



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KAĞIT GERİ DÖNÜŞÜM ATIKSULARININ
ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON
PROSESİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ

Nahit BAYRAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Nahit BAYRAM tarafından hazırlanan “Kağıt Geri Dönüşüm Atıksularının Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesi ile Arıtımının İncelenmesi” adlı tez çalışması 16/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Şükrü DURSUN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Danışman

Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Zehra GÖK
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 231001058 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza

Nahit BAYRAM

20.05.2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT GERİ DÖNÜŞÜM ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON PROSESİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ

Nahit BAYRAM

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

Danışman: Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2025, 52 Sayfa

**Jüri
Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Prof. Dr. Şükrü DURSUN
Dr. Öğr. Üyesi Zehra GÖK**

Kağıt imalat sektörüne ihtiyacın artması ve hammadde kaynaklarının atık kağıt yeniden kullanımına yönelmesi trendi göz önüne alındığında, kağıt üretiminde atık kağıt kullanan bir tesiste oluşan atıksuların yönetiminde çevresel ve ekonomik açıdan en iyi yöntemlerin bulunması ve mevcut yöntemlerin iyileştirilmesinin önemi daha da artacaktır. Bu sektörde, hammadde kaynağı, içeriği, uygulanan üretim yöntemi gibi pek çok değişkene bağlı olarak, oluşan atıksular ülke ve tesis bazında farklı bir kompozisyona sahip olmaktadır. Bu tez çalışmasında, atık kağıttan kağıt-karton üretimi yapan bir tesisten kaynaklanan atıksuların arıtımında elektrokimyasal oksidasyon prosesinin uygulanabilirliği incelenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde daha düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir paslanmaz çelik ve grafit elektrotlar kullanılmış, ortam şartlarının (reaksiyon süresi, elektrotlara uygulanan potansiyel, elektrotlar arası mesafe), başlangıç pH seviyesinin, elektrolit ilavesinin ve ön arıtım olarak klasik koagülasyon-flokülasyon prosesinin uygulanmasının arıtım verimi üzerindeki etkileri de deneysel olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal arıtım prosesinin verimliliği KOİ ve renk parametreleriyle takip edilmiştir. Grafit elektrot çifti ile kıyaslandığında paslanmaz çelik elektrot çifti ile daha yüksek renk ve KOİ giderimi sağlanmıştır. Paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak, atıksuyun orijinal pH değerinde (6.86), 240 dk reaksiyon süresi sonunda, 2.5 cm elektrotlar arası mesafe, 10 V elektrotlara uygulanan potansiyel için, KOİ ve renk giderimleri sırasıyla %57 ve %99.7 olarak belirlenmiştir. Aynı şartlarda özgül enerji tüketimi 17.4 kW.sa/kg KOİ olarak tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 5.5'e ayarlanması halinde 180 dk reaksiyon süresi sonunda, KOİ giderimi %66.3 değerine yükselmiş ve renk giderimi %99 olarak belirlenmiştir. Elektrolit ilavesi özgül enerji tüketimi değerini, 0.01 M Na₂SO₄ ve NaCl için sırasıyla 11.8 ve 12.3 kW.sa/kg KOİ'ye düşürmüştür. Ticari demir (III) klorür ve alüminyum klorür hidrokisit kullanımı halinde klasik koagülasyon-flokülasyon ön arıtımının elektrokimyasal oksidasyon prosesi için olumlu bir katkı sağlamadığı görülmüştür. Çelik elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesinin kağıt geri dönüşüm atıksularının arıtımında, çıkış suyunun deşarj edileceği alıcı ortama göre, tek başına ya da bir ön arıtım basamağı olarak alternatif bir arıtım yöntemi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Oksidasyon, Kağıt Geri Dönüşüm Atıksuyu, Paslanmaz Çelik Elektrot, Grafit Elektrot.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF TREATMENT OF PAPER RECYCLING WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION PROCESS

Nahit BAYRAM

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2025, 52 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Prof. Dr. Şükrü DURSUN

Asst. Prof. Dr. Zehra GÖK

The importance of finding the best environmental and economic methods for the management of wastewater generated in a facility using waste paper in paper production and improving existing methods will increase even more, considering the increasing need for the paper manufacturing sector and the trend towards reusing raw material resources for waste paper. In this sector, depending on many variables such as raw material source, content, and applied production method, the wastewater generated has a different composition on a country and facility basis. In this thesis, the applicability of the electrochemical oxidation process in the treatment of wastewater generated in a facility producing paper-cardboard from waste paper was investigated. In the electrochemical oxidation process, lower cost and easily available stainless steel and graphite electrodes were used, and the effects of ambient conditions (reaction time, potential applied to the electrodes, distance between the electrodes), initial pH level, electrolyte addition and the application of the classical coagulation-flocculation process as a pre-treatment on the treatment efficiency were also investigated experimentally. The efficiency of the electrochemical treatment process was monitored with COD and color parameters. Compared to the graphite electrode pair, higher color and COD removal was achieved with the stainless steel electrode pair. By using stainless steel electrodes, at the original pH value of the wastewater (6.86), at the end of 240 min reaction time, at the distance between the electrodes of 2.5 cm and for the potential applied to the electrodes of 10 V, COD and color removal were determined as 57% and 99.7%, respectively. Under the same conditions, the specific energy consumption was determined as 17.4 kW.h/kg COD. When the initial pH value was adjusted to 5.5, at the end of 180 min reaction time, COD removal increased to 66.3% and color removal was determined as 99%. The addition of electrolyte decreased the specific energy consumption value to 11.8 and 12.3 kW.h/kg COD for 0.01 M Na₂SO₄ and NaCl, respectively. It has been observed that the conventional coagulation-flocculation pre-treatment does not provide a positive contribution to the electrochemical oxidation process in the case of commercial iron (III) chloride and aluminium chloride hydroxide. It has been concluded that the electrochemical oxidation process using steel electrodes can be used as an alternative treatment method in the treatment of paper recycling wastewater, either alone or as a pre-treatment step, depending on the receiving environment to which the effluent will be discharged.

Keywords: Electrochemical Oxidation, Paper Recycling Wastewater, Stainless Steel Electrode.

ÖNSÖZ

Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tez çalışmam sırasında ve lisans, yüksek lisans eğitim hayatım boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimi ile çalışmalarımı yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a, ayrıca yine tez çalışmam sırasında ve lisans, yüksek lisans eğitim hayatım boyunca desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet TÜRKYILMAZ hocama desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana koşulsuz destek olan eşim, annem, halam ve kardeşime her zaman yanımda olduklarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nahit BAYRAM
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Kağıt Endüstrisi Atıksuları.....	6
2.2. Elektrokimyasal Oksidasyon.....	9
2.3. Literatür Çalışmaları	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Kağıt Geri Dönüşüm Tesisi Atıksuyu.....	15
3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışmaları	18
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	21
4.1. Kağıt Geri Dönüşüm Tesisi Atıksuyu.....	21
4.2. Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışmaları	22
4.2.1. Farklı Elektrotların Kullanımı.....	22
4.2.2. Reaksiyon Süresi, Elektrotlar Arası Mesafe ve Elektrotlara Uygulanan Potansiyelin Verime Etkisi	26
4.2.3. Başlangıç pH Değeri ve Elektrolit İlavesinin Verime Etkisi.....	33
4.2.4. Koagülasyon-Flokülasyon Ön Arıtımının Verime Etkisi	39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45
5.1 Sonuçlar	45
5.2 Öneriler	46
KAYNAKLAR	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

•OH	: Hidroksil radikali
ClO ₃ ⁻	: Klorat
ClO ₄ ⁻	: Perklorat
HCO ₃ ⁻	: Bikarbonat
PbO ₂	: Kurşun dioksit
PO ₄ ³⁻	: Fosfat
SnO ₂	: Kalay oksit
SO ₄ ²⁻	: Sülfat

Kısaltmalar

AKM	: Askıda katı madde
AO	: Anodik oksidasyon
BDD	: Bor katkılı elmas
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
DAF	: Çözünmüş hava flotasyonu
EO	: Elektrokimyasal oksidasyon
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HMW	: Yüksek molekül ağırlıklı
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri
KF	: Koagülasyon-flokülasyon
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LMW	: Düşük molekül ağırlıklı
Pt	: Platin
Pt-Co	: Platin-kobalt
SEC	: Özgül enerji tüketimi
TAKM	: Toplam askıda katı madde
Ti	: Titanyum
V	: Volt
ZSF	: Balık biyodeneyi

1. GİRİŞ

Dünyada ve Türkiye’de kağıt imalat sektörüne ihtiyacın artması ve hammadde kaynaklarının atık kağıt yeniden kullanımına yönelmesi trendi göz önüne alındığında, kağıt üretiminde atık kağıt kullanan bir tesiste oluşan atıksular ve atıksu arıtımı sonrası açığa çıkan çamurların yönetiminde çevresel ve ekonomik açıdan en iyi yöntemlerin bulunması ve mevcut yöntemlerin iyileştirilmesinin öneminin daha da artacağı düşünülmektedir. Bu sektörde, hammadde kaynağı, içeriği, uygulanan üretim yöntemi gibi pek çok değişkene bağlı olarak, oluşan atıksular ülke ve tesis bazında farklı bir kompozisyona sahip olmaktadır. Özellikle atık kağıtların içeriklerinin sosyokültürel dinamiklerden, atıkların toplanma ve uzaklaştırma yöntemlerinden de etkilenmesi nedeniyle, atık kağıttan üretimi sağlayan tesislerde oluşan atıksu karakteristikleri de değişmektedir.

Kağıt imalat tesislerinde oluşan atıksulardaki en önemli kirleticiler biyolojik bozunmaya karşı dirençli organik kirlilik, atıksuda toksisiteye sebep olabilecek tehlikeli bazı kimyasallar, renk ve askıda katı maddelerdir. Türkiye’de kağıt imalatı yapan endüstrilerde oluşan atıksuların arıtımında yaygın olarak konvansiyonel arıtım teknikleri kullanılmaktadır. 2014 yılında yapılmış olan bir Çevre ve Şehircilik Uzmanlık Tezinde (Dumlu, 2014) atıksularını alıcı ortama deşarj eden kağıt üretim tesisleri dikkate alınarak, tesis özellikleri ve atıksu arıtımında kullanılan prosesler incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre incelenen 21 tesiste debi ve kirlilik yükleri nedeniyle %52’sinde fiziksel ve kimyasal arıtım sonrası uzun havalandırmalı aktif çamur sistemi uygulanmıştır. Tesislerin %9’unda fiziksel, kimyasal ve uzun havalandırmalı aktif çamur arıtımına çözünmüş hava flotasyonu da eklenmiştir. Bunun yanı sıra tesislerin %5’inde fiziksel arıtım ve çözünmüş hava flotasyonu, %14’ünde fiziksel, kimyasal arıtım ve ardışık kesikli reaktör, %10’unda fiziksel arıtım ve anaerobik/aerobik lagün, %10’unda fiziksel arıtım ve anaerobik-aerobik arıtım proseslerinin uygulandığı tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere bu tür atıksuların arıtımında çoğunlukla konvansiyonel arıtım sistemleri tercih edilmektedir. Bu arıtım yöntemleri ön arıtım (ızgara, kum tutucu vb.), fiziksel arıtım (çökeltme, flotasyon vb.), biyolojik arıtım (aktif çamur, anaerobik arıtım, aerobik lagün, uzun havalandırmalı sistemler, ardışık kesikli reaktör vb.), fizikokimyasal arıtım (membran, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama vb.) prosesleri olarak genel bir sınıflandırmaya tabi tutulabilir. Biyolojik arıtmadan önce düşük BOİ/KOİ oranları nedeni ile fizikokimyasal ya da fiziksel bir ön arıtım uygulaması

gerekmektedir. Bu nedenle biyolojik bozunabilirliği artırmak için fiziksel/kimyasal ön arıtımı takip eden bir biyolojik arıtım prosesi en yaygın uygulanan yöntemdir. Ön arıtım olarak dengeleme/ön çökeltme, kimyasal arıtım olarak koagülasyon-flokülasyon ve biyolojik arıtım olarak da aktif çamur ünitesi tercih edilmektedir.

Uygulanan bu yöntemlerdeki en önemli işletme problemlerinden ilki çamurun yüksek miktarlarda oluşması, arıtım ve bertaraf maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Bunun yanı sıra biyolojik arıtım ünitelerinin şok yüklere dayanımının düşük olması nedeniyle, atıksu kompozisyonundaki değişimlerden kolaylıkla etkilenmesi ve çıkış suyu kalitesinde salınım oluşturmaktadır. Ayrıca ön arıtmadaki verimlilikteki değişimlerin biyolojik arıtım performansını etkilemesi ve ön arıtım ünitelerinde oluşan yüksek hacimdeki çamurun kullanılan mekanik ekipmana zarar verebilme potansiyelidir. Bu nedenle öncelikli olarak daha az miktarda çamur üretimine neden olan, arıtım maliyeti daha düşük, aynı zamanda mevcut tesislere kolaylıkla uyarlanabilecek ve işletilmesi kolay, alternatif arıtım yöntemlerinin uygulanabilirliğinin araştırılması, hem karşılaşılan problemlerin giderilmesine katkı sağlayacak, hem de yeni tasarlanacak tesisler için kolaylık sağlayacaktır.

1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu tez çalışmasında, atık kağıttan kağıt-karton üretimi yapan bir tesisten kaynaklanan atıksuların arıtımında mevcut olan kimyasal ve biyolojik arıtım ünitelerinde karşılaşılan problemler dikkate alınarak, daha çevreci ve ekonomik bir arıtım alternatifi ile sorunlara çözüm önerisi getirilmesi planlanmıştır. Tez çalışmasında incelenen, hammadde olarak atık kağıt kullanan kağıt-karton üretimi yapan tesiste ünitelerden farklı miktarlarda atıksular oluşmakta ve hepsi birleşerek tesisin atıksu arıtma tesisine gönderilmektedir. Atıksu arıtma tesisi dengeleme havuzu, sarsak elek, kimyasal arıtım ünitesi ve biyolojik arıtım ünitesinden oluşmaktadır. Dengeleme havuzu aynı zamanda bir ön çökeltim havuzu gibi çalışmakta ve kendi kendine çökelebilen katı maddelerin sistemden ayrılmasını sağlamaktadır. Atıksuyun pompa vasıtası ile iletiği sarsak elek geri dönüşüm için gelmiş hurda kağıtların arasında sisteme dahil olan yüzer kaba maddelerin (plastik, köpük vb.) yüzeyde birikerek ayrılmasını sağlamaktadır. Kimyasal arıtım ünitesinde koagülan madde olarak $FeCl_3$ kullanılarak klasik hızlı, yavaş karıştırma ve çökeltme ünitelerinde arıtım sağlanmaktadır. Kimyasal arıtım ile yeterli giderim verimi elde edilemediği için sonrasında aerobik bir havalandırma ünitesi

kullanılarak biyolojik arıtım işlemi gerçekleştirilmektedir. Tesiste oluşan çamurlar filtre pres ünitesine gönderilmektedir. Oluşan çamur kısmı lisanslı firmalara verilerek bertaraf edilirken çıkan su dengeleme tankına gönderilmektedir.

Tesisteki ön gözlemlene sonucunda karşılaşılan temel problemler öncelikle yüksek miktarda çamur oluşumu, yüksek KOİ içeriğinden dolayı tek başına kimyasal arıtım prosesinin yetersiz gelmesidir. Bunun yanı sıra biyolojik arıtım ünitesinde zaman zaman nutrient takviyesi yapılması ve havalandırma ünitesinin sürekli çalıştırılmasının gerekmesi işletme maliyetini arttırmaktadır. Tesiste hammadde olarak atık kağıt kullanılması oluşan atıksu kompozisyonunu önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Bu tez çalışmasında bu tesis özelinde alternatif bir yöntem olarak elektrokimyasal oksidasyon arıtım yönteminin performansının ve kullanılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla atıksu arıtma tesisine girişten alınan ham atıksu kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon prosesinin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini sağlamak amacıyla, daha düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir paslanmaz çelik ve grafit elektrotlar kullanılmış, ortam şartlarının (reaksiyon süresi, elektrotlara uygulanan potansiyel, elektrotlar arası mesafe), başlangıç pH seviyesinin, elektrolit ilavesinin ve ön arıtım olarak klasik koagülasyon-flokülasyon prosesinin uygulanmasının arıtım verimi üzerindeki etkileri de deneysel olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal arıtım prosesinin verimliliği KOİ ve renk parametreleriyle takip edilmiştir. Bu arıtım sisteminin seçilmesindeki temel amaçlar, şok yüklemelere karşı daha dayanıklı olması, kesikli sistemlerde çalıştırılabilmesi, tehlikeli bileşenlerin varlığında benzer arıtım verimlerinin elde edilmesi, kirleticileri metabolize ederek yeni atık türlerinin oluşumunu en aza indirmesi ve mevcut reaktörlere uyarlanmanın kolay oluşudur. Özellikle harici kimyasal kullanımını en aza indirmesi veya tamamen gidermesi işletme kolaylığı da sağlamaktadır.

Literatürde kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında farklı arıtım yöntemleri ve bunların birbirleri ile kıyaslanması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır, ancak elektrokimyasal arıtımla ilgili çalışma sınırlı sayıdadır. Bu sayede daha düşük bekleme sürelerinde arıtım sağlanabilmesi, çamur miktarlarının azaltılması, kullanılan kimyasal madde miktarlarının düşürülmesi ve daha düşük maliyetli elektrotlar kullanılarak yüksek arıtım performansları sağlandığı takdirde işletme maliyetleri de azaltılması hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Günümüzde insan nüfusunun artması, insan ihtiyaçlarını karşılamak için farklı sektörlerin gelişmesine yol açmıştır. Artan nüfus ve sosyoekonomik düzeyin etkisinin yanı sıra, covid-19 pandemi sürecinde e-ticaret ve online alışveriş gibi uygulamaların daha da yaygınlaşması ambalaj kağıdı ve karton ihtiyacını da artırmıştır. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'nın 2021 yılı kağıt sektörü raporuna göre, Türkiye'de 2021 yılının ilk yarısında kağıt karton ambalaj sektörü Avrupa pazarının %11'ini oluşturmuş ve pandemi koşullarında Avrupa üretim sıralamasında 3. sıraya yükselmiştir. Kağıt ve kağıt ürünleri imalatı sanayi orta düşük teknolojinin kullanıldığı orta-ağır sanayi kategorisindedir. Bu sektörde kullanılan hammaddeler baz alındığında birincil lif kaynakları olan selüloz ve odun hamuru, ikincil lif kaynağı olarak atık, hurda veya eski kağıtlar ve kağıt-karton alt kategorileri yer almaktadır. Kısıtlı doğal kaynaklar, orman varlığının azalması ve yeni orman yetiştirmenin uzun zamana ihtiyaç duyması, ana hammadde ile yapılan üretimdeki yüksek enerji ihtiyaçları, atık kağıt kullanımını daha avantajlı hale getirmiştir. Bunun yanı sıra selüloz üretimindeki dışa bağımlılık da atık kağıtların geri dönüşümüne teşvik edici bir sebep olmaktadır. Doğal kaynakların korunması, katı atık yükünün azaltılması, ekonomiye katma değer sağlanması gibi diğer katkılar da geri dönüşüm uygulamalarını teşvik etmektedir. Atık kağıtlar sanayi tesisleri, meskenler ve büro, okul vb. kaynaklarda oluşmaktadır. Atık kağıtların toplanmasında tüketiciye getirtme (kumbarada toplama gibi) veya tüketiciden alma (toplayıcı bir sistem vasıtasıyla) yöntemleriyle toplanmakta, diğer geri dönüştürülebilir atıklarla birlikte toplanması halinde belirli merkezlerde ayrılmaktadır (Dalkılıç 2012). Genel olarak atık kağıtlar karışık atıklar, oluklu ambalaj atıkları, eski gazete kağıtları, selüloz alternatifi atıklar ve yüksek vasıflı matbaa atıkları şeklinde sınıflandırılabilir (Özcan 2018).

Bir işletmenin geri dönüşümü uygulamaya geçirilebilmesinde en etkili faktör maliyettir ve kağıt karton geri dönüşümünde maliyetin daha da düşebileceğini öngören örnekler mevcuttur. Çorlu'da kağıt karton üretimi yapılan bir işletmede geri dönüşüm uygulanarak elde edilen ürünlerin üretim maliyetleri incelenmiş ve sıfırdan elde edilen ürünlere kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Öktem 2016). Atık kağıt geri dönüşümünde kullanılmış kağıdın liflerinin %15-20 oranında azalmış olması nedeniyle, geri dönüştürülen kağıttan %100 verim alınamayabilmekte, ürünün kalite ve direncinde düşmelerle karşılaşabilmekte, ancak uygulanan mekanik ve kimyasal bazı işlemler ile

bu sorunun belirli sınırlar içerisinde tutulması sağlanabilmektedir (Bozkurt 2013, Tetik 2021). Bu problem genellikle yüksek kalitede kağıt üretiminde karşılaşılan bir durumdur. Ülkemizde toplanan atık kağıtlardan elde edilen ürünler; fluting ve test liner (oluklu mukavva, dış ambalaj kutuları vb.), kromo karton (ilaç, deterjan vb.), temizlik kağıtları (peçete, mendil, tuvalet kağıdı vb.), yazı kağıtları (defter, kitap vb.), yumurta kartonları ve çatı kaplamaları şeklinde sıralanabilir (Dumlu, 2014). Atık kağıtlardan kağıt üretimi amacıyla geri dönüşüm tesislerinin kurulmasının en önemli avantajları, tesis yatırım maliyetinin daha düşük olması, enerji ihtiyacının daha az olması, daha az kimyasal kullanımı, katı atık probleminin çözümüne ve ulusal ekonomiye katkı sağlanması, orman varlığının korunmasına katkı sağlanması, bazı kağıt ürünlerinin üretiminde selüloz kullanımına kıyasla ürün kalitesi bazında avantajlar oluşturması ve üretilen ton kağıt başına daha düşük atık yükü üretmeleri sayılabilir (Tetik 2021). Atık kağıtların geri dönüşüm süreci, kağıt üretim süreciyle benzerlikler göstermektedir. Atık kağıtların geri dönüşümünde, kullanılan ve üretilecek kağıt türüne bağlı olarak en yaygın uygulanan prosesler; hamurlaştırma/lif açma, eleme/temizleme, yoğurma, mürekkep uzaklaştırma ve ağartma başlıkları altında toplanabilir. Mürekkep uzaklaştırma ve ağartma prosesleri sadece bazı kağıt türlerinin üretiminde uygulanmaktadır (Şahin, 2011); oluklu ambalaj kağıdı, oluklu mukavva, mukavva ve karton üretiminde mürekkepten arındırma proseslerine ihtiyaç duyulmazken, gazete kağıdı, temizlik kağıdı, baskı-kopya kağıtları, dergi kağıtları ve belirli kalitedeki karton üretimi için mürekkep arındırma işlemlerinin uygulanması gerekmektedir (Dumlu, 2014).

Kağıt endüstrisi, dünyanın en önemli endüstrileri arasında yer almakla birlikte, gaz, sıvı ve katı atıklar gibi çeşitli kirleticilerin oluşumuna neden olan önemli sektörlerden birisidir. Kağıt endüstrisi, metal ve kimya endüstrilerinden sonra en büyük üçüncü su tüketicisidir; bu sektördeki su tüketiminin ton ürün başına 75 ila 450 m³ arasında olduğu tahmin edilmektedir, bu da özellikle hammadde işleme aşamasında büyük hacimlerde atıksu üretilmesine yol açmaktadır (Gholami ve ark., 2020). Kağıt endüstrilerinde su kullanımı, üretilen kağıdın türüne ve işleme ve tedarik maliyetine bağlı olarak yüksektir (Meshram ve ark., 2019). Bunun yanı sıra tesislerde yaygınlıkla uygulanan atıksu arıtım prosesleri sonucunda yüksek miktarlarda çamur üretimi olmakta ve bu da çamur yönetimi ve bertarafı ile ilgili bir takım endişeleri gündeme getirmektedir.

2.1. Kağıt Endüstrisi Atıksuları

Kağıt endüstrisi atıksularının karakteristiği hammadde kaynağına, hamurlaştırma işleminde uygulanan kimyasal/mekanik yöntemlere, proses verimine ve nihai ürüne göre değişmektedir (Özcan 2018; Marol ve Hugar, 2022). Oluşan atıksular oldukça karmaşık organik ve inorganik kirleticiler içerebilmektedir. Bu kirleticiler özellikle hamurlaştırma ve ağartma proseslerinde açığa çıkmaktadır. Başlıca gaz halindeki kirleticiler hidrojen sülfürler, sodyum sülfür, metil merkaptan, kükürt ve klor dioksit, kronik solunum bozuklukları ve ciltte, gözlerde tahriş ve mide bulantısı ve baş ağrısı ile birlikte kalp sorunları için rapor edilmiştir (Singh ve Chandra 2019). Bu atıksular yüksek seviyelerde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı maddeler, yapay renkler, köpük, yüzey aktif maddeler, lifler, toksik klorlu bileşikler, biyositler, plastikleştiriciler, sodyum karbonat, bikarbonat, klorürler, sülfatlar, merkaptanlar, kükürt bileşikleri, inorganik sülfürler, selüloz, hemiselüloz, tanenler, yağ asitleri, klorlu lignin ve yüksek miktarlarda ağır metal içermektedir (Birjandi ve ark.. 2016; Klidi ve ark., 2018; Sharma ve ark., 2021). Bunun yanı sıra renk, boya ve toksik kimyasallar içerebilmektedir (Gupta ve ark., 2019). Tespit edilen başlıca organik ve inorganik kirleticiler şunlardır: heksadekanoik asitler, oktakoza, β -sitosterol trimetilsilil eter, 1-tetradekan, 2-metoksi fenol, triklorokatekol, tetraklorokatekol, klorofenoller, kloroguaiakoller, klorosiringoller, klorokatekoller, terpenler, metanol, fenol, fenol alkil, dekalon, benzoik asit, abietik asit ve dehidroabietik asit. Kağıt endüstrisi atıksularındaki karmaşık organik kirleticiler nedeniyle, alıcı su kaynaklarının sucul toplulukları üzerinde toksik etkiler oluşturmakta, bazı bileşikler kanserojen, mutajenik, klastojenik ve bir grup ise endokrin bozucu kimyasal olarak tanımlanmaktadır (Singh ve Chandra 2019). Bu nedenle deşarj edildikleri alıcı ortamlarda tehlikeli organik kirleticiler, endokrin bozucu kimyasallar ve ağır metaller nedeniyle önemli çevresel etkiler oluşturmaktadır (Sharma ve ark., 2021).

Atık kağıt kullanılan tesislerden açığa çıkan atıksular, selüloz kullanımının gerçekleştirildiği tesislere göre daha yüksek kirlilikte atıksu oluşturma potansiyeline sahiptir. Atık kağıtların hamurlaştırılması ve sonraki aşama olan eleme-temizleme aşamalarında atık kağıtlarda bulunan kirleticilerin (lif topakları, balyalardan gelen pislikler, toz, kum, balya teli, plastik vb.) ayrılarak atıksuya karışması bunda etkili olmaktadır (Dumlu, 2014). İlave mürekkep giderme prosesinin uygulanması halinde ise kimyasal kirleticiler de buna eklenmektedir. Kağıt geri dönüşümünde mürekkep

giderme amacıyla kimyasal, enzimatik ve ultrasonik işlemler uygulanmakta, kimyasal işlem uygulanması halinde yıkama ve yüzdürme proseslerinde ağartma ve temizleme kimyasalları kullanılabilir. Sodyum hidroksit, sodyum silikat, hidrojen peroksit, hidrofilik polimerler, solventler vb. kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Çelebi, 2019). Ağartma işlemi, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı maddeler içeren koyu siyah renkli atıksu oluşumuna neden olmaktadır ve biyobozunurluk indeksinin 0.4'ten düşük olması biyokimyasal tekniklerin etkisizliğini gösterir (Marol ve Hugar, 2022).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde selüloz, kağıt, karton ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları mevcuttur. Deşarj standartları

1. Saman, yıllık bitki ve odundan ağartılmamış selüloz üretimi ile ağartılmamış selüloz ile üretilen kağıt ve kağıt mamulleri
2. Saman, yıllık bitki ve odundan ağartılmış selüloz üretimi ile ağartılmış selüloz ile üretilen kağıt ve kağıt mamulleri
3. Hurda kağıttan ağartılmamış ve ağartılmış selüloz üretimi ile bu selülozlar ile üretilen ve harmanında hazır selüloz ve/veya odun hamuru ihtiva edebilen kağıt ve kağıt mamulleri
4. Tutkallanmış, tutkallanmamış en fazla %5 odun hamuru içeren odun hamursuz kağıt üretimi şeklinde kategorize edilmiştir.

Tüm kategoriler için ortak olan deşarj parametreleri 2 saatlik kompozit numune için kimyasal oksijen ihtiyacı ve pH parametreleridir. Bu iki parametrenin dışında askıda katı madde (AKM), balık biyodeneyi (ZSF), renk parametreleri için de farklı sınır değerler mevcuttur. Hurda kağıttan ağartılmamış ve ağartılmış selüloz üretimi ile bu selülozlar ile üretilen ve harmanında hazır selüloz ve/veya odun hamuru ihtiva edebilen kağıt ve kağıt mamulleri üretiminde 2 saatlik kompozit numunede 350 mg/L KOİ, 150 mg/L AKM, 280 Pt-Co birimi renk, balık biyodeneyi için 8 sınır değerleri bulunmakta, 1 ton kuru ürün başına tüketilen günlük ortalama debi miktarının 150 m³'ü aşamayacağı belirtilmektedir.

Kağıt geri dönüşüm tesislerinde kullanılan prosese bağlı olarak, atıksuların çevreye olan zararlı etkisini en aza indirmek için birincil, ikincil ve üçüncül arıtma teknolojileri olarak fizikokimyasal ve biyolojik prosesler uygulanmaktadır (İzadi ve ark., 2018, Kamali ve Khodaparast, 2015). Kimyasal koagülasyon-flokülasyon (Wang ve ark., 2007a; Birjandi ve ark., 2013; Birjandi ve ark., 2016; Mosaddeghi ve ark., 2020; Gholami ve ark., 2020), nanofiltrasyon (Ahn ve ark., 1998), membran biyoreaktör (İzadi ve ark., 2019; İzadi ve ark., 2020a; İzadi ve ark., 2020b), flotasyon (Jelodar ve

ark., 2021) prosesleriyle arıtım en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Mikrobiyal yakıt hücreleri kullanılarak arıtımın incelendiği çalışmalar da mevcuttur (Huang ve Logan, 2008; Huang ve ark., 2009).

Atıksuların yüksek organik içeriği, biyolojik bozunmaya dirençli toksik bileşikler ve kimyasalların mevcudiyeti nedeniyle, kağıt geri dönüşüm tesisi atıksularında BOİ/KOİ oranı genellikle 0.15'in altındadır, bu değerin 0.3'den küçük olması biyolojik bozunmaya uygun olmadığını gösterir ve tam bir biyolojik bozunumunun sağlanabilmesi için oranın en az 0.4 değerinde olması gerekmektedir (Moussavi ve Aghanejad, 2014; Birjandi ve ark., 2016). Bu atıksularda hem organik yükü azaltmak hem de biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak için biyolojik arıtım öncesinde ön işlem uygulanarak, lignin ve selüloz gibi karmaşık organik yapıların biyolojik olarak bozunabilen forma oksidasyonu sağlanabilmektedir (Ansari ve ark., 2018; Kumar ve ark., 2018). Koagülasyon-flokülasyon/çözünmüş hava flotasyonu (DAF) (Ansari ve ark., 2018), elektrokoagülasyon (Zazouli ve ark., 2017), elektrokimyasal peroksidasyon (Moussavi ve Aghanejad, 2014) literatürde ön arıtım amacıyla kullanılmış farklı proseslerdir. Biyolojik arıtmanın takip ettiği ön arıtma olan kimyasal pıhtılaşma, kirleticilerin uzaklaştırılması açısından oldukça etkilidir, ancak arıtma sonrası kimyasal yan ürünlerin birikmesi başka bir sorundur (Marlina ve ark., 2021), ayrıca fiziksel/kimyasal yöntemler ikincil kontaminasyona neden olmakta ve gerekli uzaklaştırma verimlerine ulaşamamaktadır (Varank ve ark., 2020). Anaerobik-aerobik kombine prosesler, kağıt üretim atıksularının arıtılmasında uzun yıllardır büyük ölçüde kullanılmaktadır. Ancak tıkanma ve biyokütle arınma sorunları anaerobik reaktörlerde sıklıkla görülmektedir, aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma sistemleri ekonomik değildir, oluşan çamurun çökeltme özellikleri çok değişken olabilmektedir, arıtma prosesleri şok yükleri tolere edemeyebilmektedir (Chan ve ark. 2009; Izadi ve ark., 2018; Varank ve ark., 2020). Alum, demir bazlı tuzlar, polialüminyum klorür, poliakrilamidler ve polidialildimetilamonyum klorür gibi inorganik kimyasallar, karton geri dönüşüm tesisi atıksuyu arıtımının koagülasyon-flokülasyon prosesi ile arıtımında kullanılmıştır (Wang ve ark., 2011, Renault ve ark., 2009). Ancak bu malzemelerin aşırı kullanımı da yüksek maliyete, sağlık açısından tehlikelere ve yüksek miktarlarda çamur oluşumuna yol açmaktadır (Yin, 2010). Ultra ve nanofiltrasyon, aktif karbonla adsorpsiyon gibi bazı fizikokimyasal prosesler sonrasında da lignin kimyasal olarak değişime uğramadan kalabilmekte ve bu nedenle farklı bir formda sorun çözülmeden devam edebilmektedir (Klidi ve ark., 2018). Endüstriyel kaynaklı toksik ve inert

kirleticilerin uzaklaştırılmasında ve detoksifikasyonunda, zincir reaksiyonları sonucu ortaya çıkan serbest radikaller ile organik maddelerin oksidatif arıtımına dayalı ileri oksidasyon proseslerinin uygulanması giderek önem kazanmaktadır (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012; Varank ve ark., 2020). İleri oksidasyon prosesleri toksik ve inatçı organik bileşiklerin kısmi oksidasyonu ve dolayısıyla biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen ara ürünlere dönüşümünü sağlamak için kullanılabilir (Moussavi ve Aghanejad, 2014). İleri oksidasyon proseslerinde gerçekleşen reaksiyonların bir sonucu olarak kirletici madde ya kısmi oksidasyon ya da mineralizasyon yoluyla daha az toksik ve kolayca biyolojik olarak parçalanabilen ara ve/veya son ürünlere dönüşür (Varank ve ark., 2020).

2.2. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri yüksek reaktif oksijen türlerinin oluşumu nedeniyle daha etkili arıtım sağlamaktadır. Anodik oksidasyon, elektro-Fenton, elektro-persülfat prosesleri bu yöntemlerden bazılarıdır (El-Ashtoukhy ve ark., 2009; Chanworrawoot ve Hunsom, 2012; Bonab ve Rowshanzamir, 2014; Klidi ve ark., 2018; Klidi ve ark., 2019; Varank ve ark., 2020).

Genel olarak, elektrokimyasal süreç anotta oksidasyon ve katotta indirgeme reaksiyonlarını içerir. Bu süreçlerin temel prensibi, anotta kirleticilerin oksidasyonu ve katotta kirleticilerin indirgenmesi gerçekleşen redoks reaksiyonlarından faydalanılarak kirleticilerin uzaklaştırılmasıdır (Garcia-Segura ve ark., 2018).

Organik kirleticilerin gideriminde ise elektrokimyasal süreçlerin uygulanabilirliği, anot oksidasyonu yolu ile kirleticilerin kısmi bozunması veya tamamen mineralizasyonu sağlama potansiyeline dayanmaktadır. Bu nedenle anot malzemelerinin elektrokatalitik özellikleri, elektrokimyasal oksidasyon (EO) teknolojisinin organik madde giderimi veriminde önemli bir rol oynamaktadır.

Organik bileşiklerin elektrokimyasal oksidasyonu, organik kirleticileri tamamen mineralize edebilen bir ileri oksidasyon prosesi (İOP) olup, geleneksel ve diğer İOP su arıtma yöntemlerine göre bir dizi avantaja sahiptir. Bu avantajlar arasında adsorpsiyon, nanofiltrasyon, biyolojik arıtım ve Fenton reaksiyonları sırasında oluşan harcanmış adsorbanlar, kirli retentatlar, atık aktif çamurlar veya demir hidroksit çamuru gibi ikincil atıkların üretiminin ortadan kaldırılması yer alır. Ayrıca EO, mikroorganizmalar

tarafından parçalanamayan oldukça toksik kirleticileri kolaylıkla oksitleyebilir ve biyolojik arıtma yöntemlerine kıyasla çok daha az yer kaplar.

EO süreci, otomasyon yoluyla kolaylıkla kontrol edilebilir ve Fenton prosesi gibi kimyasal madde eklenmesini gerektirmez. Bu durum, endüstriyel atıksuların genellikle 10 mS/cm'nin üzerinde olan yüksek elektrik iletkenliği sayesinde mümkün olmaktadır. Ayrıca, EO'nun itici gücü esas olarak elektrik enerjisidir. EO, fotokataliz ve fotodegradasyonla arıtılması zor olan bulanık ve renkli atıksuların arıtılması için de uygundur.

Elektrokimyasal oksidasyon farklı etki mekanizmalarına sahip doğrudan oksidasyon ve dolaylı oksidasyon olmak üzere ikiye ayrılabilir. Doğrudan elektrokimyasal oksidasyon da oksidasyon derecesine göre kendi içinde elektrokimyasal dönüşüm ve elektrokimyasal yanma olarak ikiye ayrılabilir. Elektrokimyasal dönüşüm, makro moleküler toksik maddeleri mikro molekülü toksik olmayan maddelere dönüştürür. Elektrokimyasal yanma atıksudaki organik kirleticileri tamamen CO₂'ye oksitler. Aralarındaki fark ise atıksuda bulunan organik maddelerin oksidasyon derecesi ve bozunma mekanizmasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte elektrokimyasal dönüşümün bağıl enerji tüketimi yüksektir (Garcia-Segura ve ark., 2018).

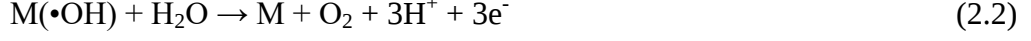
Doğrudan Elektrokimyasal Oksidasyon: Doğrudan elektroliz, organik kirleticileri ile anot yüzeyi arasında doğrudan yük transferi ile gerçekleşir. Bu mekanizmada yalnızca elektrotlar aracı olur. Bu yöntem genellikle kirleticilerin anot yüzeyinde adsorpsiyonunu gerektirir ve bu da hız sınırlayıcı bir adımdır. Ayrıca, organik kirleticilerin tamamen yanmasına (mineralizasyona) genellikle yol açmaz. Uygulanan potansiyel, su oksidasyon potansiyelinin altında kaldığında, anot yüzeyi kirlenebilir ve EO süreci engellenebilir.

Dolaylı Elektrokimyasal Oksidasyon: Dolaylı EO işlemleri, anot yüzeyinde yüksek derecede oksitleyici türlerin elektrogenasyonu ile gerçekleşir. Bu türlerin başlıcaları, reaktif oksijen türleri ve aktif klor türleri şeklindedir.

Reaktif oksijen türlerinin elektrojenerasyonunda anot yüzeyinde hidroksil radikalının (•OH) adsorbe edilmesiyle başlar (Eşitlik 2.1);



Burada M, anot malzemesini $M(\bullet\text{OH})$ ise yüzeye adsorbe olmuş hidroksil radikalini temsil eder. Bu radikalın oksijen gazına dönüşmesiyle sonuçlanan rekabetçi reaksiyonlar da gerçekleşebilir (Eşitlik 2.2-3);



Bu nedenle yüksek oksijen gelişim potansiyeline sahip anotlar kullanılarak hidroksil radikal üretimi desteklenir ve istenmeyen yan reaksiyonlar önlenir. Bu anotlar ikiye ayrılır;

Aktif anotlar: Organik bileşenleri daha basit moleküllere dönüştürür, ancak tamamen mineralizasyon sağlanmaz. Örnek: Platin (Pt), RuO_2 , IrO_2 metal oksit karışımları

Aktif olmayan anotlar: $\bullet\text{OH}$ radikallerini fiziksel olarak adsorplar ve bu radikallerin yüksek oksitleme gücü sayesinde kirleticileri tamamen CO_2 'ye kadar parçalayabilir. Örnek: Bor katkılı elmas, Kurşun dioksit (PbO_2), kalay oksit (SnO_2)

Bor katkılı elmas anotları, yüksek reaktivlikte $\bullet\text{OH}$ radikalleri üretmeleri nedeni ile en etkili anot malzemesi olarak kullanılır.

Aktif klor türlerinin elektrojenerasyonu yöntemi, klorür iyonlarının anotta oksidasyonu ile başlar ve klor gazı oluşur (Eşitlik 2.4-6):



pH seviyesi bu türlerin oksitleme gücünü etkiler. Asidik pH altında HClO ve Cl_2 daha güçlü oksidandır. Ancak bu süreçte haloorganik bileşikler, klorat (ClO_3^-) ve perklorat (ClO_4^-) gibi zararlı yan ürünlerinde oluşumu da mümkündür. Bu nedenle klor konsantrasyonu, EO'nun verimliliği ve çevresel etkileri üzerinde belirleyici bir parametredir.

Sülfat (SO_4^{2-}), fosfat (PO_4^{3-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) gibi yaygın elektrolitlerin oksidasyonu sonucunda peroksodisülfat, peroksodifosfat ve peroksodikarbonat gibi türler oluşabilir. Ancak bunlar nispeten zayıf oksidanlardır ve genellikle kirleticilerin tamamen mineralizasyonunu sağlayamazlar.

2.3. Literatür Çalışmaları

Elektrokimyasal oksidasyon prosesinin kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında batık aerobik membran biyoreaktörlerden sonra son arıtım basamağı olarak da kullanılmıştır (Qu ve ark., 2012). Söz konusu çalışmada $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ anot elektrotu olarak kullanılmış, başarılı bir arıtım gerçekleştirilmiş, ancak çalışmanın sonucunda proses enerji verimliliğinin optimize edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

İran, Tahran'da bulunan bir kağıt karton imalathanesinde oluşan atıksuyun arıtımında demir elektrotlar kullanılarak elektro-Fenton prosesi ile arıtımın etkinliği incelenmiştir (Bonab ve Rowshanzamir, 2014). %96.46 renk giderimi, 70 dk arıtım süresinde, 75 A/m^2 akım yoğunluğunda, 0.00912 mol/L hidrojen peroksit konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Tunus'ta bulunan bir kağıt fabrikası atıksuyunun arıtımında katot olarak karbon keçe, modifiye karbon keçe ve gaz difüzyon elektrotu, anot olarak $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ve bor katkılı elmas (BDD) elektrot kullanılarak elektro-Fenton yöntemiyle atıksudan toplam organik karbon giderimi incelenmiştir (Klidi ve ark., 2019).

Bu metotların içerisinde anodik oksidasyon, yüksek etkinlik ve basitliği bir araya getirerek, suyun oksidasyon yoluyla anot yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin ($\bullet\text{OH}$) doğrudan etkisiyle sulardaki organiklerin oksidatif parçalanmasını sağlayan bir yöntemdir. Anodik oksidasyon yönteminde oksidasyon kabiliyeti seçilen anot materyaline bağlıdır. Gerçek endüstriyel atıksularda KOİ değerinin yüksek olması anodik oksidasyon ile arıtımda yüksek enerji tüketimlerine neden olmaktadır (Klidi ve ark., 2018).

Kağıt endüstrisi atıksularının anotta $\text{Ti/Co/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ bulunan üç boyutlu elektrotlarla elektrokimyasal arıtımının incelendiği bir çalışmada (Wang ve ark., 2007b), 1357 mg/L başlangıç KOİ konsantrasyonu için, boyutsuz KOİ konsantrasyonu ($\text{KOİ}/\text{KOİ}_{\text{başlangıç}}$) sadece $\text{Ti/Co/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ elektrotu kullanılarak 0.542 değerinde elde edilmiştir. Bu değer $\text{Ti/Co/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ elektrotunu aktif karbon ile birleştiren üç boyutlu elektrotlar kullanılması halinde 1 saatin sonunda 0.137'ye ulaşmıştır. Ayrıca, elektroliz olmadan aktif karbon parçacıkları (sadece adsorpsiyon) kullanılarak kalan normalize edilmiş KOİ değerinin 0.781 olduğu bulunmuş, bu sonuç parçacık elektrotlarının elektrokimyasal oksidasyondaki rolünün sadece adsorptif değil, ayrıca elektroaktif olduğunu göstermiştir.

Yapılan bir çalışmada (Klidi ve ark., 2018) gerçek kağıt endüstrisi atıksuyunda bor katkılı elmas (BDD) ve TiRuSnO_2 anot materyali, paslanmaz çelik katot kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon ile arıtım incelenmiştir. BDD anot kullanımında KOİ gideriminde BDD yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin etkili olduğu, TiRuSnO_2 anot materyalinde ise klorür iyonlarının varlığında KOİ gideriminin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Akış hızı 300 L/saat, sıcaklık 20 °C, akım 0.5 A ortam şartlarında, anotta BDD elektrotunun kullanılması halinde özgül enerji tüketimi elektrolit ilavesiz 70.3 kW/m^3 , 2 g/L NaCl ilavesi ile 70.3 kW/m^3 olarak elde edilmiştir. TiRuSnO_2 anot elektrotu kullanılması halinde elektrolit eklenmeden, KOİ giderimi 180 dakika sonra %60 olarak elde edilmiş, 1 g/L ve 2 g/L NaCl eklenmesi halinde KOİ giderimi sırasıyla %87 ve %92'ye yükselmiştir. (Klidi ve ark., 2018).

Pirinç samanının kağıt hamuru üretmek için kullanıldığı Mısır'da yer alan bir kağıt fabrikası atıksularının anot olarak kurşun levha ile kaplanmış silindirik bir çalkalama kabı, katot olarak eş merkezli silindirik paslanmaz çelik levha elek bulunan bir reaktörde arıtımının incelendiği bir çalışmada (El-Ashtoukhy ve ark., 2009), elektrokimyasal tekniğin kullanımının KOİ 'yi ortalama 5500 değerinden 160 mg/L'ye düşürdüğü belirlenmiştir. Renk giderim yüzdesi, çalışma koşullarına bağlı olarak %53 ile %100 arasında değişmiştir. Enerji tüketimi çalışma koşullarına bağlı olarak 4 ila 29 kW.sa/m^3 atıksu arasında değişmiştir. Enerji tüketiminin artan karıştırma hızı ve NaCl konsantrasyonu ile azalmıştır, bu durum hem artan dönme hızının hem de NaCl'nin renk giderme oranı üzerindeki artırıcı etkisiyle tutarlıdır. Ayrıca, NaCl'yi artırmak, çözelti iletkenliğini iyileştirmenin bir sonucu olarak hücre voltajını azaltmıştır. Ayrıca, karıştırma derecesinin artırılmasının, elektrot yüzeyine yapışan gaz kabarcıklarının erken salınmasına yardımcı olarak hücre voltajını azaltarak enerji tüketimini azaltma eğiliminde olduğu da eklenmelidir. Yapışan gaz kabarcıkları hücre direncini önemli ölçüde artırmaktadır.

Anot ve katot olarak paslanmaz çelik kullanılan ve TiRuO_2 ızgaraları ile donatılmış bir elektrokimyasal hücre ile kağıt endüstrisi atıksuyunu arıtımının yapıldığı bir başka çalışmada (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012), kesikli modda çalışan elektrokimyasal yöntem (akım yoğunluğu 2.53 mA/cm^2 , akış hızı 3.46 L/dk, başlangıç atıksu pH'sı 11.87 ve 50 kat seyreltme ve 2.0 g/L dozunda NaCl, 3 saatlik elektroliz süresi boyunca) sırasıyla %98, %98 ve %97 olmak üzere daha yüksek renk, BOİ ve KOİ giderim seviyeleri vermiştir. Hibrit kesikli-sürekli çalışma modu için, elektrokimyasal işlem düşük besleme hızında atıksuyu arıtmada daha etkili olmuştur. 4-

5 mL/dk aralığındaki bir besleme hızında, sistem başlatıldıktan sonra 8 saat içinde sabit durum durumuna ulaşmış (5 saatlik sürekli çalışma modunda) ve sırasıyla renk, BOİ ve KOİ seviyelerinde %91, %83 ve %86'dan fazla azalma elde edilmiştir. Atıksudaki başlangıç KOİ düzeyine bağlı olarak 2.33 USD/kg KOİ işletme maliyeti elde edilmiştir.

Bu atıksularda KOİ değerinin yüksek olması literatürde yapılan çalışmalarda yüksek enerji tüketimleri olduğunu göstermektedir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde uygulanan akım, sıcaklık, pH gibi ortam şartları atıksudan KOİ gideriminde etkili faktörlerdir (Klidi ve ark., 2018). Literatürde kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında farklı arıtım yöntemleri ve bunların birbirleri ile kıyaslanması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır, ancak elektrokimyasal arıtımla ilgili çalışma sınırlı sayıdadır. Daha önce yapılmış olan literatür çalışmalarında çoğunlukla laboratuvar ölçekli deneyler gerçekleştirilmiş ve önerilen yöntemlerin arıtım performansları ve özgül enerji tüketimleri incelenmiştir.

Kağıt geri dönüşüm tesisinde, kompozit atıklar ve kompozit ambalaj atıkları, diğer hurda kağıt kartonla birlikte işleme tabi tutulmaktadır. Kağıt karton üretim tesisindeki üniteler ve açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Hammadde Giriş: Sokaktan toplanan kağıtlar, satılmayan, iade edilen gazete, mecmua gibi basılı kağıtlar, resmi sektörlerden çıkan ve imhası gereken her türlü kağıtlar, alışveriş merkezinin ambalaj atıkları, her türlü basılı kağıtların özürlü olmaları nedeniyle atılan atık kağıtlar ve süt, meyve boş kutuları kapalı kasa kamyonlarla tesise getirilmektedir.

Kantar Ünitesi: Tesise getirilen atıklar kantarda tartılarak tesisin arka kısmında bulunan beton zemin kaplı alanda depolanır daha sonra atık kâğıt döküm deposuna alınmaktadır.

Hammadde Deposu: Hammadde deposundan konveyör bant vasıtasıyla yıkama ve hamurlaştırma deposu olarak da adlandırılabilen olan pulper ünitesine sevk edilmektedir.

Pulper: Üretimin ilk aşaması olarak hurda kâğıtlar pulper ünitesinde su ve karıştırıcı yardımıyla hamur haline getirilir. Pulperde bekleme süresi 35-40 dakikadır. Bu ünite hamur içinde safsızlığa neden olan büyük parçalar ayrılır. Yaklaşık %5 oranında ağır malzeme bu kısımda hamurdan ayrılmaktadır. Elde edilen hamur pulperden pompalar yardımıyla 1. buteye aktarılmaktadır.

1.Bute: Bu ünite bekletme havuzu olarak da adlandırılabilir ve hamur bu kısımda biriktirilir. 1. bute içinde bulunan elek yardımıyla hamur içinde safsızlığa neden olan ve pulperde ayrılamayan daha hafif parçalar ayrılmaktadır.

Elek: Pulperde ayrılamayan daha hafif parçalar titreşimli elek yardımıyla alınan atıklar uzaklaştırılır. Hamur daha sonra pompa yardımıyla 2. buteye aktarılmaktadır.

2.Bute: Bu ünite hamur biriktirilir. Hamur 3. buteye aktarılmadan önce bu iki ünite arasında bulunan kum tutucu ve düğüm açıcıdan geçirilmektedir.

Kum Tutucu ve Düğüm Açıcı: Kum tutucu olarak adlandırılan siklonlarda kum ve sudan ağır maddeler tutulur, düğüm açıcı ünite ise düğümlenen kâğıt elyafları birbirinden ayrılır. Bu işlem, birbirine 0.6 mm uzaklıktaki disklerin dönmesiyle gerçekleştirilmektedir.

3.Bute ve Elek: 3.Butede bulunan elek, düğüm açıcıda açılmayan düğüm halindeki elyafları tutar. Artık temiz hale gelmiş selüloz pompa vasıtasıyla 4. buteye aktarılmaktadır.

4.Bute: Burada bekletilen selüloz, hamur kazanına pompalanmadan önce, ince kum tutucudan ve düğüm tutucudan geçirilmektedir.

İnce Kum ve Düğüm Tutucu: Bu ünite de koloidal yapıdaki kum tanecikleri ve hala düğüm halinde olan elyaflar tutulur. Bu aşamada, hurda kağıdın kendi bünyesinde bulunan reçineden (su geçirgenliğini azaltmak ve kağıdın yazı yazarken mürekkebin dağılmasını engellemek için yapay reçine kullanılmaktadır) kaynaklı, hurda kağıttan kağıt üretirken bu aşamada köpüklenmeye sebep olmaktadır. Bunu engellemek için hem bu aşamada hem de hamur kasasında çok az miktarda köpük söndürücü kullanılmaktadır. Çünkü, oluşan köpük kağıdın delikli olmasına sebep olmaktadır. Bu madde sağlık ve çevre açısından zararlı değildir.

Hamur Kasası: Hamur kazanı selülozun makineye düzenli olarak verilmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Hamur kazanından her tarafı eşit olarak akan hamur önce elek olarak adlandırılan kısma akar. Elekte yerçekimi etkisiyle su süzülür. 8 metre uzunluğundaki eleğin son 3 metresinde vakumlama yapılarak suyun önemli miktarının selülozdan uzaklaşması sağlanır. Bu şekilde oluşturulan yaş safia, presler ile sıkılarak kuru madde miktarı artırılmaktadır.

Makine (Sayfa Oluşturma, Kurutma): Pres partisinden çıkıp, kurutma partisine giren safiadaki nem miktarı %47-48 civarındadır. Daha sonra safia içindeki nem miktarı, içinde kızgın buhar bulunan silindirik kurutma partisinden geçirilmek suretiyle %5-6 seviyelerine indirilmektedir.

Bobin Kesme: Elde edilen nihai ürün, kağıt olarak mal sarıcıya sarılmakta, istenilen şekillere göre kesimi yapılmakta, ambalajlanarak satışa hazır hale getirilmektedir.

Bu ünitelerden farklı miktarlarda atıksular oluşmakta ve hepsi birleştirilerek tesisin atıksu arıtım ünitelerine gönderilmektedir. Atıksu arıtma tesisi dengeleme havuzu, sarsak elek, kimyasal arıtım ünitesi ve biyolojik arıtım ünitesinden oluşmaktadır. Dengeleme havuzu aynı zamanda bir ön çökeltme tankı gibi çalışmakta ve kendi kendine çökelebilen katı maddelerin tank tabanında çökmesini sağlamaktadır. Atıksuyun pompa vasıtasıyla iletiildiği sarsak elekte yüzer kaba maddelerin yüzeyde birikerek ayrılması sağlanmaktadır. Kimyasal arıtım ünitesinde kimyasal madde olarak $FeCl_3$ kullanılarak klasik hızlı, yavaş karıştırma ve çökeltme ünitelerinde arıtım sağlanmaktadır. Kimyasal arıtım ile yeterli giderim verimi elde edilemediği için sonrasında aerobik bir havalandırma ünitesi kullanılarak biyolojik

arıtım işlemi gerçekleştirilmektedir. Tesiste oluşan çamurlar filtre pres ünitesine gönderilerek arıtılmaktadır.

Kağıt geri dönüşüm atıksuları tezde elektrokimyasal oksidasyon ve koagülasyon-flokülasyon deneylerinde kullanılmak üzere 2024 yılı içerisinde farklı zamanlarda tesisten temin edilmiştir. Laboratuvar ortamına getirilen numunelerde pH, iletkenlik, renk, KOİ ve AKM analizleri yapılmış, deneysel çalışmalara kadar 4°C'de muhafaza edilmiştir.

3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında tesiste bulunan atıksu arıtma ünitelerine alternatif olarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtımın etkinliği laboratuvar ortamında deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaçla 11 cm x 6 cm x 10 cm boyutlarında pleksiglas bir reaktör içerisinde kesikli deneyler yapılmıştır (Şekil 3.1) ve deneysel çalışmalarda tesisin girişinden alınan atıksu örneklerinin kullanılmıştır. Reaktör içerisinde atıksuyun homojen karışımı manyetik karıştırıcı (Velp) ile sağlanmış, reaktör içerisine daldırılan elektrotlara bağlanan güç kaynağı (Rigol DP811A) ile akım sağlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde kullanılan güç kaynağı ve reaktör

Literatürde kağıt üretim atıksularının elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtımının incelendiği çalışmalar laboratuvar ölçekli olup, elektrot olarak BDD, TiRuSnO₂, Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ gibi materyaller kullanılan (Wang ve ark., 2007b; Klidi ve ark, 2018), bunun yanı sıra anotta kurşun levha katotta paslanmaz çelik kullanılarak (El-Ashtoukhy ve ark., 2009) ve TiRuO₂ ızgaraları ile donatılan reaktörde paslanmaz

çelik anot ve katot kullanılarak (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012) farklı reaktör konfigürasyonları yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında BDD ve titanyum bazlı elektrot materyalleri yerine daha kolay erişilebilen ve düşük maliyetli grafit ve paslanmaz çelik 9 cm x 4.9 cm x 2 mm boyutlarındaki elektrot materyalleri yerel üreticilerden temin edilerek kullanılmıştır. Böylece hem yatırım maliyetinin azalması hem de tesis ölçekli kullanılabilirliğinin artırılması hedeflenmiştir. Farklı ortam şartlarının arıtma etkileri kirletici giderim verimliliği açılarından değerlendirilerek incelenmiştir. Bu amaçla reaktör içerisinde elektrotların arasındaki mesafe, elektrotlara uygulanan potansiyel ve reaksiyon süresi bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Bağımsız değişkenler için aralık değerler daha önce yapılmış olan literatür çalışmalarındaki aralık değerlere göre belirlenmiş olup, elektrotlar arası mesafenin 2-7.5 cm, uygulanan potansiyelin 5-15 V ve reaksiyon süresinin 15-240 dk aralık değerlerinde çalışılmıştır. En uygun ortam şartları belirlendikten sonra elektrolit ilavesinin (NaCl ve Na₂SO₄) ve başlangıç pH değişiminin arıtım verimine etkisi incelenmiştir. Arıtım performansının belirlenmesinde KOİ, renk parametrelerinin takibinin yapılması, bunun yanı sıra AKM ve oluşan çamur miktarlarının takibi hedeflenmiştir. Parametrelerin takibinde standart yöntemler kullanılmıştır. KOİ analizi kapalı reflux titrimetrik tayin metoduyla (Standart metot 5220 C), renk analizi spektrofotometrik-tek dalga boyu yöntemiyle (Standart metot 2120 C) gerçekleştirilmiştir. KOİ ve renk analizlerinde spektrofotometre (Hach DR 2800), termoreaktör (Velp), hassas terazi (Sartoriusrka TE 214 S), pH ve iletkenlik ölçer (Hach multi HQ40d) kullanılmıştır. Analiz ve temizlemede kullanılan deiyonize su MP Minipure dest cihazı ile üretilmiştir.

KOİ ve renk gideriminin hesaplanmasında Eşitlik 3.1, özgül enerji tüketiminin hesaplanmasında Eşitlik 3.2 kullanılmıştır.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, KOİ ve renk parametreleri için R giderim yüzdesi (%), C₀ başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_e reaksiyon süresi sonundaki konsantrasyonu (mg/L) göstermektedir.

$$SEC = \frac{V \times I \times t}{\Delta C \times V_R} \quad (3.2)$$

Burada SEC özgül enerji tüketimini (kW.s/kg KOI), I ortalama akım şiddetini (A), V ortalama hücre potansiyelini (Volt), t reaksiyon süresini (sa), V_R reaktördeki toplam çözelti hacmini (L) göstermektedir.



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kağıt Geri Dönüşüm Tesisi Atıksuyu

Bu tez çalışmasında deneysel çalışmalarda hammadde olarak atık kağıt kullanan kağıt-karton üretimi yapan tesiste, atık kağıtlar safsızlıkların ayrılabilmesi, selüloz üretiminin sağlanabilmesi ve farklı kalitelerdeki kağıt üretiminin yapılabilmesi amacıyla bazı işlemlere tabi tutulmaktadır. Yıkama ve hamurlaştırma, elek, kum tutucu ve düğüm açıcı, ince kum ve düğüm tutucu üniteleri, sayfa oluşturma, kurutma ve bobin oluşturma gibi işlemler esnasında ünitelerden farklı miktarlarda atıksular oluşmakta ve hepsi birleştirilerek tesisin atıksu arıtma tesisine gönderilmektedir. Atıksu arıtma tesisi dengeleme havuzu, sarsak elek, kimyasal arıtım ünitesi ve biyolojik arıtım ünitesinden oluşmaktadır. Dengeleme havuzu aynı zamanda bir ön çökeltme tankı gibi çalışmakta ve kendi kendine çökelebilen katı maddelerin tank tabanında çökmesini sağlamaktadır. Atıksuyun pompa vasıtasıyla iletiildiği sarsak elekte yüzer kaba maddelerin yüzeyde birikerek ayrılması sağlanmaktadır. Kimyasal arıtım ünitesinde klasik hızlı, yavaş karıştırma ve çökeltme ünitelerinde arıtım sağlanmaktadır. Kimyasal arıtım ile yeterli giderim verimi elde edilemediği için sonrasında aerobik bir havalandırma ünitesi kullanılarak biyolojik arıtım işlemi gerçekleştirilmektedir. Tesisten deneysel çalışmalar için 2024 yılı içerisinde farklı zamanlarda alınan atıksu numuneleri için tespit edilen aralık değerler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Kağıt geri dönüşüm tesisinde oluşan atıksuların genel özellikleri

Parametre	Birim	Değerler
pH		6.86-6.89
İletkenlik	mS/cm	1.85-5.79
Renk	Pt-Co birimi	23,900-47,130
KOİ	mg/L	2160-12,400
AKM	mg/L	1184-3110

Tunus’ta bulunan bir kağıt endüstrisi ile ilgili çalışmada (Klidi ve ark., 2018) da atıksuyun pH değeri 6.8, KOİ değeri 300 mg/L, iletkenliği 1.12 mS/cm olarak belirlenmiş ve atıksuyun rengi kahverengi olarak tanımlanmıştır. Başka bir çalışmada (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012), kağıt endüstrisi atıksuyunun pH değeri 12.8-12.94, KOİ değeri 129,600-137,600 mg/L, rengi 1,030,650-1,505,000 Pt-Co birimi, TAKM konsantrasyonu 683-1020 mg/L, iletkenliği 193.3-199.5 μ S/cm aralık değerlerinde

belirlenmiştir. Mısır'da pirinç samanından kağıt hamurunun üretildiği bir kağıt endüstrisi atıksuyunun anodik oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (El-Ashtoukhy ve ark., 2009), atıksuyun pH'sı yaklaşık 8, KOİ değeri 5000-6000 mg/L, askıda katılar 1200-1300 mg/L aralığında ölçülmüş, renk ise kahverengi olarak tanımlanmıştır. Verilen örneklerden kağıt endüstrisi atıksularının kullanılan teknolojiler ve hammaddelere bağlı olarak değişkenlik gösterebileceği görülmektedir.

Geri dönüştürülmüş kağıt fabrikalarında, su devrelerinde bulunan yaygın zararlı maddeler nişasta (geri dönüştürülmüş doğal nişasta veya katyonik nişasta), geri kazanılmış kağıttaki bakterilerden kaynaklanan uçucu yağ asitleri, tuzlar (dolgu ve kaplama pigmentinden kalsiyum karbonat, mürekkep giderme ve yapıştırıcılardan silikatlar, boyutlandırma işleminden ve koruyucu katkı maddelerinden alüminyum sülfat) ve yapıştırıcılardan gelen yapışkanlardır.. Bu maddeler kimyasal oksijen ihtiyacı olarak ölçülmektedir (Han ve ark., 2021).

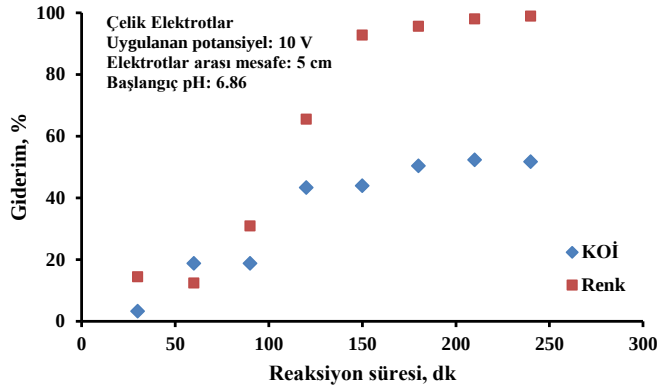
4.2. Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışmaları

Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde tesisten temin edilen atıksu herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan reaktöre aktarılmıştır. Başlangıç pH, iletkenlik, KOİ ve renk parametreleri belirlendikten sonra elektrokimyasal oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle en uygun elektrot çifti belirlenmiş, sonraki aşamada daha verimli olan elektrot çiftiyle reaksiyon süresi, elektrotlar arası mesafe, elektrotlara uygulanan potansiyel değişkenlerinin KOİ ve renk giderim verimine etkileri incelenmiştir. Optimum ortam şartları belirlendikten sonra, başlangıç pH değeri ve elektrolit ilavesinin arıtım verimine katkısı belirlenmiştir. Son olarak EO öncesinde tesiste de uygulanmakta olan klasik koagülasyon-flokülasyon prosesi sonrası EO çalışması gerçekleştirilmiş ve ön arıtımın etkisi incelenmiştir.

4.2.1. Farklı Elektrotların Kullanımı

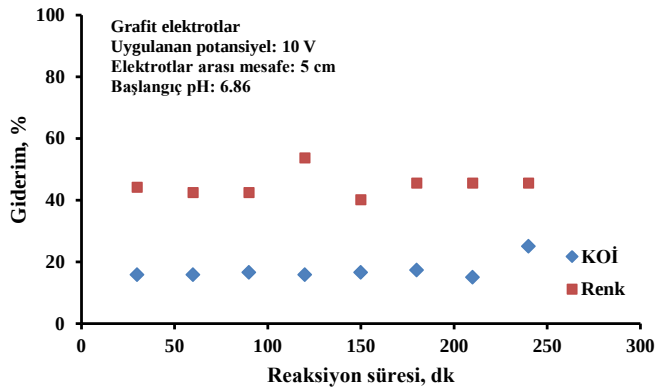
Elektrokimyasal oksidasyon reaktörüne 650 mL ham atıksu ilave edilmiş ve çelik elektrotların kullanıldığı reaktöre bağımsız değişkenler için ortalama değerler (Potansiyel: 10 V ve elektrotlar arası mesafe: 5 cm) uygulanacak şekilde şartlar oluşturulmuştur. 240 dk reaksiyon süresi boyunca 30 dk aralıklarla reaktörden alınan örneklerde KOİ ve renk analizleri gerçekleştirilmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

Şekil 4.1’de zamana karşılık elde edilen giderim verimleri ve sağdaki fotoğrafta ise en soldaki başlangıç numunesi olmak üzere sırasıyla alınan örneklerin görseli verilmiştir. 150 dakikaya kadar daha hızlı artış gösteren giderim verimleri, sonrasında daha yavaş artış göstermiştir. 240 dk reaksiyon süresi sonunda %51.6 KOİ ve %98.9 renk giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.1. Kağıt geri dönüşüm atıksuyunun çelik elektrotlar kullanılarak EO prosesiyle KOİ ve renk gideriminin reaksiyon süresiyle değişimi

Çelik elektrotlar için uygulanan ortam şartları anot ve katoda grafit elektrotlar yerleştirilerek gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir. Grafit elektrotların kullanımı halinde ilk 30 dakikada %15.8 KOİ ve %44.2 renk giderimi sağlanmış, 240 dk reaksiyon süresi boyunca çok önemli bir değişim göstermemiştir. Reaksiyon süresi sonunda %25.1 KOİ ve %45.5 renk giderimi elde edilebilmiştir.



Şekil 4.2. Kağıt geri dönüşüm atıksuyunun grafit elektrotlar kullanılarak EO prosesiyle KOİ ve renk gideriminin reaksiyon süresiyle değişimi

Çelik ve grafit elektrotların kullanımının kağıt geri dönüşüm atıksularının elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında kullanımı kıyaslandığında, çelik elektrotların daha yavaş bir arıtım gerçekleştirdiği ve daha yüksek KOİ ve renk giderim verimlerinin sağlandığı görülmektedir. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda çelik elektrotların kullanılmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir.

Kağıt endüstrisi atıksularının elektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında anot elektrotu olarak TiRuSnO_2 ve BDD (Klidi ve ark., 2018), $\text{Ti/Co/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (Wang ve ark., 2007b), Ti/RuO_2 (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012), kurşun (El-Ashtoukhy ve ark., 2009) elektrotların kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. EO işlemlerinde, üretilen $\bullet\text{OH}$ miktarı anot malzemesinin doğasına bağlı olduğundan, yüksek oksidasyon oranları elde etmek için yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip anot malzemesinin seçimi çok önemlidir. Seçilen anot malzemeleri yüksek oksidasyon evrim potansiyeline sahip olmalı ve organik oksidasyona karşı oldukça aktif, elektroliz ortamında kararlı, uzun ömürlü, maliyet etkin ve çevre dostu olmalıdır. Anot malzemeleri, yüzeylerindeki $\bullet\text{OH}$ 'yi bağlama yeteneğine göre genellikle aktif ve aktif olmayan anotlar olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Aktif anotlar, hedef kirleticinin yalnızca kısmi bozunmasıyla sonuçlanan $\bullet\text{OH}$ ile güçlü bir etkileşim kurar. Tersine, aktif olmayan anotlar $\bullet\text{OH}$ 'yi zayıf bir şekilde bağlayarak tam substrat mineralizasyonuna yol açar (Najafinejad ve ark., 2023).

Grafit elektrotlar yüksek elektro-katalitik aktivite, uzun ömür, düşük maliyet, yüksek iletkenlik ve kimyasal kararlılık avantajlarına sahiptir (Govindaraj ve ark., 2013). Grafit elektrotlar, oksijen evrimi için düşük aşırı potansiyel değerlerine sahiptir ve bu da grafit anotlar üzerindeki kirleticilerin etkili oksidasyonunun yalnızca çok düşük akım yoğunluklarında gerçekleştiğini gösterir. Yüksek akım yoğunluğunda, akım verimliliği oksijen üretimi nedeniyle daha az olur (Bhatnagar ve ark., 2014). Doğrudan oksidasyon grafit yüzeyinde veya doğrudan grafit anoduna elektron transferi ile gerçekleşir. Atıksulardaki klor varlığı, dolaylı oksidasyonu baskın bozunma mekanizması haline getirir. Grafit anottaki klor oksidasyonu, kirleticileri oksitleyebilen aktif türler üretir (Saleh ve ark., 2021). Grafit elektrotlar bisfenol-A (Govindaraj ve ark., 2013), tekstil atıksuyu (Bhatnagar ve ark., 2014; Saleh ve ark., 2021), karışık endüstriyel atıksu (Nidheesh ve ark., 2020), kurşun döküm atıksuyu (Meng ve ark., 2020), süzme yoğurt atıksuyu (Gok ve ark., 2023) gibi farklı atıksuların elektrokimyasal oksidasyonunda kullanılmıştır. Karbon bazlı anotların korozyonu, elektrot bozulmasına, malzeme kaybına, elektrot direncinin artmasına ve kararlılığın kaybolmasına yol açtığı

için büyük bir dezavantajdır (Shestakova ve Sillanpää, 2017; Saleh ve ark., 2021). Grafit elektrotlar kullanılarak tekstil atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (Bhatnagar ve ark., 2014), optimum koşullarda arıtmadan sonra elde edilen atıksu, çamur ve köpük çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Oluşturulan karbon dengesi, grafit elektrotlardan aşınan toplam karbonun %27-29.2'sinin köpüğe, %71.1-73.3'ünün çamura ve kalanının arıtılmış atıksuya gittiğini göstermiştir. Başka bir çalışmada (Meng ve ark., 2020) kurşun döküm atıksuyunun elektrolizi sırasında, anot grafit plakasının grafene dönüştürülebilmesi ve koyu renkli bir çözelti oluşumu nedeniyle, elektrolizden sonra atıksuyu arıtmak, renksiz ve berrak bir sıvı elde etmek için koagülasyon-flokülasyon prosesi uygulanmıştır.

Paslanmaz çelik elektrotlar maliyet açısından etkilidir ve geniş bir yüzey alanına sahiptir; ayrıca katalitik performansları karbon kaplamalı asil metal katotlarınıninkine benzerdir. Paslanmaz çelik, çeşitli kimyasal bileşimleri sayesinde aşırı çevre koşullarında yapısal kararlılığı nedeniyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, paslanmaz çelik mükemmel mekanik mukavemet, korozyon direnci, dayanıklılık ve iyi termal ve elektriksel iletkenlik sergiler, ancak tuzlu suda bir süre sonra çok hızlı bir şekilde aşınabilmektedir (Kovendhan ve ark., 2019). Paslanmaz çelik, tüketilebilir bir anot malzemesi olarak tanımlanabilmesine rağmen, yüzeyi işlem sırasında önemli değişimlere uğradığı ve yüzeyinde oluşan türlerin reaksiyon mekanizmalarına doğrudan katıldığı için aktif bir malzeme olarak da sınıflandırılabilir (Canizares ve ark., 2004).

Paslanmaz çelik elektrotlar fenol atıkları (Canizares ve ark., 2002), tekstil atıksuyu (Murthy ve ark., 2011), aktif çamur (Curteanu ve ark., 2014), asetaminofen (Lopez Zavala ve Espinoza Estrada, 2016), naproksen (Lopez Zavala ve Angles Vega, 2021) gibi farklı kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonunda kullanılmıştır. 2 V'dan büyük voltaj potansiyellerinde akım paslanmaz çelik elektrotlara uygulandığında, hücrede elektrokimyasal oksidasyon süreçleri meydana gelmektedir. Fe^{2+} , paslanmaz çelik elektrotların anodik oksidasyonundan (AO) sulu çözeltide çözülmekte, H_2 gazı, asit ortamında proton redüksiyonu veya alkali ortamda su redüksiyonu ile katotlarda üretilmektedir. O_2 varlığında, çözülmüş Fe^{2+} çözünmeyen $Fe(OH)_3$ 'e oksitlenmektedir (Lopez Zavala ve Espinoza Estrada, 2016).

Paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak fenol oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (Canizares ve ark., 2002), BDD elektrotlar ile kıyaslandığında aynı bileşiklerin daha yavaş ardışık oluşumu gözlenmiş ve bu durum bu elektrotların organik

maddenin yıkımında daha düşük enerjik verimliliği ile yorumlanmıştır. Bununla birlikte partikül organik karbon olarak tanımlanan sarı/kahverengi renkte bazı çözünmeyen bileşiklerin oluşumu görülmüş, bu durumun paslanmaz çelik elektrotla gerçekleştirilen oksidasyonda bazı Fe^{3+} iyonlarının anot yüzeyinden çözüldüğü gerçeği göz önüne alındığında, katı bileşiğin, ferrik iyonla muamele edildiğinde atıkta bulunan organik bileşiklerin (fenol ve organik ara maddeler) elektrokoagülasyonundan geldiği varsayılmıştır.

Paslanmaz çelik elektrotla organik kirli atıksuların arıtımında dikkate alınması gereken en önemli detay, demir iyonlarıyla organik maddenin destekli elektrokimyasal koagülasyonu olduğu söylenebilir (Canizares ve ark., 2004). Soy metallerin ve karbon türevi malzemelerin elektrotlar için paslanmaz çelikten daha iyi malzemeler olduğu açıktır; ancak piyasadaki temin edilebilirlik, düşük maliyet ve diğer termal, elektriksel, mekanik ve mukavemet özellikleri, paslanmaz çeliği gerçek uygulamalarda elektrot olarak kullanılmak üzere çok çekici hale getirmektedir (Lopez Zavala ve Angles Vega, 2021).

Bu tez çalışmasında da, çelik elektrot kullanımının elektrokimyasal oksidasyonla birlikte elektrokoagülasyonun gerçekleşmesine de katkı sağladığı düşünülmektedir. Bu nedenle grafit elektrotlar ile kıyaslandığında daha yüksek renk ve KOİ giderimi elde edilmiştir.

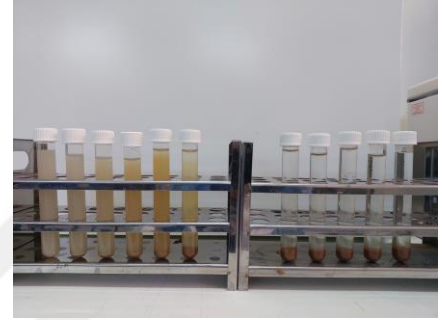
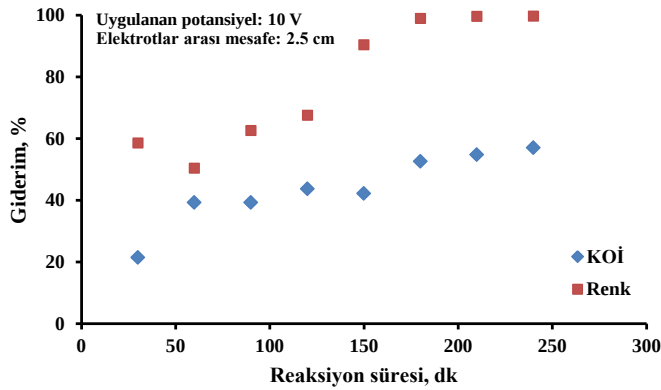
4.2.2. Reaksiyon Süresi, Elektrotlar Arası Mesafe ve Elektrotlara Uygulanan Potansiyelin Verime Etkisi

Kağıt geri dönüşüm atıksuyunda herhangi bir ön arıtım yapılmadan anot ve katotta çelik elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon prosesi uygulanmış, bağımsız değişken olarak belirlenen reaksiyon süresi, elektrotlar arası mesafe ve elektrotlara uygulanan potansiyelin etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

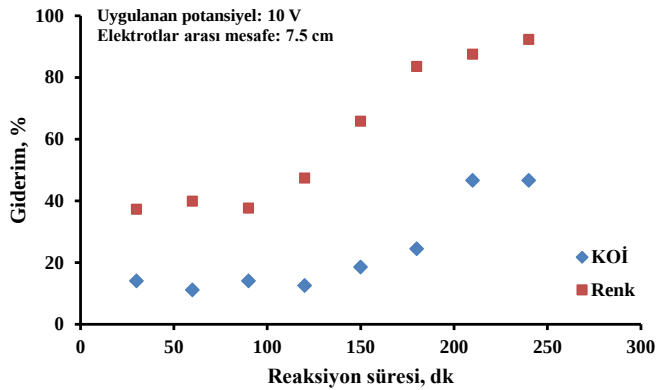
Elektrotlar arası mesafe:

İlk olarak reaktöre 650 mL ham atıksu eklenmiş, anot ve katotta çelik elektrotlar kullanılarak KOİ ve renk parametrelerinin gideriminde öncelikle elektrotlar arası mesafenin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla elektrotlara sabit bir potansiyel (10 V)

uygulanmış ve farklı elektrotlar arası mesafeler için 30 dakikalık periyotlarla reaktörden numuneler alınarak KOİ ve renk parametreleri analiz edilmiştir. Bir önceki başlıkta Şekil 4.1’de elektrotlar arası mesafenin 5 cm olması halinde 10 V potansiyel uygulandığında elde edilen sonuçlar verilmiştir. Mesafenin 2.5 ve 7.5 cm olarak ayarlanması halinde zamana karşılık KOİ ve renk parametrelerinin giderimlerinin değişimi ise sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.



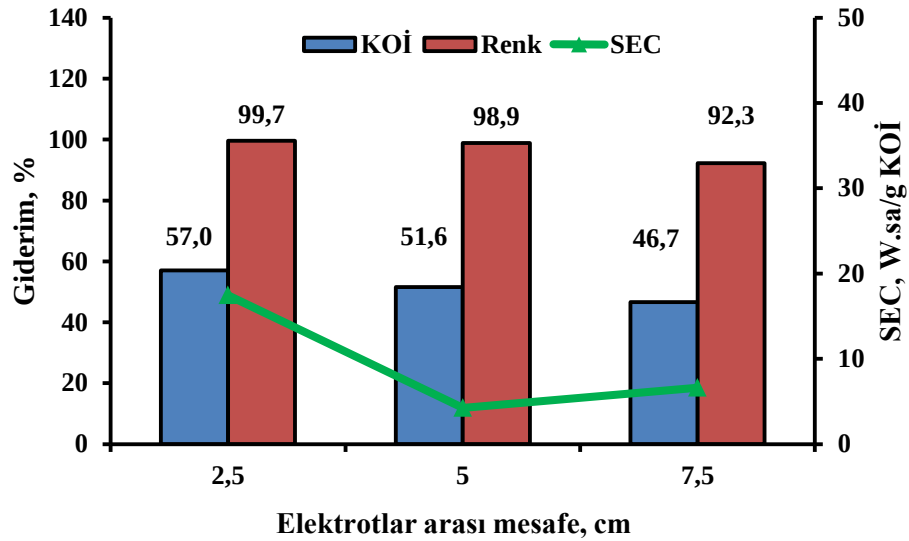
Şekil 4.3. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, 2.5 cm elektrotlar arası mesafe için, KOİ ve renk gideriminin zamanla değişimi (Elektrotlara uygulanan potansiyel: 10 V)



Şekil 4.4. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, 7.5 cm elektrotlar arası mesafe için, KOİ ve renk gideriminin zamanla değişimi (Elektrotlara uygulanan potansiyel: 10 V)

Şekil 4.1, 4.3 ve 4.4 incelendiğinde benzer bir eğilim gözlenmiştir, 180 dk bekleme süresinden sonraki örneklerde giderim verimleri yaklaşık olarak sabitlenmiştir. Elektrotlar arası mesafenin artmasının, KOİ ve renk gideriminde azalmaya sebep olduğu görülmektedir. 240 dk bekleme süresi için elde edilen sonuçlar Şekil 4.5’de kıyaslamalı

olarak gösterilmiştir. Şekil 4.5’de de görüldüğü üzere, 2.5 cm mesafe için %57 olan KOİ giderimi, elektrotların arasındaki mesafenin 7.5 cm değerine artırılması ile %46.7 değerine düşmüştür. Benzer şekilde renk giderimi de %99.7’den %92.3’e düşmüştür. Bu nedenle elektrotlara uygulanan potansiyelin etkisini inceleyeceğimiz deneylerde elektrotlar arası mesafe 2.5 cm olarak ayarlanmıştır. SEC değerleri ise 2.5 cm mesafe için 17.4 kW.sa/kg KOİ iken, 5 ve 7.5 cm mesafeler için sırasıyla 4.3 ve 6.6 kW.sa/kg KOİ değerlerine düşmüştür.



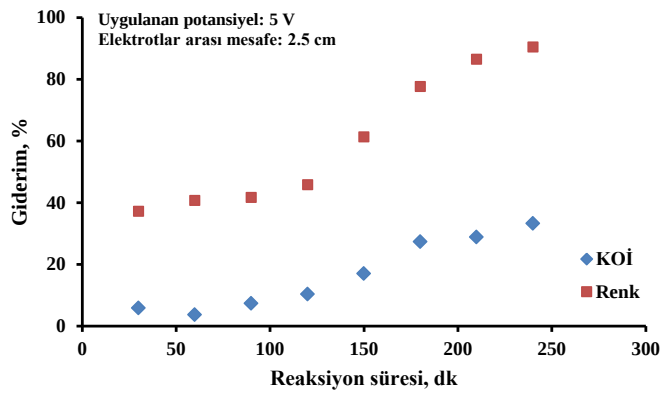
Şekil 4.5. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, elektrotlar arası mesafenin KOİ ve renk giderimine etkisi (Elektrotlara uygulanan potansiyel: 10 V, reaksiyon süresi: 240 dk)

Elektrotlar arası mesafe azaldıkça, organik maddenin giderim verimliliği genellikle artar, bunun nedeni elektrotlar arasındaki mesafeyi azaltmanın, hücre direnci düşük olduğundan iyonları aktarmak için daha az elektrik enerjisi gerektirmesidir (Najafinejad ve ark., 2023). Elektrotlar birbirine daha yakın konumlandırıldığında, kirleticilerin anot yüzeyine kütleli taşınması artar ve ohmik potansiyel düşüşü azalır (Neeraj ve ark., 2024).

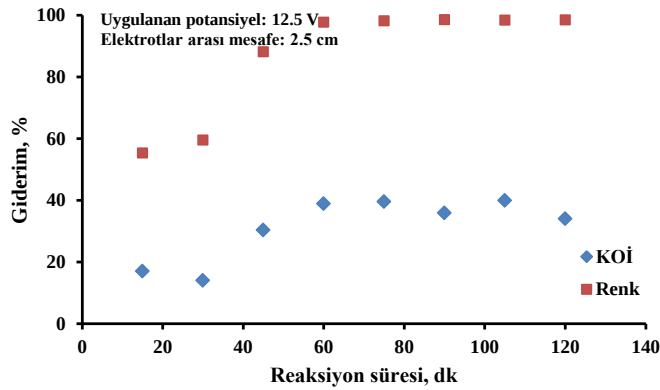
Elektrotlara uygulanan potansiyel:

Elektrotlar arası mesafenin 2.5 cm olması halinde 10 V potansiyel uygulandığında zamana bağlı KOİ ve renk değişimine ait görseller Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.6-8’de atıksudan KOİ ve renk giderimine çelik elektrotlara

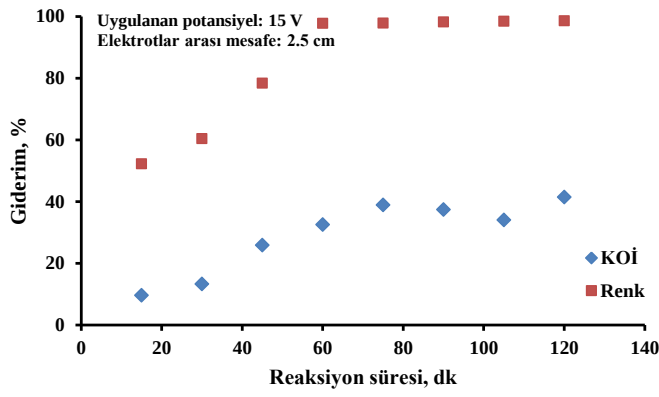
uygulanan potansiyelin sırasıyla 5, 12.5 ve 15 V olması halinde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir. Elektrotlara 5 ve 10 V potansiyel uygulanması halinde, her ikisi için de, 180 dakikadan itibaren birbirine yakın giderim verimleri elde edilmiş, ancak en yüksek değerlere 240 dk reaksiyon süresinde erişilmiştir. 12.5 ve 15 V potansiyel uygulanması halinde ise reaksiyonlar hızlanmış ve bu nedenle reaktörden numune alma sıklığı 30 dakikadan 15 dakikaya düşürülmüştür, bu potansiyel değerleri için ise 75 dk reaksiyon süresinden itibaren KOİ ve renk gideriminde önemli bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.6. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, elektrotlara uygulanan potansiyelin 5 V olması halinde, KOİ ve renk gideriminin 30 dakikalık zaman periyotlarında değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm)

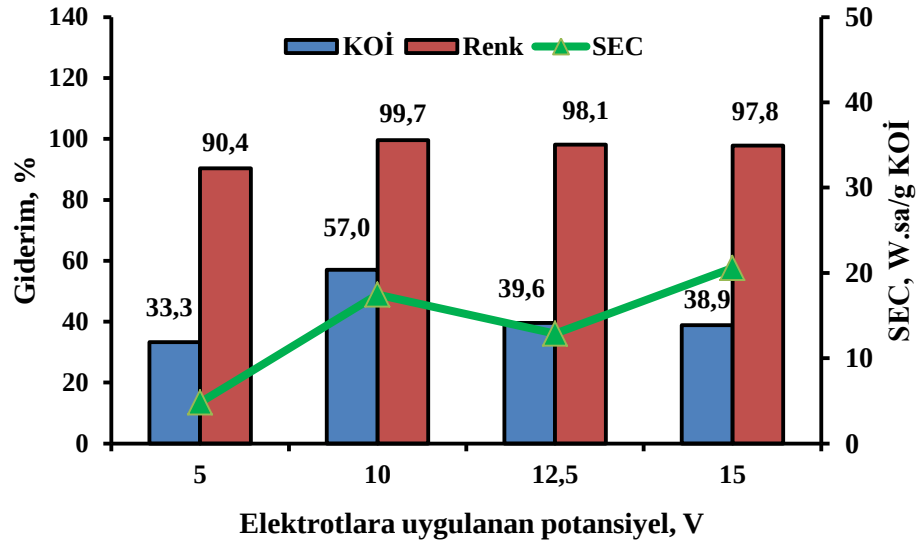


Şekil 4.7. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, elektrotlara uygulanan potansiyelin 12.5 V olması halinde, KOİ ve renk gideriminin 15 dakikalık zaman periyotlarında değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm)



Şekil 4.8. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, elektrotlara uygulanan potansiyelin 15 V olması halinde, KOİ ve renk gideriminin 15 dakikalık zaman periyotlarında değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm)

Şekil 4.9'da elektrotlara uygulanan potansiyelin KOİ ve renk giderimine etkisi kıyaslamalı olarak gösterilmiştir. 5 ve 10 V potansiyel için 240 dk, 12.5 ve 15 V potansiyel için ise 75 dk reaksiyon süresi kabul edilerek hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4.9. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, elektrotlara uygulanan potansiyelin KOİ ve renk giderimine etkisi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm, reaksiyon süresi (5 ve 10 V için): 240 dk, reaksiyon süresi (12.5 ve 15 V için): 75 dk)

Şekil 4.9 incelendiğinde en yüksek KOİ ve renk gideriminin 10 V potansiyel değeri için sırasıyla %57 ve %99.7 değerlerinde elde edildiği görülmektedir. Elektrotlara uygulanan potansiyelin 10 V değerinin üzerine yükseltilmesi, renk giderimini çok etkilemez iken, KOİ giderimini azaltmış, ancak reaksiyonun hızını artırmıştır. Bu nedenle daha yüksek potansiyel değerleri için deneylerde numune alma

sıklığı artırılmış ve toplam reaksiyon süresi kısaltılmıştır. SEC değeri ise 5 V potansiyel değeri için 4.8 kW.sa/kg KOİ olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada elektrotlara uygulanan potansiyelin 10 V değerinin üzerine çıkarılması halinde reaktörde sıcaklığın artması ve çökelen katıların yeniden çözünmesine neden olması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012). Bununla birlikte organik madde gideriminin kütle transfer kontrolü altında olduğu ve anot yüzeyinde oluşan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin etkili olduğu şekline yorumlanabilir (Klidi ve ark., 2018).

Kağıt endüstrisi atıksularının anot ve katot elektrotu olarak Ti/RuO₂ ızgara ve paslanmaz çelik materyallerinin kullanıldığı bir membran reaktörde elektrokimyasal arıtımının incelendiği bir çalışmada (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012), elektrotlara uygulanan akım yoğunluğunun 1.90'dan 3.80 mA/cm²'ye yükseltilmesiyle, elektroliz süresinin ilk saatinde renk, BOİ ve KOİ giderimini sırasıyla %83, %75 ve %35'ten %90, %90 ve %70'e artırdığı belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak da, Faraday yasasına göre yüksek akım yoğunluğunda büyük miktarda aktif reaktan türü ($\text{H}^+/\bullet\text{OH}$) üretilmesi ve atıksuda daha düşük miktarda kirletici bulunması belirtilmiştir. Ancak, 3.80 mA/cm² gibi çok yüksek bir akım yoğunluğu uygulanması, daha uzun (1.5 ila 2 saatten itibaren) elektroliz sürelerinde renk ve KOİ giderim verimliliğinde düşüşe yol açmış, bunun nedeninin daha yüksek uygulanan akım yoğunluklarında yüksek bir sistem sıcaklığının (>50⁰ C) oluşması ve çöken moleküllerin arıtılmış atıksuya yeniden çözünmesine yol açması olarak ifade edilmiştir. Toplam çözünmüş katı madde seviyelerinin hem akım yoğunluğu hem de elektroliz süresi arttıkça arttığı, muhtemelen uzun bir elektroliz süresinin varlığında yüksek bir akım yoğunluğunun organik ve inorganik bileşiklerin yüksek düzeyde yıkımına ve çökmesine neden olması ve bunun sonucunda sistemdeki toplam çözünmüş katı maddenin artması nedeniyle olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte TAKM seviyeleri sırasıyla 1.90 ve 2.5 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğunda 1 saat içinde önemli ölçüde 749 ve 595 mg/L'ye yükselmiş ve ardından 5 saatlik elektroliz süresinde sırasıyla 560 ve 110 mg/L'ye düşmüştür. Bu durumun, atıksu içindeki askıda katıların koagülasyonu ve uzun elektroliz süreleri boyunca çökmesinden kaynaklanıyor olabileceği belirtilmiştir.

Kağıt endüstrisi atıksuyunun arıtımında BDD elektrotlarının kullanıldığı bir çalışmada (Klidi ve ark., 2018), 3 saatlik arıtım sonrasında elektrotlara 0.25 A uygulanması halinde KOİ %74 oranında giderilmiştir. Elektrotlara 0.5, 1 ve 1.5 A akım uygulanması halinde ise 3 saat reaksiyon süresi sonunda KOİ giderimi %85 değerine

yükselmiştir. Uygulanan akımın 0.5 A değerinden 1.5 A değerine yükseltilmesi KOİ gideriminde önemli bir değişiklik sağlamamıştır. Bu durum bu çalışma koşullarında kağıt fabrikası atıksuyunun tamamen kütle transfer kontrolü altında olduğunu ve uygulanan akımın artırılmasının yalnızca oksijen evriminin parazitik tepkimesini desteklediğini gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır (Eşitlik 4.1).



Bu gerçeği doğrulamak için, uygulanan akım 0.5 A'dan 1.5 A'ya yükseltildiğinde başlangıç akım verimliliği %61'den %22'ye düşmüştür. Bu sonuçlar, BDD anodu ile bu deneysel koşullarda, atıksuda bulunan organik kirleticilerin esas olarak BDD yüzeyinde elektrojen olarak üretilen $\bullet\text{OH}$ radikalleri tarafından giderildiğini ve elektrojen olarak üretilen oksidanların rolünün ihmal edilebilir olduğunu gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır. Aynı çalışmada TiRuSnO_2 anot elektrotu kullanımı halinde ise kağıt fabrikası atıksuyunun yalnızca kısmen oksitlendiği ve 1.5 A akım uygulanarak 3 saat sonra maksimum %60'lık bir KOİ giderimi elde edildiği belirtilmiştir. Akım verimliliği çok düşük (<%13) bulunmuştur ve uygulanan akımla birlikte KOİ giderim verimi bir miktar artmıştır. Bu durum TiRuSnO_2 elektrotu kullanımında organik kirleticilerin sadece anot yüzeyinde değil, aynı zamanda çözeltinin büyük kısmında da elektrojen oksitleyici ajan tarafından oksitlendiğini, esas olarak atıksularda bulunan klorür iyonlarından aktif klor oluştuğunu gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır.

Kağıt endüstrisi atıksularının kurşun anot materyali kullanılarak arıtımının yapıldığı bir çalışmada (El-Ashtoukhy ve ark., 2009), atıksudan renk giderme oranı artan akım yoğunluğuyla birlikte artmıştır ve bu durum hipoklorit içeriğinin akım yoğunluğuyla birlikte arttığı Faraday yasasıyla tutarlı bulunmuştur. Renk giderme, 6.6 mA/cm^2 'ye kadar artan akım yoğunluğuyla birlikte artmıştır; bununla birlikte, renk giderme akım yoğunluğundan çok az etkilenmiştir. Bu durum aşağıda belirtilen sebeplerle ilişkili bulunmuştur: (i) Cl_2 'nin deşarj potansiyeli akım yoğunluğuyla birlikte artar ve O_2 'nin deşarj potansiyeline yakın hale gelir. Bu tür koşullar altında, Cl_2 ile birlikte O_2 'nin eş zamanlı evrimi, akım verimliliğinde ve Cl_2 üretim oranında buna bağlı bir azalmayla birlikte gerçekleşir. (ii) Hipokloritin katot indirgemesi ve anodik oksidasyonu yoluyla sırasıyla Cl^- ve ClO_3^- 'e hipoklorit kaybının artması, bunun nedeni

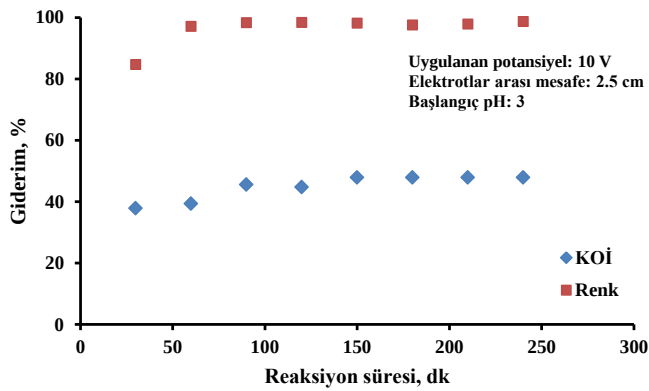
elektrot çevresinde türbülans oluşturan H_2 , Cl_2 ve O_2 kabarcıklarının oluşumunun artması sonucu katot ve anottaki kütle transfer koşullarının artmasıdır.

Kağıt endüstrisi atıksularının $Ti/Co/SnO_2-Sb_2O_5$ anot elektrotu ile üç boyutlu elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada (Wang ve ark., 2007), 300 rpm karıştırma hızı, $20^\circ C$ sıcaklık, 11 başlangıç pH değeri 15 g/L NaCl elektrolit ilavesi halinde, $111-167\text{ mA/cm}^2$ için $167-200\text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğuna göre daha yüksek KOİ ve renk giderimi elde edilmiştir.

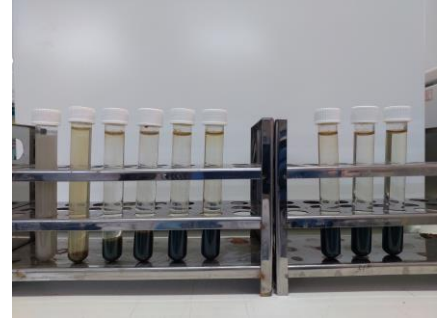
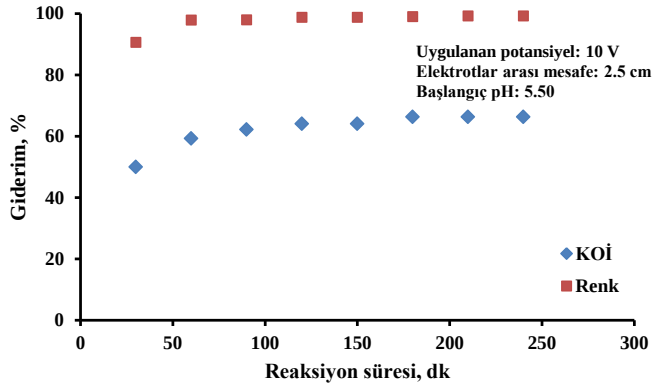
4.2.3. Başlangıç pH Değeri ve Elektrolit İlavesinin Verime Etkisi

Başlangıç pH değeri:

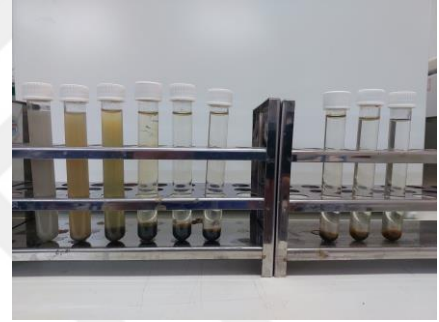
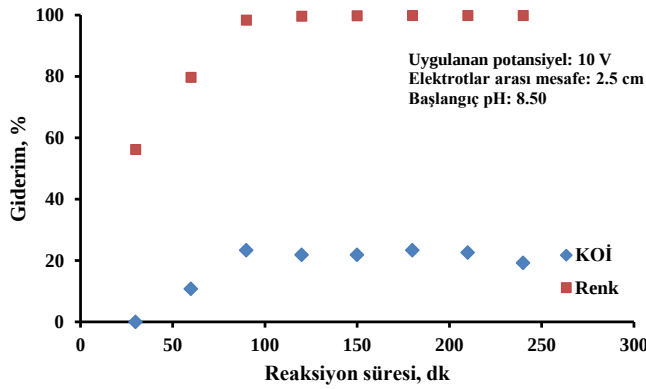
Atıksuyun orijinal pH değeri 6.86-6.89 aralığında değişmektedir. Reaktörde çelik elektrotlar için optimal şartların elde edildiği 2.5 cm elektrotlar arası mesafe ve 10 V potansiyel değeri için başlangıç pH değerleri 3-8.5 aralığında ayarlanarak elektrokimyasal oksidasyon deneyleri yapılmış ve zaman karşılık KOİ ve renk giderimleri belirlenmiştir. Orijinal pH değeri için optimal şartların uygulanması halinde deneysel çalışmaya ait veriler Şekil 4.3’de verilmişti. Şekil 4.10-12’de sırasıyla başlangıç pH değeri 3, 5.5 ve 8.5 için elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.10. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, başlangıç pH değerinin 3’e ayarlanması halinde, KOİ ve renk gideriminin zamana bağlı değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm, Uygulanan potansiyel: 10 V)



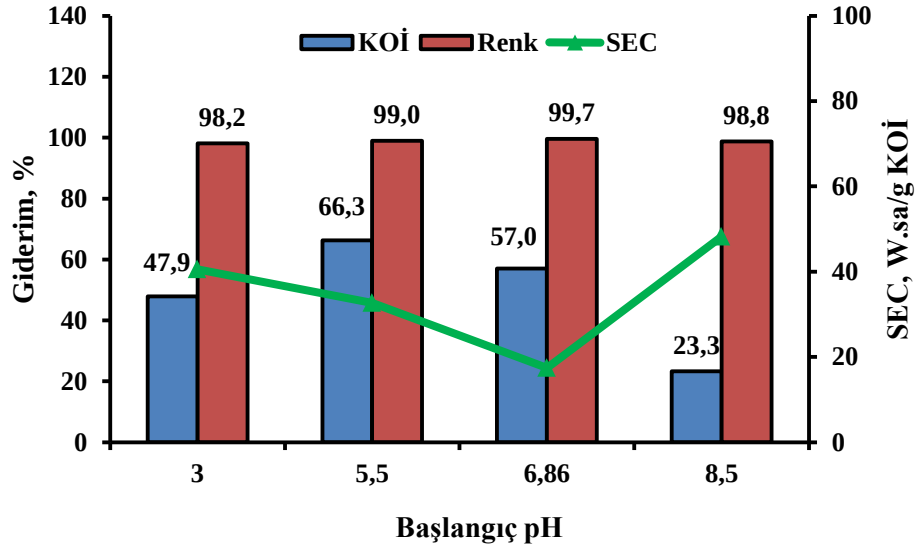
Şekil 4.11. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, başlangıç pH değerinin 5.5'e ayarlanması halinde, KOİ ve renk gideriminin zamana bağlı değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm, Uygulanan potansiyel: 10 V)



Şekil 4.12. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, başlangıç pH değerinin 8.5'e ayarlanması halinde, KOİ ve renk gideriminin zamana bağlı değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm, Uygulanan potansiyel: 10 V)

Nötr seviyelerdeki atıksu pH'sının daha asidik veya bazik forma getirilmesi reaksiyonların daha erken tamamlanmasını sağlamıştır. Orijinal pH değerinde en yüksek KOİ giderimi 240 dakika reaksiyon süresinde elde edilirken, çalışılan diğer pH değerleri için 150-180 dk reaksiyon sürelerinden sonra giderim verimlerinde kayda değer bir değişim tespit edilememiştir. Şekil 4.13'de farklı başlangıç pH değerleri için EO prosesiyle arıtımda elde edilen KOİ ve renk giderimleri ile SEC değerleri kıyaslamalı olarak verilmiştir. En yüksek KOİ giderimi 5.5 başlangıç pH değeri için %66.3, en yüksek renk giderimi ise atıksuyun orijinal pH değeri olan 6.86 değeri için %99.7 olarak tespit edilmiştir. Atıksuyun gerçek pH değeri olan 6.86 değerinde en düşük SEC değeri olan 17.4 kW.sa/kg KOİ belirlenmiştir. Daha düşük ve yüksek pH değerlerinde daha kısa reaksiyon sürelerine rağmen SEC değerleri daha yüksek bulunmuştur. Tesis

çıkışında ihtiyaç duyulan KOİ ve renk parametreleri değeri ve asit ilavesinden kaynaklı maliyet göz önüne alınarak 5.5 veya 6.86 başlangıç pH değerlerinin işletme açısından uygunluğuna karar vermek en doğru yaklaşım olacaktır.



Şekil 4.13. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, başlangıç pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi (Elektrotlar arası mesafe: 2 .5 cm, reaksiyon süresi (pH 3 için): 150 dk, reaksiyon süresi (pH 5.5 ve 8.5 için): 180 dk, reaksiyon süresi (pH 6.86 için): 240 dk)

Çözeltinin başlangıç pH'sı, elektrojenlenmiş aktif klor türlerinin formunu ve oksidasyon potansiyelini etkilediği için, arıtımda önemli bir rol oynayan kritik bir parametredir. Bu aktif klor maddeleri esas olarak klor moleküllerinden ve hipoklorit iyonlarından oluşur ve bunlar çözeltinin büyük kısmındaki organik kirleticileri parçalayabilmektedir (Wang ve ark., 2007b).

Kağıt endüstrisi atıksularının kurşun anot materyali kullanılarak arıtımının yapıldığı bir çalışmada (El-Ashtouky ve ark., 2009), başlangıç pH değeri 6-8 aralığında deneysel çalışmalar yapılmış, renk giderim yüzdesinin çözeltinin pH'sındaki düşüşle arttığı görülmüştür (renk giderimi pH 6'da %100'e ulaşmıştır), alkali çözeltilerde ise azalmıştır. Bu sonuç Cl_2 evriminin akım verimliliğindeki düşüş nedeniyle, pH arttıkça O_2 'nin deşarj potansiyeli Nernst denkleminde göre azaldığı ve Cl_2 ile aynı anda evrimleşen O_2 miktarı Cl_2 akım verimliliği pahasına arttığı şeklinde açıklanmıştır.

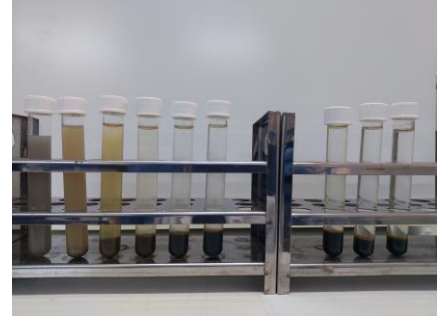
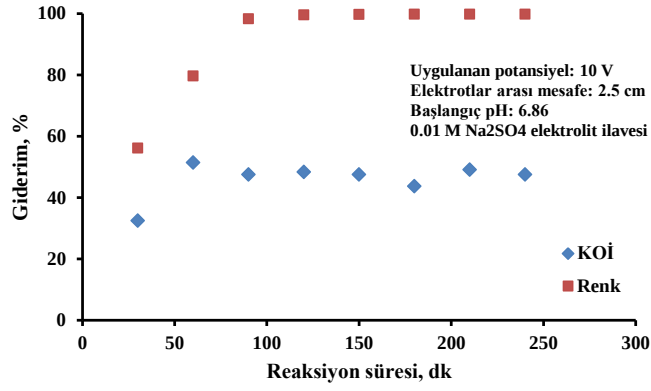
Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımının incelendiği bir çalışmada (Klidi ve ark., 2018), anot elektrotu olarak BDD kullanılması halinde KOİ gideriminin çözelti

pH'ından neredeyse hiç etkilenmediği belirlenmiş, bu durumun organik bileşiklerin esas olarak güçlü oksidan olan elektrojenlenmiş hidroksil radikalleri tarafından giderilmesi ve oksidasyon potansiyellerinin bu parametreden etkilenmemesi ile ilişkilendirilmiştir. Aynı çalışmada TiRuSnO₂ anodunun kullanılmasıyla KOİ giderimi çözeltinin başlangıç pH'ından etkilenmiş ve özellikle en yüksek giderim pH 3'te elde edilmiştir. Bu durumun TiRuSnO₂ ile organik bileşiklerin esas olarak elektrojenlenmiş aktif klor vasıtasıyla dolaylı elektrolizle giderildiğini doğruladığı şeklinde yorumlanmıştır.

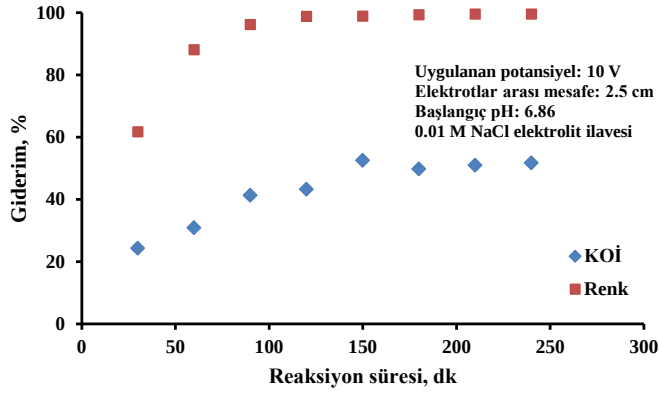
Bu tez çalışmasında da başlangıç pH değerinin KOİ giderimini etkilemesi nedeniyle aktif klor türlerinin de oksidasyonda etkili olabileceği düşünülmektedir. pH'nın bir fonksiyonu olarak, aktif klor çözeltide HOCl ve/veya ClO⁻ olarak bulunur ve farklı oksidasyon potansiyellerine sahiptirler. Asidik pH değerlerinde aktif klor HOCl formundadır, bazik çözeltide ise baskın olarak ClO⁻ şeklindedir. HOCl'nin standart redoks potansiyeli ClO⁻'den daha yüksektir ve sonuç olarak asidik pH'ta giderim oranları daha yüksektir (Klidi ve ark., 2018).

Elektrolit ilavesi:

Kağıt geri dönüşüm atıksuyunun çelik elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonunda belirlenen optimum şartlarda, elektrolit ilavesinin KOİ ve renk giderimine katkılarını belirlemek için reaktöre 0.01 M Na₂SO₄ ve 0.01 M NaCl eklenmiş, elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir. Elektrolit ilavesi ile renk gideriminde önemli bir değişim gözlenmemiş, KOİ giderimi ise bir miktar azalmıştır. Bununla birlikte elektrolit ilave edilmemesi halinde 240 dk reaksiyon süresine kadar arıtımın devam etmesi gerekirken, 0.01 M elektrolit ilavesi reaksiyonların hızlanmasına katkı sağlamış ve 150 dakikadan itibaren KOİ ve renk giderim verimlerinde önemli bir değişim olmamıştır.

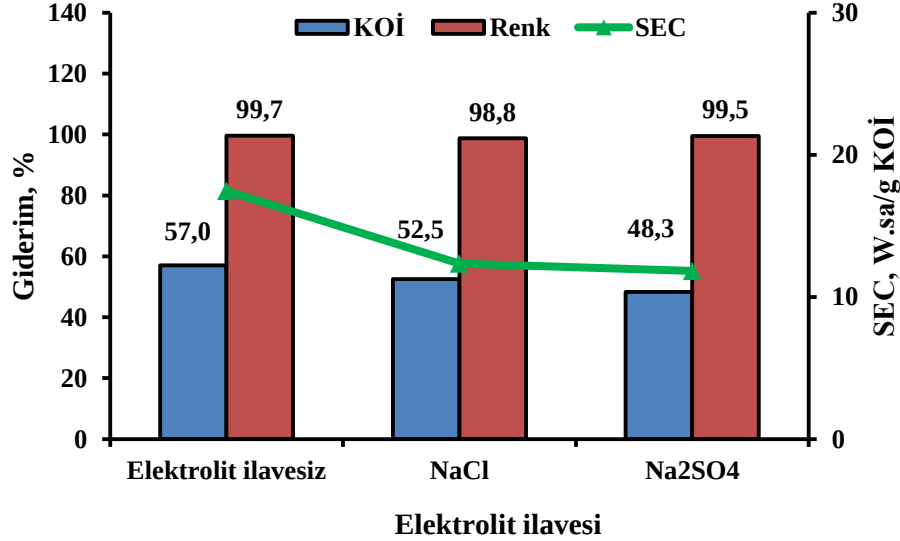


Şekil 4.14. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, 0.01 M Na_2SO_4 elektrolit ilavesiyle, KOİ ve renk gideriminin zamana bağlı değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm, Uygulanan potansiyel: 10 V)



Şekil 4.15. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, 0.01 M NaCl elektrolit ilavesiyle, KOİ ve renk gideriminin zamana bağlı değişimi (Elektrotlar arası mesafe: 2.5 cm, Uygulanan potansiyel: 10 V)

Şekil 4.16’da elektrolit ilavesinin KOİ, renk giderimi ve özgül enerji tüketimleri üzerindeki etkisi kıyaslamalı olarak verilmiştir. Elektrolit ilavesi normalde 17.4 kW.sa/kg KOİ olan SEC değerini, Na_2SO_4 ve NaCl için sırasıyla 11.8 ve 12.3 kW.sa/kg KOİ’ye düşürmüştür.



Şekil 4.16. Kağıt geri dönüşüm atıksularının çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtımında, elektrolit ilavesinin KOİ ve renk giderimine etkisi (Elektrotlar arası mesafe: 2 .5 cm, reaksiyon süresi (elektrolit ilavesiz için): 240 dk, reaksiyon süresi (NaCl için): 150 dk, reaksiyon süresi (Na₂SO₄ için): 120 dk)

Elektrolit ilavesi elektrokimyasal oksidasyon prosesinde atıksuyun iletkenliğini artırması, kirleticilerin giderim verimini yükseltmesi, reaksiyonları hızlandırması, klor türlerinin oluşumunu artırması gibi farklı katkılar sağlayabilmektedir. Yapılan bir çalışmada (Klidi ve ark., 2018) kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında NaCl ilavesi, BDD elektrotu kullanımında reaksiyon süresini 240 dk'dan 1 g/L NaCl dozu için 150 dk'ya, 2 g/L NaCl dozu için ise 120 dk'ya düşürmüştür. Aynı çalışmada anotta TiRuSnO₂ elektrotunun kullanımında ise %60 düzeyindeki KOİ giderimini, 1 ve 2 g/L NaCl dozları için sırasıyla %87 ve %92 değerlerine yükseltmiştir. Aktif klor, klorat ve perklorat oluşumu takip edildiğinde her iki elektrot için de aktif klor konsantrasyonu maksimum bir değere ulaştıktan sonra azalmış, 120 dk reaksiyon süresinde BDD elektrot kullanımında hipoklorit klorat ve perklorata okside olmuş, TiRuSnO₂ elektrot kullanımında ise hipoklorit sadece klorata dönüşmüştür. Yine aynı çalışmada özgül enerji tüketimi çözeltiye NaCl eklenmesiyle azalmıştır.

Yapılan bir çalışmada kağıt endüstrisi atıksularının elektrokimyasal yöntemle arıtımında (Chanworrawoot ve Hunsom, 2012), NaCl konsantrasyonunun 0'dan 2.5 g/L'ye çıkarılması, renk ve KOİ'nin giderim verimliliğinin sırasıyla 3 saatlik elektroliz süresi içinde %91'den %97'ye ve %77'den %97'ye artmasına yol açmıştır. Bu, Cl iyonlarının varlığında oluşan aktif klor türlerinin (Cl₂/OCl⁻) organik bileşikler yok etmesine atfedilebileceği belirtilmiştir. Ancak, Cl içeren elektrolitlerin kullanımı,

kaçınılmaz olarak çok toksik organoklorlu yan ürünlerin oluşumu nedeniyle oldukça şüpheli olabileceği, bu nedenle arıtılmış atıksuyun özelliklerinin de analiz edilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Kağıt endüstrisi atıksularının kurşun anot materyali kullanılarak arıtımının yapıldığı bir çalışmada (El-Ashtoukhy ve ark., 2009), renk giderme mekanizmasına ışık tutmak için anodik oksidasyonla elektroliz iki farklı elektrolit olan Na_2SO_4 ve NaCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılarak yapılan anodik oksidasyon çözeltinin rengini giderememiştir, anodik reaksiyon O_2 evrimi ile ilişkilendirilmiştir. Renk giderme NaCl 'nin elektrolit olarak kullanıldığı ve Cl_2 'nin ana anodik reaksiyon olduğu durumlarda mümkün olmuştur, bu nedenle oluşan klor/hipoklorit ile renklendirici malzeme arasındaki reaksiyon nedeniyle çözeltinin kütleinde dolaylı olarak renk giderme meydana geldiği belirtilmiştir. Atık sudaki NaCl varlığı yalnızca hipoklorit üretmek için değil aynı zamanda çözeltiyi elektriksel olarak iletken hale getirmek için de önemlidir. Renk giderimi, NaCl konsantrasyonu 0.5'ten 2.5 g/L'ye artırıldığında %78'den %99'a çıkmıştır. Bu durumun O_2 oluşumunun Cl_2 oluşumuyla rekabet ettiği anotta Cl_2 oluşumunun akım verimliliğindeki artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir. NaCl konsantrasyonunun artması, Nernst denkleminde göre Cl_2 'nin deşarj potansiyelini düşürür. Cl_2 'nin deşarj potansiyeli, NaCl konsantrasyonunun artmasıyla azaldıkça Cl_2 ve hipoklorit oluşumunda O_2 oluşumu pahasına daha fazla akım tüketilir. Dolayısıyla, renk giderim oranı artar. NaCl 'nin varlığı, 0.5–1.0 g/L NaCl aralığında KOİ giderim yüzdesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, ancak NaCl 1.0'den 2.5 g/L'ye çıktığında KOİ gideriminde hafif bir artış (%96.66'dan %97.3'e) olmuştur.

4.2.4. Koagülasyon-Flokülasyon Ön Arıtımının Verime Etkisi

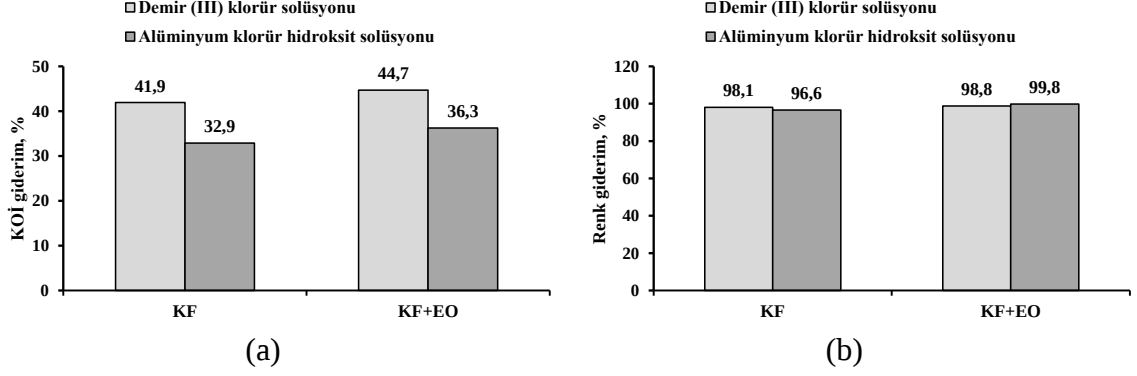
Kağıt geri dönüşüm atıksuyuna, örneğin temin edildiği arıtma tesisinde FeCl_3 çözeltisi kullanılarak klasik koagülasyon-flokülasyon (KF) uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında, elektrokimyasal oksidasyon prosesinin ham atıksu yerine ön arıtım yapılmış atıksuya uygulanması halinde KOİ ve renk gideriminin de incelenmesi planlanmıştır. Farklı koagülanlar kullanılarak yapılan arıtımın etkilerini de gözlemleyebilmek amacıyla, ön arıtım laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak ham atıksuya ticari demir (III) klorür solüsyonu ve kıyaslama yapmak amacıyla ticari alüminyum klorür hidroksit solüsyonu kullanılarak jar test düzeneğinde klasik koagülasyon-flokülasyon ve çökeltme işlemleri uygulanmış ve optimal doz ve pH

değerleri belirlenmiştir. Bu işlemler için tesiste uygulanan dozlar ve karıştırma süreleri baz alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tesiste demir (III) klorür solüsyonu kullanılmaktadır ve deneysel çalışmalarda tesiste uygulanan prosedür gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Alüminyum bazlı ticari bir koagülan maddenin de kullanılarak etkilerinin gözlemlenmesi planlanmıştır. Kimyasal madde dozlandıktan (5, 7.5, 10, 12.5 ve 15 mL/L) sonra klasik koagülasyon için 300 rpm'de 1 dk, flokülasyon için 75 rpm'de 20 dk karıştırma yapılmış ve 60 dk çökelmeye bırakılmıştır. Optimum dozun belirlenmesinde süpernatant tabakasının berraklığı, oluşan flokların büyüklükleri ve çamurun miktarı dikkate alınmıştır. En uygun doz, her iki koagülan madde için de 10 mL/L olarak belirlenmiştir. Demir (III) klorür solüsyonu için 10 mL/L'den düşük dozlarda flok boyutlarının küçük olmasından dolayı bir kısmı çökelememiş, süpernatant tabakası istenilen berraklığa ulaşamamış, daha yüksek dozlarda ise sarı-kahverengi renk olumu gözlenmiştir. Alüminyum klorür hidroksit solüsyonu için 10 mL/L'den düşük dozlarda çökelemeyen floklardan dolayı bulanık bir süpernatant oluşmuş, daha yüksek dozlarda ise 10 mL/L için elde edilen değerlerde değişikli olmamıştır.

Optimum dozlarda pH değerinin etkisini belirlemek amacıyla orijinal pH değeri olan 6.89 değerinden daha düşük ve yüksek değerlere pH ayarlaması yapılmış, demir (III) klorür için 8.25 pH değerinde daha berrak süpernatant elde edilmiş, alüminyum klorür hidroksit için ise pH değişimi KOİ ve renk giderimini etkilememiştir. Sonuç olarak optimum değer olarak belirlenen 10 mL/L demir (III) klorür solüsyonu dozunda pH 8.25 için %41.9 KOİ ve %98.1 renk giderimi elde edilmiştir. Optimum doz olarak kabul edilen 10 mL/L alüminyum klorür hidroksit solüsyonu dozunda atıksuyun orijinal pH değeri olan 6.89 için, %32.9 KOİ ve %96.6 renk giderimi elde edilmiştir.

Kağıt geri dönüşüm atıksuyu için optimum şartlarda koagülasyon-flokülasyon ve çökeltme işlemleri uygulanmış ve süpernatant kısmı ayrılarak çelik elektrotlarla elektrokimyasal oksidasyona tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde bağımsız değişkenler için ortalama şartlar (elektrotlar arası mesafe: 5 cm, elektrotlara uygulanan potansiyel: 10 V, reaksiyon süresi: 240 dk) altında EO prosesi uygulanmıştır. Reaksiyon süresi sonunda KOİ ve renk parametrelerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17'de tek başına koagülasyon-flokülasyon ve koagülasyon-flokülasyon ön arıtımından sonra elektrokimyasal oksidasyon prosesleri sonrasında elde edilen KOİ ve renk giderimleri verilmiştir.



Şekil 4.17. Kağıt geri dönüşüm atıksularının KF prosesi ve KF ön arıtımı sonrası EO prosesi ile arıtımında (a) KOİ, (b) renk giderim değerleri (EO prosesinde çelik elektrotlar kullanılmıştır)

Şekil 4.17’de de görüldüğü üzere demir (III) klorür koagülan maddesinin hem tek başına KF prosesinde hem de ön arıtım olarak KF uygulanan EO prosesinde, alüminyum klorür hidroksit ile kıyaslandığında KOİ gideriminde daha etkili olduğu görülmektedir. Renk gideriminde ise her iki koagülan madde de oldukça başarılı sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Daha önce yapılan bir tez çalışmasında (Özcan, 2018) da, atık kağıttan karton üretimi yapan bir işletmeden açığa çıkan atıksuda alüminyum sülfat kullanılarak klasik kimyasal koagülasyon ile yapılan arıtımda %36 KOİ, %100 renk ve %96 bulanıklık giderimi elde edilebilmiştir.

Ancak daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere herhangi bir ön arıtım uygulanmadan optimal şartlarda %57 KOİ, %99.7 renk giderimi sağlanabilmektedir. Bunun yanısıra başlangıç pH değerinin 5.5’e ayarlanması KOİ giderimini %66.3 değerine yükseltebilmektedir.

Daha önce yapılan bir çalışmada (Chiang ve ark., 2001) depolama sahası sızıntı suyuna tek başına elektrokimyasal oksidasyonun uygulanmasında oluşan maliyeti düşürmek, daha ekonomik bir işlem elde etmek için, koagülasyon ve adsorpsiyon ön arıtımı uygulanmasının etkinliği incelenmiştir. Ayrıca, organik özelliklerin koagülasyon ve adsorpsiyon ön arıtımlarından farklılığı da araştırılarak organik özellikler ile depolama sahası sızıntı suyunun elektrokimyasal oksidasyon arıtılabilirliği arasındaki ilişki incelenmiş, organik molekül ağırlığının değişimi jel geçirgenlik kromatografi (GPC) analizi ile araştırılmıştır. Ham depolama sahası sızıntı suyunda yüksek molekül ağırlıklı (HMW) organik bileşikler baskın bulunmuş, kimyasal koagülasyon işleminden sonra, depolama sahası sızıntısındaki düşük molekül ağırlıklı (LMW) organik fraksiyonunun yaklaşık %30 arttığı bulunmuştur. Bu, kimyasal pıhtılaşmanın esas olarak depolama sahası sızıntısındaki yüksek molekül ağırlıklı organik fraksiyonu

giderdiği ve kalan organiklerin çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı bileşikler olduğu anlamına gelir. Aktif karbon adsorpsiyonu, yaklaşık %20'lik bir yüksek molekül ağırlıklı organik fraksiyonu artışı ve adsorpsiyon işleminden sonra depolama sahası sızıntısında yalnızca %3.2 düşük molekül ağırlıklı organik fraksiyonunun kalmasıyla, pıhtılaşmanın tersi bir sonuç göstermiştir. Bu, düşük molekül ağırlıklı organiklerinin, depolama sahası sızıntısının aktif karbon adsorpsiyonunda yüksek molekül ağırlıklı organiklerinden daha güçlü bir şekilde adsorbe edilebildiğini göstermiştir. Tek başına EO uygulanması halinde %58.5 olan KOİ giderimi koagülasyon veya adsorpsiyon ön arıtma işlemleriyle birleştirilmiş elektrokimyasal oksidasyonla %90 seviyelerine yükselmiştir. Depolama sahası sızıntısının ön arıtımı için adsorpsiyon gerçekleştirildiğinde, elektrokimyasal oksidasyon işleminin daha sonraki arıtımı ile daha hızlı KOİ ve amonyum giderme oranı elde edilebilir ve toplam akım verimliliği de %63'e çıkarılmıştır. Buna karşın, koagülasyon ön arıtımı, depolama sahası sızıntısının elektrokimyasal arıtılabilirliği üzerinde olumsuz bir etkiye neden oluyor gibi görünmektedir. Koagülasyon ön arıtımı gerçekleştirildiğinde, akım verimliliği %43.5'e düşmüştür. İki ön arıtılmış sızıntı için elektroliz sonuçlarının farkı, koagülasyon ve adsorpsiyon ön arıtmalarının neden olduğu organik özelliklerin değişimi ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon ön arıtımından gelen atıkta, HMW organik bileşikler baskın fraksiyondur, pıhtılaşma ön arıtımından gelen süpernatanttaki kalıntı organikler ise çoğunlukla LMW bileşikleridir. Bu nedenle, elektrokimyasal oksidasyon işlemi, depolama sahası sızıntısında LMW organik bileşiklerden ziyade HMW organik bileşikler tercih edilmiyor gibi görünmektedir. Depolama sahası sızıntısındaki HMW ve LMW organikleri arasındaki farklı oksitlenebilirliklerin, kimyasal özelliklerinden kaynaklanıyor olabileceği belirtilmiştir. Depolama sahası sızıntısında, LMW organikleri çoğunlukla karboksilik bileşiklerken, HMW organikleri yüksek karbonhidrat içeriğine sahip humik maddeler olabileceği belirtilmiştir.

Daha önce yapılan bir çalışmada (GilPavas ve ark., 2018) düşük biyolojik bozunabilirlik ve yüksek miktarda dirençli bileşik ile karakterize edilen endüstriyel tekstil atıksularının arıtımında ardışık kimyasal koagülasyon (koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ kullanılarak) ve elektro-oksidasyon (BDD anot kullanılarak) işleminin etkinliği incelenmiştir. Kimyasal koagülasyon, rengin yaklaşık %97'sini, KOİ'nin %53'ünü ve TOK'nin %24'ünü gidermiştir. Bununla birlikte, BOİ₅/KOİ oranı yalnızca 0.16'dan 0.27'ye çıkmış ve bu da bu atıksuyun hala biyolojik olarak parçalanabilir olarak kabul edilemeyeceğini göstermiştir. Bu seviyelerde, kimyasal

koagülasyon 0.39 USD/m³lük bir işletme maliyeti sunmuştur. Kimyasal koagülasyon effluantı daha sonra EO ile arıtılmış ve 45 dakikalık elektrolizden sonra optimal ortam şartlarında %100 renk, >%90 KOİ ve >%70 TOK giderimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliği BOİ₅/KOİ oranı 0.83'e kadar artmış ve işletme maliyeti 6.91 USD/m³ olarak bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada (Eskelinen ve ark., 2010), çeşitli bireysel İOP (ultrasonik ışınlama ve Fenton benzeri oksidasyon, foto-Fenton oksidasyonu) ve/veya çökeltme veya elektro-oksidasyon gibi fizikokimyasal işlemlerin tek başına yerel kağıt ve kağıt fabrikalarından çıkan ağartma atıklarının arıtılabilirliğini iyileştirmeyi amaçlamıştır. Bu amaçla odun ekstraktiflerinin model bileşikler olan abietik asit, linoleik asit ve β -sitosterolün ayrıştırılmasındaki bireysel performansları değerlendirilmiştir. KOİ gideriminin kapsamına göre, hedef bileşikler için işlem performansları bildirilen diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Çeşitli işlemlerden, 5 g/L CaO kullanılarak yapılan kimyasal çökeltme, pH 12'de 1510 mg/L'lik bir başlangıç konsantrasyonunda %90'a kadar azalan KOİ konsantrasyonlarıyla organik bileşiklerin gideriminde en etkili yöntem olarak bulunmuştur. 2.5 ila 12.5 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarında, bu yöntem ağartma atıklarından abietik asit, linoleik asit ve β -sitosterol gibi hedef bileşiklerin %90'ından fazlasını uzaklaştırabilmiştir.. Her bir işlem ağartma atıksuyunun arıtılabilirliğini artırabilse de, bunların hiçbiri 200 mg/L'den daha düşük KOİ sınırının gereksinimini karşılayan arıtılmış atıklar üretememiş, bu da numunelerin deşarjından önce dirençli bileşiklerin bozunmasını tamamlamak için fiziko-kimyasal işlemleri ve biyolojik işlemi entegre etme ihtiyacını ortaya koymuştur. Bu çalışmada elektrokimyasal arıtmada BDD ve karışık metal oksit elektrotlar sırasıyla anot ve katotta kullanılmıştır. Sabit pH 7.0 ve 60 dakikalık bir arıtım süresinde, abietik asit, β -sitosterol ve oleik asidin giderimi sırasıyla 12 mg/L, 0.6 mg/L ve 11.8 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonlarında %51, %83 ve %76 olarak elde edilmiştir. 1510 mg/L'lik başlangıç KOİ konsantrasyonuna sahip yaklaşık %28 KOİ, elektro-oksidasyon işlemi kullanılarak giderilebilmiştir. Elektro-oksidatif arıtma ağartma atıksuyundan dirençli bileşikler etkili bir şekilde uzaklaştırmamıştır. Etkisizliğine rağmen, bu ön arıtmanın, sonraki biyolojik işlem için ağartma atıklarının arıtılabilirliğini iyileştirerek KOİ'nin dolaylı olarak uzaklaştırılmasını kolaylaştırabileceği, bu bağlamda arıtılmış atıksulardaki toksisitenin azalması nedeniyle biyolojik arıtmanın etkinliği artırılabilirliği belirtilmiştir.

Kağıt endüstrisi atıksuları yüksek seviyelerde KOİ, askıda katı maddeler, yapay renkler, köpük, yüzey aktif maddeler, lifler, toksik klorlu bileşikler, biyositler, plastikleştiriciler, sodyum karbonat, bikarbonat, klorürler, sülfatlar, merkaptanlar, kükürt bileşikleri, inorganik sülfürler, selüloz, hemiselüloz, tanenler, yağ asitleri, klorlu lignin ve yüksek miktarlarda ağır metal içerebilen atıksulardır. Bu proje kapsamında laboratuvarı uygulanan klasik kimyasal arıtım sonrasında atıksuda 5.79 mS/cm düzeyindeki iletkenlik değeri 7.3-14.4 mS/cm seviyesine yükselmiştir. Bunun yanı sıra pH değerleri de 5.75-6.5 seviyesine düşmüştür. Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında biyolojik arıtım öncesi kimyasal arıtım uygulamasının temel amacı düşük BOİ/KOİ oranları nedeniyledir, bunun yanı sıra sonraki ünitenin yükünü azaltmak hedeflenmektedir. Ancak EO prosesi için hem demir hem de alüminyum içerikli koagülan maddeler kullanılarak yapılan KF ön arıtımı KOİ ve renk gideriminde olumlu yönden katkı sağlamamıştır.

Bu tez çalışmasında KF ön arıtımının EO prosesi için olumlu bir katkı sağlamadığı görülmektedir. Bu durumun kağıt endüstrisi atıksuyundaki organik maddelerin kompozisyonu, molekül ağırlıkları ve türleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu mekanizmanın aydınlatılabilmesi için KF, EO ve KF+EO prosesleri sonrasında oluşan katı maddelerin ve arıtılmış atıksuların içeriğinin incelenmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu tez kapsamında söz konusu deneysel çalışmalar yapılmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, atık kağıttan kağıt-karton üretimi yapan bir tesisten kaynaklanan atıksuların arıtımında elektrokimyasal oksidasyon prosesinin uygulanabilirliği incelenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde daha düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir paslanmaz çelik ve grafit elektrotlar kullanılmış, ortam şartlarının (reaksiyon süresi, elektrotlara uygulanan potansiyel, elektrotlar arası mesafe), başlangıç pH seviyesinin, elektrolit ilavesinin ve ön arıtım olarak klasik koagülasyon-flokülasyon prosesinin uygulanmasının arıtım verimi üzerindeki etkileri de deneysel olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal arıtım prosesinin verimliliği KOİ ve renk parametreleriyle takip edilmiştir.

Reaktöre 5 cm mesafede yerleştirilen çelik elektrotlara 10 V potansiyel uygulanması halinde, atıksuyun orijinal pH değeri olan 6.86 için, 240 dk reaksiyon süresi sonunda %51.6 KOİ ve %98.9 renk giderimi sağlanmıştır. Aynı ortam şartlarında grafit elektrot çifti için ise 240 dk reaksiyon süresi sonunda %25.1 KOİ ve %45.5 renk giderimi elde edilebilmiştir. Çelik elektrotlar ile hem KOİ hem de renk gideriminde daha etkili sonuçlar elde edilmesi nedeniyle sonraki edeneysel çalışmalarda çelik elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlara 10 V potansiyel uygulanması halinde, başlangıç pH değerinde herhangi bir değişiklik yapılmadan, 240 dk reaksiyon süresi sonunda elektrotlar arası 2.5 cm mesafe için %57 KOİ ve %99.7 renk giderimi elde edilmiş; mesafenin 7.5 cm değerine artırılması ile bu değerler sırasıyla %46.7 ve %92.3'e düşmüştür. SEC değerleri ise 2.5 cm mesafe için 17.4 kW.sa/kg KOİ iken, 5 ve 7.5 cm mesafeler için sırasıyla 4.3 ve 6.6 kW.sa/kg KOİ değerlerine düşmüştür. 2.5 cm elektrotlar arası mesafe değeri için, elektrotlara uygulanan akımın 5, 12.5 ve 15 V değerlerine ayarlanması, KOİ gideriminin %33.3-39.6 aralığına düşmesi ve renk gideriminin %90.4-98.1 aralığına düşmesi ile sonuçlanmıştır. Başlangıç pH değerleri 3-8.5 aralığında ayarlanmış ve en yüksek KOİ giderimi 5.5 pH değeri için %66.3 olarak belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin 8.5'e yükseltilmesi KOİ giderimini %23.3 seviyesine düşürmüştür. Elektrolit ilavesinin EO prosesine etkisini incelemek amacıyla reaktöre 0.01 M Na₂SO₄ ve 0.01 M NaCl eklenmiş, her ikisi için de elektrolit ilavesi reaksiyonların hızlanmasına katkı sağlamış ve 150 dakikadan itibaren KOİ ve renk giderim verimlerinde önemli bir değişim tespit edilememiştir. Bununla birlikte elektrolit

ilavesi normalde 17.4 kW.sa/kg KOİ olan SEC değerini, Na₂SO₄ ve NaCl için sırasıyla 11.8 ve 12.3 kW.sa/kg KOİ'ye düşürmüştür.

Elektrokimyasal oksidasyon prosesinin, koagülasyon-flokülasyon ön arıtımı ile birlikte kullanılması halinde KOİ ve renk giderim verimlerindeki değişim de incelenmiştir. Bu amaçla ticari demir (III) klorür solüsyonu ve alternatif olarak ticari alüminyum klorür hidroksit solüsyonu ile klasik koagülasyon-flokülasyon deneyleri yapılmış, optimum doz ve pH değerleri belirlenmiştir. Optimum değer olarak belirlenen 10 mL/L demir (III) klorür solüsyonu dozunda pH 8.25 için %41.9 KOİ ve %98.1 renk giderimi elde edilmiştir. Optimum doz olarak kabul edilen 10 mL/L alüminyum klorür hidroksit solüsyonu dozunda atıksuyun orijinal pH değeri olan 6.89 için, %32.9 KOİ ve %96.6 renk giderimi elde edilmiştir. Optimum şartlarda uygulanan koagülasyon-flokülasyon deneyleri sonunda süpernatant kısmı ayrılarak, bağımsız değişkenler için ortalama şartlar (elektrotlar arası mesafe: 5 cm, elektrotlara uygulanan potansiyel: 10 V, reaksiyon süresi: 240 dk) altında EO prosesi uygulanmıştır. Kombine sistem için (KF+EO) en yüksek KOİ giderimi %44.7 olarak demir (III) klorür ile ön arıtım, en yüksek renk giderimi ise %99.8 olarak alüminyum klorür hidroksit ile ön arıtım yapılması halinde elde edilmiştir.

5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, çelik elektrotlar kullanılarak uygulanan elektrokimyasal oksidasyon prosesinin kağıt geri dönüşüm atıksularının arıtılmasında alternatif bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Kağıt geri dönüşüm atıksularının içeriği kullanılan hammadde, tesiste kullanılan üretim teknikleri, tesisteki ürün çeşitliliği gibi pek çok değişkene bağlıdır. Ham atıksuyun kompozisyonu, arıtılmış atıksuyun deşarj edileceği alıcı ortama göre, elektrokimyasal oksidasyon prosesi tek başına veya bir ön arıtım basamağı olarak başarıyla uygulanabilecek bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında çelik elektrotların farklı ortam şartlarında elektrokimyasal oksidasyon prosesiyle arıtım potansiyeli incelenmiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda oluşan katı maddelerin ve arıtılmış atıksuyun daha detaylı incelenmesinin arıtım mekanizmasının daha da aydınlatılmasına katkı sağlayacağı, farklı endüstriyel atıksuların arıtımı ve endüstriyel ölçekli uygulamaları ile ilgili çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahn, K. H., Cha, H. Y., Yeom, I. T., & Song, K. G. (1998). Application of nanofiltration for recycling of paper regeneration wastewater and characterization of filtration resistance. *Desalination*, 119(1-3), 169-176.
- Ansari, S., Alavi, J., & Yaseen, Z. M. (2018). Performance of full-scale coagulation-flocculation/DAF as a pre-treatment technology for biodegradability enhancement of high strength wastepaper-recycling wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(34), 33978-33991.
- Bhatnagar, R., Joshi, H., Mall, I. D., & Srivastava, V. C. (2014). Electrochemical oxidation of textile industry wastewater by graphite electrodes. *Journal of environmental science and health, Part A*, 49(8), 955-966.
- Birjandi, N., Younesi, H., Bahramifar, N., Ghafari, S., Zinatizadeh, A. A., & Sethupathi, S. (2013). Optimization of coagulation-flocculation treatment on paper-recycling wastewater: application of response surface methodology. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(12), 1573-1582.
- Birjandi, N., Younesi, H., & Bahramifar, N. (2016). Treatment of wastewater effluents from paper-recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *Applied Water Science*, 6(4), 339-348.
- Bonab, A. M., & Rowshanzamir, S. Application of Response Surface Methodology (RSM) for Decolorization of Paper Recycling Wastewater (PRW) Using Electro-Fenton Process.
- Bozkurt, C. (2013). Atık kağıt geri dönüşüm liflerinden üretilen kağıtların özelliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Canizares, P., Martinez, F., Diaz, M., Garcia-Gómez, J., & Rodrigo, M. A. (2002). Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(8), D118.
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2004). Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(9), 1923-1931.
- Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical engineering journal*, 155(1-2), 1-18.
- Chanworrawoot, K., & Hunsom, M. (2012). Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor. *Journal of environmental management*, 113, 399-406.

- Chiang, L. C., Chang, J. E., & Chung, C. T. (2001). Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. *Environmental Engineering Science*, 18(6), 369-379.
- Curteanu, S., Godini, K., Piuleac, C. G., Azarian, G., Rahmani, A. R., & Butnariu, C. (2014). Electro-oxidation method applied for activated sludge treatment: experiment and simulation based on supervised machine learning methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(12), 4902-4912.
- Çelebi, M. (2019). Baskılı birinci kalite hamur kâğıt atıkların geri dönüşümü. Yüksek lisans Tezi Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- Dalkılıç, Y. (2012). Atık kâğıt geri dönüşümünde karşılaşılan sorunlar (Bahçelievler Belediyesi örneği). Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dumlu, L. (2014). KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINA UYGUN ARITMA TEKNOLOJİLERİNİN BELİRLENMESİ VE TÜRKİYE'DEKİ MEVCUT DURUMUN ANALİZİ. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Çevre ve Şehircilik Uzmanlık Tezi.
- El-Ashtoukhy, E. S., Amin, N. K., & Abdelwahab, O. (2009). Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 205-210.
- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., & Sillanpää, M. E. (2010). Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. *Desalination*, 255(1-3), 179-187.
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48-67.
- Gholami, M., Ghaneian, M. T., Fatemi, S. S., Talebi, P., & Dalvand, A. (2020). Investigating the efficiency of coagulation and flocculation process in wastewater treatment of paper and cardboard recycling industry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-13.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2018). Optimization of sequential chemical coagulation-electro-oxidation process for the treatment of an industrial textile wastewater. *Journal of water process engineering*, 22, 73-79.
- Gok, Z., Kucukcongar, S., Turkyilmaz, M., & Tutar Oksuz, S. (2023). Treatment of strained yoghurt wastewater by electrochemical oxidation method using Taguchi experimental design. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(8), 1595-1607.

- Govindaraj, M., Rathinam, R., Sukumar, C., Uthayasankar, M., & Patabhi, S. (2013). Electrochemical oxidation of bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes. *Environmental Technology*, 34(4), 503-511.
- Gupta, G. K., Liu, H., & Shukla, P. (2019). Pulp and paper industry-based pollutants, their health hazards and environmental risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 12, 48-56.
- Han, N., Zhang, J., Hoang, M., Gray, S., & Xie, Z. (2021). A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry. *Environmental Technology & Innovation*, 24, 101860.
- Huang, L., Cheng, S., Rezaei, F., & Logan, B. E. (2009). Reducing organic loads in wastewater effluents from paper recycling plants using microbial fuel cells. *Environmental technology*, 30(5), 499-504.
- Huang, L., & Logan, B. E. (2008). Electricity generation and treatment of paper recycling wastewater using a microbial fuel cell. *Applied microbiology and biotechnology*, 80(2), 349-355.
- Izadi, A., Hosseini, M., Najafpour Darzi, G., Nabi Bidhendi, G., & Pajoum Shariati, F. (2018). Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 16(2), 257-264.
- Izadi, A., Hosseini, M., Darzi, G. N., Bidhendi, G. N., & Shariati, F. P. (2019). Performance of an integrated fixed bed membrane bioreactor (FBMBR) applied to pollutant removal from paper-recycling wastewater. *Water Resources and Industry*, 21, 100111.
- Izadi, A., Hosseini, M., Pajoum Shariati, F., Najafpour Darzi, G., & Nabi Bidhendi, G. (2020a). Treatment of real paper-recycling wastewater in a novel hybrid airlift membrane bioreactor (HAMBR) for simultaneous removal of organic matter and nutrients. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(3), 203-211.
- Izadi, A., Hosseini, M., Darzia, G. N., Bidhendib, G. N., & Shariatic, F. P. (2020b). Evaluation of simultaneous organic matter and nitrogen removal in a novel anaerobic/anoxic/oxic membrane bioreactor system for treatment of synthetic paper-recycling wastewater. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 189, 66-73.
- Jelodar, H.A., Amini Rad, H., Borghei, S. M., Vossoughi, M., & Rouhollahi, R. (2022). Particle removal optimization in rotating dissolved air flotation used in paper-recycling wastewater treatment. *Water and Environment Journal*, 36(1), 3-17.
- Kamali, M., & Khodaparast, Z. (2015). Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 114, 326-342.

- Klidi, N., Clematis, D., Delucchi, M., Gadri, A., Ammar, S., & Panizza, M. (2018). Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse. Anodic oxidation with BDD and TiRuSnO₂ anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 815, 16-23.
- Klidi, N., Proietto, F., Vicari, F., Galia, A., Ammar, S., Gadri, A., & Scialdone, O. (2019). Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 841, 166-171.
- Kovendhan, M., Kang, H., Jeong, S., Youn, J. S., Oh, I., Park, Y. K., & Jeon, K. J. (2019). Study of stainless steel electrodes after electrochemical analysis in sea water condition. *Environmental Research*, 173, 549-555.
- Kumar, D., Gaurav, V. K., & Sharma, C. (2018). Ecofriendly remediation of pulp and paper industry wastewater by electrocoagulation and its application in agriculture. *American Journal of Plant Sciences*, 9(12), 2462.
- López Zavala, M. Á., & Espinoza Estrada, E. (2016). Degradation of acetaminophen and its transformation products in aqueous solutions by using an electrochemical oxidation cell with stainless steel electrodes. *Water*, 8(9), 383.
- López Zavala, M. Á., & Anglés Vega, D. (2021). Use of Stainless-Steel Electrodes on the Electrochemical Oxidation of Naproxen and its Transformation Products in Surface Water. *Water*, 13(24), 3604.
- Marlina, E., Purwanto, P., & Sudarno, S. (2021, November). COD removal, decolorization, and energy consumption of electrocoagulation as a wastewater treatment process. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 896, No. 1, p. 012043). IOP Publishing.
- Marol, C. K., & Hugar, G. M. (2022). A comparative study of electro coagulation and unified electro coagulation in treating paper industry effluent. *Sustainable Water Resources Management*, 8(5), 1-12.
- Meng, X., Khoso, S. A., Jiang, F., Zhang, Y., Yue, T., Gao, J., ... & Hu, Y. (2020). Removal of chemical oxygen demand and ammonia nitrogen from lead smelting wastewater with high salts content using electrochemical oxidation combined with coagulation–flocculation treatment. *Separation and Purification Technology*, 235, 116233.
- Meshram, S., Amrutkar, P., & Yergude, L. (2019). Design of Table Top Electrocoagulation Unit for Remediation of Wastewater from Paper Industry. *Int. J. Eng. Res. Technol.(IJERT)*, 8, 12.
- Mosaddeghi, M. R., Pajoum Shariati, F., Vaziri Yazdi, S. A., & Nabi Bidhendi, G. (2020). Application of response surface methodology (RSM) for optimizing coagulation process of paper recycling wastewater using *Ocimum basilicum*. *Environmental technology*, 41(1), 100-108.

- Moussavi, G., & Aghanejad, M. (2014). The performance of electrochemical peroxidation process for COD reduction and biodegradability improvement of the wastewater from a paper recycling plant. *Separation and Purification Technology*, 132, 182-186.
- Murthy, U. N., Rekha, H. B., & Bhavya, J. G. (2011). Performance of electrochemical oxidation in treating textile dye wastewater by stainless steel anode. *International journal of environmental science and development*, 2(6), 483.
- Najafinejad, M. S., Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., & Musmarra, D. (2023). Application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment: an overview. *Molecules*, 28(10), 4208.
- Neeraj, VS., Appusamy, A., & Karuppan, M. (2024). E-Waste-Derived Electrode for Electrooxidation of Kitchen Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(31), 13480-13490.
- Nidheesh, P. V., Kumar, A., Babu, D. S., Scaria, J., & Kumar, M. S. (2020). Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 251, 126437.
- Öktem, B. (2016). Geri Dönüşümün Üretim Maliyetlerine Etkisi ve Kağıt Karton Sektöründe Bir Uygulama. Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 6(1), 359-381.
- Özcan, Ö. F. (2018). Kağıt endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtım. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M., & Crini, G. (2009). Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337-1348.
- Qu, X., Gao, W. J., Han, M. N., Chen, A., & Liao, B. Q. (2012). Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment—towards system closure. *Bioresource technology*, 116, 1-8.
- Saleh, M., Yildirim, R., Isik, Z., Karagunduz, A., Keskinler, B., & Dizge, N. (2021). Optimization of the electrochemical oxidation of textile wastewater by graphite electrodes by response surface methodology and artificial neural network. *Water Science and Technology*, 84(5), 1245-1256.
- Sharma, P., Tripathi, S., Vadakedath, N., & Chandra, R. (2021). In-situ toxicity assessment of pulp and paper industry wastewater on *Trigonella foenum-graecum* L: Potential source of cytotoxicity and chromosomal damage. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101251.

- Shestakova, M., & Sillanpää, M. (2017). Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 16, 223-238.
- Singh, A. K., & Chandra, R. (2019). Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. *Aquatic toxicology*, 211, 202-216.
- Şahin, H.T. (2011). PROSES DEĞİŞKENLERİNİN KAĞIT GERİ DÖNÜŞÜMDE VERİM VE KALİTEYE ETKİSİ. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13(20), 101-109.
- Tetik, M. (2021). Kağıdın Geridönüşüm Prosesleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Varank, G., Yazıcı Guvenc, S., Demir, A., Kavan, N., Donmez, N., & Onen, Z. T. (2020). Modeling and optimizing electro-persulfate processes using Fe and Al electrodes for paper industry wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 81(2), 345-357.
- Wang, J. P., Chen, Y. Z., Ge, X. W., & Yu, H. Q. (2007a). Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3), 204-210.
- Wang, B., Kong, W., & Ma, H. (2007b). Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 295-301.
- Wang, J. P., Chen, Y. Z., Wang, Y., Yuan, S. J., & Yu, H. Q. (2011). Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. *Water research*, 45(17), 5633-5640.
- Yin, C. Y. (2010). Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, 45(9), 1437-1444.
- Zazouli, M. A., Ahmadi, M., & Charati, J. Y. (2017). Pretreatment of paper recycling plant wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(6), 2140-2146.