

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROOKSİDASYON
YÖNTEMİYLE ARITILMASI

CANSU ELGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Baybars Ali FİL (Tez Danışmanı)**
 Prof. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU
 Prof. Dr. Taner YONAR

BALIKESİR, TEMMUZ - 2022

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan **“Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektrooksidasyon Yöntemiyle Arıtılması”** başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cansu ELGÜN

ÖZET

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROOKSİDASYON
YÖNTEMİYLE ARITILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
CANSU ELGÜN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. BAYBARS ALİ FİL)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2022**

Yapılan çalışmalarda kağıt endüstrisi atıksularının farklı deney şartlarında kesikli sistemde elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden olan elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Kağıt endüstrisinden temin edilen atıksuların arıtılması için yapılan çalışmalarda kullanılan 2000 mL hacimli ceketli cam reaktör içerisine 5 mm aralıklarla yerleştirilmiş, 70 mm x 100 mm boyutlarında 4 anot ve 4 katot olmak üzere toplam 8 adet elek tipi plakalar yerleştirilmiştir ve deneyler için 1200 mL atıksu kullanılmıştır. Elektrooksidasyon deneylerinde anot malzemesi olarak kaplanmış elek tipi Ti/IrO₂/RuO₂ ile Ti-Pt elektrotlar ve katot malzemesi olarak kaplanmamış elek tipi Ti elektrot kullanılmıştır. Tüm plakaların yaklaşık ıslak yüzey alanı 2464 cm² ve aktif anodik ıslak yüzey alanı 1078 cm² olarak hesaplanmıştır. Yapılan denemelerde, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), renk, bulanıklık ve AKM (Askıda Katı Madde) gibi kirletici parametrelerinin giderim oranlarına; destek elektrolitsiz ile NaNO₃ (Sodyum Nitrat), Na₂SO₄ (Sodyum Sülfat), NaCl (Sodyum Klorür) ve KCl (Potasyum Klorür) gibi destek elektrolit türleri ve konsantrasyonları, atıksu başlangıç pH değeri ve akım yoğunluğu parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki anot türü (Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti-Pt) için de; 400 devir/dakika karıştırma hızında en etkili pH değeri olarak atıksu doğal pH (~7,5) değeri, 18,55 mA/cm² en etkin akım yoğunluğu, 0,50 M NaCl en etkili destek elektrolit türü ve konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Optimum koşullardaki Ti/IrO₂/RuO₂ anot için %73,20 KOİ, %95,33 AKM, %95,41 renk ve %97,50 bulanıklık; Ti-Pt anot için %52,96 KOİ, %96,92 AKM, %96,12 renk ve %95,38 bulanıklık giderim verimleri elde edilmiştir. Ti/IrO₂/RuO₂ anot için enerji tüketim değeri 154,08 kW-saat/kg KOİ (565,5 kW-saat/m³) olarak hesaplanırken Ti/Pt anot için 312,05 kW-saat/kg KOİ (697,5 kW-saat/m³) olarak elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Elektrooksidasyon, atıksu arıtma, kağıt endüstrisi atıksuyu, Ti/IrO₂/RuO₂ anot, Ti/Pt anot

ABSTRACT

**TREATMENT OF PAPER INDUSTRY WASTEWATER BY
ELECTROOXIDATION
MSC THESIS
CANSU ELGÜN
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING
(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. BAYBARS ALİ FİL)
BALIKESİR, JULY - 2022**

In the studies, the treatment of paper industry wastewater by the electrooxidation method, which is one of the electrochemical treatment methods in the batch system under different experimental conditions, was investigated. A total of 8 sieve type plates, 4 anodes and 4 cathodes of 70 mm x 100 mm dimensions, were placed in the jacketed glass reactor with a volume of 2000 mL used in studies for the treatment of wastewater from the paper industry, at 5 mm intervals, and 1200 mL of wastewater was used for the experiments. In the electrooxidation experiments, coated sieve type Ti/IrO₂/RuO₂ and Ti-Pt electrodes were used as the anode material and uncoated sieve type Ti electrodes were used as the cathode material. The approximate wet surface area of all plates is 2464 cm² and active anodic wet surface area is calculated as 1078 cm². In the experiments, the removal rates of pollutant parameters such as COD (Chemical Oxygen Demand), color, turbidity and SS (Suspended Solids); The effects of supporting electrolyte types and concentrations, wastewater initial pH value and current density parameters such as NaNO₃ (Sodium Nitrate), Na₂SO₄ (Sodium Sulphate), NaCl (Sodium Chloride) and KCl (Potassium Chloride) with no support electrolyte were investigated. According to the results obtained, for both anode types (Ti/IrO₂/RuO₂ and Ti-Pt); wastewater natural pH (~7.5) was the most effective pH value at 400 rpm mixing speed, 18.55 mA/cm² was the most effective current density, 0.50 M NaCl was the most effective supporting electrolyte type and concentration. For Ti/IrO₂/RuO₂ anode at optimum conditions, 73.20% COD, 95.33% SS, 95.41% color and 97.50% turbidity; for Ti-Pt anode, 52.96% COD, 96.92% SS, 96.12% color and 95.38% turbidity removal efficiencies were obtained. While the energy consumption value for the Ti/IrO₂/RuO₂ anode was calculated as 154.08 kW-hour/kg COD (565.5 kW-hour/m³), it was obtained as 312.05 kW-hour/kg COD (697.5 kW-hour/m³) for the Ti/Pt anode.

KEYWORDS: Electrooxidation, wastewater treatment, paper industry wastewater, Ti/IrO₂/RuO₂ anode, Ti/Pt anode

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL ve KISALTMALAR LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Kağıt Endüstrisinin Tanımı.....	3
2.1.1 Dünyada Kağıt Sanayi.....	4
2.1.2 Türkiye’de Kağıt Sanayi	4
2.2 Kağıt Üretim Prosesi.....	5
2.2.1 Birincil Selüloz Üretimi	6
2.2.2 Kullanılmış Kağıttan İkincil Selüloz Üretimi	7
2.2.3 Kağıt Üretim Prosesi	7
2.2.4 Yardımcı İşletmeler.....	8
2.3 Kağıt Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları	9
2.3.1.1 Selüloz üretiminden kaynaklanan çevre sorunları	9
2.3.1.2 Kağıt ve karton üretiminden kaynaklanan çevre sorunları	10
2.3.1.3 Gürültü kirliliği.....	10
2.3.1.4 Hava kirliliği.....	10
2.3.1.5 Katı atıklar	10
2.3.2 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Kaynakları	11
2.3.2.1 Hammaddenin hazırlanmasından kaynaklanan atıksular	12
2.3.2.2 Kağıt hamurunun üretilmesinden kaynaklanan atıksular	12
2.3.2.3 Kağıt hamurunun ağartılması işleminden kaynaklanan atıksular.....	13
2.3.2.4 Kağıt-karton üretiminden kaynaklanan atıksular	14
2.4 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	15
2.4.1 Kağıt Endüstrisi Atıksularındaki Kirlilik Parametreleri	15
2.4.1.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı	15
2.4.1.2 Bulanıklık	16
2.4.1.3 Renk.....	17
2.4.1.4 Askıda Katı Maddeler.....	17
2.4.2 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	17
2.4.3 Literatür Araştırması	20
2.5 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri ve Özellikleri	23
2.5.1 Elektrokimya	23
2.5.1.1 Faraday kanunu	23
2.5.1.2 Elektrokimyasal hücre potansiyeli.....	24
2.5.2 Elektrokimyasal Prosesler	24
2.5.3 Elektroliz	25
2.5.4 Elektrokoagülasyon.....	27
2.5.4.1 Elektrokoagülasyon sisteminin avantajları	28
2.5.4.2 Elektrokoagülasyon sisteminin dezavantajları	29
2.5.4.3 Elektrokoagülasyon teorisi	29

2.5.5 Elektroflotasyon	30
2.5.6 Elektrofiltrasyon.....	30
2.5.7 Elektroflokülasyon	31
2.5.8 Elektrodializ	31
2.5.8.1 Elektrodializ sistemlerinin avantajları	32
2.5.8.2 Elektrodializ sistemlerinin dezavantajları	32
2.5.9 Elektro-Fenton.....	32
2.5.9.1 Elektro-Fenton prosesinin avantajları.....	33
2.5.9.2 Elektro-Fenton prosesinin dezavantajları	33
2.5.10 Elektrokoksiasyon.....	33
2.5.10.1 Elektrokoksiasyon sistemini etkileyen parametreler	36
2.5.10.2 Elektrokoksiasyon sisteminin avantajları	38
2.5.10.3 Elektrokoksiasyon sisteminin dezavantajları.....	38
2.5.10.4 Elektrot dizilimleri.....	39
3. MATERYAL VE METOT.....	40
3.1 Atıksuyun Temini ve Özelliklerinin Belirlenmesi	40
3.2 Elektrokoksiasyon DeneYlerinin Yapıldığı Düzenek.....	40
3.3 Deneysel Şartlar ve Çalışılan Parametrelerin Aralıkları	43
3.4 Analiz Yöntemleri.....	44
3.4.1 KOİ analizi	44
3.5 Hesaplamalarda Yararlanılan Eşitlikler	45
3.5.1 Arıtma verimi hesabı.....	45
3.5.2 Enerji tüketimi hesabı	45
3.5.3 Akım yoğunluğu hesabı	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	46
4.1 Giderim Verimine Destek Elektrolit Türünün Etkisi.....	46
4.2 Giderim Verimine Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi.....	51
4.3 Giderim Verimine Başlangıç Atıksu pH Değerinin Etkisi	56
4.4 Giderim Verimine Uygulanan Akım Yoğunluğunun Etkisi	62
4.5 Enerji Tüketim Değerleri	67
4.5.1 Destek elektrolit türü.....	67
4.5.2 Destek elektrolit konsantrasyonu	69
4.5.3 Başlangıç atıksu pH değeri.....	72
4.5.4 Uygulanan akım yoğunluğu	74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	77
5.1 Destek Elektrolit Türünün Giderim Verimine Etkisi.....	77
5.2 Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi.....	79
5.3 Atıksu Başlangıç pH Değerinin Giderim Verimine Etkisi	82
5.4 Uygulanan Akım Yoğunluğunun Giderim Verimine Etkisi	85
6. KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	103

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Üretilen kağıt türüne göre su tüketimleri.....	6
Şekil 2.2: Kağıt üretimi akım şeması.....	8
Şekil 2.3: Kağıt üretim süreci.....	9
Şekil 2.4: Kağıt makinesinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.5: Kağıt üretimi aşamalarındaki atıksu kaynakları.....	14
Şekil 2.6: Elektroliz hücresi akım şeması.....	26
Şekil 2.7: Kirleticilerin elektrooksidasyon sisteminde parçalanması.....	34
Şekil 2.8: Elektrooksidasyon sisteminde katot ve anot yüzeyinde kirleticilerin parçalanması.....	34
Şekil 2.9: Aktif olmayan (a, b ve e tepkimeleri) ve aktif (a, c, d ve f tepkimeleri) anot yüzeyinde organik bileşiklerin eş zamanlı anodik oksidasyonu.....	35
Şekil 2.10: Klor varlığında organik bileşiklerin anot yüzeyindeki dolaylı oksidasyonu... ..	35
Şekil 2.11: Elektrooksidasyon reaktörü (Tek kutuplu).....	39
Şekil 2.12: Elektrooksidasyon reaktörü (Çift kutuplu).....	39
Şekil 3.1: Elektrooksidasyon deney düzeneği.....	41
Şekil 3.2: Deneysel düzeneğin şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.3: Çalışmalarda kullanılan kağıt endüstrisi atıksuyu.....	42
Şekil 3.4: 18,55 mA/cm ² akım yoğunluğunda ilk 15.dakikada atıksu görünümü.....	42
Şekil 3.5: Kalibrasyon eğrisi.....	45
Şekil 4.1: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DET'nün KOİ giderim verimine etkisi.....	46
Şekil 4.2: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DET'nün AKM giderim verimine etkisi.....	47
Şekil 4.3: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DET'nün renk giderim verimine etkisi.....	47
Şekil 4.4: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DET'nün bulanıklık giderim verimine etkisi.....	48
Şekil 4.5: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün KOİ giderim verimine etkisi.....	49
Şekil 4.6: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün AKM giderim verimine etkisi.....	49
Şekil 4.7: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün renk giderim verimine etkisi.....	50
Şekil 4.8: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün bulanıklık giderim verimine etkisi.....	50
Şekil 4.9: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DEK'nun KOİ giderim verimine etkisi.....	52
Şekil 4.10: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DEK'nun AKM giderim verimine etkisi... ..	52
Şekil 4.11: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DEK'nun renk giderim verimine etkisi.....	53
Şekil 4.12: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DEK'nun bulanıklık giderim verimine etkisi.....	53
Şekil 4.13: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun KOİ giderim verimine etkisi.....	54
Şekil 4.14: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun AKM giderim verimine etkisi.....	55
Şekil 4.15: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun renk giderim verimine etkisi.....	55
Şekil 4.16: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun bulanıklık giderim verimine etkisi.....	56
Şekil 4.17: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi.....	57
Şekil 4.18: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin AKM giderim verimine etkisi.....	58
Şekil 4.19: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin renk giderim verimine etkisi.....	58
Şekil 4.20: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin bulanıklık giderim verimine etkisi.....	59
Şekil 4.21: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi.....	60

Şekil 4.22: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin AKM giderim verimine etkisi.	60
Şekil 4.23: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin renk giderim verimine etkisi.....	61
Şekil 4.24: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin bulanıklık giderim verimine etkisi.	61
Şekil 4.25: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.	62
Şekil 4.26: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun AKM giderim verimine etkisi.	63
Şekil 4.27: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi.	63
Şekil 4.28: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun bulanıklık giderim verimine etkisi.	64
Şekil 4.29: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.	65
Şekil 4.30: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun AKM giderim verimine etkisi.	65
Şekil 4.31: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi.	66
Şekil 4.32: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun bulanıklık giderim verimine etkisi.	66
Şekil 4.33: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DET'nün enerji tüketimine etkisi.....	68
Şekil 4.34: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün enerji tüketimine etkisi.	68
Şekil 4.35: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında DEK'nun enerji tüketimine etkisi.	70
Şekil 4.36: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun enerji tüketimine etkisi.	71
Şekil 4.37: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında atıksu başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi.....	72
Şekil 4.38: Ti/Pt anot kullanıldığında atıksu başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi.....	72
Şekil 4.39: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.....	75
Şekil 4.40: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.....	75
Şekil 5.1: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında destek elektrolit türünün KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.....	78
Şekil 5.2: Ti/Pt anot kullanıldığında destek elektrolit türünün KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.....	78
Şekil 5.3: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün KOİ giderim verimine etkisi.....	79
Şekil 5.4: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.....	81
Şekil 5.5: Ti/Pt anot kullanıldığında destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.	81
Şekil 5.6: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun KOİ giderim verimine etkisi.....	82
Şekil 5.7: Ti/ IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.....	83
Şekil 5.8: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.....	84

Şekil 5.9: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi.	84
Şekil 5.10: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.	86
Şekil 5.11: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.	86
Şekil 5.12: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.	87
Şekil 5.13: Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot kullanıldığında optimum kabul edilen deney koşullarında giderim verimleri.	88
Şekil 5.14: Ti/Pt anot kullanıldığında optimum kabul edilen deney koşullarında giderim verimleri.	88
Şekil 5.15: Her iki anot türü için optimum kabul edilen deney koşullarında enerji tüketimi.	89

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde proseslerde oluşan kirlilikler.....	11
Tablo 2.2: Kağıt hamurundaki potansiyel kirleticiler.....	12
Tablo 2.3: Kağıt hamurundaki potansiyel kirleticiler.....	13
Tablo 2.4: Ağartma işleminden kaynaklanan atıksuların arıtım yöntemleri.	13
Tablo 2.5: Yarı selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.	17
Tablo 2.6: Hurda kağıt, saman ve kağıttan ağartılmamış selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.	18
Tablo 2.7: Ağartılmış selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.	18
Tablo 2.8: Saf selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.	18
Tablo 2.9: Nişasta katkısız kağıt atıksuları deşarj standartları.	19
Tablo 2.10: Nişasta katkılı kağıt atıksuları deşarj standartları.	19
Tablo 2.11: Saf selülozdan elde edilen çok ince dokulu kağıt atıksuları deşarj standartları.....	19
Tablo 2.12: Yüzey kaplamalı, dolgulu kağıt atıksuları deşarj standartları.	19
Tablo 2.13: %5 ten fazla odun lifleri ihtiva eden ancak kırpıntı kağıt yüzdesi yüksek olmayan kağıt atıksuları deşarj standartları.	19
Tablo 2.14: Kırpıntı kağıttan imal edilen kağıt atıksuları deşarj standartları.	20
Tablo 2.15: Parşömen kağıdı atıksuları deşarj standartları.....	20
Tablo 2.16: Çeşitli anot türlerine ait oksijen dönüşüm potansiyelleri.	37
Tablo 2.17: Bazı kimyasal oksidant türlerine ait oluşma potansiyelleri.....	38
Tablo 3.1: Çalışılan kağıt endüstrisi atıksuyunun özellikleri.	40
Tablo 3.2: Arıtımı etkileyen parametreler (Ti/IrO ₂ /RuO ₂ anot).	43
Tablo 3.3: Arıtımı etkileyen parametreler (Ti/Pt anot).....	43
Tablo 3.4: KOİ analizlerinde yararlanılan çözeltilerin hazırlanışları.	44
Tablo 4.1: Destek elektrolit türünün enerji tüketimine etkisi.	69
Tablo 4.2: Destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi.	71
Tablo 4.3: Başlangıç atıksu pH değerinin enerji tüketimine etkisi.....	73
Tablo 4.4: Uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.	76
Tablo 5.1: DET'nün giderim verimine etkisi.	77
Tablo 5.2: DEK'nun giderim verimine etkisi.	80
Tablo 5.3: Başlangıç atıksu pH değerinin giderim verimine etkisi.	83
Tablo 5.4: Uygulanan akım yoğunluğunun giderim verimine etkisi.....	85

SEMBOLE ve KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
AKM	: Askıda Katı Madde
A_s	: Aktif Yüzey Alanı (cm ²)
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C₀	: Başlangıçta Atıksuda Bulunan Kirlenici Konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Herhangi bir t Anında Atıksuda Kalan Kirlenici Konsantrasyonu (mg/L)
dB	: Desibel
DE	: Destek Elektrolit
DEK	: Destek Elektrolit Konsantrasyonu
DET	: Destek Elektrolit Türü
E	: Elektromotor Kuvveti (pil gerilimi)
E⁰	: Standart Elektromotor Kuvveti (pil gerilimi)
E_{A.G.}	: Teorik Ayrışma Gerilimi
E_{Anot}	: Anotta Oluşan Gerilim
EF	: Elektroflotasyon
EK	: Elektrokoagülasyon
E_{Katod}	: Katotta Oluşan Gerilim
EO	: Elektrooksidasyon
F	: Faraday Sabiti
g	: Gram
I	: Akım Şiddeti (Amper)
J	: Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
k	: Tepkime Hız Sabiti
KH	: Karıştırma Hızı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kW	: Kilowatt
L	: Litre
M	: Molarite (Molar)
mA	: Mili Amper
M_A	: Molekül Ağırlığı (g/mol)
mg	: Miligram
MO	: Metal Oksit
n	: Anotun Yüzeyinde Adsorbe Edilmiş Hidroksil Radikali Sayısı
n_e	: Tepkime Sırasındaki Elektron Alışverişi
nm	: Nanometre
OH[•]	: Hidroksil Radikali
Q	: Kütlelerin Etkisi
R	: Organik Bileşik
R_g	: Gaz Sabiti
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
TDS	: Toplam Çözünmüş Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
v	: Reaktördeki Toplam Çözelti Hacmi (m ³)
V	: Uygulanan Potansiyel Fark (Volt)
W	: Enerji Tüketimi (kW-saat/m ³)
η	: Arıtma Verimi
μS	: Mikro Siemens

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim yanı sıra yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca her türlü konuda hoşgörü ve sabır göstererek engin bilgi birikimi ve deneyimlerini esirgmeden büyük bir özveri ile destek olan, ihtiyaç duyduğum her an her konuda kendisine danışabileceğimi içten hissettiren, çalışmalarım süresince karşılaştığım bütün olumsuz durumlarda beni cesaretlendiren ve yardımları sayesinde hızlıca çözülebilen çalışmalarımın keyifle tamamlanmasını sağlayan çok kıymetli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Baybars Ali FİL 'e sonsuz saygılarımı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın bölüm hocalarıma ve aynı zamanda atıksu temininde bana yol gösterici olan sayın hocalarım Prof. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU ile Arş. Gör. Dr. Süleyman UZUNER 'e sonsuz saygılarımı ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında koşulsuz sevgisini esirgemeyerek aldığım kararlarda yanımda olan, her zaman güvenlerini ve desteklerini derinden hissettiğim ve fedakarlıklarımı asla unutamayacağım çok kıymetli canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bahkesir, 2022

Cansu ELGÜN

1. GİRİŞ

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de su; son derece değerli bir doğal kaynaktır ve suya olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Günümüzde hızlı nüfus artışı ile birlikte içme ve kullanma suyuna olan ihtiyacın da artması, endüstriyel alanda su tüketiminin artış göstermesi su kaynaklarının büyük bir hızla tükenmesine sebep olmaktadır. Su tüketimine bağlı oluşan atıksuların arıtıldıktan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmesi de mevcut su kaynaklarının korunması açısından yeterli olmamaktadır. Gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşmenin oldukça önemli üstelik giderek çözülmesi zor hale gelen bir su kirliliği problemini de beraberinde getirdiği yadsınamaz bir gerçektir. Su kirliliği, çevre kirliliğinin en önemli ve başlıca hassas olunması gereken konularından biridir.

Atıksular, çoğunlukla endüstrilerin en yakınında bulunan deniz, göl, ırmak gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinden oluşturacakları kirlilik bu ortamlarda ekolojik dengenin bozulması ve alıcı ortamın farklı amaçlarla kullanım olanağının kaybolması gibi son derece önemli ve olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Yerleşim yerlerinde ya da yerleşim yerlerine yakın kurulan kağıt, tekstil, gıda, kimya ve deri gibi endüstriler alıcı ortamlarda yüksek miktarlarda kirliliklere sebep olmaktadır. Ancak son yıllarda, toplumun da bilinçlenmesiyle birlikte doğadaki dengeyi olumsuz yönde etkileyebilecek bu durumun önüne geçebilmek adına atıksuları uzaklaştırmadan önce uygulanması gereken arıtım zorunluluğu; atıksulardaki kirlilik kaynakları, miktarları ve etkilerinin araştırılarak, bu kirliliklerin nasıl bertaraf edilebileceği hakkında yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır.

Alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce endüstriyel atıksular belirli metotlarla arıtılmalıdır. Biyolojik arıtım sistemleri, membran arıtım sistemleri, kimyasal koagülasyon, flotasyon, adsorpsiyon, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon gibi elektrokimyasal arıtım sistemleri bu yöntemlerden bazıları arasındadır.

Kağıt endüstrisi, gerek üretimde kullanılan su miktarı bakımından gerekse atıksuda bulunan kirlilik yükü açısından ciddi boyutlarda çevre kirliliğine neden olan endüstrilerden biridir. Kağıt üretiminde kullanılan su miktarının içerisinde biyolojik olarak ayrışması zor olan organik ve inorganik kirleticileri içermesi, bu endüstrileri çevresel açıdan daha da özenli ve hassas olunması gereken kurumlar haline getirmiştir. Kağıt üretimde kullanılan hammaddelere, ilave edilen katkı maddelerine ve uygulanan prosesin türüne bağlı olarak kirlenmeler olduğu gibi birçok çeşitli toksik bileşik de atıksuya verilmektedir. Yani, kağıt endüstrilerinden çıkan atıksuların özellikleri, içerik ve miktar açısından kuruluşan

kuruluşa farklılık göstermesine rağmen alıcı ortamlarda son derece büyük ve tehlikeli kirlilik problemlerine sebep olmaktadır.

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında en sık kullanılan yöntemler adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtım yöntemleridir. Kağıt endüstrisi atıksularının arıtılmasına yönelik yapılan çalışmalarda, biyolojik yöntemlerle arıtma konusunda halihazırda fazla sayıda çalışma bulunmasına karşın doğrudan elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı çalışmalara çok daha az rastlanılmaktadır.

Bu çalışmada, Balıkesir ilinde bulunan 300.000 ton/yıl kraft kağıt üretim kapasiteli bir fabrikadan temin edilen kağıt endüstrisi atıksularının kesikli sistemde elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Bu amaçla, elektrooksidasyon yönteminde optimum KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderimine; destek elektrolit türünün ve konsantrasyonunun, başlangıç atıksu pH 'sının, akım yoğunluğunun ve farklı anot türlerinin etkileri incelenerek yapılan çalışmalarda ayrıca olası büyük ölçekli uygulamalara temel oluşturacak uygun işletme şartlarının belirlenmesine yönelik de çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kağıt Endüstrisinin Tanımı

Ahşabı hammadde olarak kullanan kağıt endüstrisi; kağıt, mukavva, kağıt hamuru ve diğer selüloza dayalı ürünleri üreten bir endüstridir. Atık kağıtlar, odun ve bitkilerden; odun hamuru, selüloz ve kağıt hamuru üretilmesi ve üretim esnasında oluşan ara ürünlerin kağıda dönüştürülmesine kadar geçen proses aşamalarını kapsayan bir sanayi koludur.

Son zamanlarda kağıt ürünleri üretiminde kullanılmış kağıtların değerlendirilmesi de çok büyük önem kazanmıştır. Kağıt endüstrisi, hammadde hazırlama, selüloza dönüştürme, ağartma işlemi ve kağıt ürünlerine dönüştürme aşamalarını kapsamaktadır (OAİB 2014). Ara ürün olarak selüloz, kağıt ve karton ise nihai ürün olarak bilinmektedir (Anonim 2005). Karton ve kağıdın işlevsel kullanımına göre çeşitli ürünler mevcuttur. Kağıt endüstrisi ve kağıt hamuru tesisleri; mekanik yöntemle yapılan kağıt hamuru, sülfat (kraft) hamuru, sülfat hamuru ve kağıt üretim fabrikaları olarak sınıflandırılabilir (Anonim 2013).

Birim üretim başına tüketilen su miktarı açısından bakıldığında dünyada kimya ve metal endüstrilerinden sonra kağıt endüstrisi üçüncü sırada yer almaktadır (Dumlu 2014). Yüksek miktarlarda su kullanımına göre üretimden sonra çıkan atıksu miktarı ve atıksuyun bünyesindeki kirlilik yükü de diğer endüstri kollarına oranla oldukça fazladır. Üretimde kullanılan hammaddelere, eklenen katkı maddelerine ve üretim prosesine bağlı olarak kağıt endüstrisinden kaynaklanan kirlenmeler değişiklik göstermektedir (Özçelep 2009). Kağıt endüstrisinin ana ham maddesi odundur ve odunun hamur haline getirilmesinde, susuzlaştırma, eleme ve yıkama işlemlerinden kaynaklanan karbonhidrat, lignin ve çeşitli ayrıştırıcılar atıksuya geçmektedir. Bahsedilen bileşiklerin biyolojik ayrışabilirliği genellikle oldukça düşüktür. Aynı zamanda uygulanan proses türüne göre de reçineler, inorganik klorlu bileşikler, doymamış yağ asitleri, uçucu organikler gibi birçok toksik bileşik atıksuya verilmektedir (Pokhrel and Viraraghavan 2004).

Literatürde kağıt endüstrisi atıksularının arıtılması için yapılan çalışmaların büyük bir kısmı biyolojik arıtma prosesleri üzerine dikkat çekmektedir. Biyolojik olarak arıtılmış kağıt endüstrisi atıksularının içeriği; askıda katı maddeler, mikroorganizmalar, biyolojik ayrışmaya dayanıklı ve suya renk veren organik maddeler açısından oldukça zengindir. Üstelik kağıt endüstrisi atıksularının içeriğinde biyolojik parçalanabilirliğinin düşük olması ve toksik kirleticiler bulundurmasından dolayı biyolojik proseslerin TOK ve KOİ giderimi

konusunda yetersiz kaldığı görülmüştür. Ayrıca bu proseslerin büyük ölçekli uygulamalarında işletme zorluğu yarattığı bilinen bir durumdur. Öte yandan kimyasal yöntemlerde, ayrıca bertaraf edilmesi gereken son derece önemli miktarlarda çamur oluşumu söz konusudur. Kağıt endüstrisi atıksularında; kolloidal parçacıklar ve askıda katı maddeler (Akpınar and Çakmakkaya 2014) bulunması nedeniyle oluşan bulanıklık, dinlendirme ve filtrasyon gibi klasik metotlarla giderilememektedir.

Son zamanlarda yapılan bilimsel çalışmalar, bu atıksuların fizikokimyasal süreçlerle arıtılabilirliği üzerine yoğunlaşmış olup biyolojik parçalanabilirliği düşük ve toksik yapıdaki organik maddelerin arıtılması için elektrokimyasal yöntemlerin kullanılmasıyla çok daha etkili sonuçların alındığı görülmüştür (İsrailides et al. 1997, Naumczyk et al. 1996, Rajkumar and Palanivelu 2004, Rao et al. 2001, Vlyssides et al. 2003). Bundan dolayıdır ki, kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında bahsedilen yöntemlere kıyasla daha çok avantaj sahibi olan elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin kullanımı tercih edilmektedir.

2.1.1 Dünyada Kağıt Sanayi

Dünya genelinde kağıt-karton üretimi yaklaşık olarak 413 milyon ton olarak bilinmektedir. FAO-Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün belirlemiş olduğu istatistiklere bakıldığında 2016 yılında kağıt-karton üretiminin; 235 milyon tonunu (%57) ambalaj ve etiket kağıtları, 100 milyon tonunu (%25) yazı ve baskı kağıtları, 32 milyon tonunu (%8) temizlik kağıdı, 24 milyon tonunu (%6) gazete kağıdı ve 16 milyon tonunu (%4) diğer kağıt ve karton ürünlerinin imalatı oluşturmaktadır (Unece 2018).

Kişi başına kağıt-karton tüketimi ülkelerin kalkınmışlık göstergelerinden birisi haline gelmiştir. Genel olarak bakıldığında kağıt-karton tüketimi günde yaklaşık olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde 334 kg, Finlandiya, Danimarka, Belçika, İngiltere ve Almanya'da 200 kilogramın üzerindedir. Ülkemizde kağıt ve karton ürünleri tüketimi günde kişi başına 75 kilogramdır. Ülkemiz genelinde ise kağıt ve karton tüketimi yıllık yaklaşık 6 milyon ton olarak belirlenmiştir (Unece 2018).

2.1.2 Türkiye'de Kağıt Sanayi

Kağıt endüstrisi Türkiye'de; Mehmet Ali Kağıtçı'nın 1934 yılında kağıt sanayisinin öncüsü olarak İzmit'te kurduğu İzmit Kağıt Fabrikası'nın 12.000 ton/yıl kapasiteyle 1936 yılında üretime başlaması ile hamle yapmıştır. Sonrasında 1944 yılında İzmit İkinci Kağıt

Fabrikası, 1954 yılında da Üçüncü Kağıt Fabrikası açılmıştır. 1955 yılında Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları İşletmesi Kanunu yürürlüğe girerek SEKA kurulmuştur ve birbiri ardına büyük kağıt fabrikaları devreye girmiştir. SEKA'nın 8 fabrikasının yanı sıra özel sektöre ait fabrikalarda bulunmaktadır (Kocabaşoğlu et al. 1996). Dünya sıralamalarına göre ülkemiz, kağıt-karton üretiminde 20.sırada, tüketiminde ise 15. sırada yer almaktadır (Bayrak et al. 2020).

2.2 Kağıt Üretim Prosesi

Kağıt üretim prosesini; odun ve mevsimlik bitkilerden ya da atık kağıtlar gibi hammaddelerden elde edilen selülozun, kullanılmış kağıt hamuru ve odun hamurunun birtakım mekanik ve kimyasal işlemler sonucu kağıda dönüştürülmesi sırasında uygulanan bütün işlem basamakları oluşturmaktadır. Kağıt üretiminde temel unsur, bitkisel maddelerin liflerinin saçaklandırılıp birbirine bağlanması sonrasında tabaka halinde bir malzeme elde edilmesidir. Selülozlar ara ürünü oluştururken kağıt-karton ve dosya, defter, ambalaj, peçete, havlu kağıt gibi ürünler de son ürünleri oluşturur.

Kağıt üretimi, kullanılan kağıt hamuru (hammadde) ve üretilen son ürüne göre şöyle sınıflandırılabilir;

a) Hammaddeye göre;

Hamur selülozlar (diğer bitkilerden üretilen); odun dışında çeltik ve buğday sapı, kamış, kendir, kenevir gibi mevsimlik ya da yıllık bitkilerden kimyasal olarak elde edilen beyazlatılmış/beyazlatılmamış hamur ile selülozları ifade eder.

Odun selülozları; çam, ladin, kayın, köknar, okaliptüs ve kavak ağaçlarının odunlarından oluşan ve termo mekanik, mekanik ve kimyasal termo mekanik yöntemlerle üretilen beyazlatılmış/beyazlatılmamış hamur ile selülozları ifade eder.

Atık kağıt hamuru; yalnızca kağıt ve karton üretilmesinde kullanıma uygun atık kağıt, kırpıntı kağıt, hurda kağıt, toplama kağıt ya da geri kazanılmış kağıt olarak farklı türlerde ifade edilen kullanılmış (atık) kağıtların oluşturduğu kağıt hamurunu ifade eder.

b) Üretilen kağıt türüne göre;

Yazı kağıtları; yazı yazılabilen ve baskı yapılabilen kağıtlar olup istenildiği takdirde yüzey kaplama işlemi yapılabilir.

Temizlik kağıtları; selüloz ve eser miktarda odun hamuru ile atık kağıt içeren, düşük gramajlı olan kağıtlardır.

Gazete kağıdı; gazetelerin basılması için üretilen, büyük miktarlarda mekanik odun hamuru ve az miktarlarda kimyasal selüloz içeren kağıtlardır.

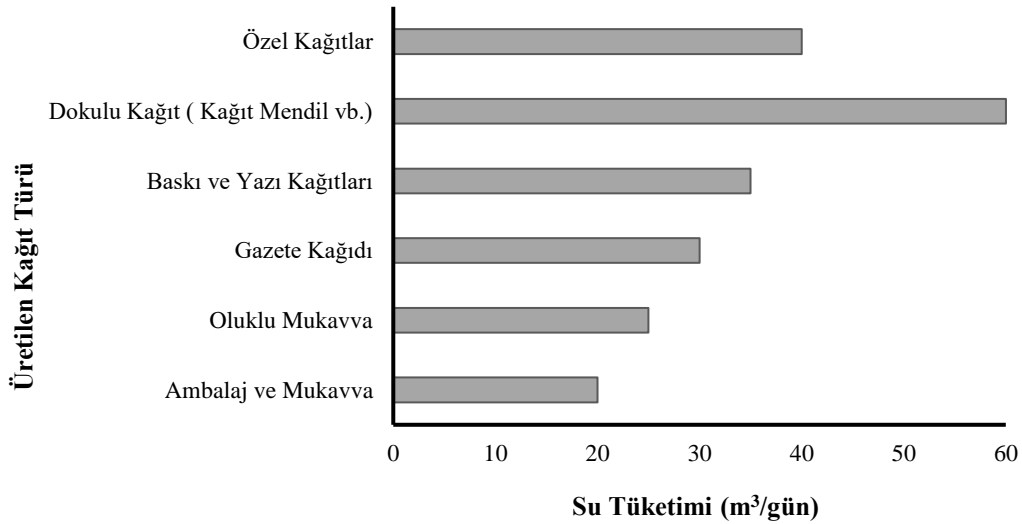
Ambalaj kağıtları; selüloz ya da atık hamurundan ambalaj malzemesi olarak kullanılması için üretilen kağıtlardır.

Kartonlar; yüksek gramajlı olup tek ya da çok katlı ancak genel olarak kalın olan kağıtlardır.

Mukavva; kırılabilir eşyaların ambalajlanmasında kullanılabilir olup bir veya daha fazla oluklu tabakanın alt/üst yüzeylerinin düz tabakayla kaplanması sonucu üretilir.

Özel kağıtlar; mukavemeti yüksek, gramajı düşük ancak sigara kağıdı gibi ince olan kağıtlardır.

Şekil 2.1’de üretilen kağıt türüne göre su tüketimleri verilmiştir (Dumlu 2014, Thompson et al. 2001).



Şekil 2.1: Üretilen kağıt türüne göre su tüketimleri.

2.2.1 Birincil Selüloz Üretimi

Genellikle yüksek sıcaklıklarda kimyasal pişirme çözeltisi ile ligninin ayrışması ve liflerin ağaç dokusundan ayrılması prensibine göre selüloz üretimi gerçekleştirilmektedir. Kimyasal selüloz üretim prosesinin kraft (sülfat) ve sülfite prosesleri olmak üzere iki farklı türü bulunmaktadır.

2.1.1.1 Kraft (Sülfat) Prosesi

Kraft olarak bilinen ya da diğer adıyla sülfat prosesi, selüloz üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Sülfat prosesi denilmesinin nedeni geri kazanım döngüsünde azalan

kimyasalları telafi etmek amacıyla “sodyum sülfat” (Na_2SO_4) eklenmesidir. Sülfat prosesi ile üretilen selülozun dayanıklılığı diğer yöntemlere kıyasla daha yüksektir. Prosesin en büyük dezavantajı ise, kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan koku problemi.

2.1.1.2 Sülfat Prosesi

Bazı durumlarda sülfat prosesinin kraft prosesine göre avantajları olsa bile sülfat prosesinde üretilen selüloz dayanıklılığının sülfat prosesinde üretilen kadar iyi olmaması nedeniyle daha az ve kısıtlı olarak üretim gerçekleştirilmektedir.

2.2.2 Kullanılmış Kağıttan İkincil Selüloz Üretimi

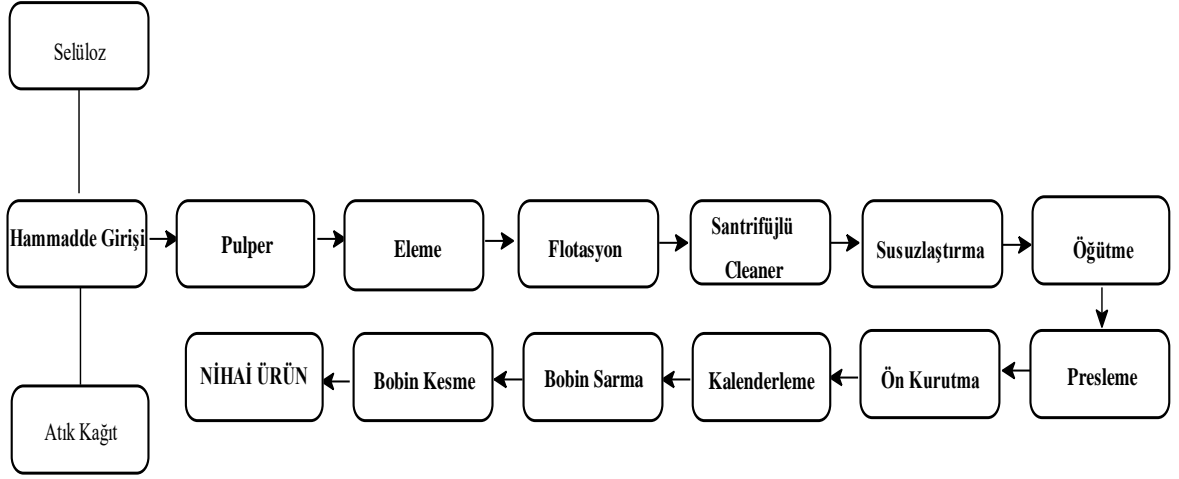
Karton ve kağıt gibi atık olarak uzaklaştırılan ambalaj malzemeleri hammadde olarak balyalar halinde alınmaktadır. Üretim sistemine girişte uygun miktarda kullanılmış kağıt, su ve kimyasal ilavesiyle sulu ortamda tekrar kağıt hamuru formuna getirmek amacıyla yapılmış özel bıçakları olan karıştırıcılara yani pulperlere aktarılmaktadır. Daha sonra ilgili proses aşamalarından geçerek kullanılmış kağıttan selüloz üretimi gerçekleştirilmiş olmaktadır. Atık kağıttan üretilmiş olan selülozun kullanımından önce genellikle formamidin sülfirik asit (FAS) ya da hidrosülfirik asit, hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi kimyasallar ile ağartılmaktadır.

2.2.3 Kağıt Üretim Prosesi

Mekanik ve kimyasal prosesler yardımıyla ham ağaçtan üretilen birincil selüloz ve atık (kullanılmış) kağıttan üretilen ikincil selüloz, kağıt üretim tesislerinde işlenerek kağıt, karton ve mukavva gibi ürünler elde edilmektedir. Kağıt üretim prosesinde temel unsur, selüloz hamurlarının kağıt makinesinde susuzlaştırılmasıdır.

İlk üretildiğinde kağıt pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Yazma ve baskı kalitesini arttırmak amacıyla pürüzsüz bir yüzey elde etmek için ise üretilen kağıtlara yüzey kaplama, boyama ve kalenderleme (perdahlama) uygulaması gibi yüzey işlemleri uygulanmaktadır.

Kağıt üretimi akım şeması Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Şen 2003).

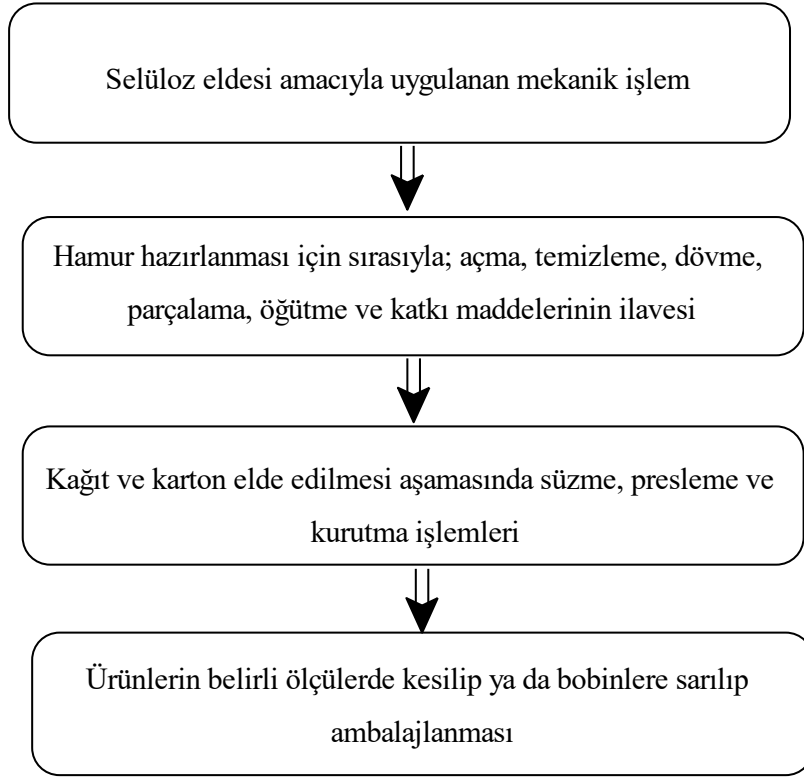


Şekil 2.2: Kağıt üretimi akım şeması.

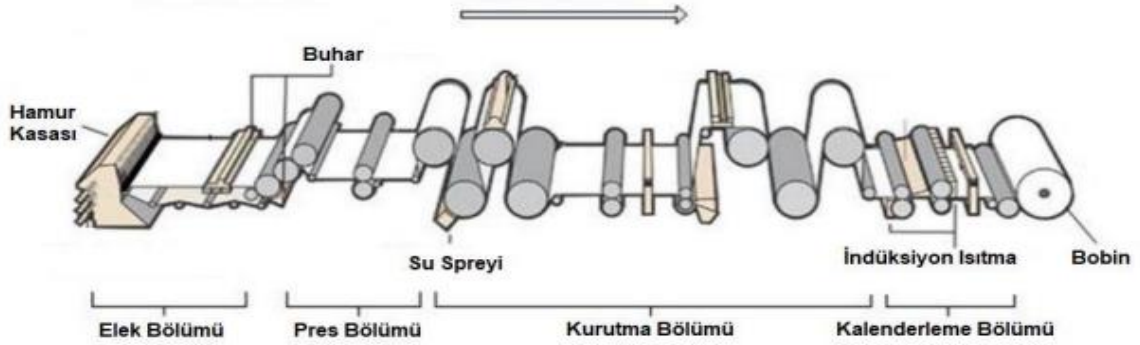
2.2.4 Yardımcı İşletmeler

İşletmelerde yüksek basınçta buhar kullanılmaktadır. Bunun nedeni, farklı proses safhalarında uygulanan yüksek sıcaklıkların elde edilebilmesidir. Kağıt üretim ve selüloz tesislerinde; kimyasal hazırlamada, kazan suyu ve diğer proses basamaklarında gerekli olan yumuşak su ihtiyacı nedeniyle su arıtma tesisleri bulunmaktadır.

Kağıt üretim ve selüloz tesislerinden kaynaklı atıksular, yüksek miktarda organik kirlilik ve katı madde içeriğine sahip olduğundan tesislerde atıksu arıtma tesisleri de bulunmaktadır. Şekil 2.3'te kağıt üretimi süreci özet olarak verilmiştir. Kağıt makinesinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Sektörel uygulama kılavuzu 2017).



Şekil 2.3: Kağıt üretim süreci.



Şekil 2.4: Kağıt makinesinin şematik gösterimi.

2.3 Kağıt Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları

Kağıt endüstrisi ile ilgili atıklar “selüloz üretimi kaynaklı atıklar” ve “kağıt üretimi kaynaklı atıklar” olmak üzere iki bölümde incelenmektedir.

2.3.1.1 Selüloz üretiminden kaynaklanan çevre sorunları

Hammaddedeki selülozun saflaştırılmasında alkali ortamda ligninin pişirilerek ayrılması esnasında uygulanan yöntemde farklı koyulukta kırmızı renk ve kahverengi atıksular oluşmaktadır. Kimyasalların bir kısmı geri kazanım tesislerinde geri kazanılır ancak bu

atıksular genellikle içerdikleri lignin bileşiklerinden dolayı koyu renklidir. Nötralize edildiğinde toksik olmayan bu atıksular renk ve içeriklerindeki yüksek miktarda organik madde yükü sebebiyle doğrudan doğaya deşarj edilemezler. Bu atıksuların arıtılması için fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri etkili olarak kullanılmaktadır ve yaklaşık %80 renk, %60 KOİ giderimi mümkün olabilmektedir (Teşkilatı 2000). Bununla beraber anaerobik sistemler ile birlikte yapılan arıtmalarda KOİ ve renk giderimi üzerine daha yüksek arıtma verimleri elde edilebilir. Sülfat pişirme yöntemi, kimyasal selüloz üretimi için kullanılan en yaygın yöntem olup sonuçta elde edilen kağıt hamurunu klor ile beyazlatma esnasında açığa çıkan fenoller, klorlanmış organik maddeler de çevreye önemli ölçüde zararlar vermektedir.

2.3.1.2 Kağıt ve karton üretiminden kaynaklanan çevre sorunları

Kağıt hamurunun kağıt makinesinde kağıt formuna dönüştürüldüğü sırada organik madde miktarı düşük, AKM 'si yüksek olan beyaz renkli atıksular oluşmaktadır. Beyaz renk, dolgu maddesi olarak kullanılan kalsit ile kaolinden ve selüloz liflerinden meydana geldiği gibi çevre üzerine etkileri görsel olduğu kadar içeriklerindeki organik maddeler nedeniyle alıcı ortamda istenmeyen bakterilerin üremesini hızlandırdıkları için önemlidir. Kağıt makinesi atıksularının fiziko-kimyasal yöntemlerle arıtılmasında AKM ve KOİ için yüksek giderim verimleri elde edilebilmekte ve bu hali ile atıksular proste geri kullanılabilir nitelikte olmaktadır.

2.3.1.3 Gürültü kirliliği

Kağıt ve selüloz üretim tesislerinin bazı alanlarında 100 dB 'e kadar ulaşan gürültüler esastır. Gürültü kirliliğinin önlenmesi için alınması gereken ilk tedbir kaynağında azaltma olmalıdır.

2.3.1.4 Hava kirliliği

Enerji elde etmek için yakılan kimyasal selüloz, kömür ve fuel-oil kaynaklı açığa çıkan gazlar ile kükürdioksit kötü koku ve hava kirliliğine neden olan etmenlerdir.

2.3.1.5 Katı atıklar

Kullanılmış kağıttan üretim yapıldığında atık kağıtların içinden çıkabilecek poşet, taş, plastik gibi maddeler ile üretim sonucu arıtma tesisinden çıkan arıtma çamuru kağıt

üretiminde katı atıkları oluşturmaktadır. Katı atıklar oldukça çok miktarlarda olduğundan genellikle belediyelerin düzenli depolama sahalarına gönderilerek bertaraf edilmektedir.

2.3.2 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Kaynakları

Kağıt hamuru üretimi gerek kirletici etkileri gerekse su kullanımı açısından çevrenin kirlenmesine neden olan oldukça önemli endüstrilerden biridir. Kağıt endüstrisi, diğer endüstri kolları ile kıyaslandığında birim üretim başına su kullanımı ve miktarı ile kirlilik yükü açısından oldukça fazladır. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminden kaynaklı kirlenme çoğunlukla üretim sırasında kullanılan hammaddeler ve ilave edilen katkı maddeleri ile üretim proseslerinden oluşmaktadır (Leblebici 1995).

Genel olarak kağıt ve kağıt hamuru üretiminde; hammaddenin hazırlanması, kağıt hamurunun üretilmesi, kağıt hamurunun ağartılması ile kağıt üretim süreci daha çok suyun kullanıldığı prosesler olup bu aşamalarda oluşan kirlilikler de Tablo 2.1’de belirtilmiştir (Leblebici 1995, Pokhrel and Viraraghavan 2004).

Tablo 2.1: Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde proseslerde oluşan kirlilikler.

Hammadde Hazırlanması	Atıksuda; biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ ₅), askıda katı maddeler (Akpınar and Çakmakkaya 2014), çakıl, kum ve lif bulunmaktadır.
Pişirme Kazanı	Siyah likör lignin ve pişirme kimyasallarını içermektedir. Atıksu; yağ asitleri, reçineler, KOİ, BOİ ₅ , renk, uçucu organik bileşenler (metanol, alkoller, aseton, fenoller) içermektedir.
Hamurun Yıkanması	Atıksular; KOİ, BOİ ₅ , yüksek pH ve askıda katı maddeler (Akpınar and Çakmakkaya 2014) içermektedir. Ayrıca koyu renklidir.
Hamurun Ağartılması	Atıksular çözünmüş halde karbonhidrat, lignin, KOİ, renk, klorat gibi anorganik klor bileşikleri; klorofenoller ve dioksinler gibi organoklor bileşikleri; metil klorür, aseton, karbondisülfür, klorometan, kloroform içermektedir.
Kağıt Üretimi	Atıksular; organik bileşikler, parçacıklı atıklar, anorganik boyalar, aseton ve KOİ içermektedir.

Bahsedilen proseslerde suyun kullanılma nedenleri; (Leblebici 1995).

1. Odun, su yardımıyla taşındığından taşıyıcı olarak
2. Lignin gibi maddeleri kağıt hamurundan ayırırken temizleyici olarak
3. Kimyasal çözeltilerin hazırlanmasında çözücü ya da karıştırıcı olarak

Tablo 2.2: Kağıt hamurundaki potansiyel kirleticiler.

Parametreler	Odunun Hazırlanması	Kağıt Hamurunun Üretimi	Kağıt Hamurunun Ağartılması	Kağıt Üretimi
Debi (m ³ /ton)	1-4	50-150	115-230	40-80
pH	-	7,6-9,5	4,5-8	-
Renk	50	100-1000	-	-
AKM (mg/L)	500-2400	75-350	50-75	500-1000
BOİ ₅ (mg/L)	60-250	1000-3500	500-1500	100-2500

Tablo 2.2’de kağıt endüstrisinde farklı üretim proseslerindeki su tüketimi ve kirlilik yükleri gösterilmiştir (Leblebici, 1995).

2.3.2.1 Hammaddenin hazırlanmasından kaynaklanan atıksular

Kağıt endüstrisinde kabuk soyma işlemi genel olarak tamburlu sistemler ile yapılmaktadır. Kabukların su ile ıslatılması, daha hızlı sökülebilmeleri için gereklidir. Fakat son zamanlarda tamburlu sistemlerde kuru yöntem kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Islak yöntemlerle kabuk sökülmesinde; azotlu ve fosforlu bileşikler ile askıda maddeler de suda çözünerek kokulu ve koyu renkli bir atıksu oluşmasına neden olmaktadır. Buna karşılık kuru yöntemdeki kirlilik yükü ıslak yönteme kıyasla daha düşüktür (Leblebici 1995).

2.3.2.2 Kağıt hamurunun üretilmesinden kaynaklanan atıksular

Kağıt üretiminde oluşan kirliliğin büyük bir miktarı kağıt hamurunu hazırlama basamaklarından meydana gelir (Şengül 1991). Hammaddedeki selülozun saflaştırılmasında alkali ortamda ligninin pişirilerek ayrılması esnasında uygulanan yönteme göre de farklı koyulukta kahverengi ve kırmızı renkte atıksular oluşmaktadır. Kimyasalların bir kısmı geri kazanım tesislerinde geri kazanılır ancak bu atıksular genellikle içerdikleri lignin bileşiklerinden dolayı koyu renkli olup bir miktarda odun karbonhidratları, hemiselüloz ve selüloz içerirler. Nötralize edildiğinde toksik olmayan bu atıksular içeriklerindeki yüksek organik madde yükü ve renkleri sebebiyle doğrudan doğaya verilmezler (Anonim 2000). Kağıt hamurundaki potansiyel kirleticiler Tablo 2.3’te verilmiştir (Ali and Sreerkrishnan 2001).

Tablo 2.3: Kağıt hamurundaki potansiyel kirleticiler.

Kirleticiler	Kirletici Kaynakları
Gazlar	Kraft hamuru ve geri kazanım proseslerinden kaynaklanan kötü kokulu gazlar; H ₂ S ile kireç fırınları ve ısı geri kazanım fırınlarından kaynaklanan gazlar; SO ₂ ve SO ₃
Artık maddeler	Çözünmemiş kolloidal organik maddeler; şekerler, hemiselüloz, renk içeren lignin bileşikleri, renk veren elyaflar ve kabukların soyulmasından kaynaklı askıda katı maddeler, ağartma prosesinden kaynaklı klorlu bileşikler, NaOH, Na ₂ SO ₄ , çözünmemiş inorganikler
Partikül maddeler	Uçucu kül; kömür ve kabukla çalışan kazanlardan kaynaklı
Katı maddeler	Arıtma bölümü ve geri kazanım bölümünde meydana gelen çamurlar ile kabuk, kum ve diğer proses atıkları

2.3.2.3 Kağıt hamurunun ağartılması işleminden kaynaklanan atıksular

Odunun hamurlaştırılmasından sonra imal edilecek olan kağıdın kullanım amacına göre ağartma işlemi yapılmaktadır. Ağartma işlemi yapılan tesislerde kağıt hamuru üretiminden oluşan atıksulara pişirmeden kaynaklanan kirlilik yükünün yanı sıra klor ile kağıt hamurunun ağartılması esnasında oluşan düşük pH'lı, açık saman renkli ve yüksek miktarda organik madde içeren atıksular dahil olmaktadır. Bu atıksular bünyelerinde bulunan kanserojen, mutajen ve toksik klorlu organik bileşiklerden dolayı çevre için önemli bir sorun olmaktadır (Anonim 2004). Ağartma işleminden kaynaklanan atıksuların arıtım yöntemleri Tablo 2.4'te verilmiştir (Sridhar et al. 2011).

Tablo 2.4: Ağartma işleminden kaynaklanan atıksuların arıtım yöntemleri.

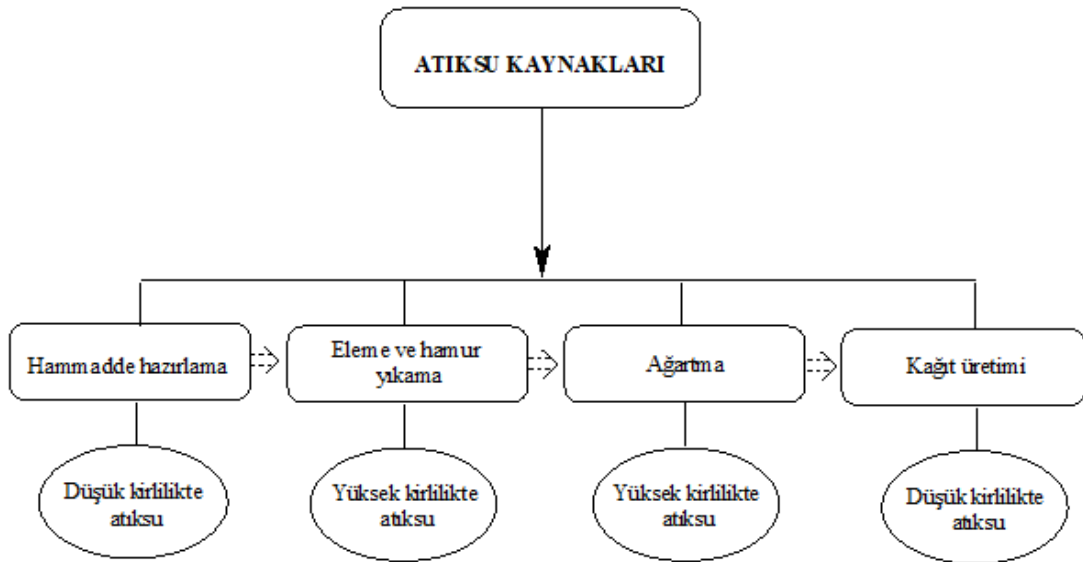
Arıtım Yöntemleri	% KOİ Giderimi	% RENK Giderimi
Elektrokimyasal	90	90
İleri oksidasyon	-	66-72
Elektrooksidasyon	28	-
Kimyasal çöktürme	90	-
Foto-fenton oksidasyonu	20	-
Biyolojik arıtım	50	92-95

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin, bünyesinde organik ve inorganik kirlilikleri barındıran endüstriyel atıksuların arıtımında kullanımı artarak devam etmektedir. Literatürde kentsel atıksu, içme suyu, sızıntı suyu, yağ, metal, tekstil sanayi atıksularının

arıtılmasına; elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon gibi elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin kullanımının ve uygunluğunun araştırıldığı birçok çalışma mevcuttur (Inan et al. 2004, Lai and Lin 2003, Pouet and Grasmick 1995, Tsai et al. 1997, Zhou et al. 2007).

2.3.2.4 Kağıt-karton üretiminden kaynaklanan atıksular

Kağıt üretiminde atıksular; elekler, duşlar, karıştırma tankları ve kağıt makinesinden geçen sulardan meydana gelmektedir. Ayrıca kağıt üretiminde kullanılan farklı dolgu maddeleri de atıksulara karışmaktadır. Kağıt hamurundan kağıt üretilen kağıt makinesinden; organik madde miktarı düşük ve askıda katı madde miktarı yüksek olan beyaz renkli atıksular oluşmaktadır (Anonim 2000, Şengül 1991). Kağıt üretimi aşamalarındaki atıksu kaynakları Şekil 2.5'te verilmiştir (Garg 2012).



Şekil 2.5: Kağıt üretimi aşamalarındaki atıksu kaynakları.

Hammaddenin özelliklerine, selüloz hamurunun üretim metoduna, kağıdın gramajına ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak üretilen kağıt ve kağıt ürünlerinin kalitesi de değişiklik göstermektedir. Üretim sırasında kullanılan liftlerin uzunluğu ve mukavemeti ile uygulanan üretim yöntemi ise kağıdın dayanıklılığıyla ilişkilidir (OAİB 2014). Kağıt ve karton gruplarının üretim teknolojilerine, makine özelliklerine ve üretimde kullanılan hammaddelere göre de üretim proseslerinde değişiklikler ortaya çıkmaktadır (Bayraktar 2004).

2.4 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Kağıt hamuru hazırlama atıksuları; pişirme, yıkama, ağartma, kalınlaştırma, elyaflarına ayırma işlemleri nedeniyle oluşur ve bu atıksular bünyelerinde; ağartma için kullanılan sodyum sülfid, kimyasal maddeler, hidroksiller, kil, kağıt, boyalar, kazein, elyaflar ve yağ-gres bulundurmaktadır. Kağıt üretiminde ise atıksular; elekler, duşlar, karıştırma tankları ve kağıt makinesinden geçen sulardan meydana gelir ve kullanılan çeşitli dolgu maddeleri de atıksulara karışmaktadır. “Siyah su” kağıt hamuru hazırlama atıksularına, ”beyaz su” ise kağıt üretimi atıksularına denilmektedir (Şengül 1991).

2.4.1 Kağıt Endüstrisi Atıksularındaki Kirlilik Parametreleri

Farklı endüstrilerin sayıca fazla olması (kağıt, süt, madencilik, deri) ve bu endüstriyel faaliyetlerin sonucunda oluşan atıksuların bünyesinde bulunan kirletici parametreler de oldukça çok çeşitlidir. Bununla birlikte atıksularda bulunan kirletici parametrelerin sayıca fazla olması da analiz edilmesinde ve atıksu karakterizasyonunu belirlenmesinde birtakım zorluklar oluşturmaktadır. Ancak ölçüm yöntemleri ile fazla sayıda maddenin ve bileşiğin özellikleri açısından bu kirleticileri sınıflandırmak mümkündür (Dumlu 2014). Bu aşamada sadece tez çalışmaları kapsamında ele alınan kirleticiler ile SKKY’de belirtilen ve kağıt endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında öngörülen parametrelere yer verilmiştir. Bu bölümde bahsedilen parametrelerin özellikleri ile etkilerinden bahsedilmiştir.

2.4.1.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksudaki organik maddelerin redoks tepkimeleriyle oksitlenmesi için gerekli olan oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. KOİ, endüstriyel ve evsel atıksulardaki kirliliklerin derecesini belirlemek için kullanılan oldukça önemli parametrelerden biridir. Biyokimyasal oksidasyonun, organik maddelerle oldukça hızlı olmasına karşılık bazı başka maddelerle de çok yavaş olduğu söz konusudur. Bunun aksine kimyasal oksidasyonda maddenin ayrışma hızına ve biyolojik olarak ayrışıp ayrışmadığına bakılmadan bütün organik maddeler oksitlenmektedir. Bunun sonucunda da KOİ değerleri her daim BOİ₅ değerlerinden yüksek olacaktır (Samsunlu 2013). Karbonlu organik maddeler bir oksidasyon ortamında karbondioksit ve suya, azotlu organik maddelerde amonyaka dönüşürler (Avcı 2007). Kimyasal oksijen ihtiyacı analizinde numunenin, derişik asitli ortamda kuvvetli bir oksitleyiciyle geri akış sağlanması suretiyle 120 dakika boyunca 148°C’de oksitlenmesi sağlanır. Kolay kullanımı, yüksek dayanım süresi, yüksek oksitleme kapasitesi, ekonomik olması ve saf halde bulunabilmesi gibi özelliklerinden

dolaylı dikromat iyonu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) oksitleyici madde olarak kullanılmaktadır. Kromik iyonuna (Cr^{3+}) indirgenmektedir (Eaton 2005). Ag_2SO_4 ise katalizör görevindedir ve Ag_2SO_4 eklenmemesi durumunda bir yandan tepkime yavaşlarken bir yandan da uçucu organikler, uzun zincirli alifatik gruplar gibi maddeler oksitlenemedikleri için ölçümün dışında kalacaklardır (Samsunlu 2013). KOİ ölçümünde, numunenin bünyesinde klor barındırması durumunda klorür oluşmaktadır ve klorür gümüş iyonuyla tepkimeye girerek gümüş klorür çökmesine neden olmaktadır (Eaton 2005).



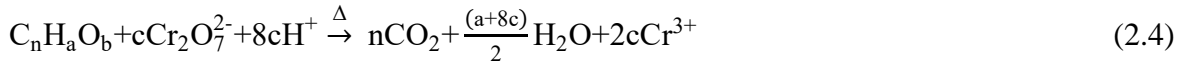
KOİ analizi için parçalama adı altında klorür, iyodür ya da bromür dikromatla element halinde kromik iyonu oluşturmak için tepkimeye girebilirler. Bunun sonucu olarak da KOİ ölçümünde artma yönünde hataya neden olmaktadır (Eaton 2005).



Geri akıştan önce (HgSO_4 ile kompleks oluşturarak klorür bulunması nedeniyle karşılaşılan zorlukların büyük ölçüde hakkından gelinmektedir (Eaton 2005, Samsunlu 2013).



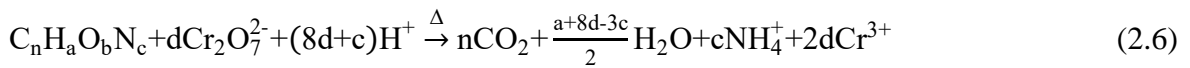
KOİ analizinde organik maddelerin oksidasyonu verilen reaksiyon ile ifade edilmektedir.



Burada;

$$c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} \quad (2.5)$$

Organik maddenin azotlu olması halinde verilen tepkime geçerli olmaktadır.



Burada;

$$d = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \quad (2.7)$$

2.4.1.2 Bulanıklık

Sularda bulanıklığın nedeni; suların bünyesinde askıda bulunan organik maddeler, kil, silis, mikroorganizmalar, alüminyum ve demir hidroksit, çökebilir haldeki kalsiyum karbonat ya

da benzeri maddelerin su içinden geçen ışığı engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bulanıklığın derecesi ise bahsedilen maddelerin tanecik büyüklüklerine ve tanecik miktarlarına bağlı olarak belirlenmektedir (Samsunlu 2013).

2.4.1.3 Renk

Sular, içerisindeki askıda ya da çözülmüş maddelerin türlerine bağlı olarak az ya da çok renkli olabilirler. Örnek olarak; lignin, askıda katılar, hümik asit, alg, kil, manganez ve demir oksitler gibi kolloid parçacıklar sulara renkli bir görünüm vermektedir. Endüstriyel atıksular da lignin, boya gibi renk oluşumuna olan neden organik ve inorganik kimyasalları içerebildiklerinden dolayı alıcı ortama deşarjı durumunda uzak mesafelerde etkili olan bir renklenmeye neden olabilirler. Bu nedenle renkli endüstriyel atıksuların alıcı ortamlara deşarjından önce mutlaka renk giderimi yapılmalıdır (Eaton 2005, Samsunlu 2013).

2.4.1.4 Askıda Katı Maddeler

Su içerisinde askıda kalan farklı bir ifade ile de filtreden geçemeyecek kadar küçük çaplı inorganik ve organik katı maddeler askıda katı madde (Akpınar and Çakmakkaya 2014) olarak adlandırılmaktadır. AKM, sulara ışığın geçirgenliğini azaltmaktadır ve dip birikintilerinin oluşmasına neden olarak suda bulunan canlıları olumsuz etkilediği gibi arıtma sistemlerinde ve kanallarda tıkanma gibi sorunlara yol açmaktadır (Eaton 2005, Samsunlu 2013, Yalçın 2010).

2.4.2 Kağıt Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Ülkemizde “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” (SKKY) kağıt endüstrisi atıksularını 11 gruba ayırılmış olup Tablo 2.5-2.15 ‘de bu atıksulara ait deşarj standartları belirtilmiştir (SKKY 2004).

Tablo 2.5: Yarı selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
Debi	(m ³ /t)	-	100
KOİ	(mg/L)	-	800
AKM	(mg/L)	-	50
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	3	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	-	8

Tablo 2.6: Hurda kağıt, saman ve kağıttan ağartılmamış selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
Debi	(m ³ /t)	-	150
KOİ	(mg/L)	-	870
AKM	(mg/L)	-	80
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	4,5	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	-	8

Tablo 2.7: Ağartılmış selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
Debi	(m ³ /t)	-	200
KOİ	(mg/L)	-	1000
AKM	(mg/L)	-	50
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	6	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	-	8

Tablo 2.8: Saf selüloz üretimi atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
Debi	(m ³ /t)	-	230
KOİ	(mg/L)	-	1500
AKM	(mg/L)	-	50
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	7	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	-	8

Tablo 2.9: Nişasta katkısız kağıt atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	100
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

Tablo 2.10: Nişasta katkılı kağıt atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	100
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

Tablo 2.11: Saf selülozdan elde edilen çok ince dokulu kağıt atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	120
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

Tablo 2.12: Yüzey kaplamalı, dolgulu kağıt atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	75
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

Tablo 2.13: %5 ten fazla odun lifleri ihtiva eden ancak kırpıntı kağıt yüzdesi yüksek olmayan kağıt atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	100
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

Tablo 2.14: Kırpıntı kağıttan imal edilen kağıt atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	120
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

Tablo 2.15: Parşömen kağıdı atıksuları deşarj standartları.

Parametre	Birim	Anlık Numune	Kompozit Numune 24 Saatlik
KOİ	(mg/L)	-	100
Çökebilir Katı Madde	(mL/L)	0,5	-

2.4.3 Literatür Araştırması

Munoz ve arkadaşları (2006), yaptıkları bir çalışmada kraft kağıt üretim atıksularında ozon, fenton, foto-fenton ve O₃/UV oksidasyon tekniklerini denemiş ve özellikle O₃/UV ve foto-fenton yöntemlerinin uygulanmasında yaklaşık %70-80 değerlerinde KOİ giderimi olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda çalışmada, bu tür yöntemlerin büyük ölçekli uygulamaları için halen bilgi eksikliklerinin bulunduğu ve işletme maliyetlerinin biyolojik sistemlere göre daha yüksek olduğu da vurgulanmıştır (Muñoz et al. 2006).

Zahrim ve arkadaşları (2007), yaptıkları çalışmada kağıt fabrikasının atıksularının arıtımında foto-fenton prosesinde giderim verimini incelemişlerdir. Optimum pH, Fe⁺² ve H₂O₂ (hidrojen peroksit) dozu üzerine çalışmışlardır. Çalışmanın sonucunda elde edilen optimum değerler; pH 5,0, Fe⁺² konsantrasyonu 400 mg/L ve H₂O₂ konsantrasyonu 500 mg/L olup ayrıca bu optimum koşullarda BOİ₅ giderim verimi %87,5 ve katı madde giderim verimi %87 olarak belirlenmiştir (Zahrim A.Y. 2007).

Uğurlu ve arkadaşları (2008), kağıt hamuru atıksularının elektrokimyasal yöntemle arıtılabilirliği üzerine yaptıkları çalışmada elektrot türü (Fe ve Al), akım şiddeti ve reaksiyon süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerin kağıt hamuru atıksularından fenol ve

lignin giderimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Fenol, lignin, KOİ ve BOİ₅ giderimleri akım şiddeti ile doğru orantılıdır. Alüminyum elektrotun kullanıldığı denemelerde KOİ giderimi hariç tüm giderim değerlerinde demir elektrotun kullanıldığı denemelere kıyasla daha yüksek verimler elde edilmiştir. Ayrıca BOİ₅ giderimi için gerekli olan arıtma süresi KOİ giderimi için gerekli olan süreden fazladır. İki elektrotun da kirlilik gideriminde değişkenlerin optimum değerleri; 2 dakika reaksiyon süresi, 12 volt voltaj ve 4,8 mA/cm² akım yoğunluğu olarak bulunmuştur. 7,5 dakika elektroliz süresinde lignin, fenol, BOİ₅ ve KOİ giderim verimleri sırasıyla Al elektrot için; %80, %98, %70 ve %75 iken Fe elektrot için; %92, %93, %80 ve %55 olarak bulunmuştur (Uğurlu et al. 2008).

Kalyani ve arkadaşları (2009), çalışmalarında kağıt hamuru ile kağıt atıksularının elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kağıt endüstrisi ve kağıt hamuru atıksularının elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımında uygulanan akım yoğunluğu, başlangıç atıksu pH'sı, elektroliz süresi, destek elektrolit konsantrasyonu ve elektrot türünün arıtma verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir. Renk ve KOİ arıtım yüzdesinin reaksiyon süresiyle arttığı, başlangıç atıksu konsantrasyonundaki artışla da azaldığı sonucu elde edilmiştir. Mevcut deneysel sonuçlardan atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak etkili bir şekilde arıtılabileceği gözlemlenmiştir. Fe elektrot için; maksimum KOİ ve renk giderim yüzdesine başlangıç elektrolit pH'sının 7 olduğu zaman ulaşılmıştır. Fe ve Al elektrot için maksimum renk giderme verimleri sırasıyla %92 ve %84 olarak elde edilmiştir. Maksimum KOİ giderimi %95 ve %89 olarak kaydedilmiştir (Kalyani et al. 2009).

Soloman ve arkadaşları (2009), çalışmalarında kağıt ve kağıt hamuru atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle ön arıtımı ve daha sonra biyolojik yöntemle arıtımı araştırılmıştır. 7,3 pH ve 112,9 A/m² akım yoğunluğu değerlerinde ve 6,9 dakikalık sürede yapılan çalışmanın biyobozunurluk değerini 0,11'den 0,46'ya çıkardığı belirlenmiştir. Belirlenen işletme koşullarında KOİ için %55 ve renk için %87 giderim verimi elde edilmiş ve enerji tüketimi 1,19 kWh/kg KOİ, akım verimi %144,38 olarak elde edilmiştir (Soloman et al. 2009).

Hunsom ve Khansorthong (2009), yaptıkları çalışmalarda kağıt hamuru ve kağıt atıksularının elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasında sürekli ve kesikli sistemler kullanılarak KOİ ve renk giderimi için optimum şartları bulmayı amaçlamışlardır. Paralel

bağlı olarak kullanılan 6 adet demir elektrot ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu, polielektrolit çeşidi, atıksu başlangıç pH'sı ve atıksuyun karıştırma hızının etkisi araştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında polielektrolitin kirlilik giderimi için etkisiz olduğu görülmüştür. Kesikli sistem ile yapılan çalışmada optimum koşullar 7,58 başlangıç pH'sı, 20,7 A/m² akım yoğunluğu, 2,6 l/min karıştırma hızı ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak bulunmuş olup bahsedilen şartlarda %91,2 BOİ₅, %87,8 KOİ, %37,5 toplam çözünmüş katı giderimi, %97 renk ve %89,8 AKM ile 0,29 USD/m³ işletme maliyeti ve 1,2 kWh/m³ enerji tüketimi sonuçlarına varılmıştır. Sürekli sistem ile yapılan çalışmada ise kesikli sistemde bulunan optimum şartlarda ve 66,67 mL/dk besleme hızında çalışılarak KOİ, AKM, çözünmüş katı madde ve renk giderimlerinin atıksu deşarj standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir (Khansorthong and Hunsom 2009).

Bellakhal ve Zaiid (2009), çalışmalarında kağıt endüstrisi siyah likör atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasında elektrot türü, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve başlangıç pH'sı parametrelerinin fenol, renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Optimum işletme parametreleri olarak; Al elektrot türü, başlangıç pH'sı 7, reaksiyon süresi 50 dakika, 14 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiş ve bu koşullardaki fenol, renk ve KOİ giderimleri sırasıyla %92, %99 ve %98 olarak bulunmuştur (Zaiid and Bellakhal 2009).

Terrazas ve arkadaşları (2010), çalışmalarında bulanıklık giderimi açısından elektrokoagülasyon prosesini kullanarak elektrotlar arası mesafe ve akım yoğunluğunun yöneme etkisini araştırmışlardır. Küçük ölçekli (300 mL'lik) yaptıkları denemelerde akım yoğunluğunun arttıkça giderim veriminin az da olsa arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak bu durumda enerji tüketiminde ve hücre voltajında artış meydana gelmiştir. Büyük ölçekli (4,5 mL'lik) yaptıkları denemelerinde ise katot ve anot arasındaki mesafenin etkisi incelenmiş ve bu doğrultuda elektrotlar arasında 1 cm, 2 cm ve 3 cm uzaklıklar için denendiğinde mesafenin artmasıyla bulanıklık giderimi yüzdesinde azalma olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Terrazas et al. 2010).

Katal ve Pahlavanzadeh (2011), çalışmalarında kağıt atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasını değerlendirmişlerdir. 10 A/cm² akım yoğunluğu, 40 dakika tepkime süresi ve pH değeri 7 olan deney şartlarında Al (alüminyum) ile Fe (demir) elektrotlar kullanılarak yapılan çalışmada; alüminyum elektrotlar için %48, demir

elektrotlar için %59 olan KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Katal and Pahlavanzadeh 2011).

2.5 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri ve Özellikleri

2.5.1 Elektrokimya

Genel anlamda elektrik enerjisi üreten ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini inceleyen oldukça da büyük öneme sahip bir bilim dalıdır. Aynı zamanda elektrik akımının kimyasal reaksiyonlarla olan ilişkisini açıklar. Elektrik akımı sayesinde tepkime gerçekleşir ve elektrik üretilir. Elektrokimyasal olay, indirgenme ve yükseltgenme yani redoks tepkimesidir. Her redoks tepkimesi de indirgenme ve yükseltgenme yarı reaksiyonları olarak iki yarı tepkimeden oluşmaktadır. Elektrik akımı ise elektrolit ve metalik iletkenler aracılığıyla oluşmaktadır (Baker 1991).

Elektrik akımının yardımıyla kimyasal olayın gerçekleştiği sistem ya da elektrik akımı üreten cihaz “elektrokimyasal pil” olarak adlandırılmaktadır. İyon akımının geçirildiği çözelti elektrolit, elektron akımının sağlandığı ve bu çözeltiye batırılmış metal veya grafit çubuklar da elektrot olarak adlandırılmaktadır. Bütün elektrokimyasal pillerde; yükseltgenme yarı reaksiyonunun olduğu elektrot anot, indirgenme yarı reaksiyonunun olduğu elektrot ise katot olarak bilinmektedir. Eğer inert elektrotlar tercih edilmemişse anot metali çözünerek katot metali üzerinde birikim olmaktadır (Baker 1991). Ayrıca genel olarak, kimyasal bir değişim olması amacıyla elektrik enerjisinin kullanıldığı olaylar “elektroliz” olarak adlandırılmaktadır.

2.5.1.1 Faraday kanunu

1833 yılında Michael Faraday, elektrokimyasal reaksiyonlarda hücreden geçirilen elektrik miktarıyla kimyasal değişimler arasında bir nicel bağlantının olduğunu öne sürmüştür. Bu bağlantıya göre ise elektrotlarda oluşan maddelerin kütleleri, devreden geçen yük miktarı ile doğru orantılıdır ve devredeki aynı miktarda elektrik yüküne karşın farklı maddelerin aynı eşdeğer kütlesi açığa çıkmaktadır. Elektrik yükünün birimi Coulomb (C) olup, 1 saniyede 1 amperlik akımın taşıdığı yük de 1 coulomb olarak tanımlanmaktadır. Elektrik iletimi katılarda elektronlar tarafından olduğundan 96485 coulomb, 1 mol elektronun taşıdığı yük olup bu miktarın "1 Faraday ya da 1 F" olduğu bilinmektedir (Baker 1991, Yıldırım 2007).

2.5.1.2 Elektrokimyasal hücre potansiyeli

Elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronların dış iletken vasıtasıyla anottan katoda ilerlemesi durumu elektrotlar arasında oluşan gerilim farkından kaynaklanmaktadır. Anotun negatif gerilimi katota göre nispeten daha yüksek olduğu için elektron akışı anottan katoda doğrudur (Türk 1999). “Elektromotor kuvveti (emk), elektrokimyasal hücre potansiyeli veya pil gerilimi”, elektrokimyasal hücreyi meydana getiren iki yarı hücre arasındaki gerilim farkı olarak tanımlanmaktadır. Elektromotor kuvvetinin birimi volt 'tur. Elektromotor kuvvetinin değeri; reaksiyondaki bileşenlere, sıcaklığa ve derişime bağlı olup elektrotların boyutlarına ve elektrolit hacmine göre değışiklik göstermez (Türk 1999). Elektrokimyasal hücreyi meydana getiren yarı reaksiyonların elektrot gerilimleri kullanılarak standart elektromotor kuvvetleri hesaplanabilir. Standart elektromotor kuvveti, istemli redoks tepkimelerinde her zaman artı ($E^\circ > 0$) değerlerde iken eksi ($E^\circ < 0$) değerlerde olması tepkimenin istemsiz olduğunu belirtmektedir. Standart elektrot gerilimlerinden standart elektromotor kuvvetleri hesaplandığı için yalnızca standart konsantrasyon, sıcaklık ve basınç için geçerlidir. Elektromotor kuvveti, standart olmayan koşullar için Nernst eşitliği yardımıyla hesaplanabilir (Türk 1999).

$$E = E^\circ - \left(\frac{2,303 R_g T}{n_e F} \right) \log Q \quad (2.8)$$

Burada belirtilen; E° : Standart pil gerilimi (elektromotor kuvveti), F: Faraday sabiti, T: Sıcaklık, R_g : Gaz sabiti, Q: Kütlelerin etkisi, n_e : Reaksiyon esnasında alınan ve verilen elektron sayısı ifadesini tanımlamaktadır.

2.5.2 Elektrokimyasal Prosesler

Günümüzde artan endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak sürekli bir kirlenmeye maruz kalan su kaynaklarının gün geçtikçe artan ihtiyaçları karşılayabilmesi, korunabilmesi ve daha verimli kullanılabilmesinin yanında kullanılmış suların geri kazanılabilmemesinin de sağlanması gerekmektedir. Bu yüzden su kaynaklarında oluşan kirliliklerin giderilmesi amacıyla çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Genellikle atıksu arıtımında kullanılmakta olan klasik arıtım sistemlerinde çeşitli atıksu tipleri için istenilen arıtma veriminin sağlanamaması, işletme maliyetlerinin yüksek olması ve uygulamada meydana gelen zorluklar nedeniyle yeni arıtım yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Özellikle son zamanlarda, çeşitli kirliticileri bünyesinde barındıran atıksuların arıtımında daha etkili olması nedeniyle elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin kullanımı önem kazanmıştır (Kalyani et al. 2009, Katal and Pahlavanzadeh 2011, Soloman et al. 2009, Terrazas et al.

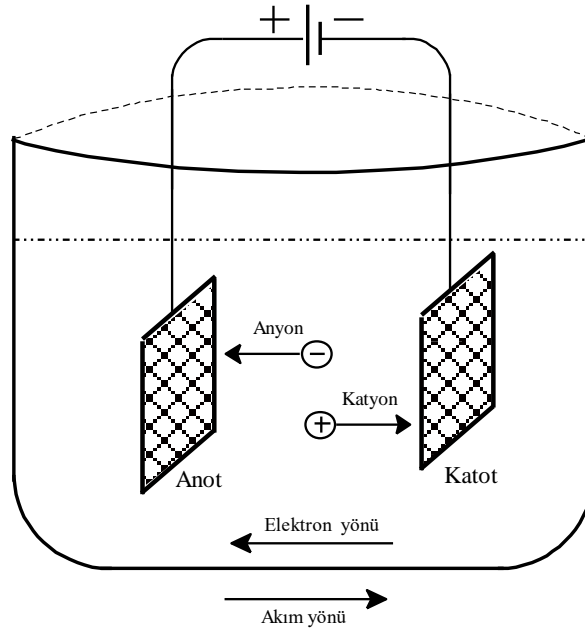
2010). Kimyasal arıtım yöntemleri nispeten daha az verimle çalıştıklarından dolayı aynı giderim verimlerini elde edebilmek için çok daha uzun sürelerde elektrolize dolayısıyla da daha büyük hacimlere gereksinim duyarlar. Elektrokimyasal arıtma yöntemleri, hem yüksek arıtma verimleri elde edilebilmesi hem de teknolojinin gelişmesine bağlı olarak geliştirilebilir olması açısından ümit verici olmuştur (Panizza et al. 2000). Bu yöntemlerinin diğer arıtım yöntemlerine kıyasla önemli derecede avantajları ve dezavantajları da bulunmaktadır. Kimyasal madde kullanımının az olması, kirliliğin kısa sürelerde yüksek düzeyde giderilmesi, kolay ve düşük maliyetli ekipmanların kullanılması, işletiminin kolay olması ve çok az çamur oluşması yöntemin önemli avantajları olarak belirtilmektedir (Mollah et al. 2001). Elektrokimyasal atıksu arıtım yöntemleri genel olarak yüksek konsantrasyonlardaki inorganik ve organik kirleticilerin arıtılmasında, metal iyonlarının da uzaklaştırılmasında veya geri kazanılmasında kullanılmaktadır (Panizza et al. 2000). Elektrotların düzenli olarak değiştirilmesi ihtiyacı, yüksek akımlarda çalışıldığında fazla elektrik kullanımı nedeniyle maliyetin artması yöntemin dezavantajları olarak sayılabilir (Hakizimana et al. 2017, İlhan et al. 2007, Ma et al. 2007).

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin gerek su gerekse atıksu arıtımında kullanımları; kolayca ulaşılabilir olması, kompleks olmayan işletme şartları ve yüksek arıtma verimleri elde edilebilmesi sebebiyle artmaktadır. Evsel atıksu, içme suyu, sızıntı suları, mezbaha, maden, süt, kağıt endüstrileri atıksuları gibi atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Soloman et al. 2009, Tian et al. 2016, Yavuz and Ögütveren 2018, Yıldırım 2007).

Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı birçok arıtma prosesi mevcut olup halihazırda endüstrilerde uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrodializ örnek olarak verilebilir.

2.5.3 Elektroliz

Elektrolit içerisine iki adet elektrot yerleştirilip dışarıdan bir akım uygulandığında elektrotlarda kimyasal reaksiyonların oluşturulması olayı elektroliz olarak adlandırılmaktadır. Elektroliz olayı için hücreye verilen dış akımın, anot ve katot hücre potansiyelleri toplamından büyük bir potansiyelde verilmesi gerekmektedir. Şekil 2.6'da elektroliz hücresi şematize edilmiştir.



Şekil 2.6: Elektroliz hücresi akım şeması.

Katotta oluşacak indirgenme reaksiyonları için elektronlara gereksinim duyulur ve dış akım kaynağından elektronlar sağlanmaktadır. Hücredeki akımın yönü katottan anota doğru olmaktadır. Elektroliz hücresi ve pil arasında elektrokimyasal olaylara bakıldığında pek bir fark olduğu görülmemektedir. Aralarındaki fark sadece, pillerde anot ve katot reaksiyonlarının kendiliğinden oluşmasıdır. Akım verilerek anot ve katot potansiyelleri, denge potansiyelinden daha çok değerlere çıkarılır ve kimyasal tepkimelerin oluşması güçleşir. Hücreden akımın geçmediği zamanlarda ölçülen elektrot potansiyellerine “denge potansiyeli” denilmektedir. Elektroliz tepkimelerinin başlayabilmesi için gerekli olan minimum potansiyel “ayırışma gerilimi” olarak adlandırılmaktadır. Nernst denklemi ile anot ve katotun denge halindeki elektrot potansiyelleri bulunabilir.

$$E_{A.G.} = E_{Katot} - E_{Anot} \quad (2.9)$$

Suyun elektrolizi, sudan hidrojen ve oksijen elde etme işlemidir. Elektroliz için elektrolit içinde bulunan iki elektrotun güç kaynağına bağlanması gerekmektedir. Hücreye akım uygulandığında ise su içerisinde elektrik akımı katottan anota doğru akmaktadır ve bu sırada katotta hidrojen, anotta ise oksijen toplanmaktadır. Örnek olarak suyun elektrolizi sırasında katot ve anotta meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir.

Katotta meydana gelen reaksiyon:



Anotta meydana gelen reaksiyon:



Nihai reaksiyon;



2.5.4 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucunda çözünebilen ve yumaklaştırıcı özelliğe sahip anotun çözünmesi ve katotta oluşan hidroksil iyonları ile arıtılacak atıksu içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasına dayanan elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir. Kimyasal koagülasyon ile elektrokoagülasyon kıyaslandığında aralarındaki fark Al (alüminyum) ya da Fe'nin (Demirbaş) sisteme eklenme şeklindedir. Elektrokoagülasyonda çöktürme ve yumaklaştırma işlemleri kimyasal maddeler ilave edilerek değil de reaktördeki elektrotların çözünmesiyle gerçekleşmektedir (Fil 2014).

Elektrokoagülasyon prosesinde en önemli etken uygun elektrot malzemesinin seçilmesidir. Genellikle ucuz, kolay bulunabilen ve etkili malzemeler olduğundan en yaygın kullanılan elektrot malzemeleri alüminyum (Al) ve demir (Fe)' dir.

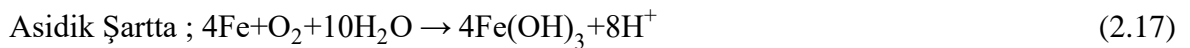
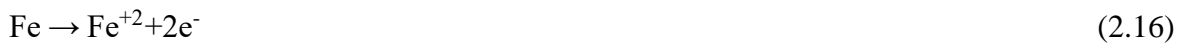
Elektrokoagülasyon işleminde anot ve katotta meydana gelen kimyasal reaksiyonlar;

Anotta meydana gelen reaksiyonlar;

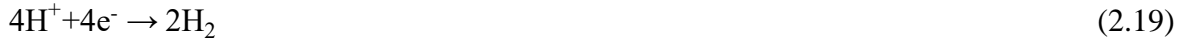
1. Alüminyum (Al) elektrot kullanılmış ise oluşan reaksiyonlar;



2. Demir (Fe) elektrot kullanılmış ise oluşan reaksiyonlar;



Katotta meydana gelen reaksiyonlar;



Reaksiyonlarda da görüldüğü gibi elektrokoagülasyon; yüzdürme (flotasyon) ve yumaklaştırma işlemlerinin bileşimi olup katottan çıkan H₂ gazı kabarcıkları, yumaklara yapışıp yumakları yüzmeye zorlayarak reaktörün üst kısımlarına doğru taşırlar ve bu durum elektrokoagülasyon işleminde elektroflotasyonun da olduğunu göstermektedir. Elektrolizde genellikle giderim mekanizmaları yükseltgeme, indirmeme ve çökeltme şeklinde olurken elektrokoagülasyon mekanizmaları ise koagülasyon (yumaklaştırma), yüzdürme, adsorpsiyon, absorpsiyon ve çökeltme olarak özetlenebilmektedir. Bütün elektrokimyasal işlemler için elektroliz geriliminin önemli değişkenlerden birisi olmasıyla birlikte akım yoğunluğu, atıksu veya suyun iletkenliği, elektrotların yüzeylerinin durumu ve elektrotlar arası mesafe ile bağlantı içerisinde.

2.5.4.1 Elektrokoagülasyon sisteminin avantajları

1. Ekipmanların işletilmesi ile bakımı kolaydır.
2. Arıtılan su; temiz, renksiz ve kokusuzdur.
3. Elektrokoagülasyon nispeten daha az çamur üreten bir işlemdir ve çamur daha çok hidroksitler ya da metal oksitlerden oluştuğundan kolayca çöktürülebilir, susuzlaştırılabilir niteliktedir.
4. Elektrokoagülasyon sonucu meydana gelen yumaklar kimyasal olarak oluşan yumaklara yapı olarak benzese de boyut olarak büyük, bağlı su tutma eğilimi daha az, asitlere dayanıklı ve kararlı yapıdadırlar.
5. Elektrokoagülasyon ile toplam TDS (çözünmüş katı madde) içeriği daha düşük su elde edilir. Bu durum da suyun tekrar kullanımında daha düşük geri kazanım maliyeti söz konusudur.
6. Elektrokoagülasyonda elektriksel alanın yüklü tanecikleri daha hızlı hareket ettirmesinden dolayı taneciklerin yumaklaşmasını kolaylaştırdığından en küçük koloidal tanecikler bile giderilebilmektedir.
7. Elektrokoagülasyon güneş panellerinin kullanılması ile elektrik bulunmayan kırsal alanlarda da uygulanabilir.

8. Elektrokoagülasyon prosesinde, kimyasal koagülasyonda yüksek miktarda kimyasal madde kullanılmasına bağlı olarak oluşan ikincil kirlenme problemi oluşmaz.
9. Elektroliz ile oluşan gaz kabarcıklarının çözeltinin üst kısmına doğru kirleticileri taşımasıyla birlikte kirleticilerin çözüldükten ayrılması sağlanmış olur.
10. Elektrokoagülasyon prosesinde süreçler; verilen akım şiddeti, uygulanan potansiyel fark gibi değişkenler ile kolaylıkla kontrol edilebilir.

2.5.4.2 Elektrokoagülasyon sisteminin dezavantajları

1. Yükseltgenme sonucunda anot zamanla çözüldüğü için aşınır ve bu nedenle düzenli aralıklarla yenilenmesi gerektiğinden yeni anot ihtiyacı açığa çıkar.
2. Elektrik kullanımının çok pahalı olduğu yerlerde maliyetli olabilir.
3. Katot yüzeyinde zamanla geçirimsiz bir oksit tabakası oluşacağından bu durum elektrokoagülasyon prosesinin veriminin düşmesine sebebiyet verebilir.
4. Arıtılması istenen atıksu yüksek iletkenliğe sahip olmalıdır.
5. Jelimsi formda olan hidroksit çözünebilir.

2.5.4.3 Elektrokoagülasyon teorisi

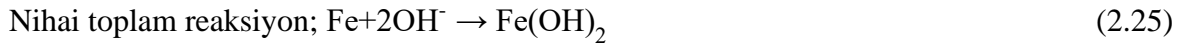
Elektrokoagülasyon çözünen bir anot ile katotta oluşan hidroksil iyonları yardımıyla atıksuda metal hidroksit floklarının meydana getirilmesine dayalı bir sistemdir ve temelde üç aşamanın gerçekleşmesi gerekmektedir.

1. Anotun yükseltgenmesiyle birlikte koagülant oluşması
2. Kirleticilerin stabilizasyonunun bozulması (destabilizasyon)
3. Destabilize olan kirleticilerin bir araya gelerek yumaklar oluşturması

Anot malzemesi olarak alüminyum kullanılması durumunda “Al(OH)₃” şeklinde alüminyum hidroksitler oluşur. Anot ve çözelti reaksiyonları;



Anot malzemesi olarak demir kullanıldığında ise “Fe(OH)_n” şeklinde (n=2 ya da n=3) iki farklı demir hidroksitler oluşur. Anot ve çözelti reaksiyonları;



2.5.5 Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi sonucunda elektrotlarda oluşan gaz kabarcıklarının (H_2 ve O_2 gazı) aracılığıyla atıksu bünyesinde bulunan kirliliklerin su yüzeyinde toplanarak su yüzeyinde biriken çamurun da sıyrıcı ile sudan uzaklaştırılması işlemidir (Muller 1992). Elektroflotasyon prosesinde istenilen arıtma veriminin sağlanabilmesi kullanılan elektrotların malzemesi, akım yoğunluğu, suyun pH'sı ve iletkenliği, gaz kabarcıklarının miktarı gibi parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Chen 2004a). Genellikle katot elektrot malzemesi olarak elektroliz sonucu korozyona sebep olmaması ve saf kabarcık oluşumunu ve kabarcıkların reaktör içerisinde hızlı hareketi ile üniform şekilde dağılımını sağlayabilmesi nedeniyle çelik tercih edilmektedir. Anot malzemesi olarak ise atıksuyun içeriğine göre demir (Fe), alüminyum (Al), kurşun (Pb), platin (Teşkilatı), grafit, TiO_2 , IrO_2 , Ti/TiO_x kullanılmaktadır (Huang and Liu 1999, Nahui et al. 2008). Zamanla voltajın etkisiyle çözünüp büyük hacimli kabarcıklar oluşturdukları için demir ve alüminyum anotların kullanımı pek de tercih edilesi değildir. Son zamanlarda ise Ti/IrO_x elektrokatalitik aktivitesi ve yüksek elektrokimyasal kararlılığı sebebiyle tercih edilmeye başlanmıştır (Ge et al. 2004, Huang and Liu 1999, Khelifa et al. 2005, Kotti et al. 2009, Mohammed and Al-Gurany 2010). Geleneksel arıtım yöntemleriyle arıtımı güç olan atıksular elektroflotasyon prosesi kullanıldığında yüksek verimlere ulaşılarak ve kolaylıkla arıtılabilmektedir. Öyledir ki bu sistem gerekli olan alan ihtiyacını da azaltır. Elektroflotasyon yöntemi cam, yağ, boya, gıda ve tekstil endüstrisi atıksuları gibi endüstriyel atıksuların arıtılmasında tercih edilmektedir (Hernlem and Tsai 2000).

2.5.6 Elektrofiltrasyon

Elektrofiltrasyon, ince boyutlu kil taneciklerini süzmek için kullanılan alternatif bir ayırma yöntemidir. Elektrofiltrasyonda uygun şiddette elektrik akımı ile kil taneciklerine çekim kuvveti hareketi kazandırılıp süzme ortamından taneciği uzaklaştıracak şekilde bir hareket yönü sağlanmalıdır. Gittikçe süzme ortamında biriken taneleri uzaklaştırmak amacıyla süzme işlemine ara verilerek filtre ortamında ters yönden temiz su geçirilmektedir. Bu proste, doğru akım güç kaynağı yardımıyla filtrasyon ortamına uygun bir şiddette elektrik akımı uygulandığında oluşturulan elektrik alanı filtre keki oluşumunu yavaşlatmakta ayrıca filtrasyon basıncı sağlamaktadır. Kil taneciklerinin yüzeyindeki

elektriksel yüke bağlı olarak taneciklerin süzüntü akışına ters yönde gösterdikleri hareketleri filtre keki oluşumunu yavaşlatan bir nedendir. Diğer yandan, taneciklerin yüklü yüzeyler arasındaki akışkan hareketi elektroosmotik basınç oluşturmaktadır ve iki olay sonucunda filtrasyon hızında artış olmaktadır (Şan and Hosten 1993). Osmotik etki bir yüzey işlemidir ve bu nedenle elektrofiltrasyonda süzme ve kek ortamının özelliklerinin elektroosmotik akış hızına önemli etkilerinin olmadığına inanılmaktadır. Teorik olarak bu akış, uygulanmakta olan elektrik alan şiddeti ile artış göstermektedir. Uygun şiddette elektriksel alan meydana getirerek kek oluşumunu azaltmak da olasıdır ve böylece daha düşük kek direnci meydana gelmektedir (Yıldırım 2007). Elektrofiltrasyon alanında yapılan denemeler oldukça sınırlıdır (Gozke et al. 2012, Li et al. 2009, Murphy et al. 2009). Yapılan çalışmalarda elektrofiltrasyon yönteminin süzülmesi güç alan kaolen, bentonit ve kolloidal süspansiyonlarda oldukça başarılı sonuçlar alındığı görülmüştür (Moulik 1971, Yukawa et al. 1971).

2.5.7 Elektroflokülasyon

Elektroflokülasyon, elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EK) işlemlerinin birlikte meydana geldiği bir hibrit sistemdir. Al ya da Fe levhalar anot malzemesi olarak tercih edilirken çelik levha katot malzemesi olarak kullanılır. Fe, Fe²⁺ ve Al, Al³⁺ iyonlarına anotta yükseltgenir. Elektroliz ile su, katotta H⁺ iyonu ile *OH radikallerine oksitlenmektedir. Al³⁺ ve Fe²⁺ iyonları oluşan *OH radikalleri ile tepkimeye girdiğinde çökelebilen “Al(OH)₃ ve Fe(OH)₂” floklarını oluştururlar. Oluşan flokların çökmesiyle de ortamda bulunan kirliliklerin giderilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca katotta açığa çıkan hidrojen gazı kabarcıkları da floklar ile birleşerek su yüzeyinde toplanmasına sebep olur. Bir sıyırıcı aracılığıyla oluşan floklar su yüzeyinden uzaklaştırılmaktadır (Chen 2004a).

2.5.8 Elektrodializ

Elektrodializ, elektriksel alan altında seçici geçirgen membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyonların aktarıldığı elektrokimyasal ayırma işlemidir (Çetin 2006). Elektrodializ işleminde elektrik potansiyel farkları etkili kuvvet olup elektrodializ ünitesi anot ve katot arasında bulunan anyon ve katyon geçirici yani iyon alışverişine uygun membrandan oluşan bir sistemdir (Can et al. 2002). Birçok bilim insanınca yapılan çalışmalar neticesinde elektrodializ yönteminde önemli gelişmeler olmuştur ve günümüzün en önemli arıtma süreçleri arasındadır (Karabacakoğlu 2001, Yazıcı 2012). Elektrodializ, bir giderim mekanizması olmasına karşın geri kazanım prosesi olarak da

kullanılmaktadır. Elektrodializ yöntemi; ayırmada, saflaştırmada, kimyasal ve petrokimyasal süreçlerden değerli maddelerin geri kazanılmasında tercih edilmektedir (Hacıoğlu 2006, Yazıcı 2012). Elektrodializ uzun bir süredir demineralizasyon işlemlerinde, deniz suyunun tuzsuzlaştırılmasında kullanılırken ayrıca biyoteknolojik endüstrilerde de uygulanmaktadır (Araya-Farias and Bazinet 2006, Lee et al. 2002). Elektrodializ prosesinin diğer arıtma yöntemlerine göre avantajları ve dezavantajlarından bahsedilmiştir (Hayes 2004, Yazıcı 2012).

2.5.8.1 Elektrodializ sistemlerinin avantajları

1. Düşük basınçlarda çalıştırılabildiğinden proses oldukça sessiz ve kullanımı kolaydır
2. Membran koruyucular gerekli değildir, işlemler sırasında olumsuzluklar giderildiği için membranlar uzun ömürlüdür.
3. Diğer proseslere kıyasla bakım ve işletme maliyetleri düşüktür.

2.5.8.2 Elektrodializ sistemlerinin dezavantajları

1. Elektrik tüketiminden kaynaklanan maliyet söz konusudur.
2. Bu alanda yetiştirilmiş kişiler yeterli değildir.
3. Birçok antropojenik organik kirleticiler ve mikroorganizmalar üzerinde etkili değildir.

2.5.9 Elektro-Fenton

Elektro-fenton, elektrokimyasal süreç boyunca katottan sürekli olarak oksijen geçirilerek dolayısıyla oksijenle doyurulmuş ve Fe^{2+} içeren sulu çözeltide hidrojen peroksit (H_2O_2) ile $\bullet OH$ radikalleri üretiminin anında gerçekleştiği bir prosestir. Bu proseste amaç, H_2O_2 'nin Fe^{2+} iyonlarıyla katalizlenmesi yolu ile $\bullet OH$ radikallerinin oluşturulmasıdır. $\bullet OH$ radikalleri de son derece iyi bir oksidanttır ve kolayca organik maddeleri parçalayabilmektedir (Diaz et al. 2003). Ortamdaki kirletici organik maddeler $\bullet OH$ radikalleriyle tepkimelere girerler ve parçalanırlar. Aynı zamanda süre yeterliyse giderek mineralize olurlar (Kaplan and Hesenov 2007).

Son zamanlarda farklı oksidasyon proseslerinin aynı elektrokimyasal hücre içinde eş zamanlı yürütüldüğü hibrit sistemlerin kullanımı elektrokimyasal yöntemlerin verimliliğinin artırılabilmesi açısından daha çok tercih edilmektedir. Elektrooksidasyon (EO) ve elektrokoagülasyon (EK) proseslerinin birlikte gerçekleştiği sistem olan elektro-

Fenton (EF), yüksek miktarlarda kirlilik yüküne sahip atıksuların arıtılmasında tercih edildiğinde oldukça verimli sonuçlara ulaşılabilir (Brillas and Casado 2002, Chang et al. 2004, Tauchert et al. 2006).

2.5.9.1 Elektro-Fenton prosesinin avantajları

Elektro-Fenton prosesinin avantajlarından bazıları şu şekilde sıralanabilir; (Kaplan and Hesenov 2007, Qiang et al. 2002)

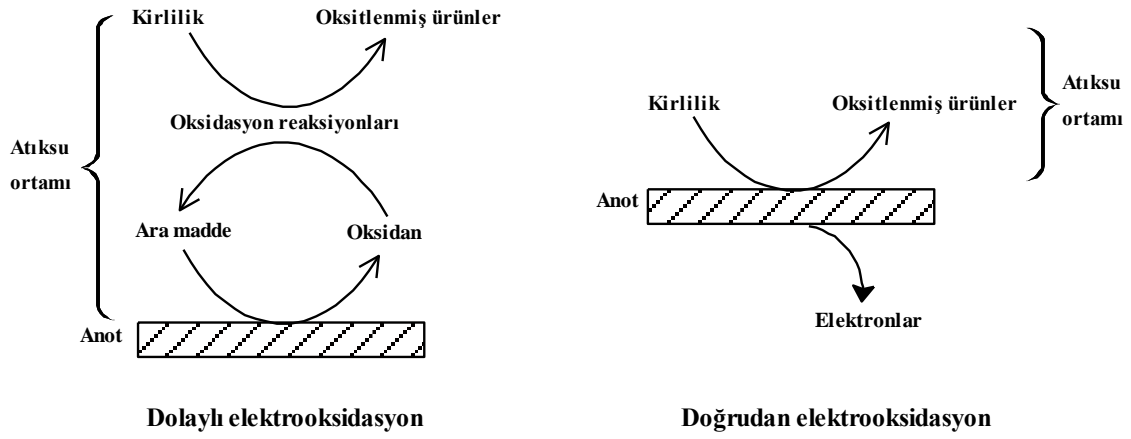
1. H_2O_2 (hidrojen peroksit), ihtiyaç duyulduğunda yerinde ve sürekli olarak üretilebildiğinden depolama ve nakliye problemini ortadan kaldırılır.
2. Seyreltik H_2O_2 çözeltisi kullanıldığından kullanımı esnasında güvenliği artırır.
3. Uygun basınç ve sıcaklıkta basit olarak gerçekleştirilebilir.
4. Fe^{2+} tekrar katotta üretilebilir.

2.5.9.2 Elektro-Fenton prosesinin dezavantajları

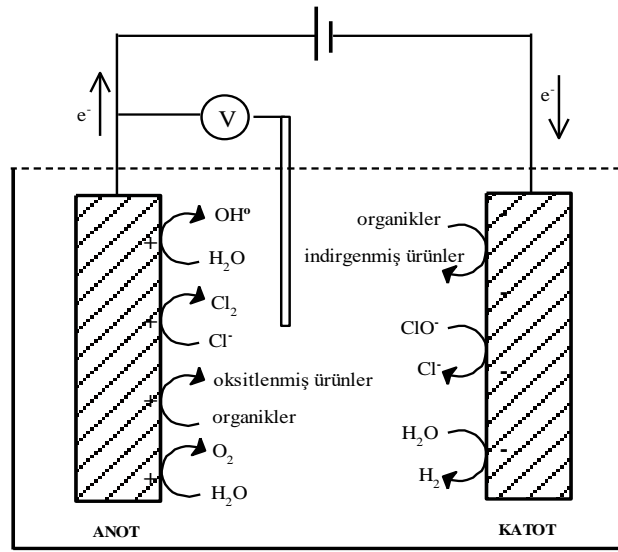
1. Katotun ara yüzeyinde H_2O_2 birikebildiğinden nispeten bozunabilir.
2. Yüksek konsantrasyonlarda protonların elektronlarla yarışması sonucu H_2 gazı açığa çıkar.
3. Korozyon problemleri olabilir.
4. Anot ve katotta oluşan gaz kabarcıkları çamur çökeltme süresini uzatır ve köpük oluşumu meydana gelebilir.

2.5.10 Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon, çözünmeyen anot malzemesi kullanıldığında organik maddelerin direkt ya da dolaylı olarak oksitlenmesi işlemidir. Anot malzemesi olarak; “kaplanmış titanyum” (Kong et al. 2006, Santos et al. 2010), “grafit” (Sathish and Viswanath 2005, Sundarapandiyar et al. 2010), “bor kaplı elmas” (Anglada et al. 2009, Dominguez et al. 2010), “platin” (Carbonio et al. 2009, Fino et al. 2005) gibi materyaller kullanılabilir. Elektrooksidasyon yönteminde organik kirlilikler direkt ya da dolaylı oksidasyon prosesiyle anotun yüzeyinde parçalanabilmektedir (Grimm et al. 1998). Prosesler Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’de belirtilmiştir.

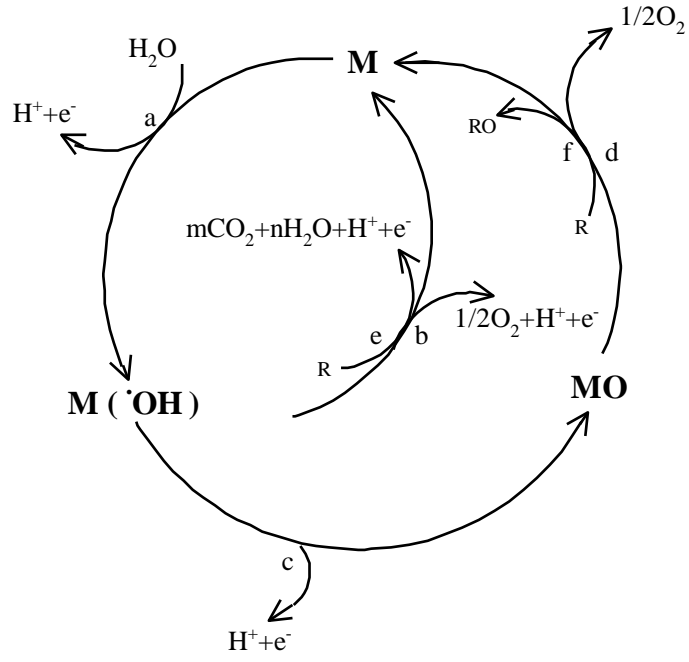


Şekil 2.7: Kirlenmelerin elektrooksidasyon sisteminde parçalanması.

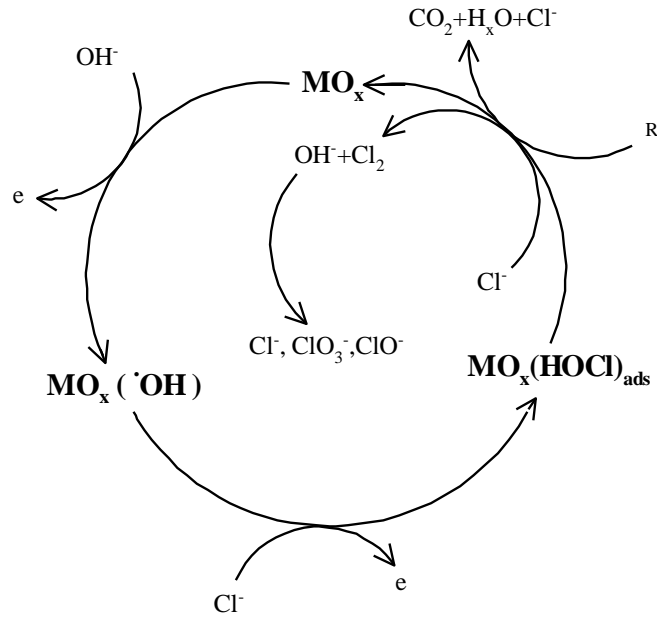


Şekil 2.8: Elektrooksidasyon sisteminde katot ve anot yüzeyinde kirlenmelerin parçalanması.

Direkt oksidasyonda kirlenmeler öncelikle anot yüzeyine tutunurlar (adsorbe) ve anot yüzeyinde elektron alışverişi meydana gelir (Chiang et al. 1995). Organik kirlenmelerin direkt oksidasyon hızı, uygulanan akım şiddetinin yardımıyla anodun katalitik aktivitesine ve anodun aktif noktalarında organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. Dolaylı elektrooksidasyonda organik maddelerin oksidasyonuna etkili olan “hipoklorit” (Vlyssides et al. 1997), “klor” (Naumczyk et al. 1996), “ozon” (Stucki et al. 1987) ve “hidrojen peroksit” (Brillas et al. 1995) anodik olarak üretilebilir. Oksidasyon mekanizmaları için tepkimeler Şekil 2.9 ve Şekil 2.10’da belirtilmiştir.



Şekil 2.9: Aktif olmayan (a, b ve e tepkimeleri) ve aktif (a, c, d ve f tepkimeleri) anot yüzeyinde organik bileşiklerin eş zamanlı anodik oksidasyonu.
 “(a) $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumu, (b) $\cdot\text{OH}$ radikallerinin elektrooksidasyonu ile oksijen dönüşümü, (c) Aktif metal oksitlerin oluşumu (MO), (d) Aktif metal oksitin kimyasal parçalanması ile oksijenin dönüşümü, (e) $\cdot\text{OH}$ radikalleri aracılığıyla organik bileşiklerin (R) elektrokimyasal parçalanması, (f) Aktif metal oksitlerin yardımıyla organik bileşiğin (R) elektrokimyasal dönüşümü”



Şekil 2.10: Klor varlığında organik bileşiklerin anot yüzeyindeki dolaylı oksidasyonu.

Çözelti ara yüzeyinde ve elektrotta meydana gelen tepkimeler elektrokimyasal tepkimelerdir. Anotta meydana gelen olaylar “elektrooksidasyon”, katotta meydana gelen olaylar ise “elektroredüksiyon” olarak nitelendirilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşmesi; anot ara yüzeyinde ve çözelti ara yüzeyindeki molekül veya iyonların elektrot yüzeyine tutunması ve reaksiyon oluşması, kullanılan elektrot malzemesinin özelliği, ortam şartları gibi etmenlere bağlıdır. Elektrokimyasal tepkimenin gidişatını etkileyen önemli etkenler; elektrolitin özellikleri, anot ve uygulanan potansiyeldir.

2.5.10.1 Elektrooksidasyon sistemini etkileyen parametreler

Bünyesinde fazla miktarlarda organik kirlilik barındıran atıksuların arıtılmasında proses performansına etki eden etkenler şöyledir;

- Ön arıtım
- Anot malzemesinin türü
- Akım yoğunluğu
- pH
- Eklenen destek elektrolitlerin türü ve konsantrasyonu

Ön Arıtım: Genel olarak bütün arıtım yöntemlerinden önce uygulanabilecek ön arıtım, proseslerin verimini arttıran oldukça önemli bir uygulamadır. Atıksuyun bünyesinde bulunan katı kirleticiler ortamın direncini arttırmaları ve böylece akım yoğunluğunun verimini düşürürler. Böylece uygulanan akımın ısıya dönüşmesiyle elektrik maliyetlerinin artmasının yanı sıra arıtma verimleri düşmektedir. Ön arıtımı yapılmış atıksuyun elektrooksidasyonunda anotların korozyona uğraması engellendiği için aynı akım yoğunluğunda çok daha yüksek arıtma verimi ile karşılaşmak mümkün olacaktır.

Anot Malzemesinin Türü: Elektrooksidasyonu etkileyen başlıca en önemli faktörlerden biri de kullanılan anot malzemesinin türüdür. Elektrooksidasyonu etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de anotların korozyona karşı direnci ve katalitik aktivitesidir. Yüksek organik içerikli atıksuların elektrooksidasyonunda malzemesi farklı çeşitli anotlar ile çalışılmıştır. Platin kaplı titanyum (Ti/Pt), iridyum oksit kaplı titanyum (Ti/IrO₂), rutenyum oksit kaplanmış titanyum (Ti/RuO₂), karışık metal oksit kaplanmış titanyum (Ti/IrO₂/RuO₂) ve bor kaplı elmas (BDD) çeşitli anot malzemelerine örnek olarak verilebilir. Tablo 2.16’da farklı anot türlerine ait olan “oksijen dönüşüm potansiyel değerleri” gösterilmiştir.

Tablo 2.16: Çeşitli anot türlerine ait oksijen dönüşüm potansiyelleri.

Anot Türleri	Değer (V)
Pb-Sn	2,5
Pt	1,3-16
Ebonex (Ti ₄ O ₇)	2,2
PbO ₂	1,9
SnO ₂	1,9
IrO ₂	1,6
Grafit	1,7
Si/BDD	2,3
Ti/BDD	2,7-2,8

Akım Yoğunluğu: Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde akım yoğunluğu reaksiyon hızını kontrol ettiği için önemli işletme parametrelerinden biridir. Aynı zamanda akım yoğunluğu ile arıtım süresi sıkı bir ilişki içerisinde. Akım yoğunluğu arttıkça belirli bir noktaya kadar arıtma verimi arttığı gibi arıtım süresi kısalmaktadır. Yüksek akım yoğunluğu uygulandığında daha kısa sürelerde arıtım gerçekleşir. Ancak sisteme gereğinden fazla akım yoğunluğu uygulanması demek maliyet artışı demektir. Bu nedenle en yüksek arıtma veriminin elde edildiği optimum akım yoğunluğunun tercih edilmesi gerekmektedir.

pH: Direkt olarak ortamdaki elektrolitik tepkimeleri etkilediği için son derece önemli bir parametredir. Elektrooksidasyonda da pH, hidroksil radikallerinin oluşumunda birinci dereceden etkilidir. Hidroksil radikallerinin belirli pH değerleri dışındaki oluşum yüzdesi azalmaktadır. Aynı zamanda proses sonucunda pH değişimi olabilmektedir ve pH zamanla düşme eğilimindedir. Arıtma verimleri atıksuyun başlangıçtaki pH değerlerine bağlı olduğu gibi elektrooksidasyonun sonundaki pH değerlerine de bağlıdır. Yapılan birtakım denemelerde anotun türüne de bağlı olarak bakıldığında asidik koşullarda en yüksek arıtım verimlerine ulaşılırken bazı denemelerde bazik ya da nötr pH değerlerinde en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu farklılıklar kullanılan farklı pH aralıklarından ve atıksuların karakteristiklerinin kompleks olmasından kaynaklanmaktadır.

Eklene Destek Elektrolitlerin Türü ve Konsantrasyonu: Elektrooksidasyon yönteminde istenilen arıtma verimini elde edebilmek için atıksuyun yüksek iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle atıksuyun iletkenliğinin yetersiz kaldığı durumlarda iletkenliği arttırmak için çeşitli elektrolit türleri eklenir. Bu elektrolitler iletkenliği arttırmanın yanı sıra prosesin hızı ile etkinliğini ve arıtma verimini arttırmak

amacıyla da ilave edilir. Başlıca elektrolit türlerine ait potansiyel değerleri Tablo 2.17’de belirtilmiştir.

Tablo 2.17: Bazı kimyasal oksidant türlerine ait oluşma potansiyelleri.

Oksidant Türleri	Oluşma Potansiyeli (V)
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Dikromat)	1,23
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (Atomik Oksijen)	1,23
Cl^-/Cl_2 (Klor)	1,36
Cl^-/HOCl (Hipokloröz asit)	1,47
$\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ (Gümüş (II) İyonu)	1,50
$\text{Cl}^-/\text{ClO}_2^-$ (Klordioksit)	1,57
O_2/O_3 (Ozon)	2,07
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ (Hidroksil Radikali)	2,80
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Hidrojen Peroksit)	1,77
$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (Peroksiodisülfat)	2,01

2.5.10.2 Elektrooksidasyon sisteminin avantajları

1. Bir kimyasal tepkime oluşması için az miktarlarda ekstra kimyasal madde ilave edilir ve elektrotlar kullanılarak da istenilen kimyasal maddeler elde edilebilir. Böylelikle kimyasal maddelerin taşınması, depolanması gibi problemler de ortadan kalkar.
2. Düşük sıcaklık ve basınçta çalıştırılabilir, basit ekipman gerektirirler ve elektriğin uygun olduğu yerlerde maliyeti daha düşük olmaktadır.
3. Tepkime istenildiği gibi kontrol edilebildiğinden prosesin kontrolü ve uygulanması kolaydır.
4. Klasik arıtım yöntemlerine kıyasla elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde, arıtmadan sonra en büyük problemlerden biri olan çamur oluşumu yok denecek kadar azdır hatta çamur oluşmamaktadır da denilebilir.
5. Geleneksel metotlarla arıtılamayan yüksek miktarlarda ve toksik kirletici içeren atıksuların arıtılmasında etkili bir prosestir.

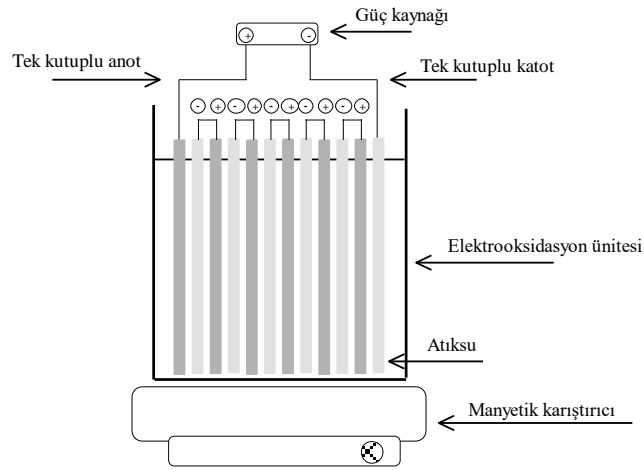
2.5.10.3 Elektrooksidasyon sisteminin dezavantajları

1. Zamanla elektrotlar kirlenebilir, elektrotların yüzeyinde geçirimsiz tabakalar oluşabilir ve bunun sonunda arıtma verimliliği düşebilir bu nedenle kirliliğin önlenmesi gerekmektedir.

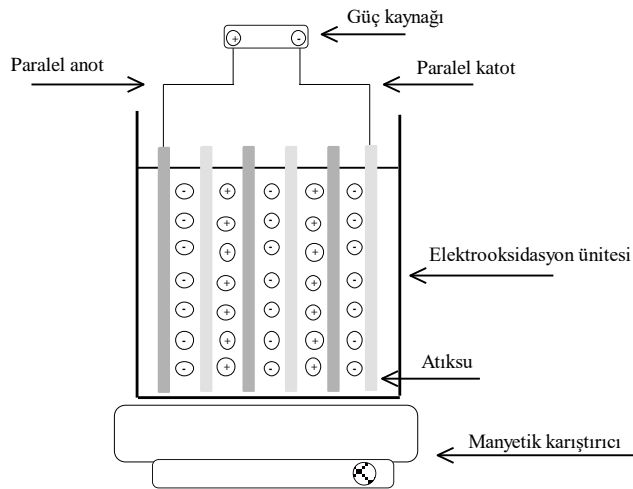
2. Uzun ömürlü ve ucuz elektrotlara gereksinim duyulmaktadır.
3. Arıtılması istenen suyun belirli bir iletkenlikte olması gerekir.
4. Atıksuyun iletkenliğine bağlı olarak destek elektrolit kullanmak gerekebilir.
5. Zamanla konsantrasyon düştüğü için akım verimliliği azalabilir.

2.5.10.4 Elektrot dizilimleri

Elektrooksidasyon reaktörü anot ve katottan oluşan basit bir düzenektir. Elektrotlar güç kaynağına bağlandığında anot malzemesinin yükseltgenmeden dolayı zamanla yüzeyi aşınmaya başlar ve yavaş yavaş etkinliğini kaybeder. Ancak anotun çözünme hızını minimuma indirmek amacıyla daha geniş yüzey alanı olan elektrotlar gerektiği için bu durum elektrotların tek kutuplu moda paralel ya da seri ve çift kutuplu moda paralel ya da seri bağlanması alternatiflerini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2.11: Elektrooksidasyon reaktörü (Tek kutuplu).



Şekil 2.12: Elektrooksidasyon reaktörü (Çift kutuplu).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Atıksuyun Temini ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmada kağıt endüstrisinden temin edilen endüstriyel atıksuyun kesikli sistemde elektrokimyasal arıtım proseslerinden olan elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan kağıt endüstrisi atıksuyu Balıkesir ilinde bulunan 300.000 ton/yıl kraft kağıt üretim kapasiteli bir fabrikadan temin edilmiş olup atıksu özellikleri de Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Çalışılan kağıt endüstrisi atıksuyunun özellikleri.

Parametre	Birim	En Düşük Değer - En Yüksek Değer	Ortalama	Standart Sapma
pH	-	6,15-8,72	7,33	0,66
İletkenlik	(ms/cm)	2,35-3,91	3,36	0,44
Renk	(Pt-Co)	4000-33600	13000	5520
Bulanıklık	(NTU)	400-3500	1300	662
AKM (Askıda Katı Madde)	(mg/L)	600-3900	1400	611
KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	(mg/L)	3000-5400	4000	711

3.2 Elektrooksidasyon Deneylerinin Yapıldığı Düzenek

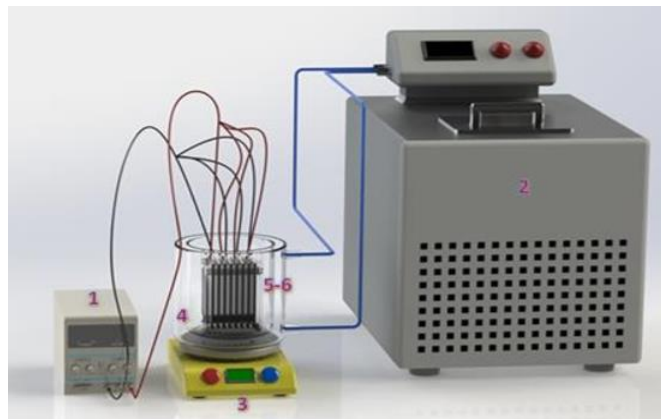
Kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılmasında işletme parametrelerinin kontrol edilerek arıtma verimlerine tesirlerinin incelenmesi ve en uygun işletme parametrelerinin bulunması amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Elektrooksidasyon yöntemiyle kağıt endüstrisi atıksularından KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderimini araştırmak amacıyla 1200 mL hacminde atıksu ile Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anotlar kullanılarak deneyler yapılmıştır. Şekil 3.1’de verilen kesikli sistemde elektrooksidasyon denemeleri için kullanılan 2000 mL hacimli ceketli cam reaktör ve bu reaktör içerisine 5 mm aralıklarla yerleştirilmiş, 70 mm x 100 mm ebatlarında 4 anot ve 4 katot olmak üzere toplam 8 adet elek tipi plakalar görülmektedir. Yapılan çalışmada anot malzemesi olarak kaplanmış elek tipi Ti/IrO₂/RuO₂ ile Ti/Pt elektrotlar ve katot malzemesi olarak kaplanmamış elek tipi Ti elektrot kullanılmıştır. Tüm plakaların yaklaşık ıslak yüzey alanı 2464 cm² ve aktif anodik yüzey alanı 1078 cm² olarak hesaplanmıştır. Denemeler sırasında gerekli elektrik akımını sağlaması için bir adet dijital kontrollü Control Unit pe280 marka doğru akım güç kaynağı ve reaktörde iyi bir homojenizasyon sağlanması için dijital manyetik karıştırıcı (Yellowline MST) kullanılmıştır. Sisteme

elektrik sağlanması için doğru akım güç kaynağı kullanılmış ve manyetik karıştırıcı ile çözelti sürekli olarak karıştırılmıştır. Tepkime başlangıcında atıksuyun pH, sıcaklık ve iletkenlik değerlerini ayarlamak aynı zamanda tepkime boyunca bu değerleri okumak için birer adet Thermo Orion marka pH metre ve iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Aynı zamanda sabit sıcaklıkta su sirkülatörü kullanılarak atıksu sıcaklığı kontrol altında tutulmuştur. AKM, renk ve bulanıklık ölçümleri; AKM için 660 nm dalga boyunda, renk için 430 nm dalga boyunda ve bulanıklık için 530 nm dalga boyunda olan Lovibond Multi Direct fotometre ile yapılmıştır. KOİ analizlerinin sonucu dalga boyu 600 nm olan Hach Lange DR 5000 marka spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Elektrokoksidasyon yöntemiyle kağıt endüstrisi atıksularından KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderimleri için yapılan bu denemelerde, KOİ, AKM, renk ve bulanıklık gibi kirletici parametrelerinin giderim oranlarına; destek elektrolitsiz ve NaCl, KCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ gibi destek elektrolit türleri ve konsantrasyonları gibi arıtma parametrelerinin, atıksu başlangıç pH değeri ve akım yoğunluğu gibi işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

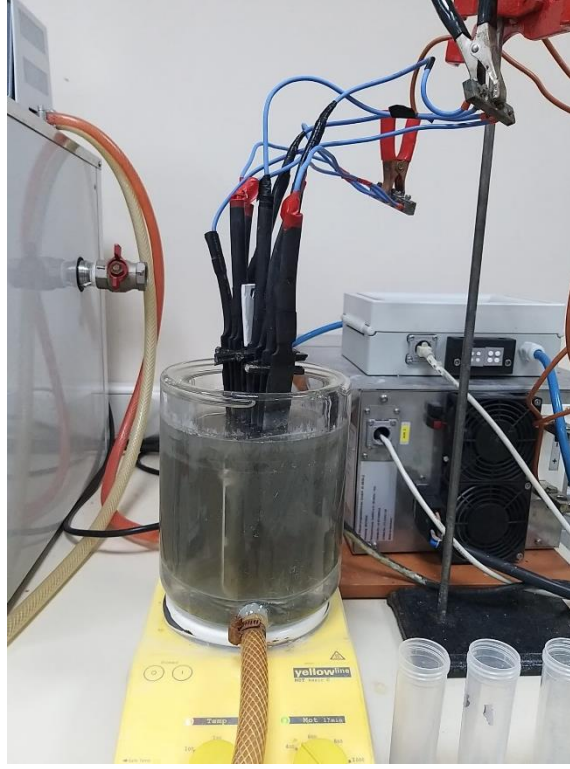


Şekil 3.1: Elektrokoksidasyon deney düzeneği.

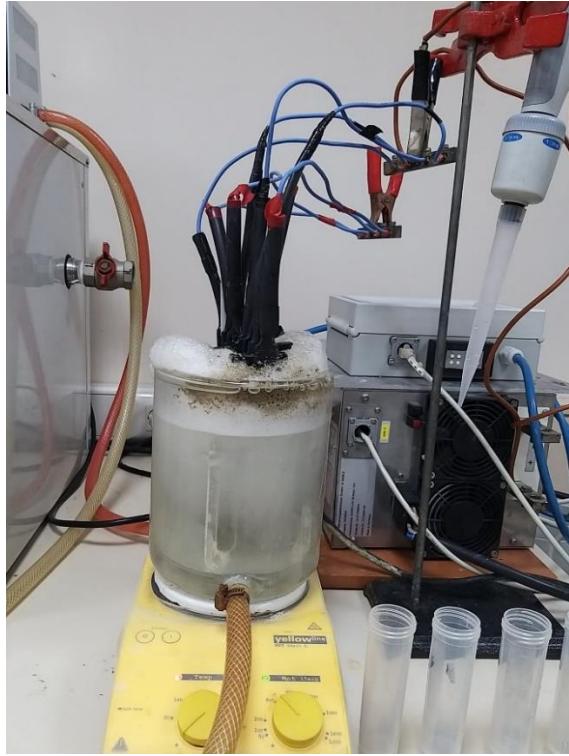


Şekil 3.2: Deneysel düzeneğin şematik gösterimi.

(1. Doğru akım güç kaynağı, 2. Sabit sıcaklıkta su sirkülatörü, 3. Manyetik karıştırıcı, 4. Cam reaktör, 5. Kaplanmamış Ti katot, 6. Ti/IrO₂/RuO₂ anot-Ti/Pt anot)



Şekil 3.3: Çalışmalarda kullanılan kağıt endüstrisi atıksuyu.



Şekil 3.4: 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda ilk 15.dakikada atıksu görünümü.

3.3 Deneysel Şartlar ve Çalışılan Parametrelerin Aralıkları

Deneğin koşulları ve çalışma yapılan parametre aralığı tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Arıtımı etkileyen parametreler (Ti/IrO₂/RuO₂ anot).

İncelenen Parametre	Parametre Aralığı	Sabit Tutulan Değişkenler
Destek Elektrolit Türü	NaCl; KCl; Na ₂ SO ₄ ; NaNO ₃	pH≈7,5 (Doğal), J= 18,55 mA/cm ² , T=20±1°C, KH=400 devir/dakika
Destek Elektrolit Konsantrasyonu (M NaCl)	0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00	pH≈7,5 (Doğal), J= 18,55 mA/cm ² , T=20±1°C, KH=400 devir/dakika
Atıksu Başlangıç pH'sı	3; 5; 7,5 (Doğal); 9; 11	DE=0,50 M NaCl, J= 18,55 mA/cm ² , T=20±1°C, KH=400 devir/dakika
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	18,55;23,19;27,83;32,47;37,11	pH≈7,5 (Doğal), DE=0,50 M NaCl, T=20±1°C, KH=400 devir/dakika

Tablo 3.3: Arıtımı etkileyen parametreler (Ti/Pt anot).

İncelenen Parametre	Parametre Aralığı	Sabit Tutulan Değişkenler
Destek Elektrolit Türü	NaCl; KCl; Na ₂ SO ₄ ; NaNO ₃	pH≈7,5 (Doğal), J= 18,55 mA/cm ² , T=20±1°C, KH=400 devir/dakika
Destek Elektrolit Konsantrasyonu (M NaCl)	0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00	pH≈7,5 (Doğal), J= 18,55 mA/cm ² , T=20±1°C, KH=400 devir/dakika
Atıksu Başlangıç pH'sı	3; 5; 7,5 (Doğal); 9; 11	DE=0,50 M NaCl, J= 18,55 mA/cm ² , T=20±1°C, KH=400 devir/dakika
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	18,55;23,19;27,83;32,47;37,11	pH≈7,5 (Doğal), DE=0,50 M NaCl, T=20±1°C, KH=400 devir/dakika

3.4 Analiz Yöntemleri

Kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılabilirliği KOİ ölçümüyle gözlemlenmiştir. Numunelerin pH değerlerinin ölçümleri, Thermo Orion marka pH metre kullanılarak yapılmıştır.

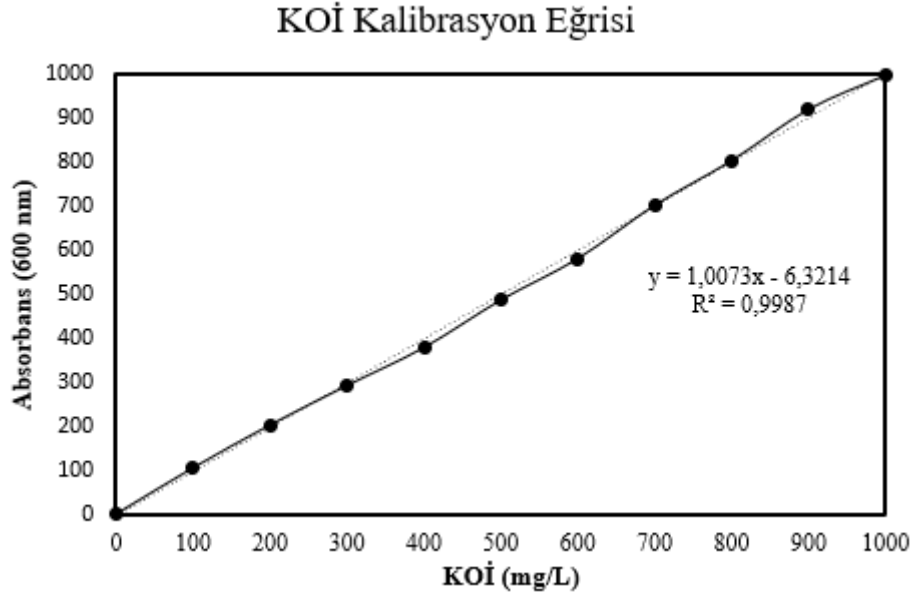
3.4.1 KOİ analizi

KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) testi, standart metotlarla belirlenmiş olan kapalı reflux metoduna göre incelenmiştir. KOİ analizleri için $C_8H_5KO_4$ “potasyum hidrojen fitalat standart çözeltisi” yardımıyla standart eğri belirlenerek kalibrasyon eğrisinin grafik edilmiş hali Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Hazırlanışları Tablo 3.4’te belirtilen çözeltilerden analizlerde yararlanılmıştır.

Tablo 3.4: KOİ analizlerinde yararlanılan çözeltilerin hazırlanışları.

Asit çözeltisi	Derişik 1 litre H_2SO_4 içerisinde 11 g Ag_2SO_4 çözülerek hazırlanmaktadır.
Parçalama çözeltisi	167 mL derişik H_2SO_4 içerisinde 10,216 g $K_2Cr_2O_7$ ve 33 g $HgSO_4$ çözülmüş ve çözelti saf su ile bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.
Potasyum Hidrojen Fitalat	KOİ testinde uygulanacak aralığa göre standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. ($KHC_8H_4O_4$ $M_A=204,23$ g/mol)

KOİ analizinin yapılışı: Numunelerden 1,5 mL alınıp borosilikat tüplere konularak üzerlerine 1 mL parçalama çözeltisinden, 2 mL asit çözeltisinden eklenip termoreaktörde (WTW CR 2200) 148°C sıcaklığında 2 saat boyunca kaynatılmış ve tüpler termoreaktörden alınarak oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Daha sonra 600 nm dalga boyundaki spektrofotometre (Hach Lange DR 5000 marka spektrofotometre) kullanılarak absorbans değerleri okunmuş olup “standart KOİ eğrisinden” yararlanılarak KOİ konsantrasyonları elde edilmiş olup kalibrasyon eğrisi hazırlanırken de aynı yöntem uygulanmıştır. $C_8H_5KO_4$ “potasyum hidrojen fitalat” çözeltisi model kirlenici olarak belirlenmiştir. KOİ analizlerinde yararlanılan “kalibrasyon eğrisi” Şekil 3.5’te belirtilmiştir.



Şekil 3.5: Kalibrasyon eğrisi.

3.5 Hesaplamalarda Yararlanılan Eşitlikler

3.5.1 Arıtma verimi hesabı

Zamana karşı numuneler alınmıştır ve bu numunelerden gerekli seyreltmeler yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır.

$$\eta (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte verilen, C_0 : atıksuda bulunan başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L), C_e : t anındaki atıksu bünyesinde kalan kirletici konsantrasyonu (mg/L) olarak ifade edilmektedir.

3.5.2 Enerji tüketimi hesabı

$$W \left(\frac{\text{kW-saat}}{\text{m}^3} \right) = \frac{V \times I \times t}{v} \quad (3.2)$$

Eşitlikte verilen, W : enerji tüketimi değeri (kW-saat/m³), V : sistemde oluşan potansiyel fark (Volt), I : uygulanan akım şiddeti (A), v : reaktördeki toplam çözelti hacmi (m³) t : zaman (Dakika), olarak ifade edilmektedir.

3.5.3 Akım yoğunluğu hesabı

$$J = \frac{I}{A_s} \quad (3.3)$$

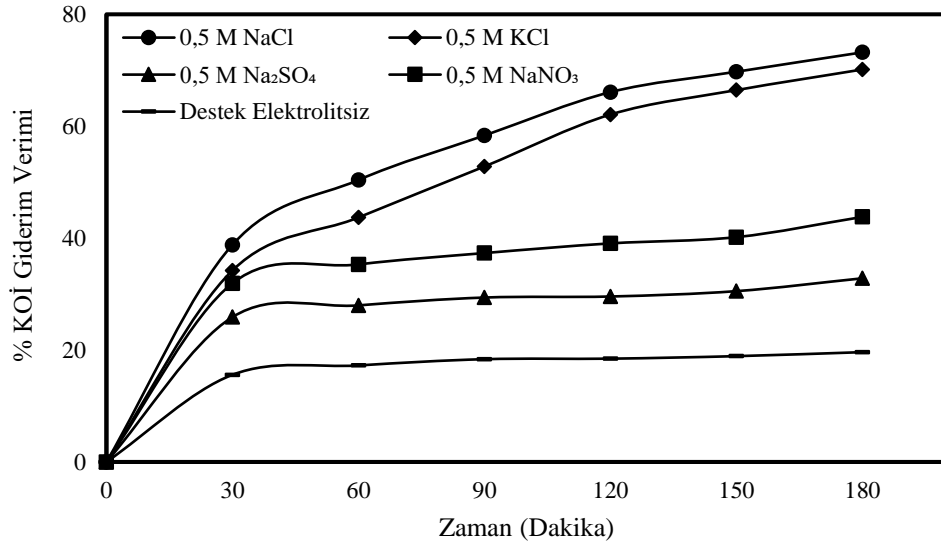
Eşitlikte verilen, J ; akım yoğunluğunu (mA/cm²), I ; uygulanan akımın şiddetini (A), A_s ; aktif anodik yüzey alanını (cm²) ifade etmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

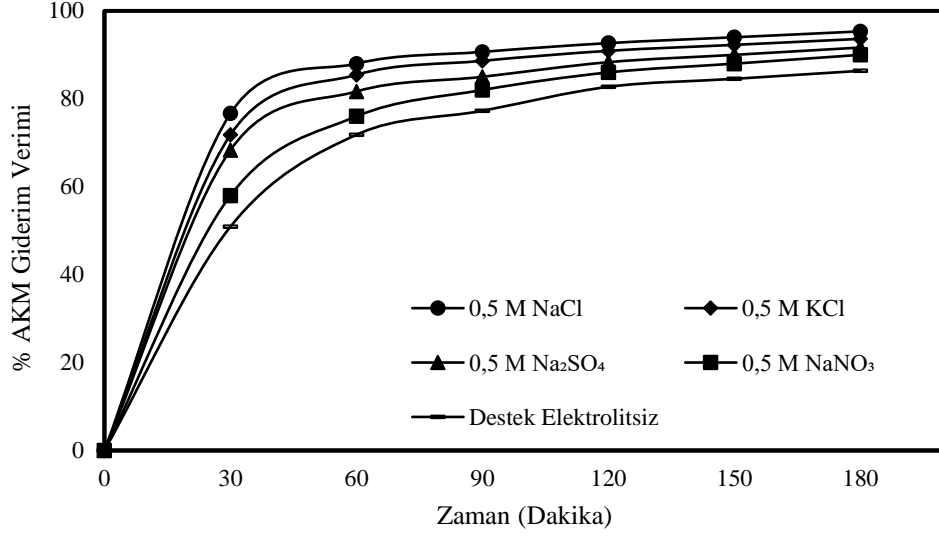
4.1 Giderim Verimine Destek Elektrolit Türünün Etkisi

Ti/IrO₂/RuO₂ kullanılarak yapılan çalışmalarda destek elektrolit olarak kullanılan NaNO₃ (Sodyum Nitrat), Na₂SO₄ (Sodyum Sülfat), NaCl (Sodyum Klorür) ve KCl (Potasyum Klorür) gibi destek elektrolit türlerinin etkisi 0,50 M konsantrasyonlarında, 180 dakika reaksiyon süresince, pH≈7,5 değerinde, 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 400 devir/dakika karıştırma hızında incelenmiş olup KOİ, AKM, renk ve bulanıklık parametrelerinin giderim verimleri Şekil 4.1-4.4'te grafik edilmiştir.

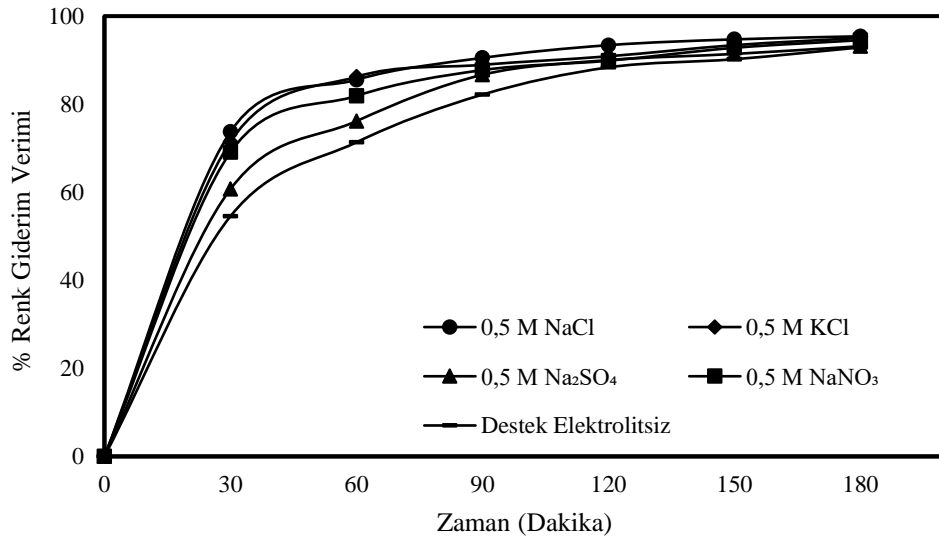
Destek elektrolitsiz atıksu ortamı ve NaCl, KCl, Na₂SO₄, NaNO₃ için KOİ giderim verimleri sırasıyla %19,62, %73,20, %70,14, %32,82, ve %43,79 olarak elde edilmiştir. AKM giderim verimlerinin destek elektrolitsiz atıksu ortamı ve NaCl, KCl, Na₂SO₄, NaNO₃ için sırasıyla %86,36, %95,33, %93,64, %91,67, %90,00 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Renk giderim verimleri NaCl için %95,41, KCl için %95,05, Na₂SO₄ için %93,16, NaNO₃ için %94,53, destek elektrolitsiz ortam için %92,89 olarak elde edilirken bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %97,50, %96,18, %95,00, %92,50, %89,00 olarak elde edilmiştir. NaCl ve KCl gibi bünyesinde klor bulunduran destek elektrolitlerin arıtma veriminin diğer destek elektrolitlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu yüzden çalışmanın sonraki bölümlerinde kullanılmak üzere NaCl destek elektrolit türü tercih edilmiştir.



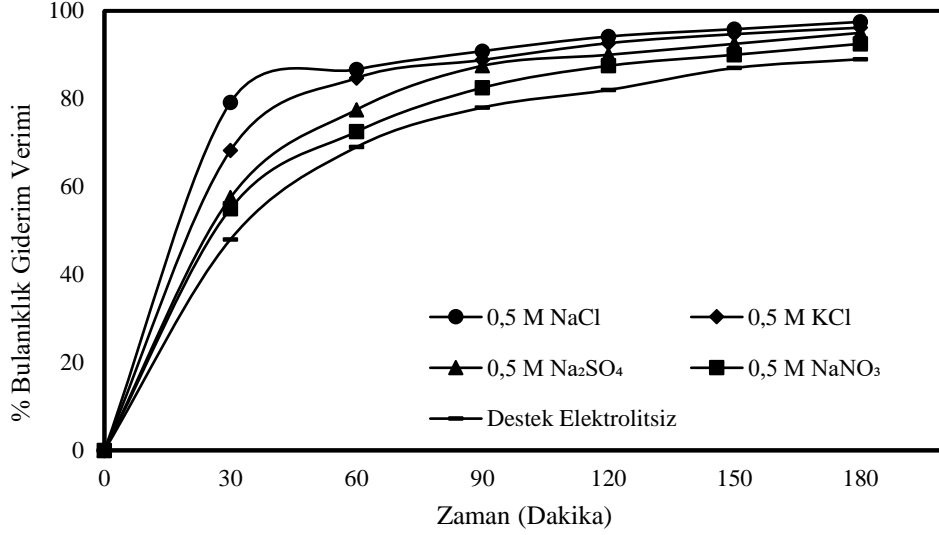
Şekil 4.1: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DET'nün KOİ giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.2: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DET'nün AKM giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.3: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DET'nün renk giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))

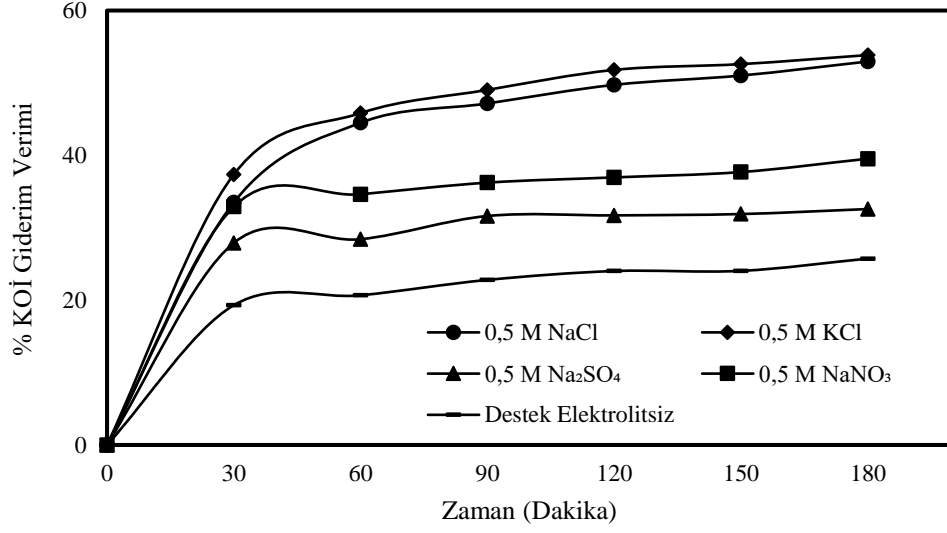


Şekil 4.4: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DET'nün bulanıklık giderim verimine etkisi.

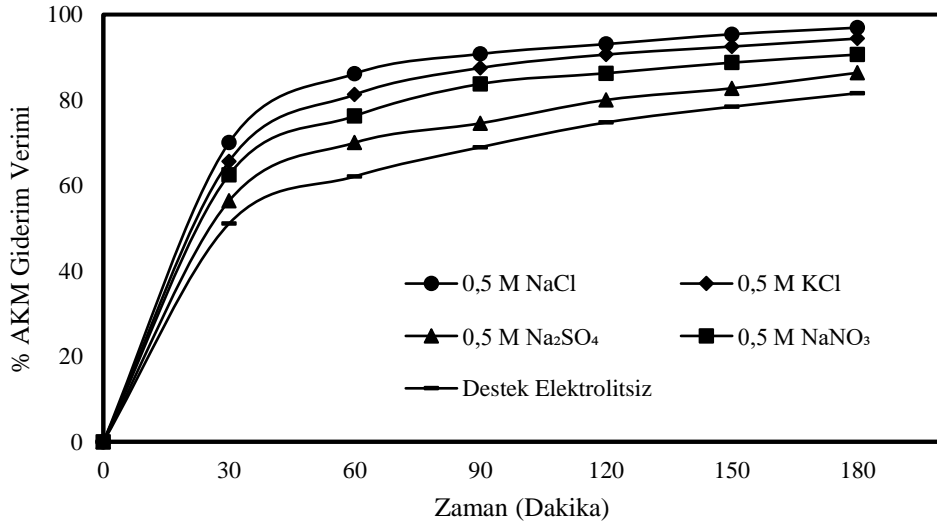
(DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))

Anot türü olarak Ti/Pt kullanılarak yapılan çalışmalarda destek elektrolit olarak kullanılan NaNO₃ (Sodyum Nitrat), Na₂SO₄ (Sodyum Sülfat), NaCl (Sodyum Klorür) ve KCl (Potasyum Klorür) gibi destek elektrolit türlerinin etkisi 0,50 M konsantrasyonlarında, 180 dakika reaksiyon süresince, pH≈7,5 değerinde, 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 400 devir/dakika karıştırma hızında KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri incelenmiş ve Şekil 4.5-4.8'de grafik olarak sonuçlar gösterilmiştir.

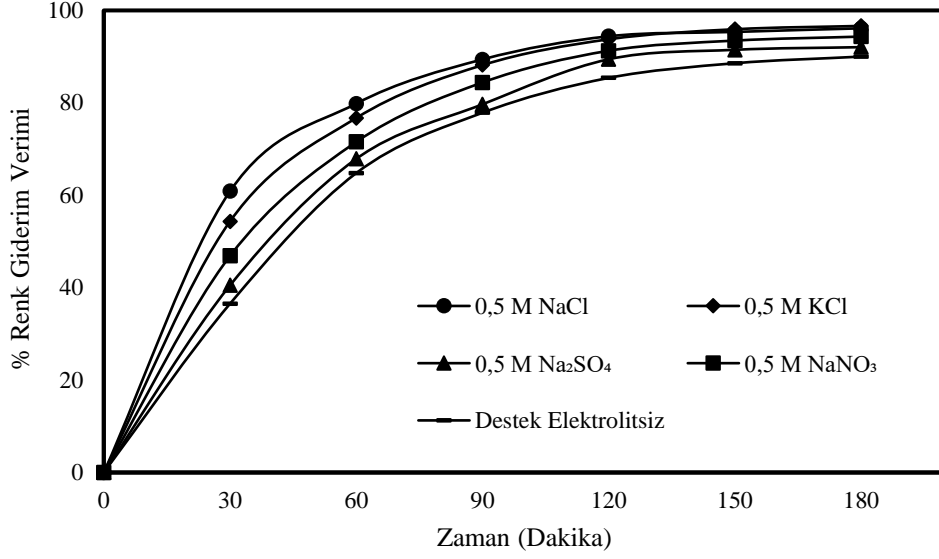
Destek elektrolitsiz atıksu ortamı ve NaCl, KCl, Na₂SO₄, NaNO₃ için KOİ giderim verimleri sırasıyla; %25,74, %52,96, %53,85, %32,58, %39,53 olarak elde edilmiştir. AKM giderim verimlerinin destek elektrolitsiz atıksu ortamı, NaCl, KCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ için sırasıyla %81,58, %96,92, %94,38, %86,36 ve %90,63 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Renk giderim verimleri NaCl için %96,12, KCl için %96,65, Na₂SO₄ için %92,05, NaNO₃ için %94,33, destek elektrolitsiz ortam için %90,00 olarak elde edilirken bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %95,38, %93,64, %90,00, %92,31, %84,29 olarak elde edilmiştir. Yapısında klor bulunduran destek elektrolitlerde arıtım diğer destek elektrolitlere kıyasla daha yüksek olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, devam eden çalışmalar boyunca destek elektrolit türü olarak NaCl tuzunun kullanılması tercih edilmiştir.



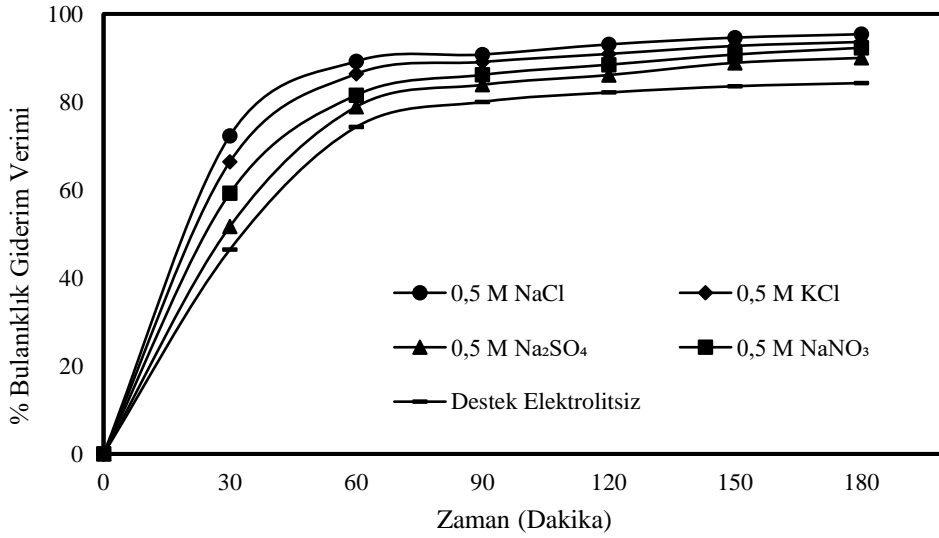
Şekil 4.5: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün KOİ giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.6: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün AKM giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.7: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün renk giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.8: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün bulanıklık giderim verimine etkisi. (DEK: 0,50 M, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))

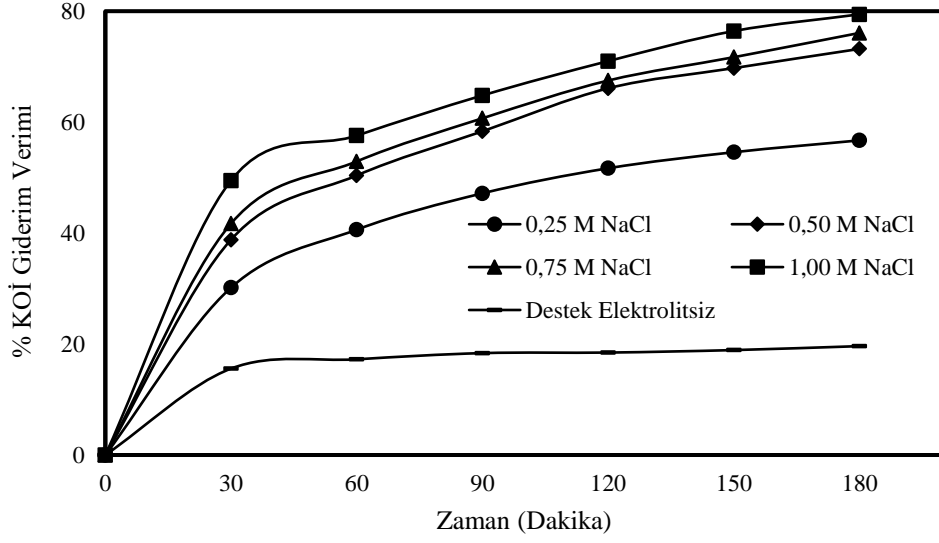
Elektrooksidasyonu etkileyen başlıca en önemli parametrelerden biri de ortamdaki elektrolit varlığıdır. Çünkü ortamdaki tuz, iletkenliği artıracak gibi dolaylı elektrooksidasyonu da arttıracaktır (Ghalwa et al. 2014). Görüldüğü üzere Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anotlar kullanıldığında KOİ, AKM, renk ve bulanıklık kirlilik parametreleri için en yüksek arıtma verimlerine NaCl tuz türünde ulaşılmıştır. Giderim verimlerinde en yüksek değerlere ulaşılan NaCl ve KCl destek elektrolit türlerinin yapısında bulunan klor iyonunun katalitik aktivitesi atıksudaki kirliliklerin parçalanmasını kolaylaştırmıştır

(Comninellis 1994, Iniesta et al. 2001, Karupiah and Raju 2009). Ayrıca NaNO_3 ve Na_2SO_4 destek elektrolit türleri kirleticilerin parçalanmasında NaCl ve KCl destek elektrolit türlerine kıyasla daha etkisiz kalmıştır. Bunun nedeni NaNO_3 ve Na_2SO_4 destek elektrolitleri anodun yüzeyini kapladığından elektrot aktivitesinin azalmasıdır. Benzer durum literatürdeki çalışmalarla da desteklenmektedir (Awad and Galwa 2005, Ghalwa et al. 2012). Bütün kirlilik parametreleri için en yüksek giderim verimlerine NaCl destek elektrolit türünde ulaşılmıştır. Ortamda klorür iyonu bulunması dolaylı elektrooksidasyonu olumlu yönde etkilediği gibi giderim verimini de arttırmaktadır. Benzer çalışmalar literatürde mevcut bulunmaktadır (Canizares et al. 2007). Bu yüzden çalışmanın sonraki bölümlerinde NaCl tuzunun destek elektrolit tipi olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

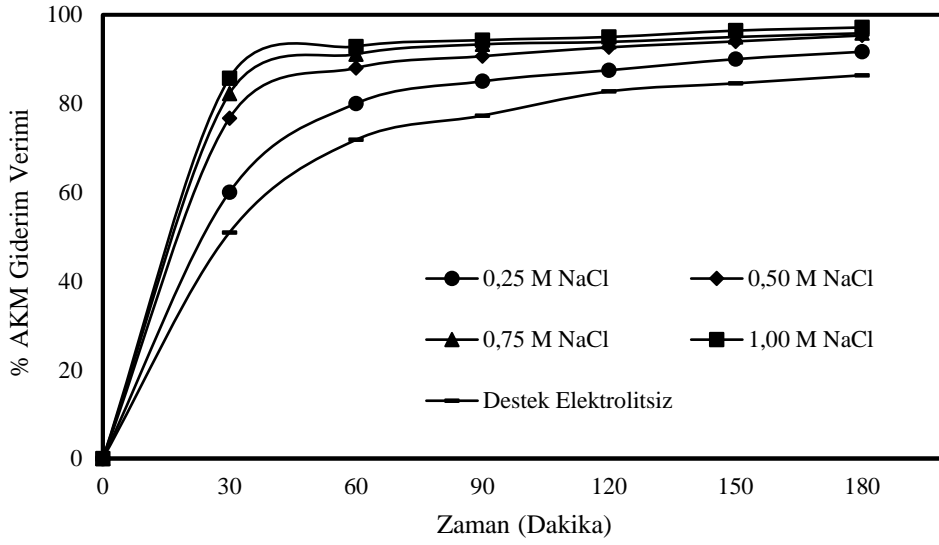
4.2 Giderim Verimine Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

$\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ anot kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde KOİ, AKM, renk ve bulanıklık arıtım verimlerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi 0,25 M–1,00 M arasında değişen konsantrasyonlarda 180 dakika reaksiyon süresince, 18,55 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve $\text{pH} \approx 7,5$ değerinde gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 4.9-4.12’de grafiklerde gösterilmiştir.

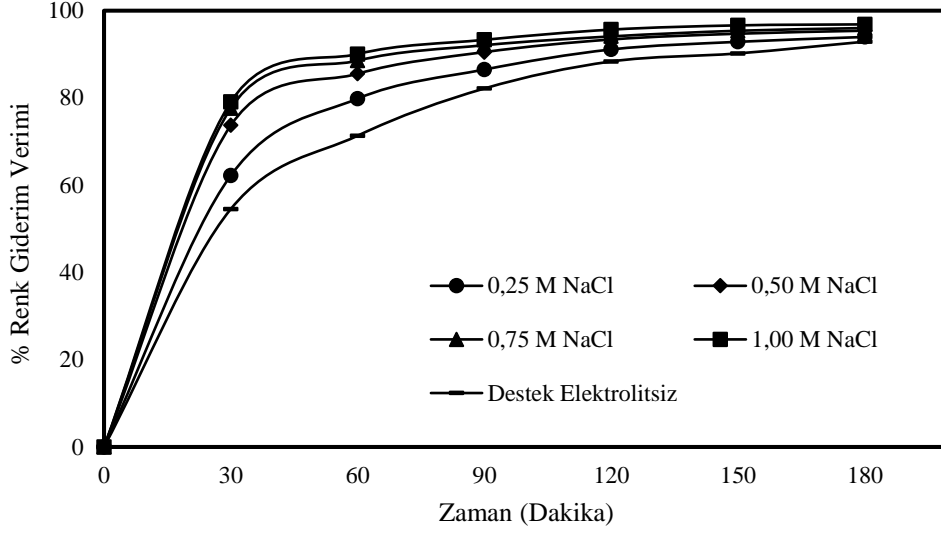
KOİ giderim verimlerine bakıldığında destek elektrolitsiz atıksu ortamındaki giderim verimi %19,62 olarak bulunurken 0,25 M için giderim verimi %56,71’e yükselmiştir. Destek elektrolit konsantrasyonu 0,50 M olduğunda giderim verimi olarak %73,20 değeri elde edilmiştir. 0,75 M değerinde destek elektrolit konsantrasyonu için KOİ giderim verimi %76,08, 1,00 M olduğunda ise %79,43 değerine ulaşmıştır. 0,25-1,00 M konsantrasyon aralığında AKM giderim verimleri sırasıyla %91,67, %95,33, %95,83, %97,14 ve destek elektrolitsiz atıksu ortamı için %86,36 olarak elde edilmiştir. Renk giderim verimleri 0,25 M NaCl için %93,97, 0,50 M NaCl için %95,41, 0,75 M NaCl için %96,01, 1,00 M NaCl için %96,86, destek elektrolitsiz ortam için %92,89 olarak elde edilirken bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %94,00, %97,50, %98,33, %99,23, %89,00 olarak elde edilmiştir. Destek elektrolit konsantrasyonundaki artış giderim verimini belli bir konsantrasyona kadar nispeten arttırmaktadır. Ancak 0,50 M değerinden fazla olan destek elektrolit konsantrasyonu değerlerindeki giderim verimlerinde kayda değer bir artış söz konusu olmadığından optimum destek elektrolit konsantrasyonu olarak 0,50 M seçilmiştir.



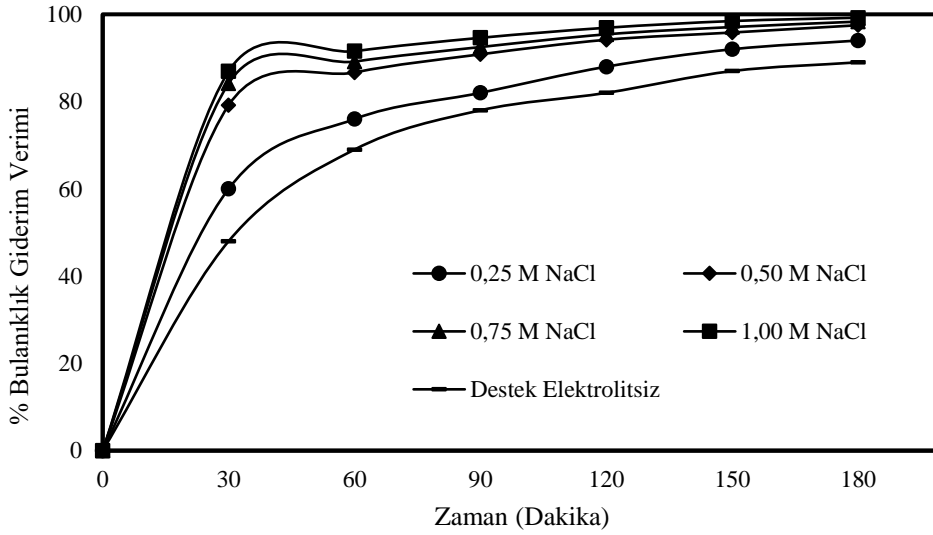
Şekil 4.9: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DEK'nun KOİ giderim verimine etkisi. (DET: NaCl, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 4.10: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DEK'nun AKM giderim verimine etkisi. (DET: NaCl, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



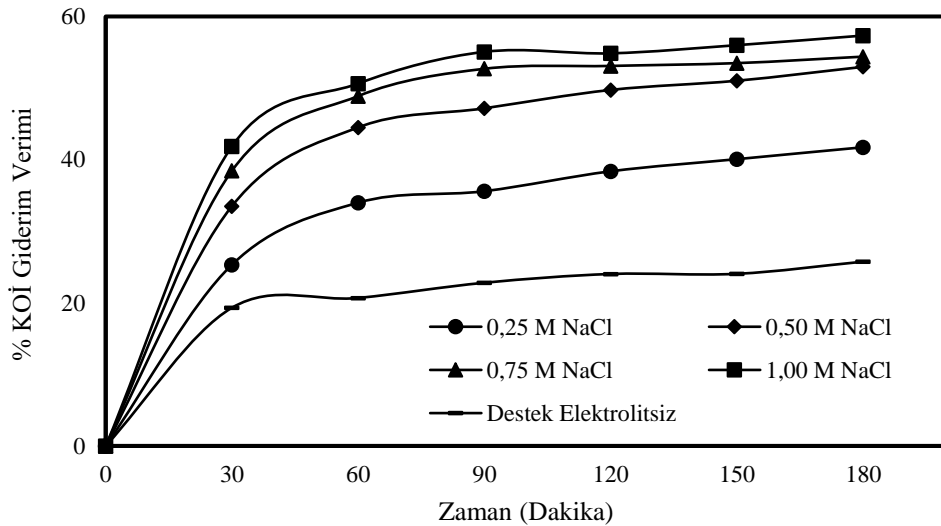
Şekil 4.11: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DEK'nun renk giderim verimine etkisi.
(DET: NaCl, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



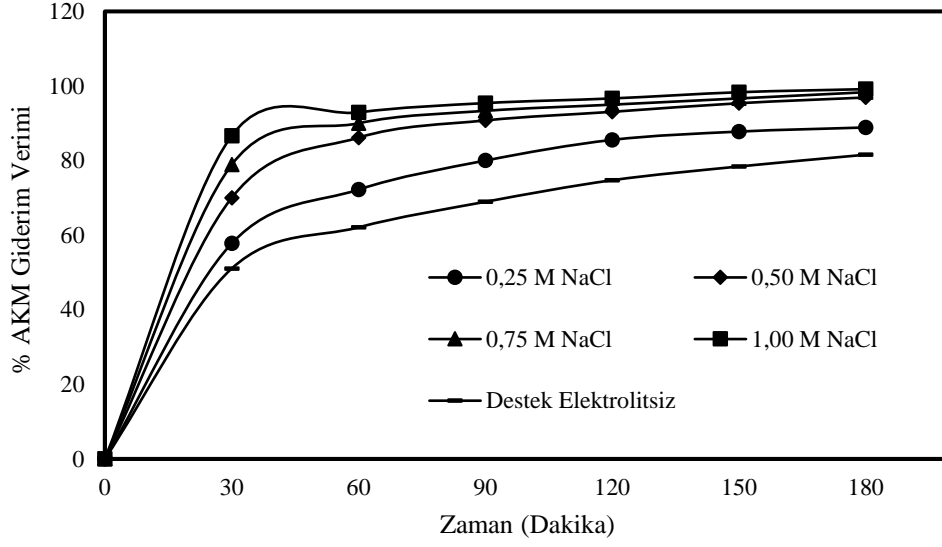
Şekil 4.12: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DEK'nun bulanıklık giderim verimine etkisi.
(DET: NaCl, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

Anot türü olarak Ti/Pt anotun kullanıldığı deneylerde KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M ve 1,00 M konsantrasyonlarında 3 saatlik reaksiyon süresince, 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH≈7,5 değerinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13-4.16'da grafikler üzerinde verilmiştir.

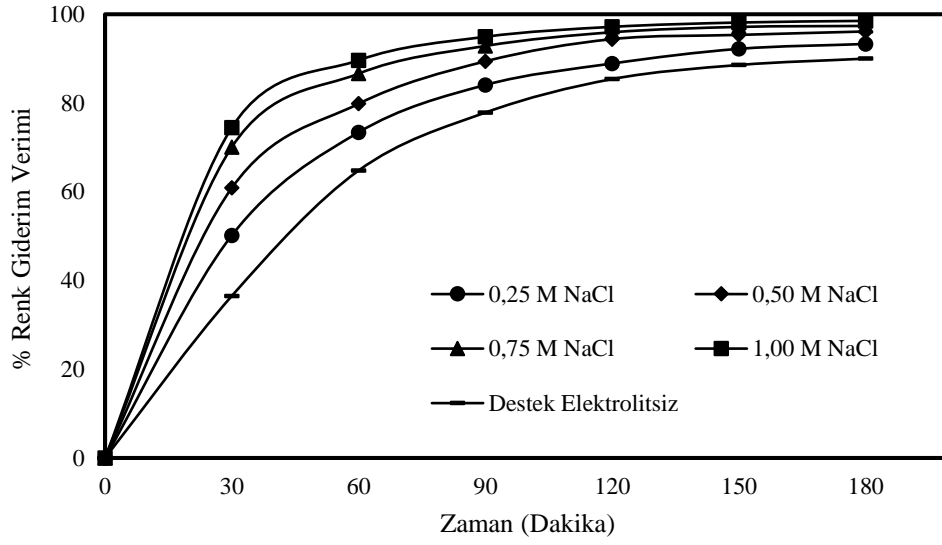
Tuz konsantrasyonunun artmasıyla KOİ giderim verimi de önemli derecede artmıştır. Destek elektrolitsiz ortamda KOİ arıtma verimi 3 saat süren elektroliz neticesinde %25,74 oranında olduğu görülürken 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,00 M destek elektrolit konsantrasyonu olduğunda KOİ giderim verimleri; %41,73, %52,96, %54,38 ve %57,33 olarak elde edilmiştir. AKM giderim verimleri sırasıyla %88,89, %96,92, %98,33, %99,17 ve destek elektrolitsiz atıksu ortamı için %81,58 olarak elde edilmiştir. Renk giderim verimleri 0,25 M NaCl için %93,31, 0,50 M NaCl için %96,12, 0,75 M NaCl için %97,37, 1,00 M NaCl için %98,51, destek elektrolitsiz ortam için %90,00 olarak elde edilirken bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %90,00, %95,38, %96,43, %97,69, %84,29 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde destek elektrolit konsantrasyonunun 0,50 M değerine kadar artırılması KOİ giderim verimini de hızla arttırmıştır. Buna karşılık 0,50 M üzerindeki konsantrasyonlarda KOİ giderim veriminde artış gözlenmemiştir. Kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılmasında Ti/Pt anotların kullanıldığı çalışmalar sonucunda destek elektrolit konsantrasyonu için 0,50 M NaCl kullanılmasının uygun olduğu görülmektedir. 0,50 M değerinin üzerindeki konsantrasyonlarda kirlilik parametresi için giderim verimleri önemli derecede değişmediği gibi giderim verimleri giderek azalmıştır. Ulaşılan sonuçlar ışığında çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde destek elektrolit konsantrasyonu olarak 0,50 M NaCl kullanılmasına karar verilmiştir.



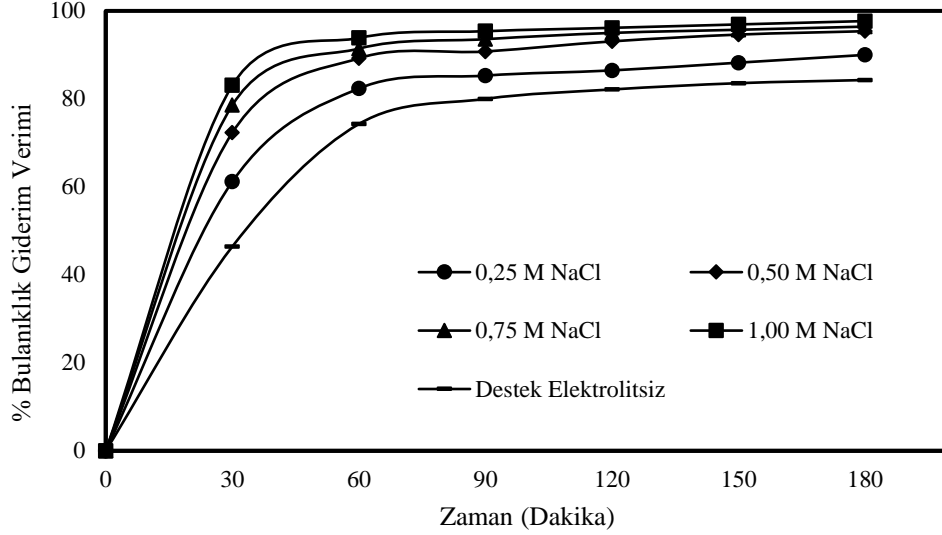
Şekil 4.13: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun KOİ giderim verimine etkisi. (DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.14: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun AKM giderim verimine etkisi.
(DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.15: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun renk giderim verimine etkisi.
(DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



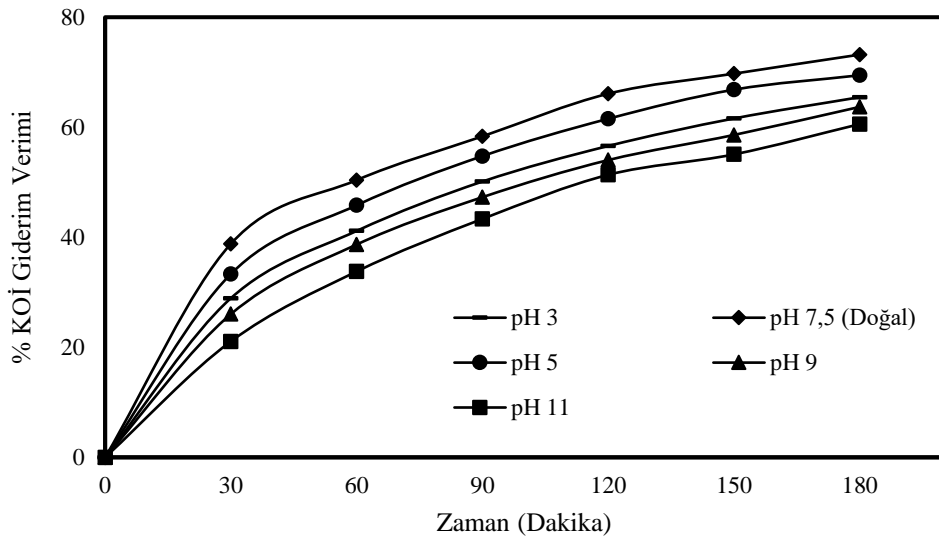
Şekil 4.16: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun bulanıklık giderim verimine etkisi.
(DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))

Elektrokimyasal arıtım prosesleri için önemli bir diğer parametre de atıksuyun iletkenliğidir. Genel olarak iletkenlik değerinin yüksek olması elektrokimyasal hücrede düşük direnç anlamına gelmektedir ve de proses verimliliği daha çok yükselmektedir (Malpass et al. 2007). Asidik koşullarda serbest klorür baskın oksitleyici ajan iken bazik koşullarda klor iyonları, hipokloröz ve hidroksil radikalleri önemlidir (Gotsi et al. 2005). Klorür iyonu, hipoklorit olarak ortamda bulunduğu zaman dolaylı elektrooksidasyon artı yönde etkilenmektedir (Fernandes et al. 2004, Piya-Areetham et al. 2006). Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anotlar kullanılarak kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtımında kullanılan her anot için destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderimini belli bir konsantrasyona kadar oldukça arttırdığı gözlemlenmiştir. Literatürde benzer çalışmalar da bulunmaktadır (Rajkumar and Palanivelu 2004).

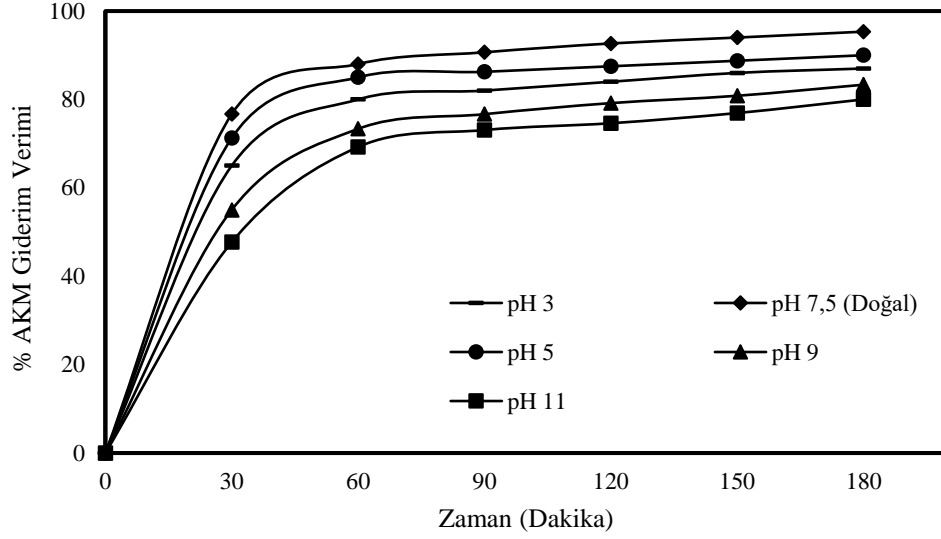
4.3 Giderim Verimine Başlangıç Atıksu pH Değerinin Etkisi

Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanılarak yapılan deneylerde atıksuyun başlangıç pH değeri 3 ile 11 aralığında değişen başlangıç pH değerlerine sülfürik asit (H₂SO₄) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak ayarlanmış olup en optimum pH değeri araştırılmıştır. KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine başlangıç pH değerinin etkisi; 3 saat süreli reaksiyon süresinde, 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, 400 devir/dakika karıştırma hızında incelenmiş ve Şekil 4.17-4.20 arasında sonuçlar gösterilmiştir.

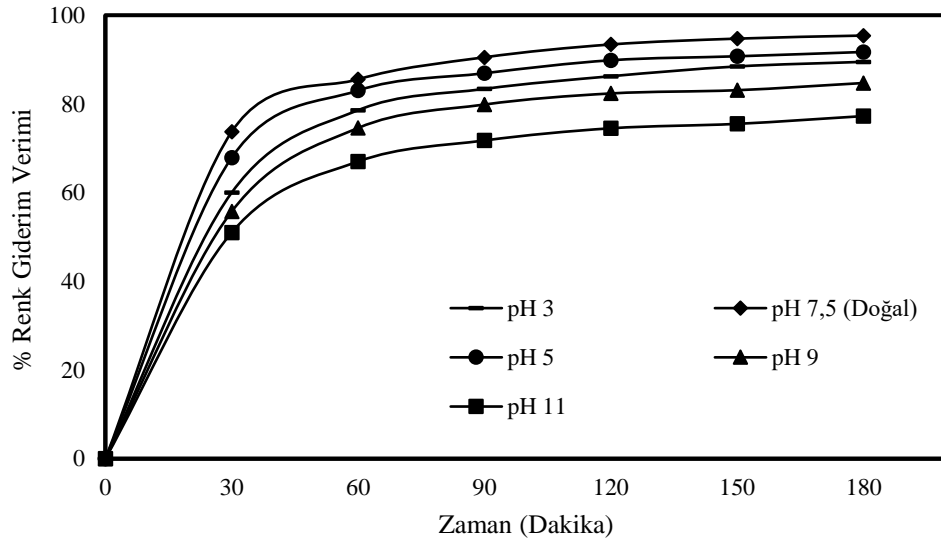
KOİ için arıtma verimlerine bakıldığında pH değerleri 3, 5, 7,5, 9 ve 11 için sırasıyla %65,46, %69,45, %73,20, %63,70 ve %60,57 olarak elde edilmiştir. AKM giderim verimleri pH değerleri 3, 5, 7,5, 9 ve 11 için sırasıyla %87,00, %90,00, %95,33, %83,33 ve %80,00 olarak elde edilirken renk giderim verimleri %89,48, %91,71, %95,41, %84,71 ve %77,25 olarak elde edilmiştir. pH değerleri 3, 5, 7,5, 9 ve 11 için bulanıklık giderim verimlerinin sırasıyla %88,57, %91,84, %97,50, %85,45 ve %83,33 olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçlar pH:7,5'te (doğal pH) en yüksek giderim verimine ulaşıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyonunda optimum pH değerinin atıksu doğal pH değeri olan ~7,5 olacağını göstermiştir.



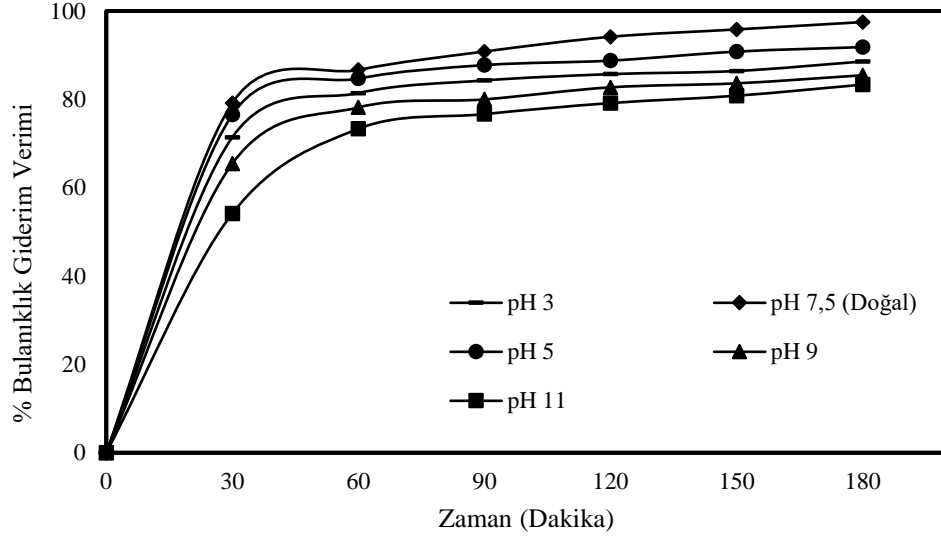
Şekil 4.17: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 4.18: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin AKM giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 4.19: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin renk giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

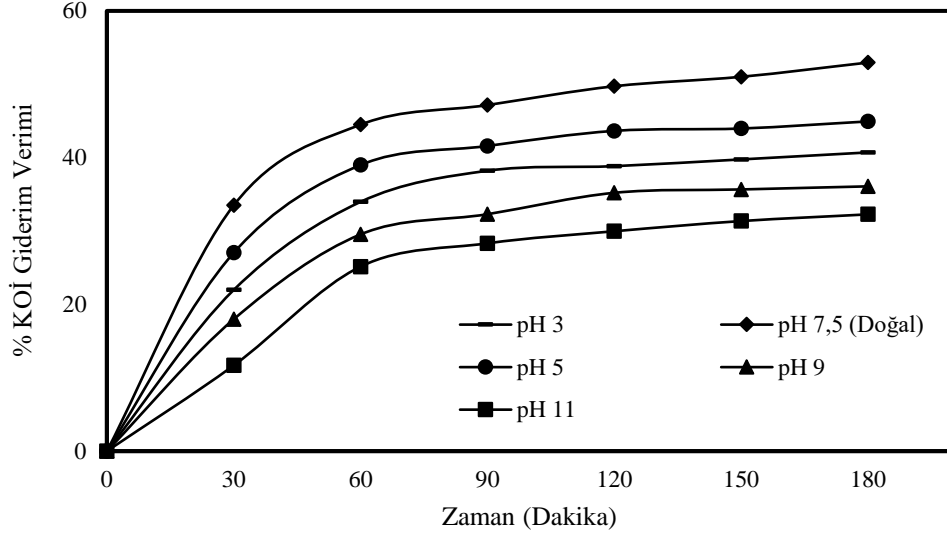


Şekil 4.20: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin bulanıklık giderim verimine etkisi.

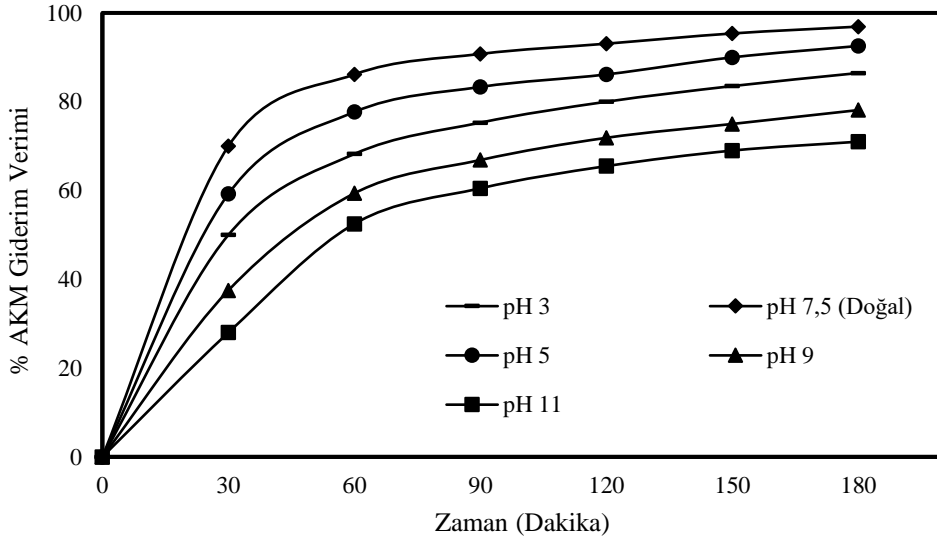
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

Anot türü olarak Ti/Pt anot kullanılan ve atıksu başlangıç pH değerinin etkisinin gözlemlendiği denemeler; 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 3 saatlik reaksiyon süresinde ve pH: 3-11 arasındaki değerler için çalışılmış ve Şekil 4.21-4.24'de sonuçlar belirtilmiştir.

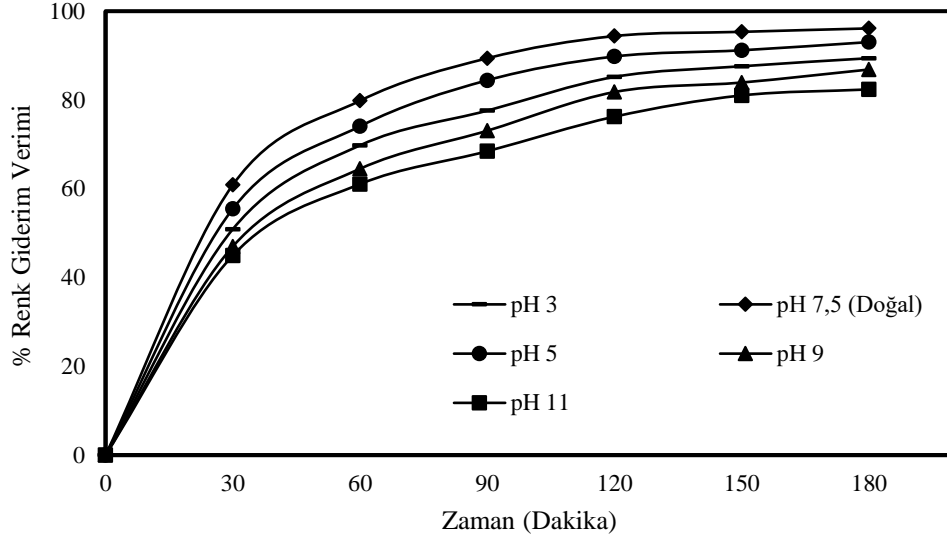
KOİ giderim verimi pH 3'te %40,71 olarak elde edilirken atıksu başlangıç pH değeri 5 olarak ayarlandığında KOİ giderim verimi %44,94 olarak elde edilmiştir. Ancak atıksu doğal pH değerinin üzerinde olan bazı pH değerlerindeki giderim verimlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. pH 9'a yükseltildiğinde KOİ giderim verimi %36,09 ve pH 11 için KOİ giderim verimi %32,27 olarak elde edilerek azalma söz konusu olduğu gözlemlenmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılmasının incelendiği ve Ti/Pt anotun kullanıldığı deneylerde en yüksek KOİ giderim verimine %52,96 değerinde atıksuyun tabii pH değeri pH 7,5'te ulaşılmıştır. AKM giderim verimleri pH değerleri 3, 5, 7,5, 9 ve 11 için sırasıyla %86,47, %92,56, %96,92, %78,13 ve %71,00 olarak elde edilirken renk giderim verimleri %89,40, %93,04, %96,12, %86,86 ve %82,38 olarak elde edilmiştir. pH değerleri 3, 5, 7,5, 9 ve 11 için bulanıklık giderim verimlerinin sırasıyla %86,92, %89,71, %95,38, %82,14 ve %77,78 olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmanın daha sonraki aşamalarında atıksuyun başlangıç pH değeri pH:7,5 (doğal pH) olarak seçilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.21: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

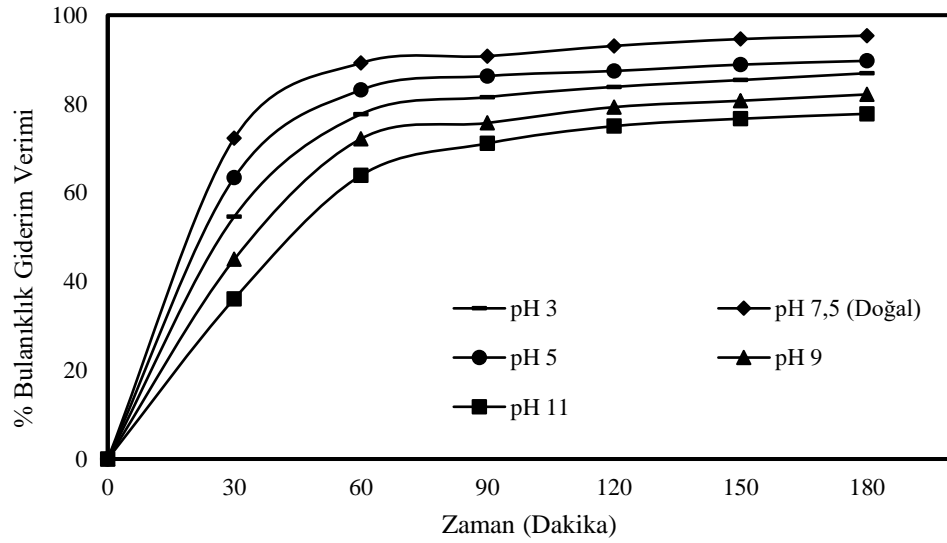


Şekil 4.22: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin AKM giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 4.23: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin renk giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 4.24: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin bulanıklık giderim verimine etkisi.

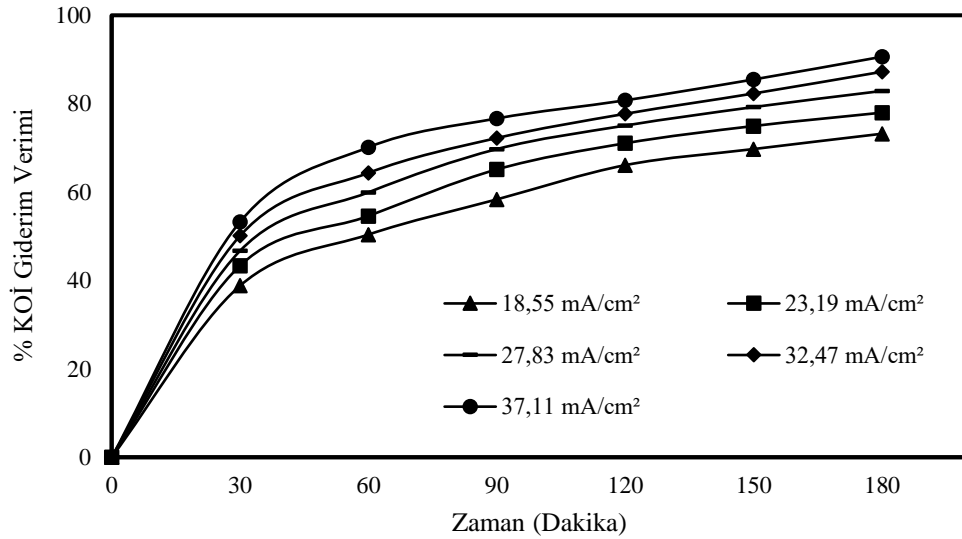
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

Bazik ortamlarda aktif klorun %99'dan çoğu ClO⁻ (hipoklorit), asidik ortamlarda ise %99'dan daha fazlası HClO (hipokloröz asit) olarak bulunmaktadır (Feng et al. 2007). Elektrokimyasal proseslerde ortamda klor iyonu bulunduğunda oksidasyonun genellikle asidik koşullarda; bazik veya nötr şartlardan daha etkili sonuçlar vermesinin nedeni ise hipokloröz asitin hipokloritten daha güçlü bir oksidant olmasıdır. Daha önce yapılan çalışmalar da serbest klorun asidik şartlarda baskın oksitleyici ajan olduğunu

desteklemektedir (Gotsi et al. 2005, Li et al. 2001). Çalışmaların benzerleri literatürde bulunmaktadır (Gu et al. 2006, Ma et al. 2009, Santos et al. 2010).

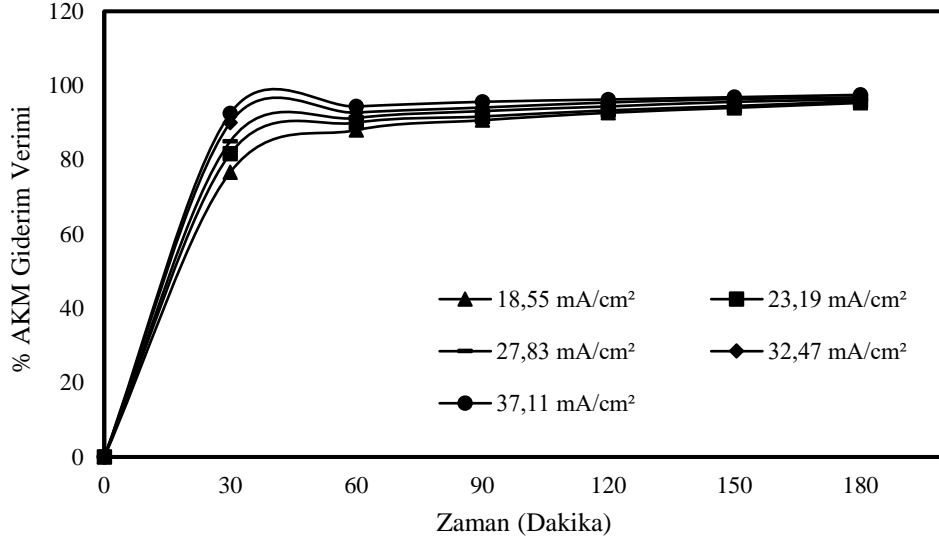
4.4 Giderim Verimine Uygulanan Akım Yoğunluğunun Etkisi

Ti/IrO₂/RuO₂ anot malzemesinin kullanıldığı denemelerde kağıt endüstrisi atıksuyunda kirlilik oluşturan KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine akım yoğunluğunun etkisi; 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² değişen değerlerde, pH≈7,5'te, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 3 saatlik reaksiyon süresinde, 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda incelenmiştir. Ulaşılan sonuçlar Şekil 4.25-4.28 arasında grafik olarak verilmiştir. 18,55 mA/cm² akım yoğunluğu için KOİ giderim verimi %73,20 olarak elde edilirken, 23,19 mA/cm² için %77,98, 27,83 mA/cm² için %82,88, 32,47 mA/cm² için %87,22 ve 37,11 mA/cm² için %90,62 olarak elde edilmiştir. 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen AKM giderim verimleri sırasıyla %95,33, %95,83, %96,25, %96,82 ve %97,50 iken renk giderim verimleri %95,41, %96,32, %97,36, %98,98 ve %99,99 olarak gözlemlenmiştir. Bulanıklık giderim verimleri 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² akım yoğunluklarında sırasıyla %97,50, %98,00, %98,69, %99,17 ve %99,94 olarak bulunmuştur. Ulaşılan sonuçlar da açıkça göstermektedir ki; akım yoğunluğunun artması giderim verimini de artırmıştır.

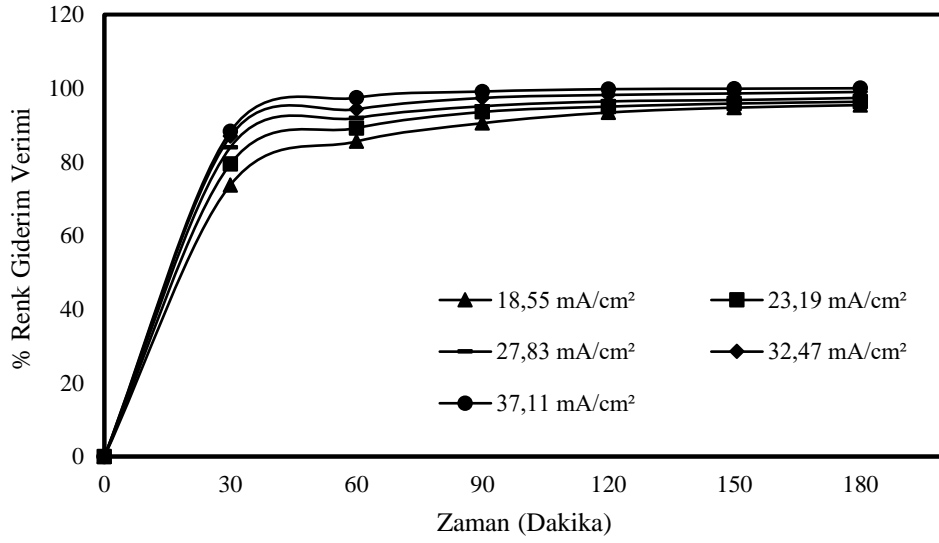


Şekil 4.25: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.

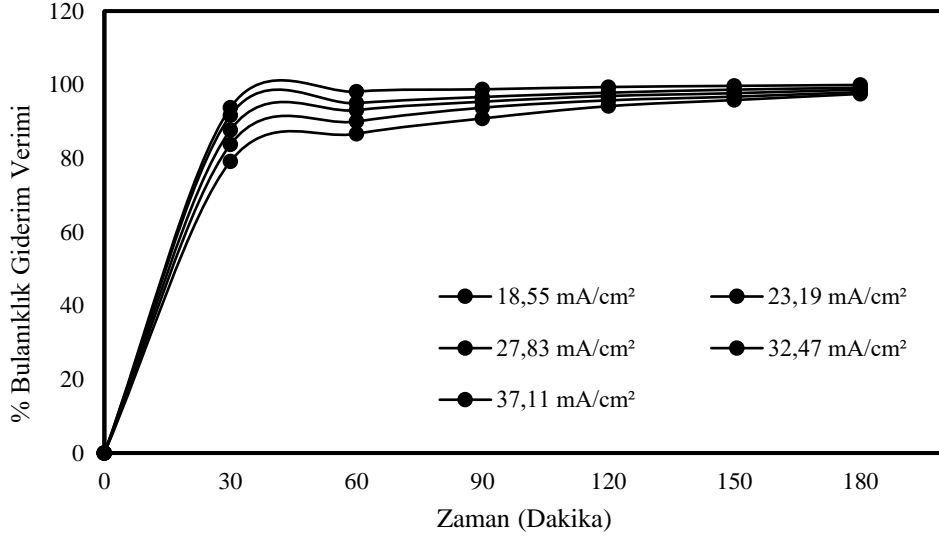
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.26: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun AKM giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.27: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))

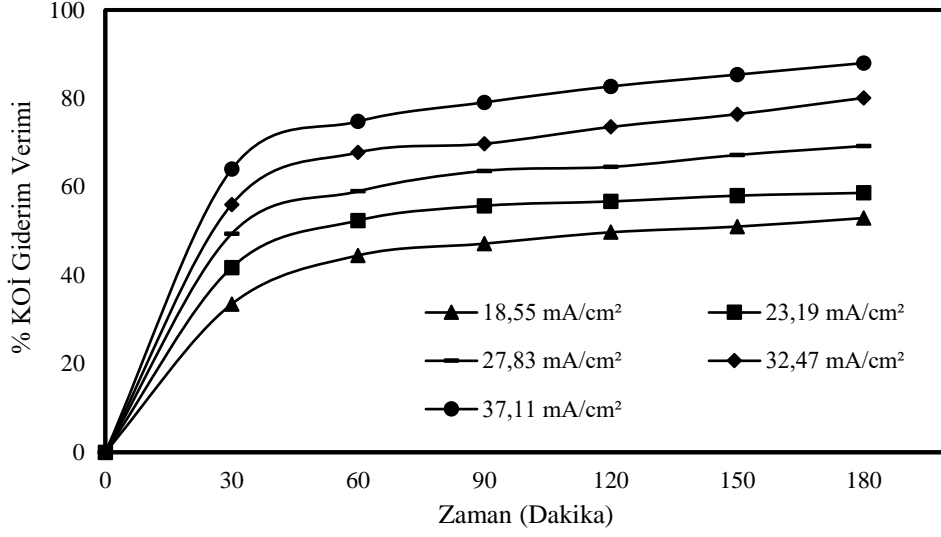


Şekil 4.28: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun bulanıklık giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))

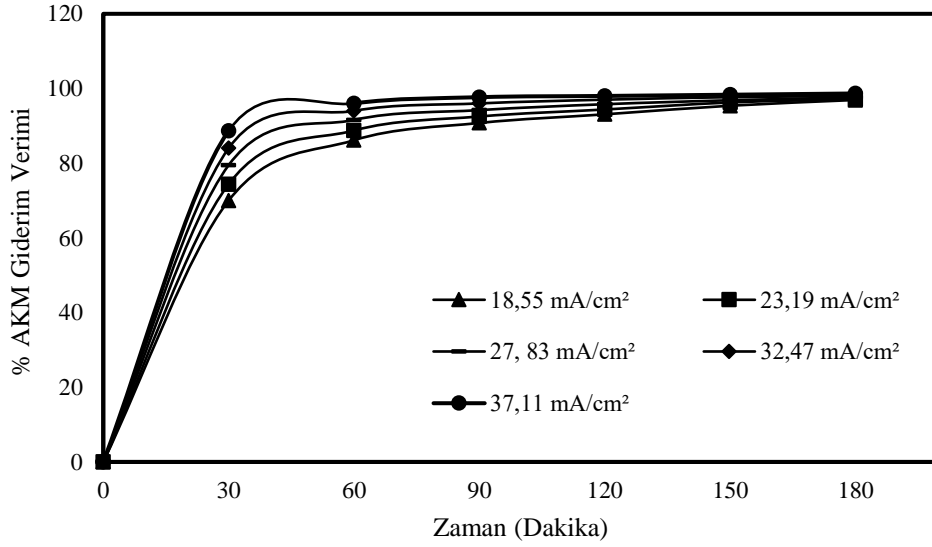
Anot türü olarak Ti/Pt anot kullanılarak yapılan deneylerde KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimlerine akım yoğunluğunun etkisi 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, pH≈7,5'te, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 3 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine akım yoğunluğunun etkisi 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² değerlerinde incelenmiş olup sonuçlar Şekil 4.29-4.32 arasında gösterilmiştir.

Akım yoğunluğu 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² için KOİ giderim verimleri sırasıyla %52,96, %58,64, %69,25, %80,12 ve %87,99 olarak elde edilmiştir. 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen AKM giderim verimleri sırasıyla %96,92, %97,19, %97,63, %98,00 ve %98,67 iken renk giderim verimleri %96,12, %96,40, %96,81, %97,29 ve %97,92 olarak gözlemlenmiştir. Bulanıklık giderim verimleri 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² akım yoğunluklarında sırasıyla %95,38, %96,07, %96,56, %97,50 ve %98,57 olarak elde edilmiştir. Ulaşılan sonuçlar gösteriyor ki, akım yoğunluğunun artması KOİ giderim verimini büyük ölçüde arttırmaktadır. Elektrooksidasyon süresi boyunca akım yoğunluğundaki artış, serbest klorun üretilmesini de arttıracığından atıksudaki kirleticilerin dolaylı olarak parçalanmasına yardım etmektedir (Govindaraj et al. 2010, Li et al. 2001). Elektrokimyasal proseslerde; uygulanan akım yoğunluğu, tepkime hızını kontrol etmesi yönünden son derece önemlidir (Chen 2004b, Piya-Areetham et al. 2006).



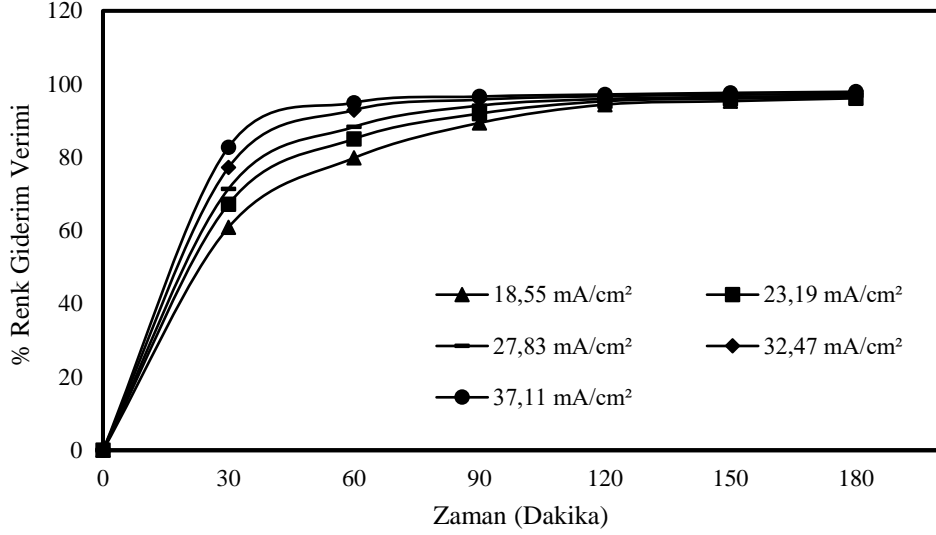
Şekil 4.29: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))



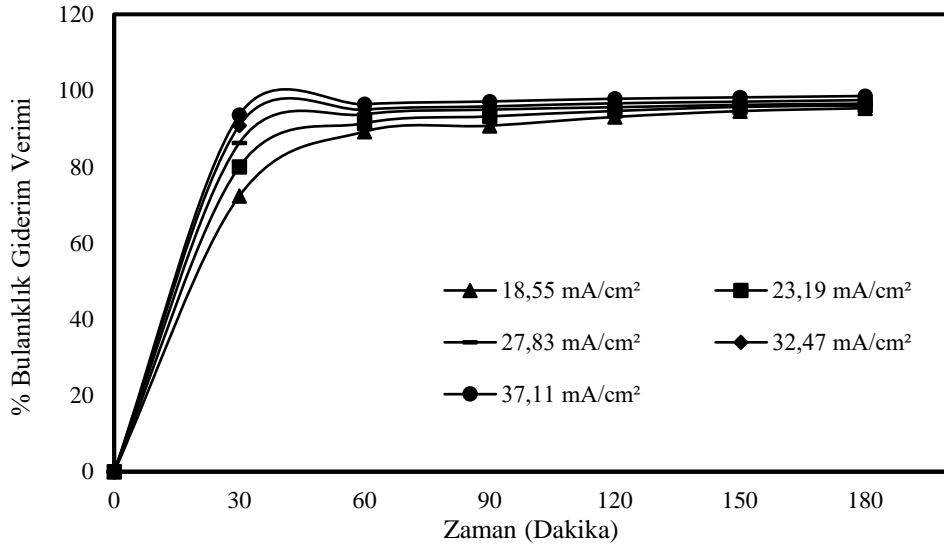
Şekil 4.30: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun AKM giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.31: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))



Şekil 4.32: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun bulanıklık giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, pH: Doğal (~7,5))

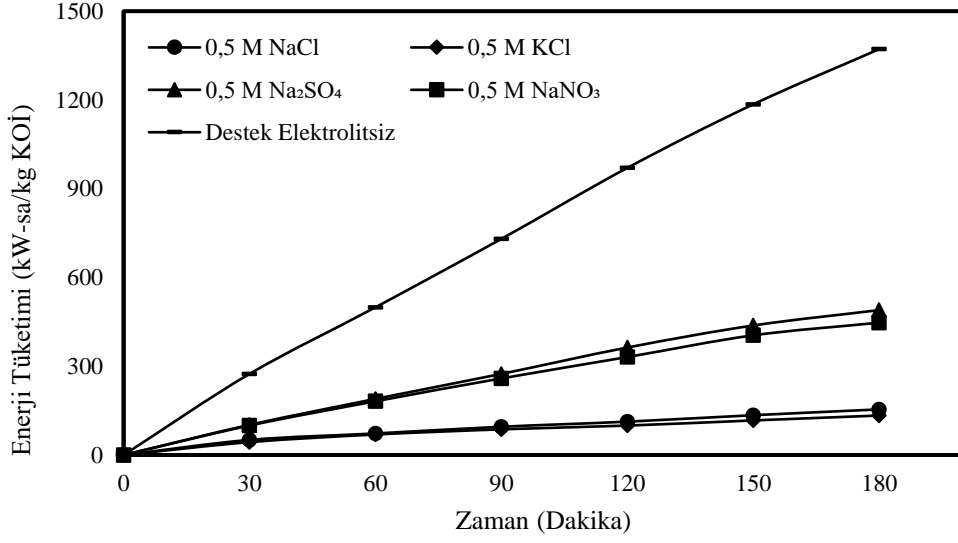
Akım yoğunluğunun, atıksuda bulunan organik maddelerin oksitlenip uzaklaştırılması ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili sonuçlara neden olduğu elektrooksidasyon yönteminin kullanıldığı benzer çalışmalarda belirtilmektedir (Panizza and Cerisola 2006). Yapılan denemelerle benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar literatürde mevcut olarak bulunmaktadır (Anglada et al. 2011, Lin et al. 1998, Linares-Hernandez et al. 2010).

4.5 Enerji Tüketim Değerleri

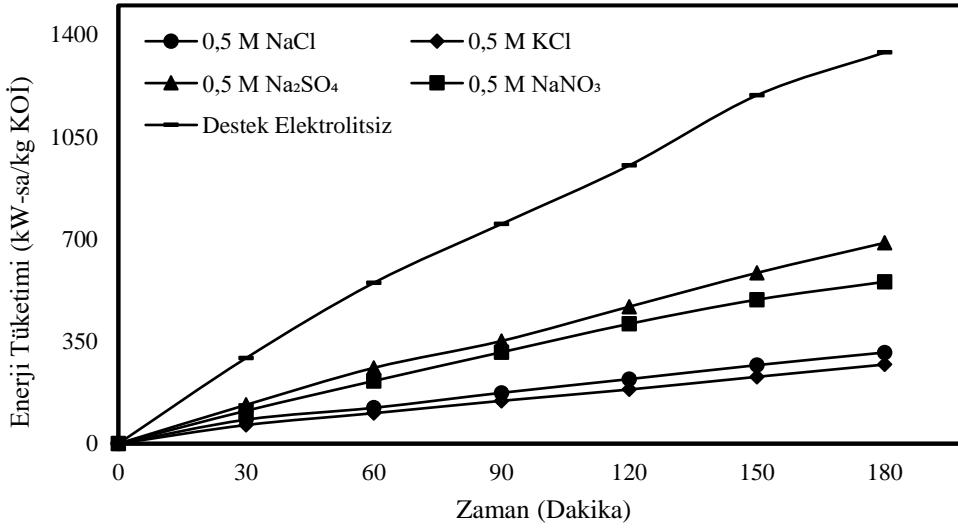
4.5.1 Destek elektrolit türü

Tablo 4.1’de belirtilen deneysel şartlarda, Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anotları kullanılarak KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine destek elektrolit türünün etkisinin incelendiği denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden yararlanarak enerji tüketiminin hesaplanması önceki bölümde verilen (3.2) eşitliği yardımı ile yapılmıştır. Enerji tüketimlerinin zamana göre değişimi farklı destek elektrolit türlerinde her iki anot türü için Şekil 4.33-4.34’teki grafiklerde verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere destek elektrolit türü enerji tüketimlerini önemli ölçüde etkilemiştir. Destek elektrolit türlerinin her biri için enerji tüketimi, destek elektrolitsiz ortamda gerçekleştirilen denemelerdeki enerji tüketiminden daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu durumun nedeni çözünürlükleri yüksek olan kimyasal maddelerin kullanılması neticesinde kimyasalların çözelti ortamında iyi derecede iyonlaşmaları ve dolayısıyla çözeltilerin elektriksel iletkenliklerini arttırmasından ileri gelmektedir. Sabit akım şiddetlerinde uygulanan potansiyel farkın düşmesine çözeltinin elektriksel iletkenliğindeki artış neden olur (Fil 2014). Düşük değerlerdeki potansiyel fark enerji tüketiminin düşük olmasına neden olmaktadır. Ulaşılan bu yaklaşım da literatürde belirtilen pek çok çalışma tarafından desteklenmektedir (Adhoum et al. 2004, Gao et al. 2005, Yıldız 2003).

Anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ anotun kullanıldığı çalışmalarda; destek elektrolitsiz ortamdaki enerji tüketim değeri 1372 kW-saat/kg KOİ (1219 kW-saat/m³) olarak kayıt altına alınırken optimum destek elektrolit türü olarak seçilen NaCl varlığında 154,08 kW-saat/kg KOİ (565,5 kW-saat/m³) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Anot türü olarak Ti/Pt anotun kullanıldığı çalışmalarda; 3 saat elektroliz sonucunda destek elektrolitsiz ortamda 1339 kW-saat/kg KOİ (998 kW-saat/m³) olarak elde edilirken optimum destek elektrolit türü olarak seçilen NaCl kullanıldığında 312,05 kW-saat/kg KOİ (697,5 kW-saat/m³) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.33: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DET'nün enerji tüketimine etkisi.
(KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal))



Şekil 4.34: Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün enerji tüketimine etkisi.
(KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal))

Tablo 4.1: Destek elektrolit türünün enerji tüketimine etkisi.

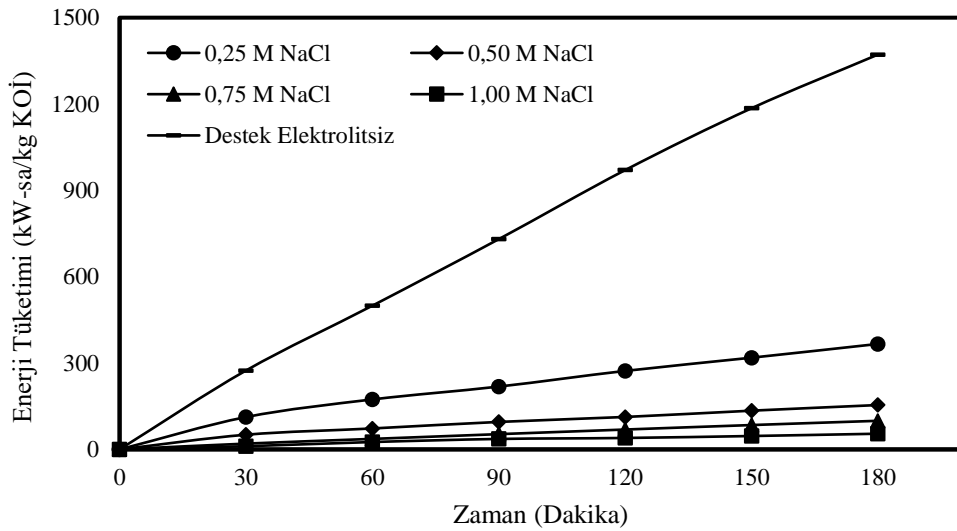
Anot türü: Ti/IrO₂/RuO₂		
Destek elektrolit türü (M)	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	1372	
NaCl	154,08	pH: ≈7,5 (Doğal)
KCl	133	J:18,55 mA/cm ²
Na ₂ SO ₄	490	T: 20±1°C
NaNO ₃	447	KH:400 rpm

Anot türü: Ti/Pt		
Destek elektrolit türü (M)	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	1339	
NaCl	312,05	pH: ≈7,5 (Doğal)
KCl	271	J:18,55 mA/cm ²
Na ₂ SO ₄	687	T: 20±1°C
NaNO ₃	553	KH:400 rpm

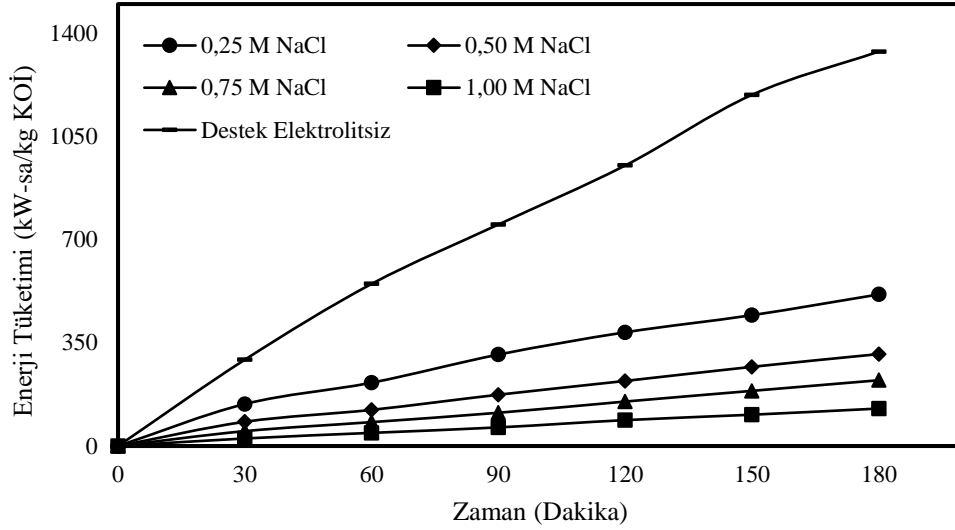
4.5.2 Destek elektrolit konsantrasyonu

Tablo 4.2’de belirtilen deneysel şartlarda, Ti/IrO₂/RuO₂ve Ti/Pt anotları kullanılarak KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine KOİ giderim verimine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerden yararlanarak enerji tüketiminin hesaplanması (3.2) eşitliği yardımıyla da enerji tüketimi değerleri bulunmuştur. Enerji tüketiminin zamana göre değişimi farklı destek elektrolit konsantrasyonları için Ti/IrO₂/RuO₂ve Ti/Pt anot türleri için Şekil 4.35-4.36’da grafik olarak verilmiştir. Şekiller dikkate alındığında destek elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla enerji tüketiminin azaldığı gözlenmektedir. Çünkü denemelerde eklenen destek elektrolit miktarının artması atıksuyun iletkenliğini arttırmaktadır. Bu vaziyet de prosten aynı miktarda akımın geçmesi için gereken potansiyel farkın azalmasına sebep olmakta ve bu da sistemin enerji sarfiyatını düşürmektedir. Destek elektrolit konsantrasyonunun kullanılmasının ya da artırılmasının enerji tüketimi üzerinde büyük ölçüde etkilere neden olduğu görülmektedir.

Anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ anotun kullanıldığı deneylerde; destek elektrolitsiz ortamdaki enerji tüketim değeri 1372 kW-saat/kg KOİ (1219 kW-saat/m³) hesaplanırken en uygun değer olarak karar verilen 0,50 M NaCl varlığında 154,08 kW-saat/kg KOİ (565,5 kW-saat/m³) olarak hesaplanmıştır. 1,00 M NaCl kullanıldığında enerji tüketimi değeri 102 kW-saat/kg KOİ (433 kW-saat/m³) bulunmuştur. Anot türü olarak Ti/Pt anotun kullanıldığı deneylerde; destek elektrolitsiz atıksu ortamında enerji tüketim değeri 1339 kW-saat/kg KOİ (998 kW-saat/m³) olarak hesaplanırken en uygun değer olarak belirlenen 0,50 M NaCl kullanıldığında 312,05 kW-saat/kg KOİ (697,5 kW-saat/m³) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 1,00 M NaCl kullanıldığında 127 kW-saat/kg KOİ (309,5 kW-saat/m³) olarak hesaplanmıştır. Tablodan ve şekillerden görüldüğü gibi destek elektrolit konsantrasyonundaki artış enerji tüketimi değerini büyük oranda azaltmaktadır.



Şekil 4.35: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında DEK'nun enerji tüketimine etkisi. (KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal), DET: NaCl)



Şekil 4.36: Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun enerji tüketimine etkisi.
(KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal), DET: NaCl)

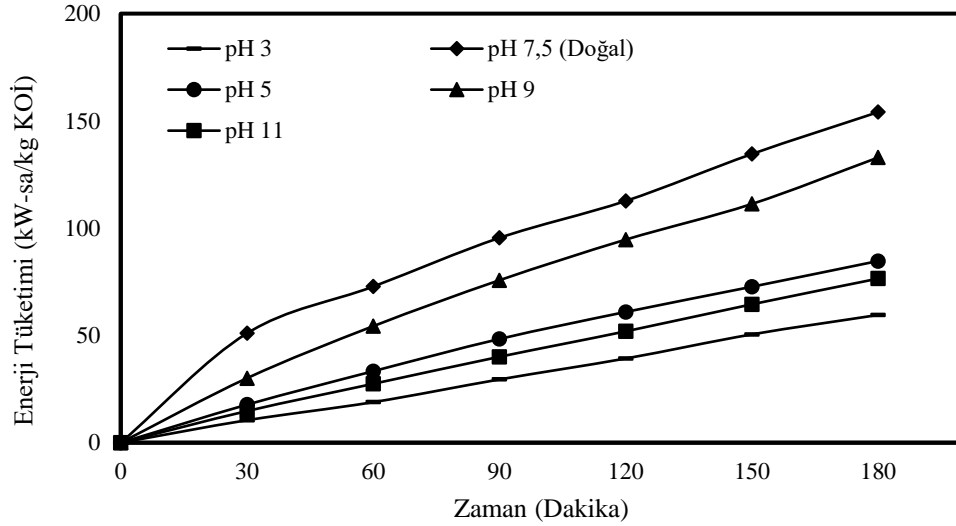
Tablo 4.2: Destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi.

Anot türü: Ti/IrO₂/RuO₂		
Destek elektrolit konsantrasyonu (M NaCl)	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	1372	
0,25 M NaCl	366	pH: ≈7,5 (Doğal)
0,50 M NaCl	154,08	J:18,55 mA/cm ²
0,75 M NaCl	99	T: 20±1°C
1,00 M NaCl	54	KH:400 rpm

Anot türü: Ti/Pt		
Destek elektrolit konsantrasyonu (M NaCl)	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	1339	
0,25 M NaCl	514	pH: ≈7,5 (Doğal)
0,50 M NaCl	312,05	J:18,55 mA/cm ²
0,75 M NaCl	223	T: 20±1°C
1,00 M NaCl	127	KH:400 rpm

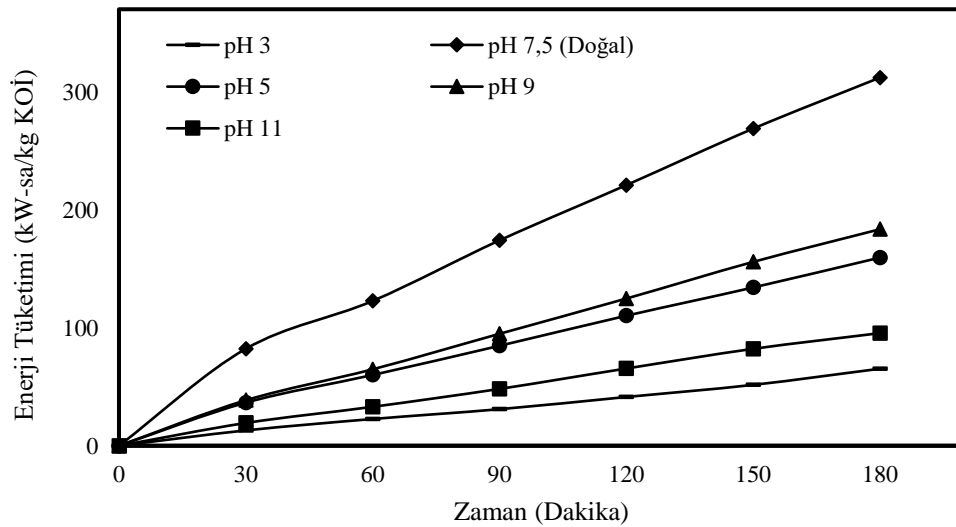
4.5.3 Başlangıç atıksu pH değeri

Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt elektrotların kullanılarak KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderimlerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği deneylerde enerji tüketimi değerleri (3.2) eşitliği yardımıyla bulunmuştur. Şekil 4.37-4.38 ve Tablo 4.3'te sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.37: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında atıksu başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi.

(J: 18,55 mA/cm², DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm)



Şekil 4.38: Ti/Pt anot kullanıldığında atıksu başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi.

(J: 18,55 mA/cm², DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm)

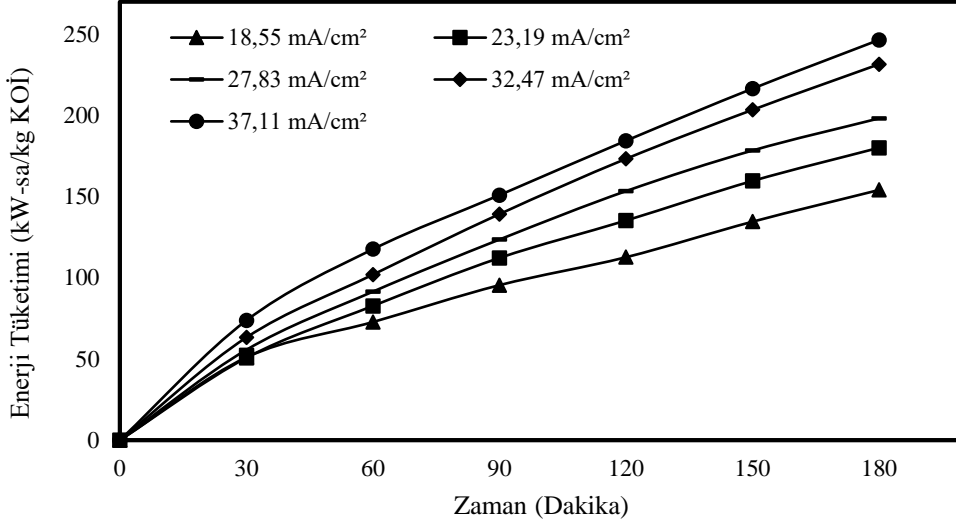
Şekiller dikkate alındığında anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda sistemden aynı akım geçmesine karşın atıksu başlangıç pH değeri 11'e ayarlandığında yapılan deneylerde enerji tüketim değeri düşük hesaplanmıştır. Atıksu başlangıç pH'sının pH 7'den büyük olduğu durumlarda giderim verimlerinde azalma eğilimi gözlenmekte iken enerji tüketimi değerlerinde de azalmaların olduğu gözlemlenmektedir. Ancak elektrooksidasyon için en önemli durumlardan biri de yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi olduğundan pH \approx 7,5'te (doğal pH) en yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Tablo 4.3'te verildiği gibi doğal pH değeri olan pH \approx 7,5'te 154,08 kW-saat/kg KOİ (565,5 kW-saat/m³) enerji tüketimi olduğu gözlemlenmiştir. Ti/Pt anot türü için de benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Atıksu doğal pH değeri olan pH \approx 7,5'te 312,05 kW-saat/kg KOİ (697,5 kW-saat/m³) en yüksek enerji tüketimi olarak hesaplanmıştır. Atıksuyun doğal pH'sı \approx 7,5'tir. Atıksu başlangıç pH'sını istenilen başlangıç pH değerlerine ayarlayabilmek için atıksuya "H₂SO₄" ve "NaOH" eklenmiştir.

Tablo 4.3: Başlangıç atıksu pH değerinin enerji tüketimine etkisi.

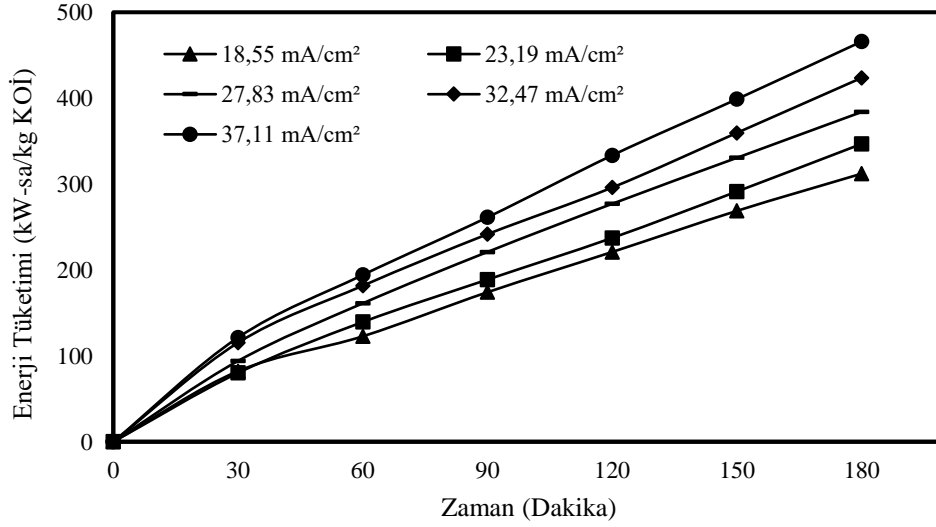
Anot türü: Ti/IrO₂/RuO₂		
Atıksu başlangıç pH değeri	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
pH 3	60	
pH 5	85	DE:0,50 M NaCl
pH 7,5 (Doğal)	154,08	J:18,55 mA/cm ²
pH 9	133	T: 20 \pm 1°C
pH 11	76	KH:400 rpm
Anot türü: Ti/Pt		
Atıksu başlangıç pH değeri	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
pH 3	65	
pH 5	159	DE:0,50 M NaCl
pH 7,5 (Doğal)	132,05	J:18,55 mA/cm ²
pH 9	184	T: 20 \pm 1°C
pH 11	95	KH:400 rpm

4.5.4 Uygulanan akım yoğunluğu

Elektrooksidasyon prosesinde farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderimlerine uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve 3 saatlik reaksiyon sonucunda ulaşılan veriler Şekil 4.39-4.40 ve Tablo 4.4'te verilmiştir. Akım yoğunluğunun artması uygulanan potansiyel farkı da arttırmaktadır. Dolayısıyla potansiyel farkın artması demek enerji tüketiminin artması demektir. Ayriyeten Faraday Kanunu'na göre de akım yoğunluğundaki artış elektrot sarfiyatını da arttırmaktadır (Kumar et al. 2004). Ti/IrO₂/RuO₂ anot türü için enerji tüketiminin en düşük olduğu değer akım yoğunluğu 18,55 mA/cm² için 154,08 kW-saat/kg KOİ (565,5 kW-saat/m³) iken enerji tüketiminin en yüksek olduğu değer akım yoğunluğu 37,11 mA/cm² için 234 kW-saat/kg KOİ (939 kW-saat/m³) olarak elde edilmiştir. Ti/Pt anot türü için ise enerji tüketiminin en düşük olduğu değer akım yoğunluğu 18,55 mA/cm² için 312,05 kW-saat/kg KOİ (697,5 kW-saat/m³) elde edilirken enerji tüketiminin en yüksek olduğu değer 37,11 mA/cm² akım yoğunluğunda 466 kW-saat/kg KOİ (1217 kW-saat/m³) olduğu hesaplanmıştır. Sonuçta akım yoğunluğunun artması enerji tüketimini de büyük ölçüde arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlar yardımıyla optimum akım yoğunluğunun belirlenmesinde işletme parametrelerinden hangisinin öncelikli olduğu ilk olarak belirlenmelidir. Çünkü düşük akım yoğunluklarında sistemin dengeye ulaşması uzun zaman almakta ve ortamdaki organik maddelerin elektrooksidasyonu yavaş olarak gerçekleşmekte ve enerji sarfiyatı azalmaktadır. Artan akım yoğunluklarında ise tepkime süresi kısılırken enerji sarfiyatı da artmaktadır. Arıtma hızının en yüksek olduğu değer dikkate alınması kadar düşük enerji tüketimine neden olan akım yoğunluğu da dikkate alınarak optimum akım yoğunluğu belirlenmelidir (Yildiz et al. 2007).



Şekil 4.39: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)



Şekil 4.40: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

Tablo 4.4: Uygulanan akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.

Anot türü: Ti/IrO₂/RuO₂		
Uygulanan akım yoğunluğu (mA/cm²)	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
18,55	154,08	
23,19	180	DE:0,50 M NaCl
27,83	198	pH: ≈7,5 (Doğal)
32,47	232	T: 20±1°C
37,11	247	KH:400 rpm

Anot türü: Ti/Pt		
Uygulanan akım yoğunluğu (mA/cm²)	Enerji tüketimi (kW-saat/kg KOİ)	Sabit tutulan değişkenler
18,55	132,05	
23,19	347	DE:0,50 M NaCl
27,83	384	pH: ≈7,5 (Doğal)
32,47	424	T: 20±1°C
37,11	466	KH:400 rpm

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışmada, Balıkesir ilinde mevcut olan kağıt fabrikasından temin edilen atıksuların elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak arıtılabilirliği incelenmiş olup bütün denemeler kesikli modda gerçekleştirilmiştir. Sistem parametrelerinin arıtma verimleri üzerindeki etkileri tespit edilmiştir. Sistemin performansı da KOİ, AKM, renk ve bulanıklık gibi farklı parametrelerin ölçülmesiyle belirlenmiştir. Elektrooksidasyon prosesinde optimum sonuçların elde edildiği; başlangıç atıksu pH'sı, destek elektrolit türü ve konsantrasyonu, uygulanan akım yoğunluğu ve elektrot türü seçilmiştir.

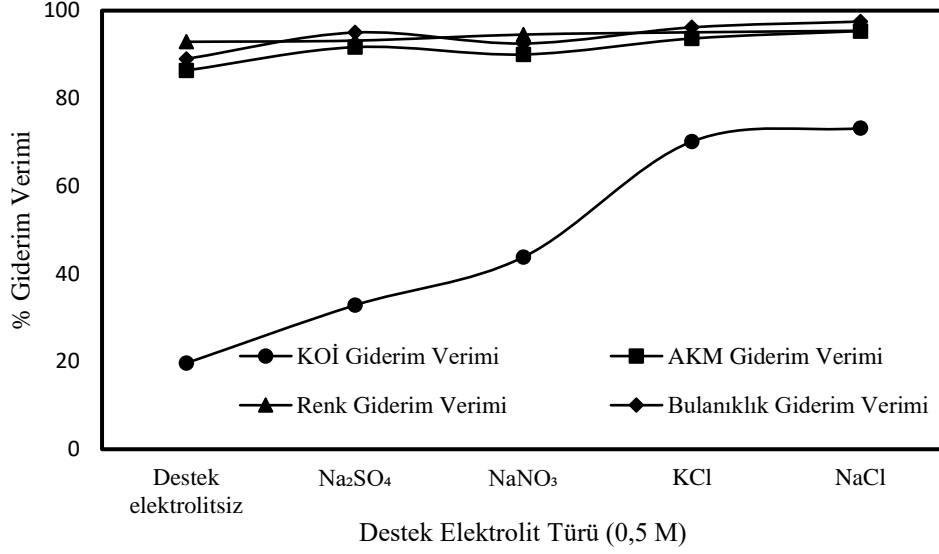
5.1 Destek Elektrolit Türünün Giderim Verimine Etkisi

KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine destek elektrolit türünün etkisi; anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında, 18,55 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda, 20±1°C sabit sıcaklıkta, atıksu doğal pH değerinde (pH≈7,5), 3 saatlik reaksiyon süresinde, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 0,50 M konsantrasyonlarında NaCl, KCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ destek elektrolit türleri için incelenmiştir ve Şekil 5.1-5.3 ve Tablo 5.1'de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

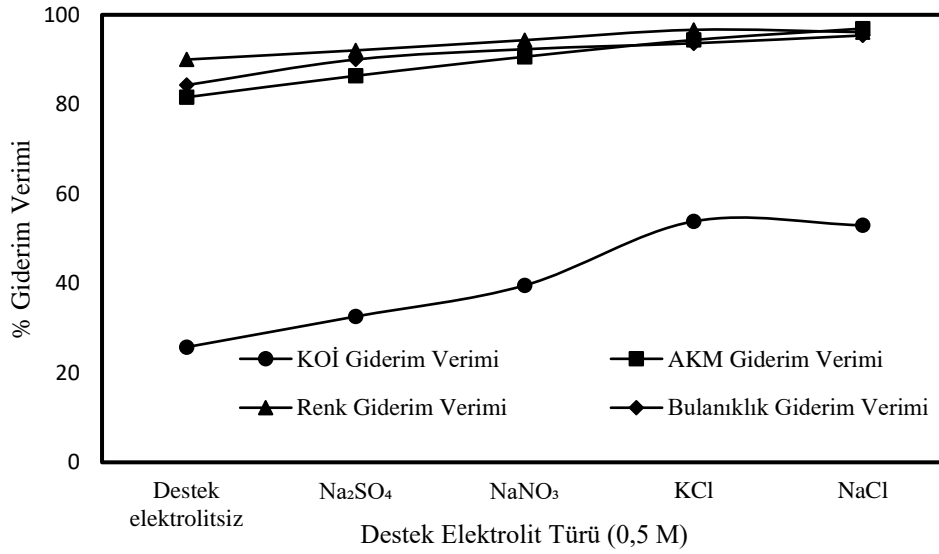
Tablo 5.1: DET'nün giderim verimine etkisi.

Anot türü:					
Ti/IrO₂/RuO₂					
Destek elektrolit türü (M)	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	19,62	86,36	92,89	89,00	
NaCl	73,20	95,33	95,41	97,50	pH: ≈7,5 (Doğal)
KCl	70,14	93,64	95,05	96,18	J:18,55 mA/cm ²
Na ₂ SO ₄	32,82	91,67	93,16	95,00	T: 20±1°C
NaNO ₃	43,79	90,00	94,53	92,5	KH:400 rpm

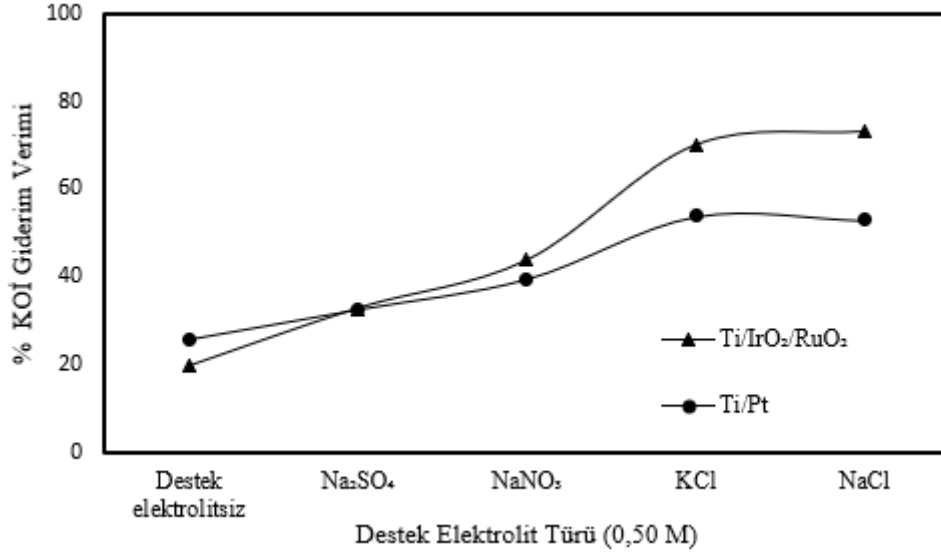
Anot türü:					
Ti/Pt					
Destek elektrolit türü (M)	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	25,74	81,58	90,00	84,29	
NaCl	52,96	96,92	96,12	95,38	pH: ≈7,5 (Doğal)
KCl	53,85	94,38	96,65	93,64	J:18,55 mA/cm ²
Na ₂ SO ₄	32,58	86,36	92,05	90,00	T: 20±1°C
NaNO ₃	39,53	90,63	94,33	92,31	KH:400 rpm



Şekil 5.1: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında destek elektrolit türünün KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 5.2: Ti/Pt anot kullanıldığında destek elektrolit türünün KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 5.3: Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında DET'nün KOİ giderim verimine etkisi.

(DE: 0,50 M, pH: Doğal (~7,5), KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

KOİ, AKM, renk ve bulanıklık kirlilik parametreleri için en yüksek arıtma verimlerine NaCl ve KCl destek elektrolit türlerinde ulaşılmıştır. Bu durumun başlıca nedeni sisteme eklenen destek elektrolit türüdür. Destek elektrolitlerin atıksu ortamında bulunması yüksek oksidant özelliklere sahip ara ajanların oluşmasını sağladığı için dolaylı elektrooksidasyonu arttırmaktadır. Destek elektrolitlerin maliyet ve elektrooksidasyon etkinliği göz önünde bulundurulduğunda her iki anot türü (Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt) için de destek elektrolit olarak en yüksek arıtma veriminin elde edildiği NaCl tuzu seçilmiştir.

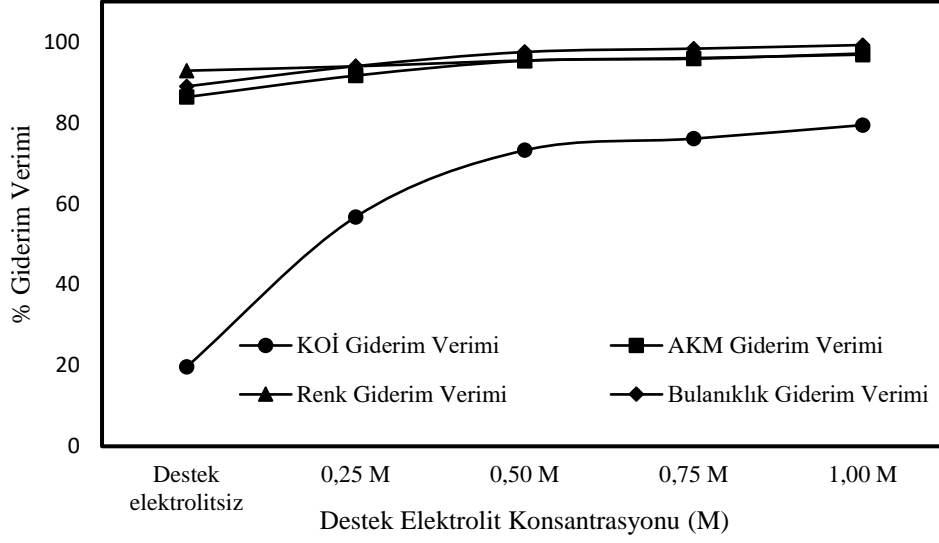
5.2 Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi; anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında, 18,55 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda, 20±1°C sabit sıcaklıkta, atıksu doğal pH değerinde (pH≈7,5), 3 saatlik reaksiyon süresinde, 400 devir/dakika karıştırma hızında, destek elektrolitsiz ile 0,25 M, 0,50 M, 0,75 M ve 1,00 M NaCl destek elektrolit konsantrasyonları için incelenmiştir ve Şekil 5.4-5.6 ve Tablo 5.2'de elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

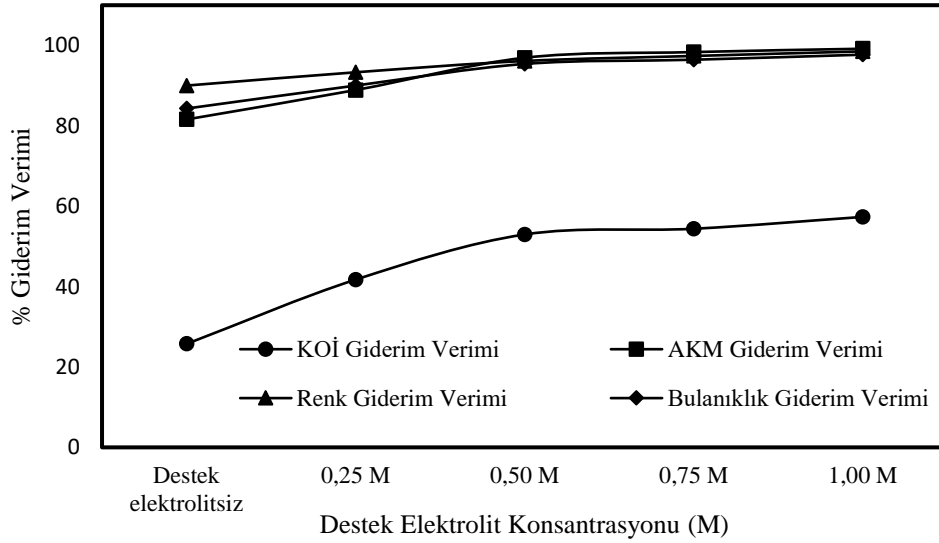
Tablo 5.2: DEK'nun giderim verimine etkisi.

Anot türü:					
Ti/IrO₂/RuO₂					
Destek elektrolit konsantrasyonu (M NaCl)	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	19,62	86,36	92,89	89,00	
0,25 M NaCl	56,71	91,67	93,97	94,00	pH: ≈7,5 (Doğal)
0,50 M NaCl	73,20	95,33	95,41	97,5	J:18,55 mA/cm ²
0,75 M NaCl	76,08	95,83	96,01	98,33	T: 20±1°C
1,00 M NaCl	79,43	97,14	96,86	99,23	KH:400 rpm

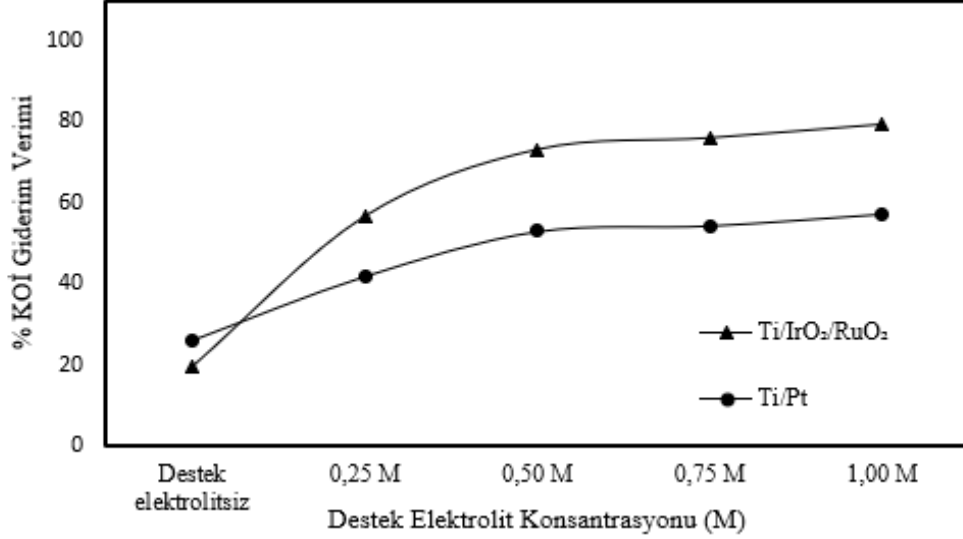
Anot türü:					
Ti/Pt					
Destek elektrolit konsantrasyonu (M NaCl)	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
Destek elektrolitsiz	25,74	81,58	90,00	84,29	
0,25 M NaCl	41,73	88,89	93,31	90,00	pH: ≈7,5 (Doğal)
0,50 M NaCl	52,96	96,92	96,12	95,38	J:18,55 mA/cm ²
0,75 M NaCl	54,38	98,33	97,37	96,43	T: 20±1°C
1,00 M NaCl	57,33	99,17	98,51	97,69	KH:400 rpm



Şekil 5.4: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi. (DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 5.5: Ti/Pt anot kullanıldığında destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi. (DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))



Şekil 5.6: Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında DEK'nun KOİ giderim verimine etkisi.

(DET: NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm², pH: Doğal (~7,5))

Yapılan denemelerden ulaşılan sonuçlar neticesinde 0,50 M NaCl, tüm kirlilik parametreleri için en yüksek giderme verimlerine sahip destek elektrolit konsantrasyonudur. Denemelerde sisteme ilave edilen destek elektrolit konsantrasyonlarının arıtma verimlerini arttığı gözlemlenmiştir. Ancak 0,50 M değeri üzerindeki 0,75 M ve 1,00 M konsantrasyonlardaki arıtma verimlerinde kayda değer bir artış görülmemektedir. Elde edilen optimum değer üzerindeki konsantrasyonlar atıksuda gereksiz bir iletkenlik kirliliğine yol açacağından ve maliyeti de arttıracığından dolayı anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt kullanılan çalışmalarda optimum arıtma veriminin elde edildiği 0,50 M NaCl tuzunun en etkin destek elektrolit konsantrasyonu olduğuna karar verilmiştir.

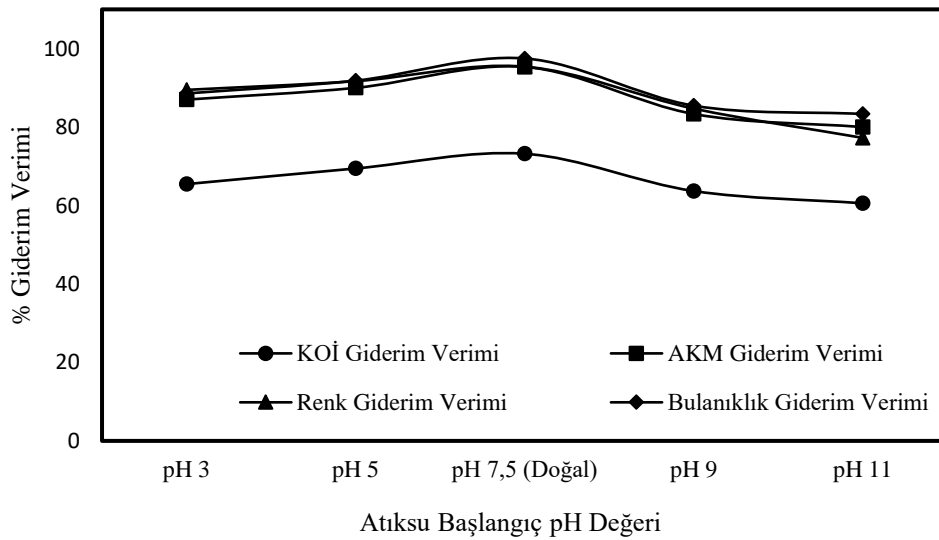
5.3 Atıksu Başlangıç pH Değerinin Giderim Verimine Etkisi

KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine başlangıç atıksu pH değerinin etkisi; anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında, 18,55 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda, 20±1°C sabit sıcaklıkta, 3 saatlik reaksiyon süresinde, 400 rpm karıştırma hızında, 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, pH 3, pH 5, pH 7,5 (Doğal), pH 9 ve pH 11 değerleri için incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.7-5.9 ve Tablo 5.3'te belirtilmiştir.

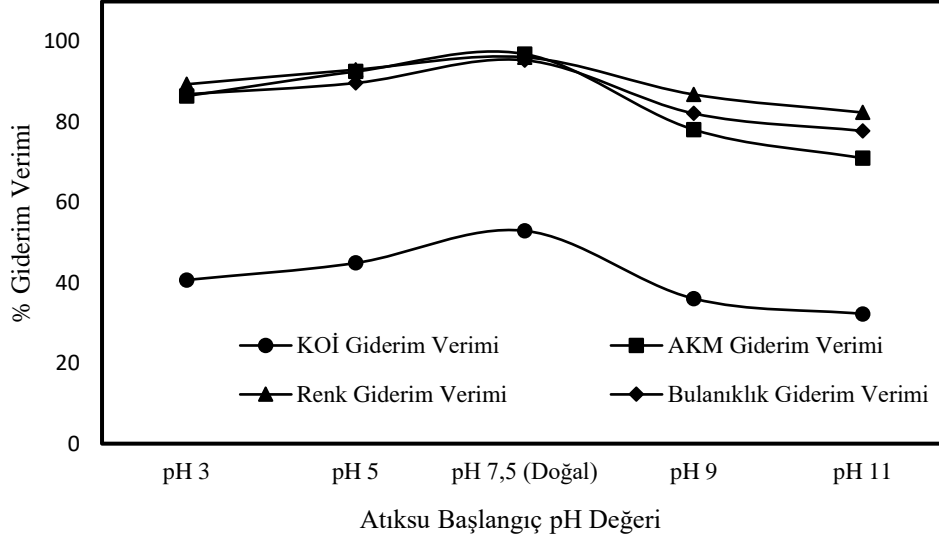
Tablo 5.3: Başlangıç atıksu pH değerinin giderim verimine etkisi.

Anot türü:					
Ti/IrO₂/RuO₂					
Atıksu başlangıç pH değeri	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
pH 3	65,46	87,00	89,48	88,57	
pH 5	69,45	90,00	91,71	91,84	DE:0,50 M NaCl
pH 7,5 (Doğal)	73,20	95,33	95,41	97,50	J:18,55 mA/cm ²
pH 9	63,70	83,33	84,71	85,46	T: 20±1°C
pH 11	60,57	80,00	77,25	83,33	KH:400 rpm

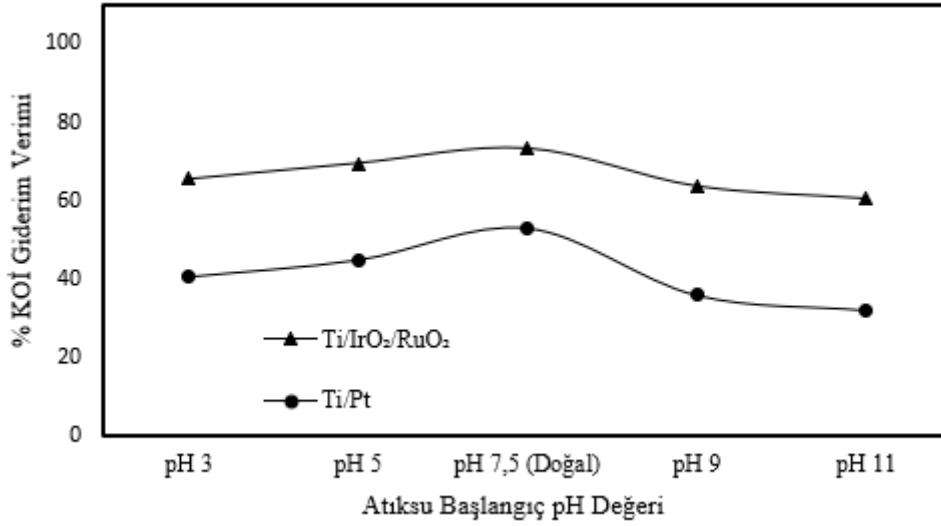
Anot türü:					
Ti/Pt					
Atıksu başlangıç pH değeri	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
pH 3	40,71	86,47	89,40	86,92	
pH 5	44,94	92,57	93,04	89,72	DE:0,50 M NaCl
pH 7,5 (Doğal)	52,96	96,93	96,12	95,38	J:18,55 mA/cm ²
pH 9	36,09	78,13	86,86	82,14	T: 20±1°C
pH 11	32,27	71,00	82,36	77,78	KH:400 rpm



Şekil 5.7: Ti/ IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi. (DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 5.8: Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)



Şekil 5.9: Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında başlangıç atıksu pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, KH: 400 rpm, J: 18,55 mA/cm²)

Ti/IrO₂/RuO₂ elek tipi anotlar, pH 5,00-8,00 aralığındaki değerlerde giderim verimleri açısından oldukça etkin sonuçlar vermektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere KOİ, AKM, renk ve bulanıklık parametreleri için en yüksek arıtma verimlerinin atıksu doğal pH değeri olan pH:7,5'te olduğu tespit edilmiştir. Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında yapılan denemelerden ulaşılan sonuçlara göre atıksuyun doğal pH değeri (pH≈7,5) atıksu başlangıç pH değeri olarak tercih edilmiştir.

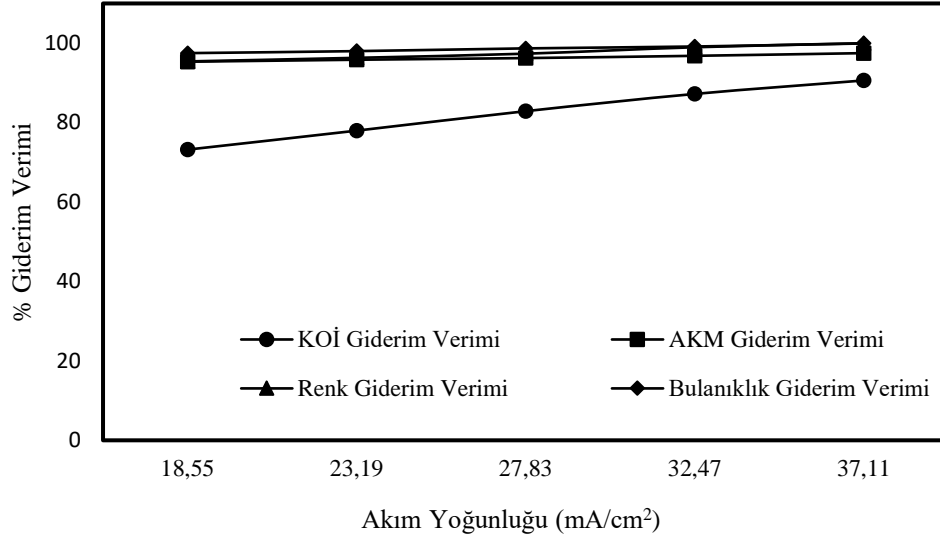
5.4 Uygulanan Akım Yoğunluğunun Giderim Verimine Etkisi

KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri üzerine uygulanan akım yoğunluğunun etkisi; anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında, 20±1°C sabit sıcaklıkta, 3 saatlik reaksiyon süresinde, 400 rpm karıştırma hızında, 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, doğal atıksu pH değerinde (pH≈7,5), 18,55; 23,19; 27,83; 32,47; 37,11 mA/cm² akım yoğunluğu için incelenmiştir ve Şekil 5.10-5.12 ve Tablo 5.4'de elde edilen sonuçlar verilmiştir.

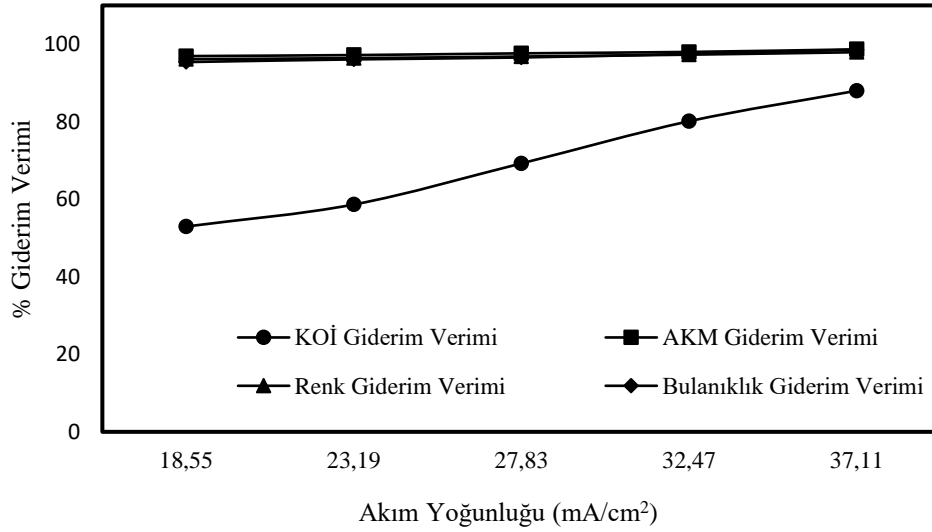
Tablo 5.4: Uygulanan akım yoğunluğunun giderim verimine etkisi.

Anot türü:					
Ti/IrO₂/RuO₂					
Uygulanan akım yoğunluğu (mA/cm ²)	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
18,55	73,20	95,33	95,41	97,50	
23,19	77,98	95,83	96,32	98,00	DE:0,50 M NaCl
27,83	82,88	96,25	97,36	98,69	pH: ≈7,5 (Doğal)
32,47	87,22	96,82	98,98	99,17	T: 20±1°C
37,11	90,62	97,50	99,99	99,94	KH:400 rpm

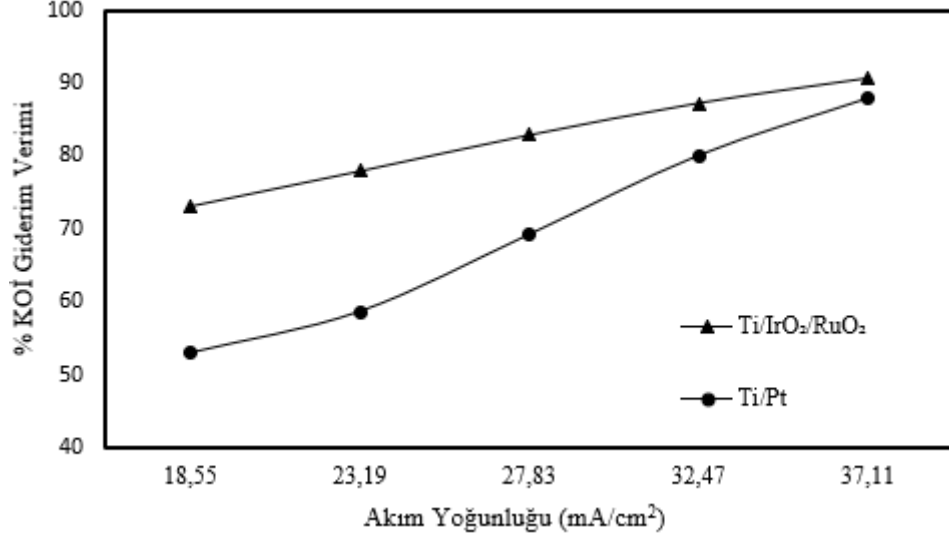
Anot türü:					
Ti/Pt					
Uygulanan akım yoğunluğu (mA/cm ²)	KOİ(%)	AKM(%)	RENK(%)	BULANIKLIK(%)	Sabit tutulan değişkenler
18,55	52,96	96,92	96,12	95,38	
23,19	58,64	97,19	96,40	96,07	DE:0,50 M NaCl
27,83	69,25	97,63	96,81	96,56	pH: ≈7,5 (Doğal)
32,47	80,12	98,00	97,29	97,50	T: 20±1°C
37,11	87,99	98,67	97,92	98,57	KH:400 rpm



Şekil 5.10: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi. (DE: 0,50 M NaCl, pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

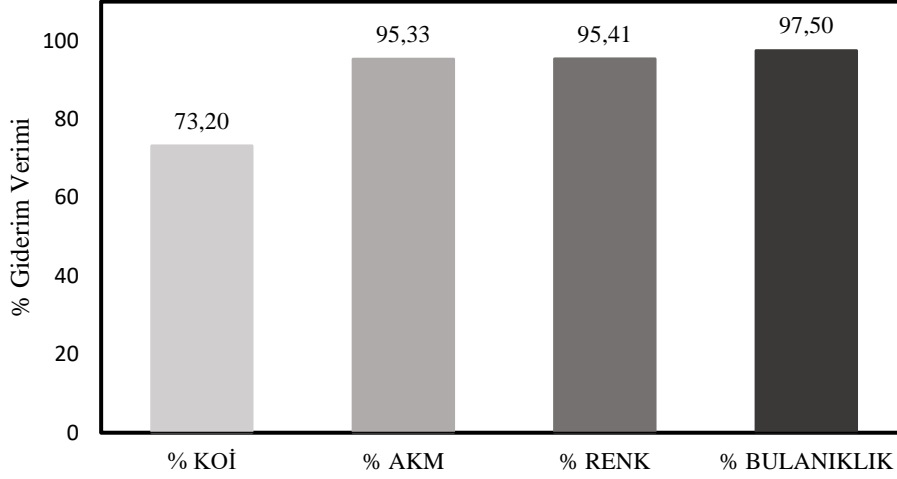


Şekil 5.11: Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimine etkisi. (DE: 0,50 M NaCl, pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)



Şekil 5.12: Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot kullanıldığında uygulanan akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.
(DE: 0,50 M NaCl, pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

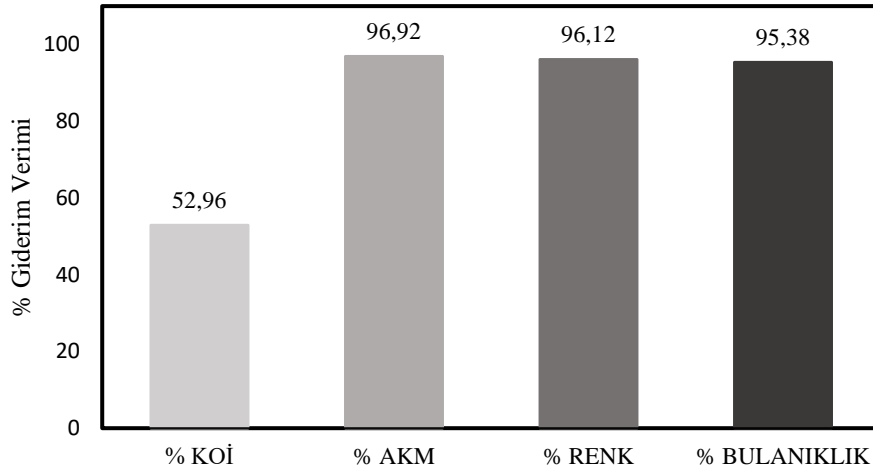
Elde edilen sonuçlardan akım yoğunluğu arttıkça giderim veriminin de artmasının doğal bir durum olduğu görülmektedir. Bununla birlikte artan akım yoğunluklarında zamanla atıksu sıcaklığının artması gibi yüksek sıcaklıkların da etkilediği birtakım parametreler olacaktır. Atıksuyu deşarj standartlarına getirebilmek için yapılması gereken soğutma işlemi ve yüksek değerlerde akımın sisteme verilmesi için harcanan enerji tüketimi de maliyete yol açacaktır. Ayrıca anotlar üzerinde oluşacak aşınmalar akım yoğunluğu arttıkça artacağından bu durum anotların uzun ömürlü kullanılabilmesini engelleyecektir. Bundan dolayıdır ki, yüksek akım yoğunluğunda karşılaşılabilecek problemler ve maliyet göz önüne alındığında Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt anot malzemeleri ile yapılan deneylerde optimum giderim veriminin olduğu akım yoğunluğu 18,55 mA/cm² olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.13: Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanıldığında optimum kabul edilen deney koşullarında giderim verimleri.

(DE: 0,50 M NaCl, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

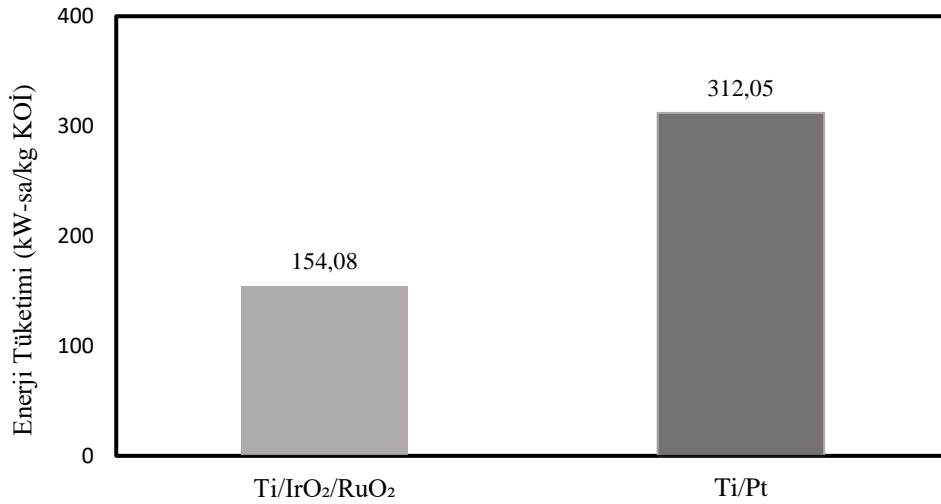
Anot türü olarak Ti/IrO₂/RuO₂ anot kullanılması durumunda optimum kabul edilen şartlarda; KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri Şekil 5.13’de gösterilmiştir. 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda, atıksu doğal pH değerinde (pH: ≈7,5) yapılan 3 saatlik deneme sonunda %73,20 KOİ, %95,33 AKM, %95,41 renk ve %97,50 bulanıklık giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı zamanda bahsedilen koşullarda enerji tüketimi 154,08 kW-saat/kg KOİ (565,5 kW-saat/m³) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.14: Ti/Pt anot kullanıldığında optimum kabul edilen deney koşullarında giderim verimleri.

(DE: 0,50 M NaCl, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

Anot türü olarak Ti/Pt anot kullanıldığında optimum kabul edilen koşullarda; KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri Şekil 5.14'te gösterilmiştir. 0,50 M NaCl destek elektrolit türü ve konsantrasyonunda, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 18,55 mA/cm² akım yoğunluğunda, atıksu doğal pH değerinde (pH: ≈7,5) yapılan 3 saatlik deneme sonunda %52,96 KOİ, %96,92 AKM, %96,12 renk ve %95,38 bulanıklık giderim verimleri elde edilmiştir. Aynı zamanda bahsedilen koşullarda enerji tüketimi 312,05 kW-saat/kg KOİ (697,5 kW-saat/m³) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.15: Her iki anot türü için optimum kabul edilen deney koşullarında enerji tüketimi.

(Anot türü: Ti/IrO₂/RuO₂, DE: 0,50 M NaCl, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

(Anot türü: Ti/Pt, DE: 0,50 M NaCl, J: 18,55 mA/cm², pH: 7,5 (Doğal), KH: 400 rpm)

Öneriler

Tüm bu yapılan çalışmalar neticesinde incelenen parametrelerden elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında alternatif bir proses olarak hem az alan gereksinimi hem de kolay işletilebilir olması gibi avantajları açısından da bakıldığında elektrooksidasyon prosesinin kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Kağıt endüstrisi, üretim sürecinin birçok aşamasında büyük miktarlarda su harcayan ve buna bağlı olarak önemli miktarlarda atıksu oluşturan endüstriler arasında yer almaktadır. Genellikle açığa çıkan atıksu miktarı ile kirlilik yükü; hammaddenin kaynağına, kağıt üretiminin yöntemine ve proses verimliliğine bağlıdır. Kağıt ya da kağıt ürünlerinin istenilen kalite standartlarında üretilebilmesi için prosesin bazı aşamalarında koruyucu ve kaplayıcı maddeler ile boyalar olmak üzere çeşitli kimyasal maddeler ilave edilmektedir. Bu nedenle kağıt endüstrisine ait olan atıksuların alıcı ortamlarda su kaynaklarının üzerinde önemli bir kirlenici kaynağı olduğu kabul edilmektedir.

Kağıt endüstrisi atıksuları alıcı ortamlarda termal kirliliğe, köpüklerin ve balçıkların oluşumuna, alıcı ortamlarda oluşturdukları renk problemlerine sebep olmalarının yanında ekosistemlerde toksisiteyi arttırdığı için biyolojik çeşitliliğin azalmasına hatta canlıların yaşamının sona ermesine de neden olabilmektedir. Bu tür atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce uygun şekilde arıtılması yasal düzenlemelerle zorunlu hale getirilmiştir. Kağıt üretimi sürecinde neredeyse her proseste yüksek miktarlarda ve türlerde atıksu ve kirleniciler üretilmektedir. Son zamanlarda yüksek miktarlarda kirlilik yükü içeren çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılmasında özellikle elektrokimyasal arıtım proseslerinin kullanımı tercih edilmektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan elektrooksidasyon; işletme kolaylığı ve özellikleri ile giderim verimi nedeniyle ilgi gören bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

Nitekim tercih edilen iki anot türü de (Ti/IrO₂/RuO₂ ve Ti/Pt) kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılmasında pratik ve etkin şekilde kullanılabilir. Ayrıca kağıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtımında KOİ, AKM, renk ve bulanıklık parametrelerinin giderimlerinde yüksek arıtma verimleri elde edilebilmektedir. Aynı zamanda gerek KOİ, AKM, renk ve bulanıklık giderim verimleri gerekse enerji tüketimi açısından bakıldığında Ti/IrO₂/RuO₂ anot en uygun ve etkili anot türü olarak kabul edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, J.-E. (2004). Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 112(3), 207-213.
- Akpınar, T. and Çakmakkaya, B.Y. (2014). İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından İşverenlerin Risk Değerlendirme Yükümlülüğü. *Calisma ve Toplum*, 40(1).
- Ali, M. and Sreekrishnan, T. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. *Advances in environmental research*, 5(2), 175-196.
- Anglada, A., Urtiaga, A. and Ortiz, I. (2009). Pilot Scale Performance of the Electro-Oxidation of Landfill Leachate at Boron-Doped Diamond Anodes. *Environmental Science & Technology*, 43(6), 2035-2040. doi: 10.1021/es802748c.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D. and Diamadopoulos, E. (2011). Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research*, 45(2), 828-838. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.017.
- Anonim. (2000). Devlet Planlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Kağıt Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu.
- Anonim (2004) ÇED ve Planlama Genel Müdürlüğü Türkiye Çevre Atlası, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- Anonim (2005) “Kağıt Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu”. Devlet Planlama Teşkilatı.
- Anonim (2013) Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı (109G083 No’lu Tubitak Kamag Projesi, A.), pp. 67-79, Ankara.
- Araya-Farias, M. and Bazinet, L. (2006). Effect of calcium and carbonate concentrations on anionic membrane fouling during electrodialysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(1), 242-247. doi: 10.1016/j.jcis.2005.08.040.
- Avcı, S. (2007). *Sularda kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) belirlenmesi için otomatik analiz sisteminin geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Hacettepe Üniversitesi.

- Awad, H.S. and Galwa, N.A. (2005). Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, 61(9), 1327-1335. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.054.
- Baker, H. (1991). Genel Kimya. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları*, 152.
- Bayrak, H., Bayrak, C. and Güvendikler, M.E. (2020) Doğu Marmara Bölgesi Kağıt Sektör Raporu, p. 132, Kocaeli.
- Bayraktar, F. (2004) Kağıda Dayalı Ambalaj Malzemeleri Sektör Araştırması pp. 11-19, Ankara.
- Brillas, E., Bastida, R.M., Llosa, E. and Casado, J. (1995). Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Waste-Water Treatment Using a Carbon-Ptfe O-2-Fed Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(6), 1733-1741.
- Brillas, E. and Casado, J. (2002). Aniline degradation by Electro-Fenton (R) and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, 47(3), 241-248.
- Can, M., Etemoğlu, A.B. and Avcı, A. (2002). Deniz Suyundan Tatlı Su Eldesinin Teknik ve Ekonomik Analizi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 147-160.
- Canizares, P., Louhichi, B., Gadri, A., Nasr, B., Paz, R., Rodrigo, M.A. and Saez, C. (2007). Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 552-557. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.085.
- Carbonio, E.A., Nagao, R., Gonzalez, E.R. and Varela, H. (2009). Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(4), 665-670. doi: 10.1039/b811636a.
- Chang, P.H., Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Lu, M.C. and Huang, G.H. (2004). Treatment of non-biodegradable wastewater by electro-Fenton method. *Water Science and Technology*, 49(4), 213-218.
- Chen, G. (2004a). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

- Chen, G.H. (2004b). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41. doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.
- Chiang, L.C., Chang, J.E. and Wen, T.C. (1995). Electrochemical Treatability of Refractory Pollutants in Landfill Leachate. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 12(1), 71-82. doi: DOI 10.1089/hwm.1995.12.71.
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste-Water Treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11-12), 1857-1862. doi: Doi 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
- Çetin, B. (2006). *Bakır ve nikel iyonlarının hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz süreci ile giderilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Demirbaş, Ü. Mikropları ultraviyole ışınla nasıl yok ederiz. *Sarkaç Dergisi, Erişim Adresi: <https://sarkac.org/2020/04/mikroplari-uv-isinla-nasil-yok-ederiz>*.
- Diaz, C.B., Nunez, F.U., Campos, E., Pardave, M.P. and Romo, M.R. (2003). A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation physics and chemistry*, 67(5), 657-663.
- Dominguez, J.R., Gonzalez, T., Palo, P. and Sanchez-Martin, J. (2010). Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 1012-1018. doi: 10.1016/j.cej.2010.07.010.
- Dumlu, L. (2014). Kağıt Endüstrisi Atıksularına Uygun Arıtma Teknolojilerinin Belirlenmesi ve Türkiye'deki Mevcut Durumun Analizi. *Çevre ve Şehircilik Uzmanlık Tezi, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Su ve Toprak Yönetimi Dai. Başk.*
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W. and Greenberg A.E. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater (21st Ed.). *American Public Health Association*, 1200.
- Feng, Y.G., Smith, D.W. and Bolton, J.R. (2007). Photolysis of aqueous free chlorine species (NOCl and OCl-) with 254 nm ultraviolet light. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6(3), 277-284. doi: 10.1139/S06-052.

- Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A. and Goncalves, I. (2004). Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, 61(3), 287-296. doi: 10.1016/j.dyepig.2003.11.008.
- Fil, B.A. (2014). *Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokimyasal Yöntemiyle Arıtılması*. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Fino, D., Jara, C., Saracco, G., Specchia, V. and Spinelli, P. (2005). Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(4), 405-411. doi: 10.1007/s10800-005-0799-4.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, 43(2), 117-123.
- Garg, A. (2012). Wet oxidation: a promising option for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series A*, 93(2), 137-141.
- Ge, J.T., Qu, J.H., Lei, P.J. and Liu, H.J. (2004). New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, 36(1), 33-39. doi: 10.1016/S1383-5866(03)00150-3.
- Ghalwa, N.A., Abu-Shawish, H.M., Hamada, M., Hartani, K. and Basheer, A.A.H. (2012). Studies on degradation of diquat pesticide in aqueous solutions using electrochemical method. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3(2), 99.
- Ghalwa, N.A., Abu-Shawish, H.M., Zaggout, F.R., Saadeh, S.M., Al-Dalou, A.R. and Abou Assi, A.A. (2014). Electrochemical degradation of tramadol hydrochloride: Novel use of potentiometric carbon paste electrodes as a tracer. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), 708-714.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. and Mantzavinos, D. (2005). Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17), 4177-4187. doi: 10.1016/j.watres.2005.07.037.
- Govindaraj, M., Muthukumar, M. and Raju, G.B. (2010). Electrochemical oxidation of tannic acid contaminated wastewater by RuO₂/IrO₂/TaO₂-coated titanium and

- graphite anodes. *Environmental Technology*, 31(14), 1613-1622. doi: Pii 93032382710.1080/09593330.2010.482147.
- Gozke, G., Kirschhofer, F., Heissler, S., Trutnau, M., Brenner-Weiss, G., Ondruschka, J., Obst, U. and Posten, C. (2012). Filtration kinetics of chitosan separation by electrofiltration. *Biotechnology Journal*, 7(2), 262-274. doi: 10.1002/biot.201000466.
- Grimm, J., Bessarabov, D. and Sanderson, R. (1998). Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115(3), 285-294. doi: Doi 10.1016/S0011-9164(98)00047-2.
- Gu, L., Wang, B., Ma, H.Z. and Kong, W.P. (2006). Catalytic oxidation of anionic surfactants by electrochemical oxidation with CuO-Co₂O₃-PO₄³⁻ modified kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 842-848. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.012.
- Hacıoğlu, B. (2006). *Elektrodiyaliz yöntemi ile model çözeltilerden sitrik asit geri kazanımı*. (Yüksek Lisans Tezi), ESOGÜ.
- Hakizimana, J.N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. and Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1-21.
- Hayes, T. (2004). The electrodialysis alternative for produced water management. Gas tips, M. A. Barbee. Hart Energy Publishing, Houston, USA: pp: 15-20.
- Hernlem, B.J. and Tsai, L.S. (2000). Chlorine generation and disinfection by electroflotation. *Journal of Food Science*, 65(5), 834-837. doi: DOI 10.1111/j.1365-2621.2000.tb13596.x.
- Huang, C.J. and Liu, J.C. (1999). Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Water Research*, 33(16), 3403-3412. doi: Doi 10.1016/S0043-1354(99)00065-2.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. and Gönüllü, M. (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Katı atık sızıntı suyu çalışması. *AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, 1-9.

- Inan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H. and Karpuzcu, M. (2004). Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology*, 36(1), 23-31.
- Iniesta, J., Gonzalez-Garcia, J., Exposito, E., Montiel, V. and Aldaz, A. (2001). Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. *Water Research*, 35(14), 3291-3300. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00043-4.
- Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. and Karvouni, G. (1997). Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, 61(2), 163-170. doi: Doi 10.1016/S0960-8524(97)00023-0.
- Kalyani, K.P., Balasubramanian, N. and Srinivasakannan, C. (2009). Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 97-104.
- Kaplan, F. and Hesenov, A. (2007). *Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektro-Fenton Yöntemi İle Parçalanmaları*. (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Karabacakoğlu, B. (2001). *Seyreltik çözeltilerden Gümüş iyonların uzaklaştırılmasında elektrodializinin uygulanması*. (Doktora Tezi), Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Karuppiah, M.T. and Raju, G.B. (2009). Anodic Degradation of CI Reactive Blue 221 Using Graphite and IrO₂/TaO₂/RuO₂ Coated Titanium Electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2149-2156. doi: 10.1021/ie801291h.
- Katal, R. and Pahlavanzadeh, H. (2011). Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*, 265(1-3), 199-205.
- Khansorthong, S. and Hunsom, M. (2009). Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 228-234.
- Khelifa, A., Moulay, S. and Naceur, A.W. (2005). Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, 181(1-3), 27-33. doi: 10.1016/j.desal.2005.01.011.

- Kocabaşoğlu, U., Bulutgil, A., Çiloğlu, F., Binbaş, İ.E. and Şeker, N. (1996) SEKA Tarihi: Türk Selüloz ve Kağıt Fabrikalarının Tarihsel Gelişimi, pp. 69-107, İzmit.
- Kong, W.P., Wang, B., Ma, H.Z. and Gu, L. (2006). Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1532-1537. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.037.
- Kotti, M., Dammak, N., Ksentini, I. and Ben Mansour, L. (2009). Effects of impurities on oxygen transfer rate in the electroflotation process. *Indian Journal of Chemical Technology*, 16(6), 513-518.
- Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C. and Mahajan, S.P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252.
- Lai, C.L. and Lin, S.H. (2003). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chemical Engineering Journal*, 95(1-3), 205-211.
- Leblebici, Z. (1995). Kağıt Sanayinde Arıtım Teknolojilerinin Araştırılması. *T.C. Çevre Bakanlığı*, 129.
- Lee, H.J., Choi, J.H., Cho, J.W. and Moon, S.H. (2002). Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 203(1-2), 115-126.
- Li, X.-m., Wang, M., Jiao, Z. and Chen, Z. (2001). Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. *China Water and Wastewater*, 17(8), 14-17.
- Li, Y., Ehrhard, R., Biswas, P., Kulkarni, P., Carns, K., Patterson, C., Krishnan, R. and Sinha, R. (2009). Removal of Waterborne Particles by Electrofiltration: Pilot-Scale Testing. *Environmental Engineering Science*, 26(12), 1795-1803. doi: 10.1089/ees.2009.0238.
- Lin, S.H., Shyu, C.T. and Sun, M.C. (1998). Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Research*, 32(4), 1059-1066. doi: Doi 10.1016/S0043-1354(97)00327-8.
- Linares-Hernandez, I., Barrera-Diaz, C., Bilyeu, B., Juarez-GarciaRojas, P. and Campos-Medina, E. (2010). A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for

- industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 688-694. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.064.
- Ma, H., Wang, B. and Wang, Y. (2007). Application of molybdenum and phosphate modified kaolin in electrochemical treatment of paper mill wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), 417-423.
- Ma, H.Z., Zhuo, Q.F. and Wang, B. (2009). Electro-catalytic degradation of methylene blue wastewater assisted by Fe₂O₃-modified kaolin. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 248-253. doi: 10.1016/j.cej.2009.07.049.
- Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Mortari, D.A., Machado, S.A.S. and Motheo, A.J. (2007). Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. *Water Research*, 41(13), 2969-2977. doi: 10.1016/j.watres.2007.02.054.
- Mohammed, A.A. and Al-Gurany, A.J.M. (2010). Separation of oil from O/W emulsion by electroflotation technique. *Journal of Engineering*, 16(3), 5503-5515.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41. doi: Doi 10.1016/S0304-3894(01)00176-5.
- Moulik, S.P. (1971). Physical aspects of electrofiltration. *Environmental Science & Technology*, 5(9), 771-776.
- Muller, M.J. (1992) Retrospective on a year of participatory design using the PICTIVE technique, pp. 455-462.
- Muñoz, I., Rieradevall, J., Torrades, F., Peral, J. and Domènech, X. (2006). Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent. *Chemosphere*, 62(1), 9-16.
- Murphy, J., Li, Y., Ehrhard, R., Carns, K., Patterson, C., Krishnan, R. and Sinha, R. (2009) Removal of waterborne particles by electrofiltration, pp. 1-9.
- Nahui, F.N.B., Nascimento, M.R., Cavalcanti, E.B. and Vilar, E.O. (2008). Electroflotation of emulsified oilin industrial wastes evaluated with a full factorial design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 435-442. doi: Doi 10.1590/S0104-66322008000300001.

- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., DeFaveri, M.D. and ZilioGrandi, F. (1996). Electrochemical treatment of tannery wastewater containing high strength pollutants. *Process Safety and Environmental Protection*, 74(B1), 59-68.
- OAİB (2014) Kağıt Karton Sektör Raporu, pp. 42–51, Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği.
- Özçelep, B. (2009). *Kağıt endüstrisi atıksularının membran prosesleriyle ileri arıtımı*. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Panizza, M., Bocca, C. and Cerisola, G. (2000). Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research*, 34(9), 2601-2605.
- Panizza, M. and Cerisola, G. (2006). Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research*, 40(6), 1179-1184. doi: 10.1016/j.watres.2006.01.020.
- Piya-Areetham, P., Shenchunthichai, K. and Hunsom, M. (2006). Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. *Water Research*, 40(15), 2857-2864. doi: 10.1016/j.watres.2006.05.025.
- Pokhrel, D. and Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Science of the Total Environment*, 333(1-3), 37-58. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.05.017.
- Pouet, M.-F. and Grasmick, A. (1995). Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water Science and Technology*, 31(3-4), 275-283.
- Qiang, Z.M., Chang, J.H. and Huang, C.P. (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, 36(1), 85-94. doi: Doi 10.1016/S0043-1354(01)00235-4.
- Rajkumar, D. and Palanivelu, K. (2004). Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1-3), 123-129. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.039.
- Rao, N.N., Somasekhar, K.M., Kaul, S.N. and Szpyrkowicz, L. (2001). Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(11), 1124-1131. doi: Doi 10.1002/Jctb.493.

- Samsunlu, A. (2013). Çevre Mühendisliği Kimyası. *Birsen Yayınevi*, 393.
- Santos, I.D., Afonso, J.C. and Dutra, A.J.B. (2010). Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. *Separation and Purification Technology*, 76(2), 151-157. doi: 10.1016/j.seppur.2010.10.001.
- Sathish, M. and Viswanath, R.P. (2005). Electrochemical degradation of aqueous phenols using graphite electrode in a divided electrolytic cell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 358-363. doi: Doi 10.1007/Bf02719411.
- Sektörel uygulama kılavuzu. (2017). Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi.
- SKKY (2004) Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği., Resmi Gazete Sayısı: 25687.
- Soloman, P., Basha, C.A., Velan, M., Balasubramanian, N. and Marimuthu, P. (2009). Augmentation of biodegradability of pulp and paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment and optimization by RSM. *Separation and Purification Technology*, 69(1), 109-117.
- Sridhar, R., Sivakumar, V., Immanuel, V.P. and Maran, J.P. (2011). Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1495-1502.
- Stucki, S., Baumann, H., Christen, H.J. and Kotz, R. (1987). Performance of a Pressurized Electrochemical Ozone Generator. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(4), 773-778. doi: Doi 10.1007/Bf01007814.
- Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S. and Saravanan, P. (2010). Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 197-203. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.013.
- Şan, O. and Hosten, Ç. (1993). Elektrofiltre Tasarımında Yeni Bir Yaklaşım. *Türkiye XIII. Madencilik Kongresi*.
- Şen, M. (2003). *Geri dönüşümlü karton üretiminde hamur yapısındaki lipitli bileşenlerin belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Şengül, F. (1991). Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları No:172*, 476.
- Tauchert, E., Schneider, S., de Morais, J.L. and Peralta-Zamora, P. (2006). Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. *Chemosphere*, 64(9), 1458-1463. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.064.
- Terrazas, E., Vázquez, A., Briones, R., Lázaro, I. and Rodríguez, I. (2010). EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 809-816.
- Teşkilatı, D.P. (2000) Kağıt Sanayii Özel İhtisas Komisyonu raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M. and Forster, C.F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, 77(3), 275-286. doi: Doi 10.1016/S0960-8524(00)00060-2.
- Tian, Y., He, W., Zhu, X., Yang, W., Ren, N. and Logan, B.E. (2016). Energy efficient electrocoagulation using an air-breathing cathode to remove nutrients from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 292, 308-314.
- Tsai, C., Lin, S., Shue, Y. and Su, P. (1997). Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research*, 31(12), 3073-3081.
- Türk, H. (1999). Elektrokimya. *Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi İlköğretim Öğretmenliği Lisans Tamamlama Programı Yayınları*, 281-302.
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç. and Yalçın, M. (2008). The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of environmental management*, 87(3), 420-428.
- Unece, F. (2018). Forests and Water: Valuation and payments for forest ecosystem services. *Geneva: United Nations*.
- Vlyssides, A.G., Israilides, C.J., Loizidou, M., Karvouni, G. and Mourafeti, V. (1997). Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water Science and Technology*, 36(2-3), 271-278. doi: Doi 10.1016/S0273-1223(97)00398-3.

- Vlyssides, A.G., Karlis, P.K. and Mahnken, G. (2003). Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2), 155-159. doi: Doi 10.1023/A:1024049324967.
- Yalçın, H.v.G.M. (2010). Su Teknolojisi. *Palme Yayıncılık*, 640.
- Yavuz, Y. and Ögütveren, Ü. (2018). Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *Journal of environmental management*, 207, 151-158.
- Yazıcı, S. (2012). Elektrodializ bipolar membran proseslerin tıkanma mekanizması ve önleme çalışmalarının analizi: Sızıntı suyu örneği. *Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul*.
- Yıldırım, Ö. (2007). *Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.
- Yıldız, Y. (2003). *Humik maddeler içeren atıksuların elektrokoagülasyon metodu ile arıtımı*. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Yildiz, Y.Ş., Koparal, A.S., İrdemez, Ş. and Keskinler, B. (2007). Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 373-380.
- Yukawa, H., Chigira, H., Hoshino, T. and Iwata, M. (1971). Fundamental study of electroosmotic filtration. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4(4), 370-376.
- Zahrim A.Y., M.L.G.a.J.J. (2007). Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent Using Photo-Fenton`s Process. *Journal of Applied Sciences*, 7, 2164-2167.
- Zaied, M. and Bellakhal, N. (2009). Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 995-1000.
- Zhou, M., Yu, Q., Lei, L. and Barton, G. (2007). Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Separation and Purification Technology*, 57(2), 380-387.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cansu ELGÜN
Doğum tarihi ve yeri : 09.12.1996/Ankara
e-posta : cansuelgun_1996@hotmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Tezsiz Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/İş Sağlığı ve Güvenliği	2020-2021
Tezli Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2019-2022
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2015-2019
Lise	Fatma Emin Kutvar Anadolu Lisesi	2011-2015

Yayın Listesi

- Fil B, A., Elgün C., Cihan S, A., Günaslan S., Yılmaz A, E. (2022). Investigation of Nickel Removal from Heavy Metal Containing Industrial Wastewater by Electrocoagulation Method. *Journal of Electrochemical Science and Technology*. (Accepted manuscript)
- Fil B, A., Cihan S, A., Günaslan S., Elgün C., Yılmaz A, E. (2022). Treatment Method with Electrocoagulation in Wastewater Which is Dominant with Zinc. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. (Accepted manuscript)

Projelerde Yaptığı Görevler

1. Elektrokoagülasyon Prosesinin Uygulamaları (2019/044-Araştırmacı)
2. Zeytin Salamura Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi (2019/045-Araştırmacı)
3. Endüstriyel Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımının İncelenmesi (2022/051-Araştırmacı)
4. Endüstriyel Atıksuların Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi (2022/052-Araştırmacı)
5. Elektrokimyasal Yöntemlerle Atıksu Arıtımı (2022/114-Araştırmacı)
6. Gıda Endüstrisinden Kaynaklanan Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımın İncelenmesi (2022/053-Araştırmacı)