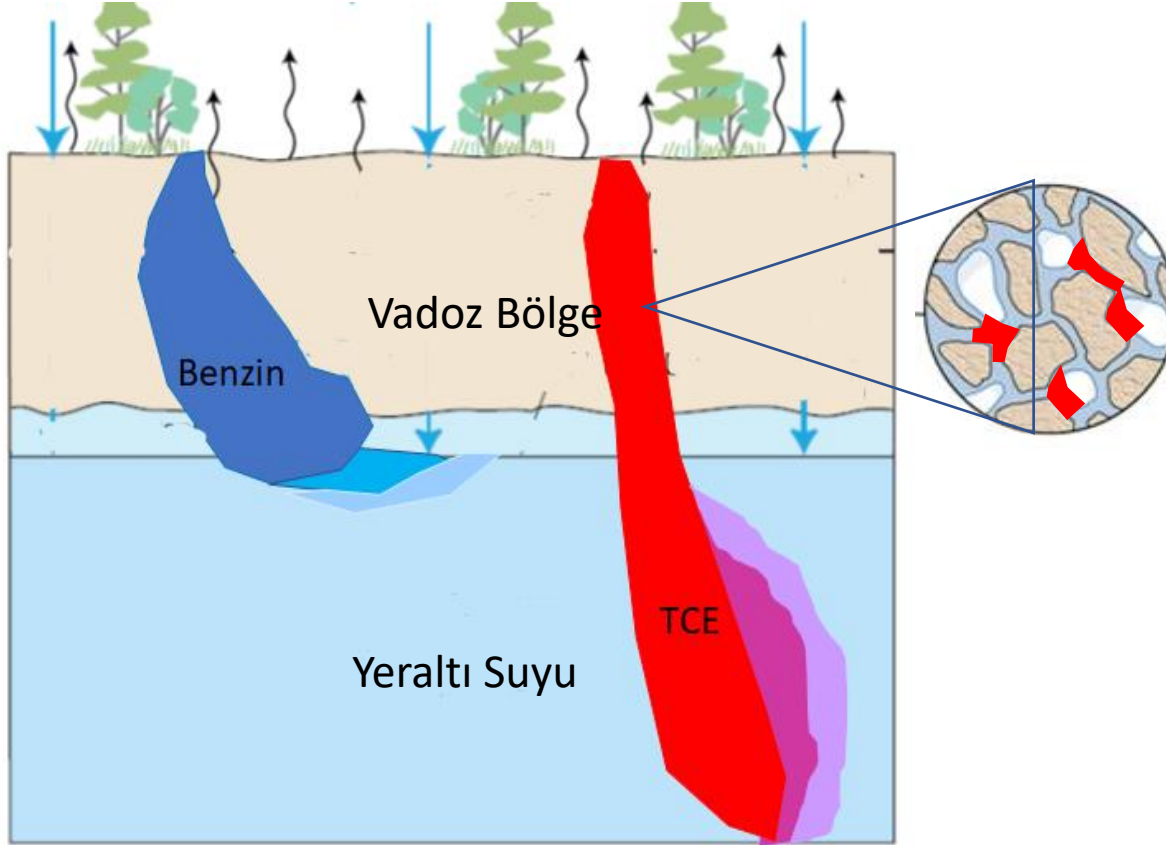
Kirleticilerin taşınım ve dönüşüm süreçleri

Fate and transport of contaminants

PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

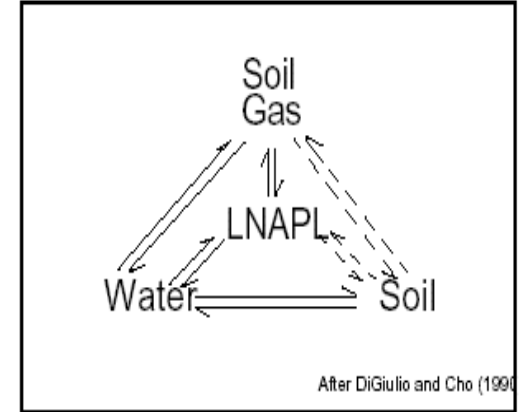


This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.



1. Faz Transferi (Dağılımlar)

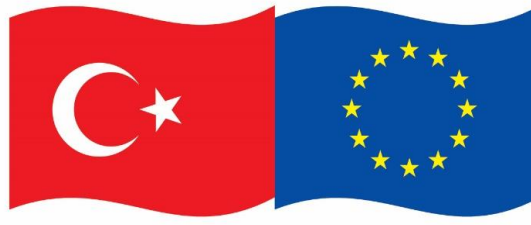
- Katı-Sıvı
- Sıvı-Sıvı
- Sıvı-Gaz
 - Su-Hava
 - NAPL-Hava



2. Transformasyon

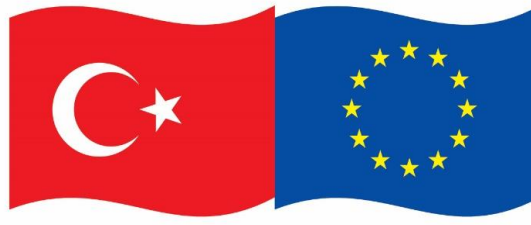
3. Taşınım

Çözünürlük



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

- Çözünürlüğü yüksek kirleticiler
 - Çabukca Dağılır
 - Kolayca Seyrelir
- Çözünürlüğü düşük kirleticiler
 - Toprakta birikim eğilimi gösterir
 - Canlılarda birikim gösterir
- K_{sp} olarak ifade edilir– çözünürlük sabiti
- Çözünürlük, artan tuzlulukla artar
- Su polar yapıda olmasına rağmen, birçok organik kirletici polar değildir.
 - Bu nedenle, sudaki çözünürlükleri düşüktür.
 - Benzen ~ 1780 mg/L
 - TCE ~ 1000 mg/L
 - Toluen ~ 515 mg/L
 - Naftalin ~33 mg/L
 - DDT ~0.12 mg/L
 - Çözünürlük genellikle sıcaklık arttıkça artar (Her 10°C artışta, çözünürlükte %5-30 arasında artış gözlenir)
 - Çözünürlük, molekül ağırlığı arttıkça azalma eğilimi gösterir.



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Sıvıdan Gaz Fazı Dağılımı

Birçok organik madde uçucudur.
Organik NAPL buharı oluşmasına
neden olurlar

- Buhar basıncı artan sıcaklıkla artar
- Buhar basıncı artan molekül ağırlığı ile azalır
 - Benzen – Yüksek buhar basıncı
 - Benzo-a-pyrene – Düşük buhar basıncı

- Su'da çözünmüş kirletici ile hava arasındaki dağılım → HENRY YASASI
- Karışık sıvı kirleticiler (NAPLs) ile hava arasındaki dağılım → ROULTS YASASI



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

HAVA SU ARASINDAKİ DAĞILIM

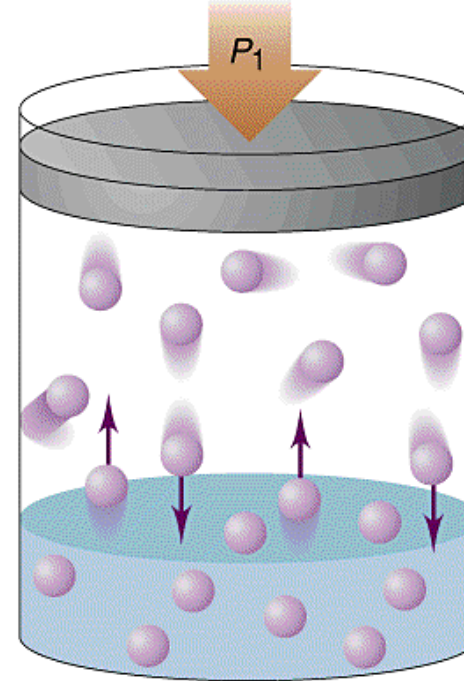
Henry Yasası Sabiti, H (veya K_H), genellikle havadaki kirletici konsantrasyonunun sudaki konsantrasyon oranı olarak tanımlanır.

$$H = \frac{P}{C_{aq}}$$

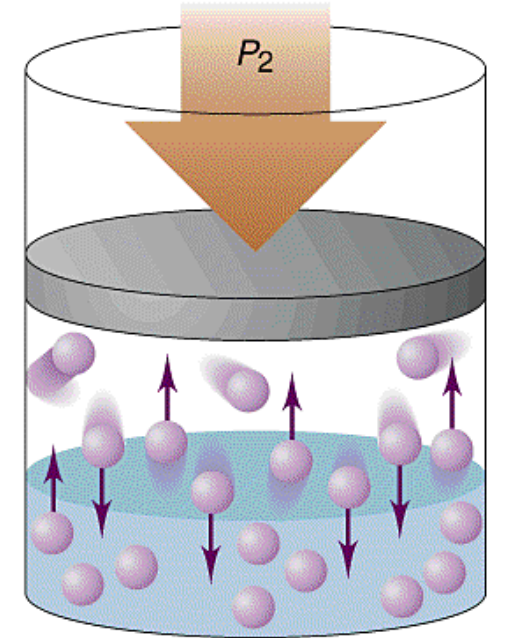
H : atm/(mg/L); atm/M; atm/(mol/m³)

$$H = \frac{C_g}{C_{aq}}$$

H : birimsiz



A



B



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Volatility	Volatilization is	If
Highly volatile	Rapid	$H > 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ (dimensionless $H > 4.09 \times 10^{-2}$)
Volatile	Significant	$10^{-3} < H < 10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ($4.09 \times 10^{-4} < \text{dimensionless } H < 4.09 \times 10^{-2}$)
Semivolatile	Slow	$10^{-5} < H < 3 \times 10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ($1.23 \times 10^{-4} < \text{dimensionless } H < 4.09 \times 10^{-4}$)
Nonvolatile	Negligible	$H < 3 \times 10^{-7} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ (dimensionless $H < 1.23 \times 10^{-4}$)



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Roult's Yasası: İdeal bir çözeltide bir maddenin kısmi basıncı onun karışımdaki molar kesri ile orantılıdır.

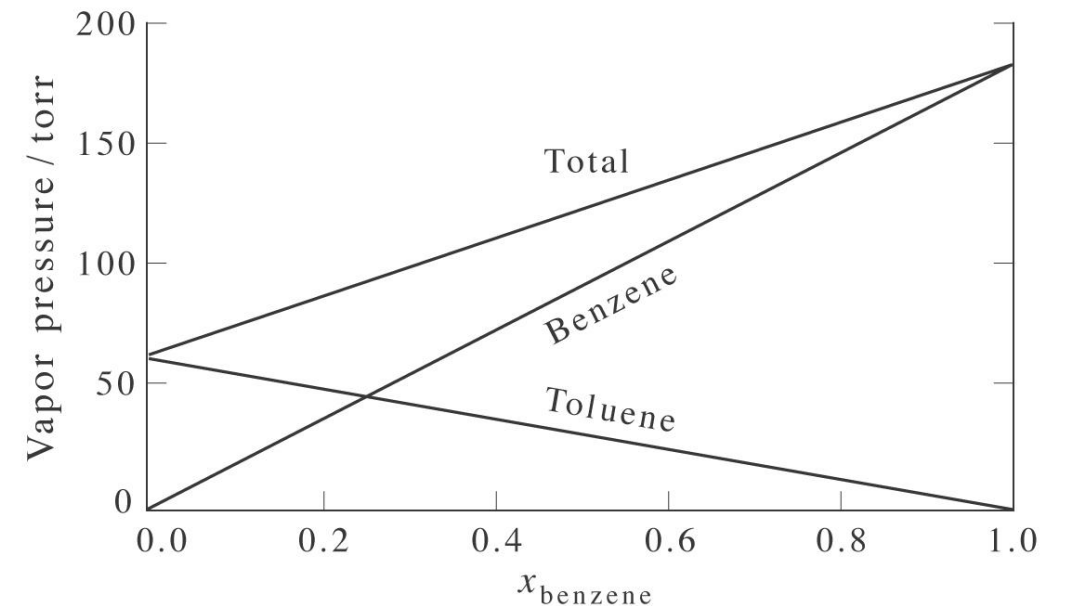
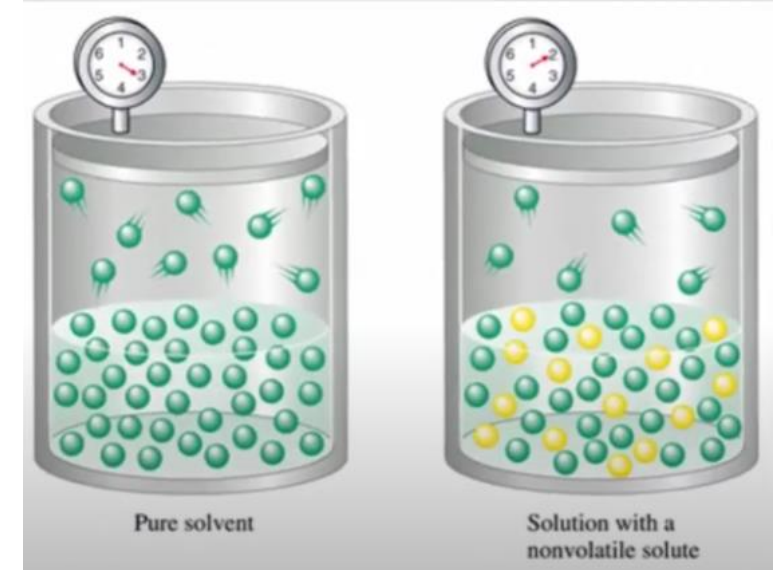
NAPLs $\leftrightarrow$ Gaz Fazı (Buharlaşma)

$$P_A = x_A P_A^*$$

- $P_A^* > 1.3 \times 10^{-3}$ (Uçucu)
- $1.3 \times 10^{-3} < P_A^* < 1.3 \times 10^{-13}$ (Yarı Uçucu)

$$P_{total} = P_A + P_B$$

$$P_{total} = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$





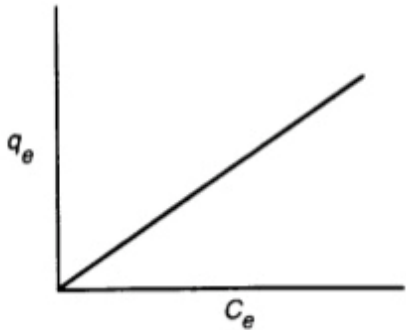
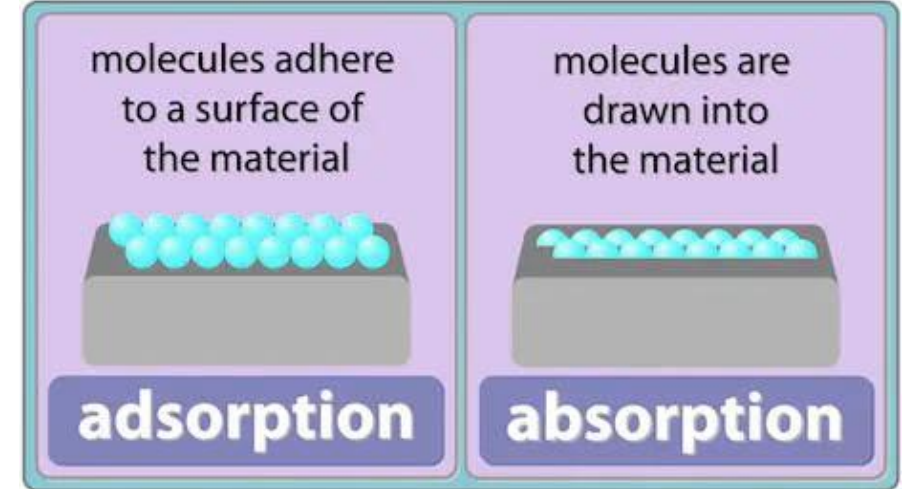
This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

HAVA-KATI VE SU-KATI ARASINDAKİ DAĞILIM:

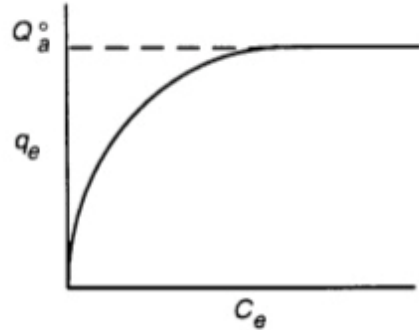
Havadan katıya veya sudan katıya kirleticilerin geçişi genellikle sorpsiyon olarak adlandırılır.

Havadan katıya sadece çok katı topraklarda sözkonusudur.

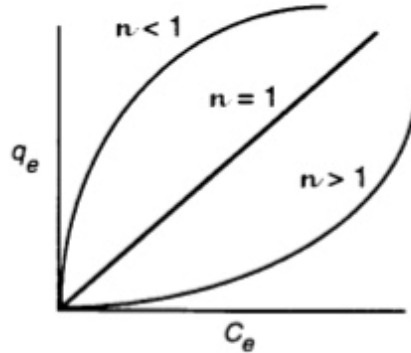
Eğer $nem > \%10$ ise, toprak partikülleri su ile kaplanmış durumdadır.



(a) Linear



(b) Langmuir



(d) Freundlich

$$C_{\text{sorb}} = K_d \cdot (C_w)$$

C_{sorb} sorplanan kimyasal

K_d Doğrusal adsorpsiyon katsayısı

C_w Suda çözünmüş kirletici konsantrasyonu



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Adsorpsiyon toprağın organik madde içeriği ile
doğrudan ilişkilidir.

- Organik Madde $\uparrow$ Adsorpsiyon $\uparrow$

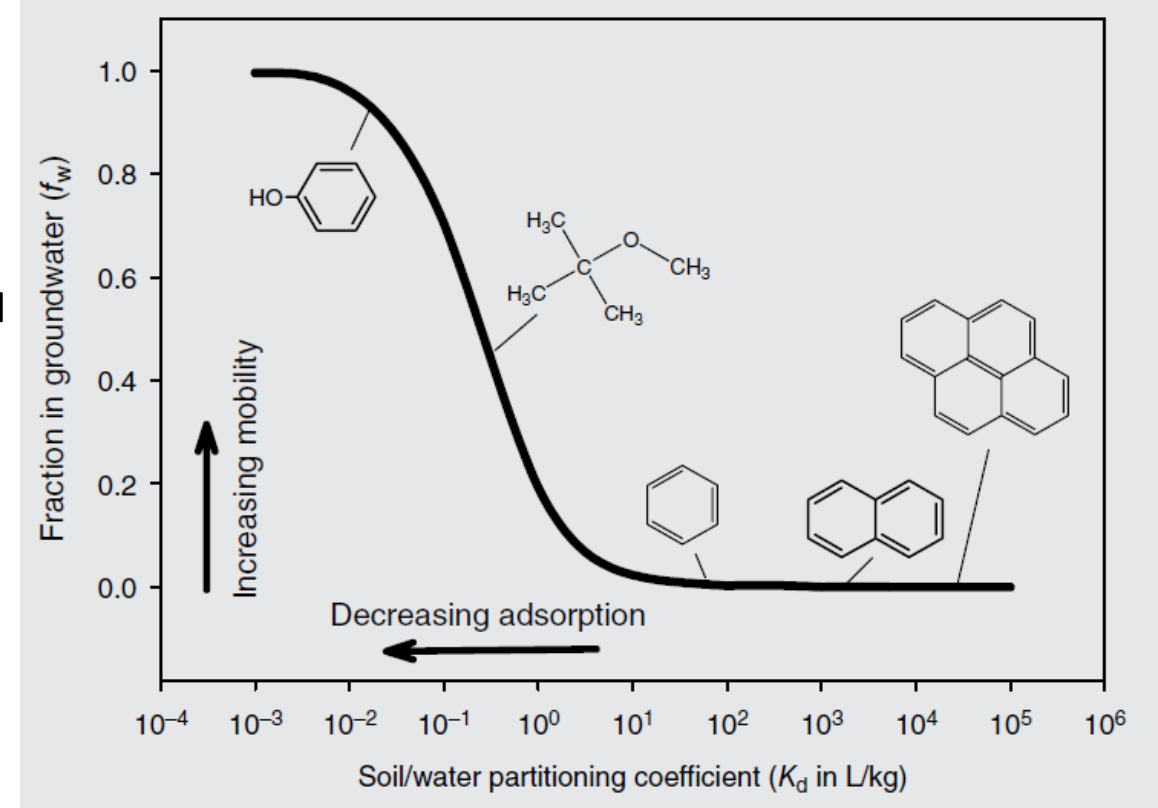
f_{oc} : Toprağın ağırlıksal olarak organik madde oranı

- Eğer $f_{oc} > 0.001 \rightarrow K_d = K_{oc} f_{oc}$

K_{oc} ile K_{ow} arasında bağıntı mevcut.

K_{ow} laboratuarda ölçülebileceği gibi bir çok
kirletici için literatürde bulunmaktadır.

$$\log K_{oc} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49$$





This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Oktanol-Su Dağılım Katsayısı, K_{ow} Octanol ($C_8H_{18}O$)

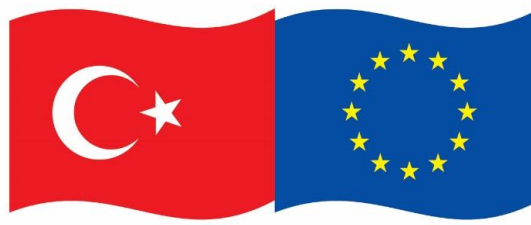
$$K_{ow} = \frac{C_{okt}}{C_w}$$

- $K_{ow} < 10$
 - Hidrofilik maddeler, suda çözünür.
- $K_{ow} > 10^4$
 - Hidrofobik olup, şu eğilimleri gösterir:
 - Suda düşük çözünürlük
 - Düşük buhar basıncı
 - Yüksek toprak/sediment adsorplanma katsayısı
 - Uzun alıkonma
 - Toprak kirliliği problemleri
- Benzen orta seviyeli hidrofobik bir maddedir $K_{ow} = 100$
- DDT kuvvetli bir hidrofobdur $K_{ow} = 10^6$
- Genellikle, K_{ow} moleküler ağırlık arttıkça artar



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Solubility	If	It is indicative of
High	$K_{ow} < 500$ ($\log K_{ow} < 2.7$)	high mobility, little to no bioaccumulation or accumulation, and degradation by microbes, plants, and animals
Medium	$500 < K_{ow} < 1000$ ($2.7 < \log K_{ow} < 3.0$)	the chemical that can go either way of low or high K_{ow} ($\log K_{ow}$)
Low	$K_{ow} > 1000$ ($\log K_{ow} > 3.0$)	immobility, nonbiodegradability, and a chemical that is bioaccumulative, accumulative, persistent, and sorbed in soil



Vapor pressure

Water solubility

K_{ow}

Fate and

Volatility

Solubility

Persistence

Adsorption

Bioaccumulation

Mobility

Persistence

Adsorption

Bioaccumulation

Biodegradation

Solubility

Persistence

Adsorption

Bioaccumulation

Biodegradation

Low

$K_{ow} < 500$

($\log K_{ow} < 2.7$)

Medium

$K_{ow} 500-1000$

($\log K_{ow} 2.7-3.0$)

High

$K_{ow} > 1000$

($\log K_{ow} > 3.0$)

High

Medium

Low

Negligible

Either way

Yes

Negligible

Either way

Yes

Negligible

Either way

Yes

Yes

Either way

No, too slowly



REPUBLIC OF TURKEY
MINISTRY OF ENVIRONMENT,
URBANIZATION AND CLIMATE CHANGE

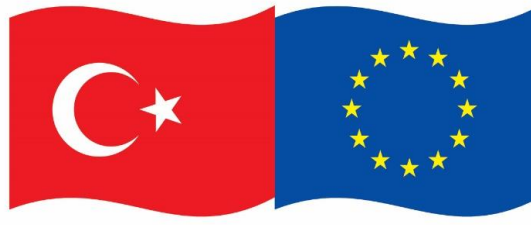


Environment and Climate Action
Sector Operational Programme



Persistent
Organic
Pollutants





This Project is co-financed by

ey.

TOPRAKTAKİ TRANSFORMASYONLAR



FOTOLİZ



HİDROLİZ



YÜKSELTGENME-İNDİRGENME



KOMPLEXLEŞME



BİYOLOJİK BOZUNUM

ABIOTİK

BİOTİK



REPUBLIC OF TURKEY
MINISTRY OF ENVIRONMENT,
URBANIZATION AND CLIMATE CHANGE



Environment and Climate Action
Sector Operational Programme



Persistent
Organic
Pollutants



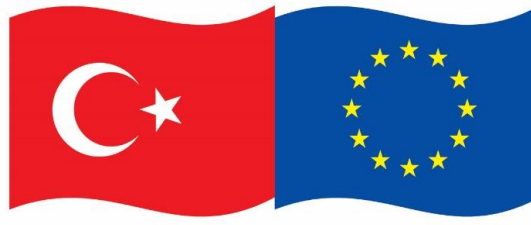


This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Hidroliz

- Hidroliz
 - Alkil halidler (R-X) suda parçalanır
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{R-X} \rightarrow \text{R-OH} + \text{H}^+ + \text{X}^+$
 - Örneğin: $\text{CH}_3\text{-Cl}$ (Metil Chlorid), $\text{CH}_3\text{-Br}$ (Metil bromid), $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Br}$ (Etil Bromid), $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Br}$ (Propil bromid)
 - Esterler ana organik asite ve birde alkole dönüşürler
 - $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 - Su+ etil asetat $\rightarrow$ asetik asit + etanol

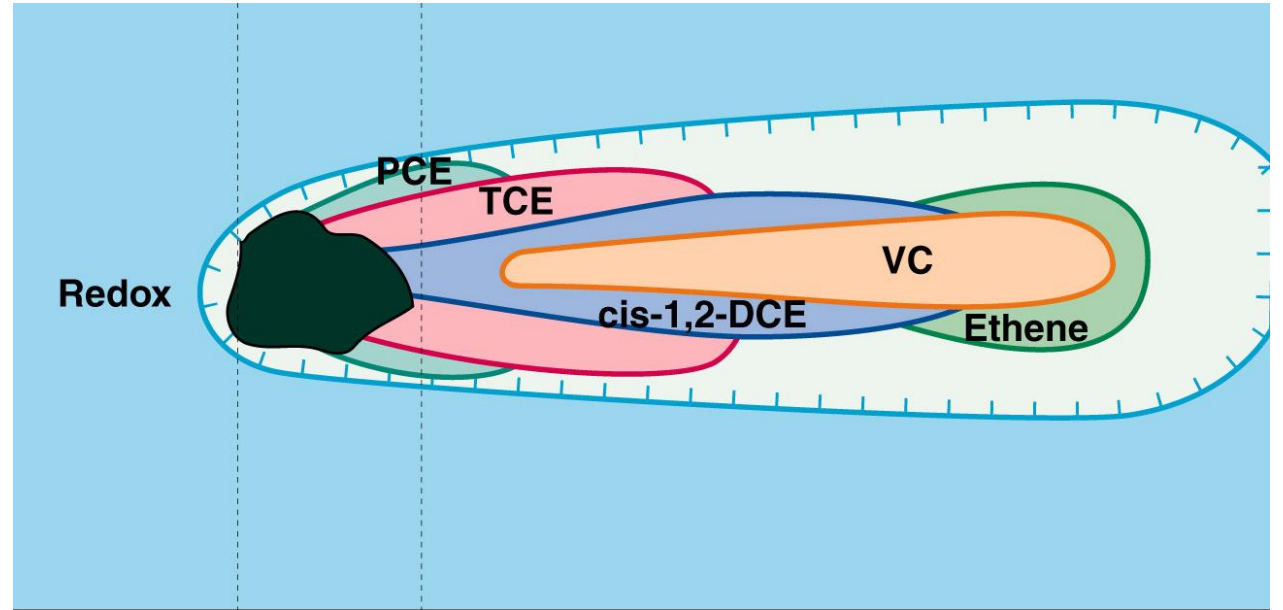
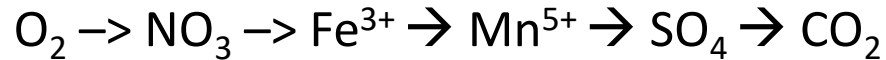
İndirgenme Yükseltgenme

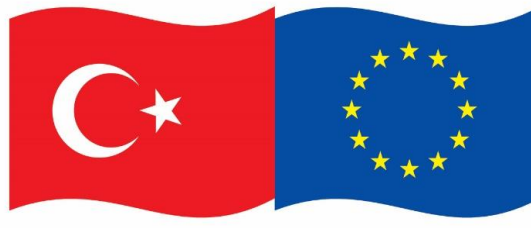


This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

- İndirgenme Yükseltgenme reaksiyonlarında elektron transferi gerçekleşir.
- Kimyasal indirgenmede kimyasal elektron alırken, yükseltgenen kimyasal elektron verir.
- Kimyasal Oksidasyon: KMnO_4 , O_3 , HOCl , H_2O_2
- Biyolojik Yükseltgenme/indirgenme:

Electron acceptor (oxidant) sequence

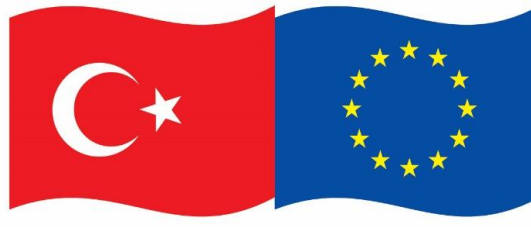




This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Kompleksleşme

- Metallerin ortamdaki akıbetini anlamak için metallerin kimyasal kompleksleşmelerinin belirlenmesi önemlidir.
- Metaller doğal ortamın pH değerlerinde çözünemezler ancak kompleksler oluştururlar.
- Metal iyonları bağlanmalarında spesifik donör atomları ve ayrıca bazı spesifik geometrileri tercih ederler.
- Ligandlar tarafından koordine edilen metal iyonlarının bileşiklerine metal kompleksleri adı verilir.
- Bu nedenle ligand, bir metal atomuna koordinat bağıyla bağlanan bir iyon veya moleküldür.
- Ligand organik (hümik asit gibi) veya inorganik (CN^- veya H_2O gibi) olabilir.
- Kompleksler elektronları paylaşan kimyasallardır.



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

- Metal iyonları, hidratlanmış iyonlar olarak veya diğer türlerle kompleks halinde bulunurlar.
- Kompleksleşme metallerin çözünürlüğünü etkiler
- Kompleksleşme metallerin taşıma özelliklerini etkileyebilir. Bir metal, çözünmeyen bir bileşikten çözünür hale gelirse, hareketliliği artar.
- Kompleksleşme metal iyonlarının biyolojik etkilerini etkileyebilir. Metallerin iyonik formu toksik değildir çünkü mikroorganizmalar onları alamaz.
- Ancak metal karmaşık formda ise daha yüksek toksisiteye sahiptir.



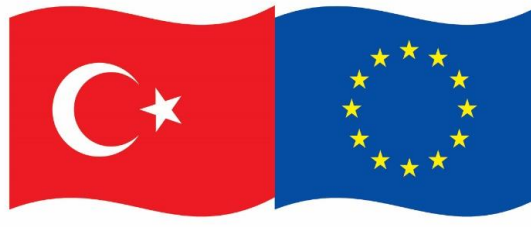
This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

- Mikroorganizmaların organik maddeleri parçalaması.

- Toprak yapısı
- pH
- Nutrient
- Elektron alıcı
- ...

- **Biyolojik Ayırışma**

- Aerobik
 - $C_6H_6 + 7.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$
- Denitrifikasyon
 - $C_6H_6 + H^+ + 6NO_3^- \rightarrow 6CO_2 + 3N_2 + 6H_2O$
- Demir İndirgenme
 - $C_6H_6 + 30Fe^{3+} + 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 30H^+ + 30Fe^{2+}$
- Sülfat İndirgenme
 - $C_6H_6 + 7.5H^+ + 3.75SO_4^{2-} \rightarrow 6CO_2 + 3.75H_2S + 3H_2O$
- Metan Oluşumu
 - $C_6H_6 + 4.5H_2O \rightarrow 2.25CO_2 + 3.75CH_4$



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

TAŞINMA MEKANİZMALARI

TAŞINIM MEKANİZMASI	TAŞINIMA ETKİSİ
ADVEKSİYON	<i>Kirletici kaynaktan uzağa taşır.</i>
TÜRBÜLANS DİSPERSİYONU	Yeraltı suyu için çok önemli değil
MEKANİK DİSPERSİYON	<i>Kirleticinin dağılmasına neden olur.</i>
MOLEKÜLER DİFÜZYON	<i>Düşük hidrolik iletkenliğe sahip topraklarda önemli</i>



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Adveksiyon

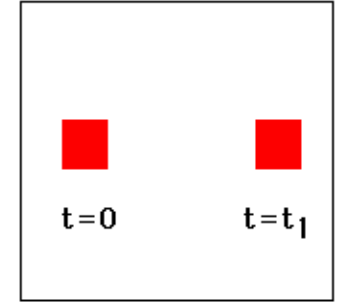
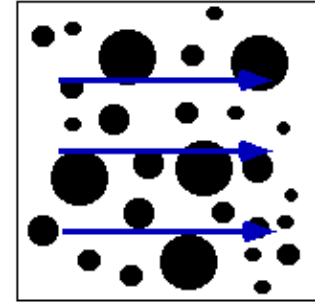
- Suyun akışı ile taşınır denir.
- Su çözünmüş tüm kirleticileri beraberinde götürür.

Yüzeysel sularda $\rightarrow$ advektif Akı = $v \times C$

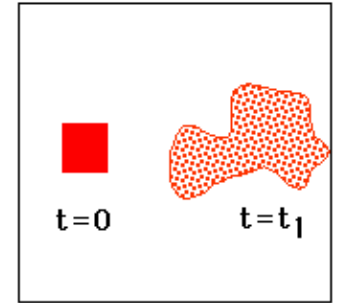
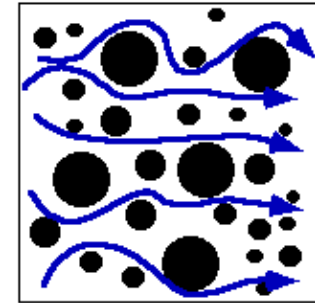
Yeraltı suyunda $\rightarrow n \times v \times C$

Hız, v , Darcy Yasası ile bulunur.

Advective transport of a solute:



Actual transport of a solute:



www.ldeo.columbia.edu/~martins/climate_water/slides/adv_trans.gif

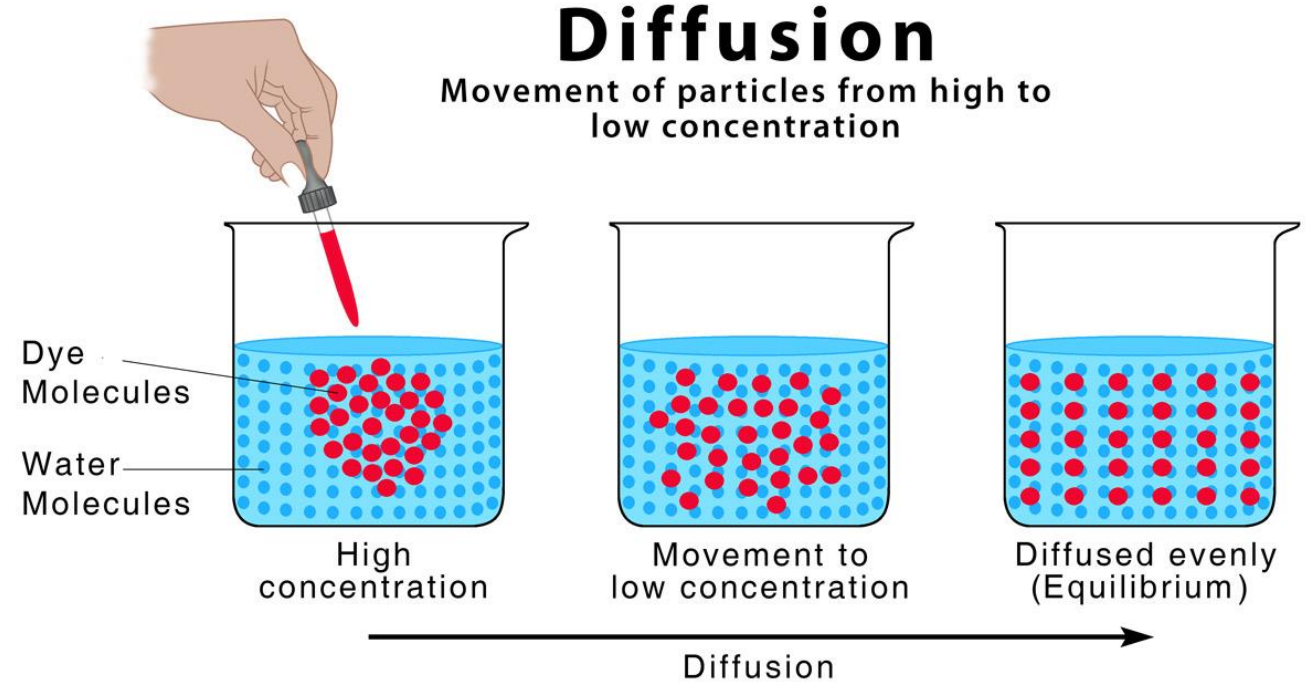


This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Difüzyon

- Su içinde bulunan kirletici moleküllerin rastgele hareketi sonucu dağılım difüzyon olarak adlandırılır.
- Konsantrasyon farkı harekete neden olur.
- Fick Yasası:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$



www.sciencefacts.net

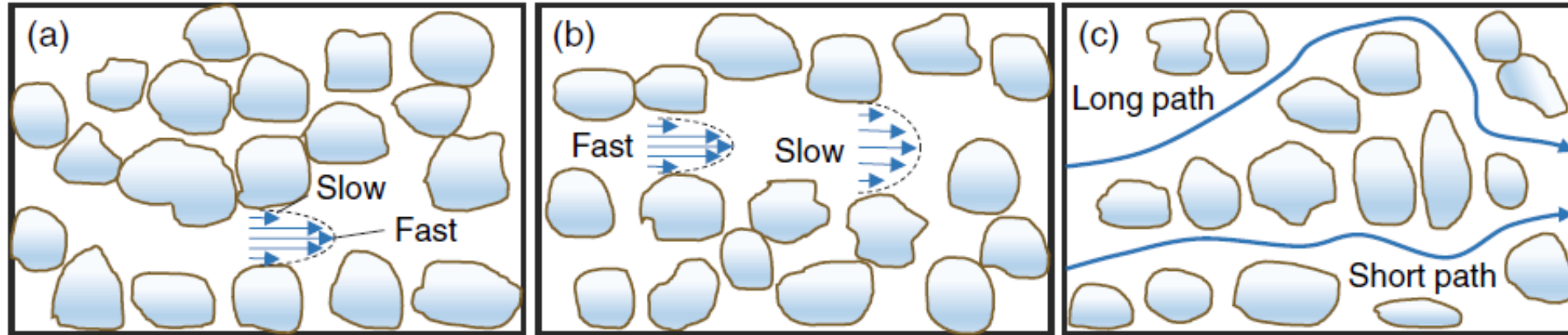


This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

Dispersiyon

- Mekanik Dispersiyon: Hız Farkından kaynaklanan dağılım/taşıma.
- Hidrodinamik Dispersiyon: Mekanik Dispersiyon + Difüzyon

$$D_h = \alpha v + D$$

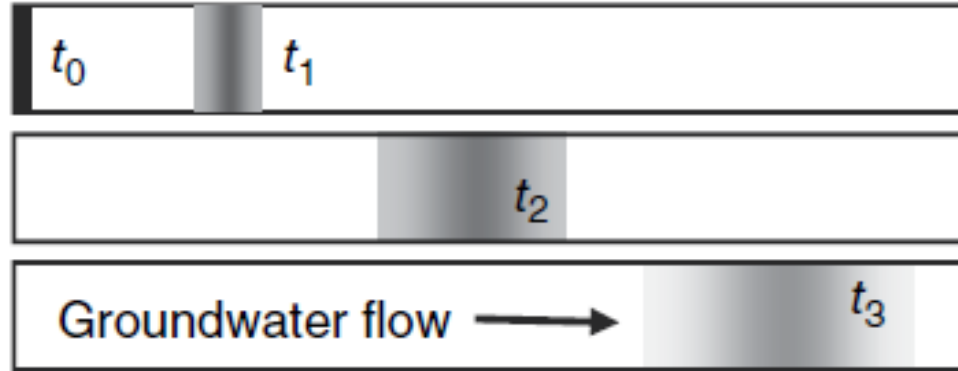


Zhang, Soil and Groundwater Remediation, 2020

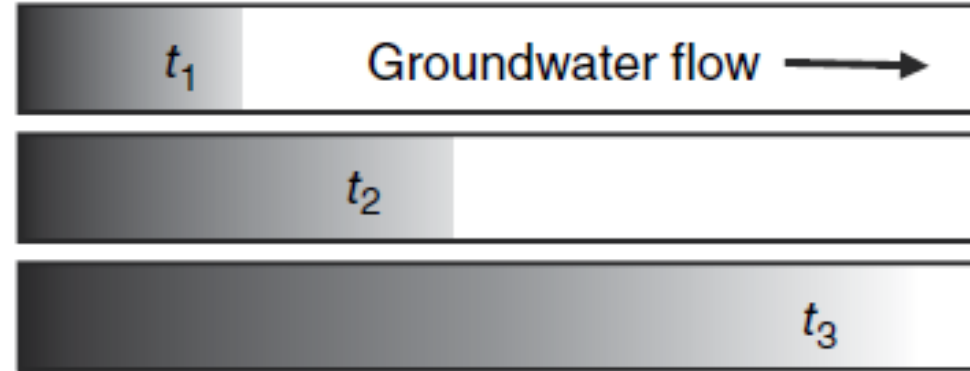


This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

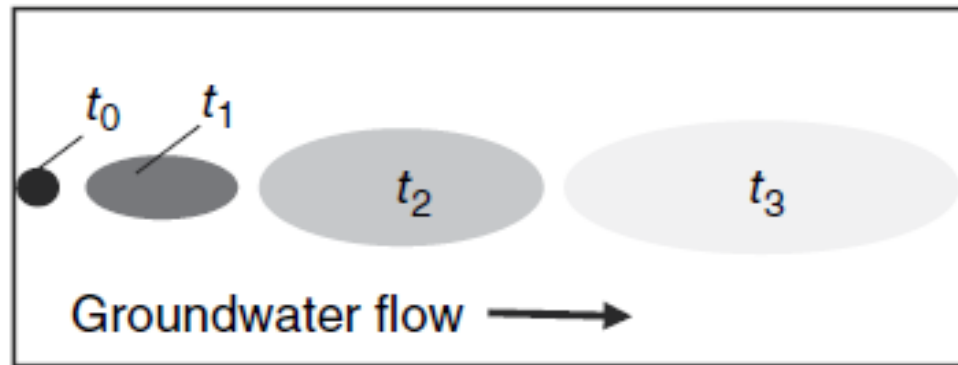
(a)



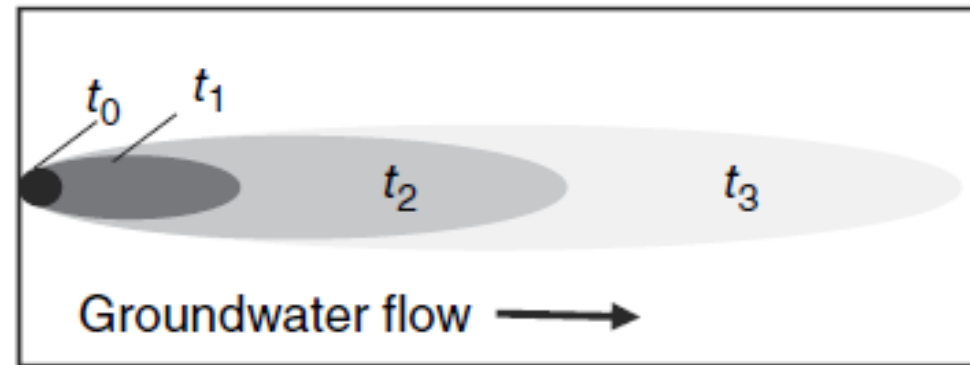
(b)



(c)



(d)



Zhang, Soil and Groundwater Remediation, 2020



This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.



<https://www.youtube.com/watch?v=8Q7C3xrJrpw>



REPUBLIC OF TURKEY
MINISTRY OF ENVIRONMENT,
URBANIZATION AND CLIMATE CHANGE



Environment and Climate Action
Sector Operational Programme



Persistent
Organic
Pollutants





This Project is co-financed by
the European Union and the Republic of Turkey.

THANK YOU...