

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ PEROKSİT İLAVELİ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMINDA CEVAP YÜZEY
YÖNTEMİ KULLANILARAK PROSES OPTİMİZASYONU**

TOLGA KASAP

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. GAMZE VARANK**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ PEROKSİT İLAVELİ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMINDA CEVAP YÜZEY
YÖNTEMİ KULLANILARAK PROSES OPTİMİZASYONU**

Tolga KASAP tarafından hazırlanan tez çalışması 30.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

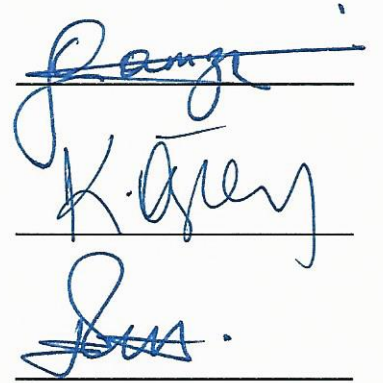
Doç. Dr. Gamze VARANK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Gamze VARANK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. H. Kurtuluş ÖZCAN
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ebru AKKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı yürüten, her türlü konuda yardım, fikir ve desteğini benden esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Gamze VARANK'a,

Deneysel çalışmalarımın laboratuvar sürecinden her türlü yardım ve öneride bulunan değerli hocalarım Araş. Gör. Senem YAZICI GÜVENÇ'e, Araş. Gör. Elif SEKMAN'a ve Araş. Gör. Selin TOP'a,

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için gerekli laboratuvar imkânlarının sağlanmasında, cihazların temininde ve deneysel çalışmaların yürütülmesi sırasında bana yardımcı olan Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörlüğü'ne, İnşaat Fakültesi Dekanlığı'na ve Çevre Mühendisliği Bölümü'nde görev yapmakta olan tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Hüseyin KASAP'a, annem Gönül KASAP'a ve ablam Öğretmen Dilek KASAP'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran, 2017

Tolga KASAP

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez.....	4
BÖLÜM 2	
KAĞIT VE KAĞIT ENDÜSTRİSİ	5
2.1 Kağıt Endüstrisi Üretim İşlemleri	5
2.1.1 Kağıt Hamuru	6
2.1.2 Sabit Kısım.....	7
2.1.3 Elek Partisi.....	7
2.1.4 Pres Partisi	7
2.1.5 Kurutma Partisi	7
2.1.6 Elek Kalender	8
2.1.7 Bobin Ve Bobin Kesme	8
2.2 Kağıt Üretiminde Kullanılan Dolgu Maddeleri.....	8
2.2.1 Kalsitin (Kalsiyum Karbonat) Kağıt Sektöründe Kullanımı	8
2.2.2 Kaolinin (Kil) Kağıt Sektöründe Kullanımı.....	9
2.2.3 Talkın Kağıt Sektöründe Kullanımı	9
2.2.4 TiO ₂ Mineralinin Kağıt Sektöründe Kullanımı	9
2.3 Kağıt Endüstrisi Üretim Proses Özeti Ve Atıksu Oluşumu	9

2.4 SKKY'ne Göre Selüloz, Kağıt, Karton Ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	12
--	----

BÖLÜM 3

KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ARITIM YÖNTEMLERİ	16
3.1 Kağıt Endsütrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri.....	16
3.1.1 Geri Kazanma Yöntemleri	17
3.1.2 Mekanik Arıtma Yöntemleri.....	17
3.1.3 Kimyasal Arıtma Yöntemleri	17
3.1.4 Aktif Çamur Yöntemi.....	18
3.1.5 Oksidasyon Hendekleri	19
3.1.6 Mekanik Havalandırmalı Lagünler	20
3.1.7 Stabilizasyon Havuzları	20
3.2 Elektrokimyasal Arıtım.....	20
3.2.1 Faraday Yasası.....	21
3.2.2 Elektrokimyasal Hücre Potansiyeli.....	21
3.3 Elektrokimyasal Arıtım Türleri	22
3.3.1 Elektroflotasyon	22
3.3.2 Elektrooksidasyon	23
3.3.3 Elektrokoagülasyon.....	23
3.3.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantaj ve Dejavantajları.....	29
3.3.3.2 Elektrokoagülasyon Prosesinde Kullanılan Elektrot Bağlantı Tipleri.....	30
3.3.3.3 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemlerinde İşletme Şartlarının Etkisi.....	30
3.3.3.4 Elektrot Tipi.....	31
3.3.3.5 Elektrotların Yerleşimi.....	32
3.3.3.6 Akım Yoğunluğu.....	32
3.3.3.7 pH.....	32
3.3.3.8 Arıtım Süresi.....	32
3.3.3.9 İletkenlik ve Sıcaklık.....	33

BÖLÜM 4

YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
4.1 Gerçek Atıksular İle Yapılan Çalışmalar	34
4.2 Sentetik Atıksular İle Yapılan Çalışmalar	41

BÖLÜM 5

MATERYAL VE METOD	47
5.1 Atıksu Karakterizasyonu	47
5.2 Deney Düzeneginin Kurulması ve Proses	47

5.3	Cevap Yüzey Yöntemi(Response Surface Metodology-RSM)	48
5.3.1	Cevap Yüzey Yöntemi Esasları.....	49
5.3.2	Cevap Yüzey Yöntemi Teorisi ve Deneysel Tasarım.....	51
5.3.3	Cevap Yüzey Yöntemi İstatiksel Analizi	54
5.3.3.1	Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit) Testi	55
5.3.3.2	Optimizasyon	55
5.3.3.3	İstenilen Hedefe Ulaşma(Desirability) Fonksiyonu Yaklaşımı	57
5.3.3.4	Varyans Analizi (ANOVA)	58
5.3.3.5	Merkezi Kompozit Tasarımı(Central Composite Designs,CCD)...	58
5.3.4	Cevap Yüzey Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları.....	61
BÖLÜM 6		
İSTATİKSEL ANALİZLER, BULGULAR, TARTIŞMA.....		62
6.1	İşletme Parametrelerinin İstatiksel Analizi ve Optimizasyonu	62
6.2	İşletme Maliyetleri.....	74
BÖLÜM 7		
SONUÇLAR.....		76
KAYNAKLAR		78
ÖZGEÇMİŞ		85

KISALTMA LİSTESİ

Al	Alüminyum
AKM	Askıda Katı Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
CCD	Central Composite Desing
EC	Elektrokoagülasyon
GCC	Ground Calcium Carbonate
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
PCC	Precipitated Calcium Carbonate
RSM	Response Surface Methodology

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kağıt endüstrisi proses özeti ve atık sularının çıkış şeması.....	11
Şekil 3.1 Kâğıt fabrikaları atıksularının arıtılmasında kullanılan bir arıtma tesisinin akım şeması.....	17
Şekil 3.2 Kâğıt fabrikaları atıksularının arıtılması için kullanılan bir kimyasal arıtma tesisinin şeması.....	18
Şekil 3.3 Oksidasyon hendeği aktif çamur sürecinin şematik diyagramı.....	19
Şekil 3.4 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması.....	25
Şekil 3.5 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması.....	25
Şekil 3.6 Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH ilişkisi	27
Şekil 3.7 Sulu Ortamda demir Kompleksleri ve pH ilişkisi	28
Şekil 3.8 Elektrokoagülasyon elektrot bağlantı sistemleri, (a) MP-P sistemi, (b) MP-S sistemi, (c) BP-S sistemi.....	31
Şekil 5.1 Elektrokoagülasyon deney düzeneği.....	48
Şekil 5.2 Cevap Yüzey Yöntemi için İşlem Akışı	49
Şekil 5.3 RSM uygulamasında deneysel strateji	51
Şekil 5.4 Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri.....	56
Şekil 5.5 Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri.....	56
Şekil 5.6 Eyer nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri.....	57
Şekil 5.7 Merkezi kompozit tasarımın deney noktaları	59
Şekil 5.8 Örnek bir CCD modelinde çok etkenli, yıldız ve merkez nokta gösterimi.....	60
Şekil 5.9 Üç değişkenli CCD modelinin analitik düzlemde gösterimi.....	60
Şekil 6.1 Al elektrot kullanılarak yapılan EC prosesiyle arıtılan kağıt endüstrisi atıksuları için cevap yüzey model grafikleri a) pH ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi b) pH ve elektroliz süresinin KOİ giderimi üzerine etkisi c) pH ve H ₂ O ₂ dozaj molarının KOİ giderimi üzerine etkisi d) Akım yoğunluğu ve H ₂ O ₂ dozaj molarının KOİ giderimi üzerinde ki etkisi.....	71
Şekil 6.2 Al elektrot kullanılarak yapılan EC prosesiyle arıtılan kağıt endüstrisi atıksuları için cevap yüzey model grafikleri a) pH ve akım yoğunluğunun AKM giderimi üzerine etkisi b) pH ve elektroliz süresinin AKM giderimi üzerine etkisi c) pH ve H ₂ O ₂ dozaj molarının AKM giderimi üzerine etkisi d) Akım yoğunluğu ve H ₂ O ₂ dozaj molarının AKM giderimi üzerinde ki etkisi.....	72
Şekil 6.3 Al elektrot kullanılarak yapılan EC prosesiyle arıtılan kağıt endüstrisi atıksuları için cevap yüzey model grafikleri a) pH ve akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkisi b) pH ve elektroliz süresinin renk giderimi üzerine etkisi c) pH ve H ₂ O ₂ dozaj	

molarının renk giderimi üzerine etkisi d) Akım yoğunluğu ve H ₂ O ₂ dozaj molarının renk giderimi üzerinde ki etkisi.....	73
---	----



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yarı Selüloz Üretimi)	12
Çizelge 2.2 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi (Hurda Kağıt, Saman ve Kağıttan Ağartılmamış Selüloz Üretimi)	12
Çizelge 2.3 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yarı Selüloz Üretimi)	13
Çizelge 2.4 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi (Hurda Kağıt, Saman ve Kağıttan Ağartılmamış Selüloz Üretimi)	13
Çizelge 2.5 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi(Ağartılmış Selüloz Üretimi)...	13
Çizelge 2.6 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Saf Selüloz Üretimi)	13
Çizelge 2.7 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Nişasta Katkısız Kağıt)	14
Çizelge 2.8 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Nişasta Katkılı Kağıt)	14
Çizelge 2.9 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi	14
Çizelge 2.10 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi	14
Çizelge 2.11 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayiv(% 5 ten Fazla Odun Lifleri İhtiva Eden Ancak Kırpıntı Kağıt Yüzdesi Yüksek Olmayan Kağıt)	14
Çizelge 2.12 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi (Kırpıntı Kağıttan İmal Edilen Kağıt).....	15
Çizelge 2.13 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Parşömen Kağıdı).....	15
Çizelge 3.1 Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları	26
Çizelge 3.2 Sulu ortamda oluşan Al^{+3} hidroksi kompleks türleri	27
Çizelge 3.3 Sulu ortamda oluşan Fe^{+3} ve Fe^{+2} hidroksi kompleks türleri	28
Çizelge 4.1 Gerçek atıksular ile yapılan çalışmalar	40
Çizelge 4.2 Sentetik atıksular ile yapılan çalışmalar	46
Çizelge 5.1 Kağıt endüstrisi atıksuyu karakterizasyon değerleri.....	47
Çizelge 5.2 Deneysel dizayn faktörlerinin kod ve gerçek değerleri	52
Çizelge 6.1 Al elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen EC Prosesinde dizayn edilen deney setleri.....	64
Çizelge 6.2 Al elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen EC prosesi çıkış değerleri ve giderim verimleri	65
Çizelge 6.3 Al elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinde elde edilen deneysel ve tahmini KOİ, AKM ve renk giderim değerleri	66
Çizelge 6.4 Cevap Yüzey Modeli KOİ, AKM ve Renk giderim regresyon parametreleri varyans analiz değerleri	67
Çizelge 6.5 KOİ giderimi için uygulanan cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları	68
Çizelge 6.6 AKM giderimi için uygulanan cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları	69

Çizelge 6.7 Renk giderimi için uygulanan cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları	70
Çizelge 6.8 Optimum işletme şartları	74



**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ PEROKSİT İLAVELİ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMINDA CEVAP YÜZEY
YÖNTEMİ KULLANILARAK PROSES OPTİMİZASYONU**

Tolga KASAP

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Gamze VARANK

Bu çalışmada, kağıt endüstrisi atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon(EC) prosesi uygulanarak arıtımı hedeflenmiştir. Proseste elektrot olarak alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Kağıt endüstrisi atıksularından KOİ, AKM ve renk gideriminde proses parametrelerinin optimizasyonu ve matematiksel model oluşturulması için cevap yüzey metodlarından biri olan merkezi kompozit dizayn metodu uygulanmıştır. Proses değişkenleri olan pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin kirlenici giderim verimleri üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Varyans analizi (ANOVA) ve cevap yüzey grafikleri yardımıyla optimum şartlar belirlenmiş, giderim verimlerinin tahmin edilmesi için ikinci dereceden regresyon modelleri, Statgraphics Centurion XVI.I yazılım programı kullanılarak geliştirilmiştir. Maksimum KOİ giderim verimi için optimum şartlar; pH: 7,97 akım yoğunluğu 55 mA/cm², elektroliz süresi 23,56dk, H₂O₂ dozajı 0,25M olarak belirlenmiş ve optimum şartlar altında %97 oranında KOİ giderimine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve modellemeye göre, cevap yüzey yönteminin, kağıt endüstrisi atıksuyuna uygulanan peroksit ilaveli elektrokoagülasyon prosesinin işletme şartlarının optimizasyonu için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kağıt endüstrisi atıksuyu, elektrokoagülasyon, H₂O₂, RSM, maliyet analizi

**PROCESS OPTIMIZATION OF PAPER INDUSTRY WASTEWATER
TREATMENT BY ELECTROCOAGULATION WITH PEROXITE USING
RESPONSE SURFACE METHODOLOGY**

Tolga KASAP

Department of Environmental Engineering

MSc Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Gamze VARANK

The aim of the present study is treatment of paper industry wastewater by electrocoagulation process with peroxite addition. Response surface methodology (RSM) approach using Central Composite Design (CCD) was applied to develop mathematical model and optimize process parameters for COD, TSS and color removal from paper industry wastewater by electrocoagulation process using aluminium electrodes. Evaluation of the effects and interactions of process variables; pH, current density and reaction time were studied. Analysis of variance (ANOVA) and RSM graphs were used to determine optimum conditions and the second-order regression model was developed to predict the removal efficiencies using Statgraphics Centurion XVI.I software programme. Optimum conditions were determined to be pH: 7,97 current density 55 mA/cm², reaction time 23,56 min and H₂O₂ dosage 0,25M for maximum COD removal. Under optimum conditions %97 COD removal was obtained. Results of the study showed that RSM is a powerful tool for optimizing the operational conditions of electrocoagulation for COD, TSS and color removal from paper industry wastewater.

Keywords: Paper industry wastewater, electrocoagulation, H₂O₂, RSM, cost analysis

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde insan yaşamını kolaylaştırmak amacıyla gelişen teknolojinin yanında bir de izleri ve götürüleri oluşmaktadır. Çok daha uzun, kolay ve pratik yaşamak için bu götürüler bazen göz ardı edilsede, uzun vadede karşımıza muhakkak çıkmaktadır. Bu izleri zaman içinde tüm doğal kaynaklarımızda ve yaşam alanlarımızda hissetmeyiz.

Hızla artan dünya nüfusu ve buna paralel gelişen teknoloji ile tüm endüstrilerde kapasitelerini arttırmakta ve kendilerini geliştirmektedirler. Tüm endüstrilerde olduğu gibi kağıt endüstrisi de, kağıt ürünlerine olan ihtiyaç ve talebin artmasıyla gelişimini hızlandırmıştır [1]. Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme sonucu oluşan atıksular doğanın özümleyebileceğimiktarı aşmış ve alıcı ortamları kirlenme tehlikesi ile karşı karşıya bırakmıştır [2]. Bu şekilde ilerleyen bir büyüme, sanayileşme ve artan nüfus ile çevre kirliliği büyük boyutlara ulaşarak çeşitli sorunları da birlikte getirmektedir.

Günümüz şartlarında, çevre kirliliğini engellemek adına sanayi ve endüstriyel tesisleri kapatıp, şuan içerisinde bulunduğumuz tüm bu yaşam şeklinden vazgeçilmesi durumunda dahi sadece daha fazla kirlenmenin önüne geçilecek, fakat yıllar yılı olan çevre kirliliğinin birikintisi çok uzun yıllar kalacak ve etkisi sürecektir. Dolayısı ile bakiye kirliliğin temizlenmesi ve yeni kirleticilerin önüne geçilmesi eş zamanlı yapılmalıdır.

Bazı yaklaşımlara göre çevre nüfus artışından kaynaklanan çevre kirliliğine kıyasla, gereksiz ve bilinçsiz doğal kaynak kullanımından kaynaklanan kirliliğin daha çok olduğu

belirtilmektedir. Çevre kirliliğinin temel sebeplerinden tüketim artışı ve sanayileşmenin yanında kentleşme, tarımsal üretim ve diğer faktörler de unutulmamalıdır.

Kentlerde ki yaşamların kolay ve pratik oluşları, iş imkanlarının kırsala göre çok daha fazla oluşu sebebi ile tüm çevrelerde her zaman kırsaldan kentte bir göç olmaktadır. Bunun tam tersi olarak şehir hayatının yoğun ve sıkıcılığından dolayı kentten kırsala kaçış ise göç denilemeyecek kadar az orandadır. Hızla artan kent nüfuslarından dolayı bilinçsiz doğal kaynak tüketiminden oluşan çevre kirliliğinin beraberinde mevcut alt ve üst yapı sistemlerinin yetersizliği ortaya çıkmaktadır ve bu süreç devamlı işlemektedir.

Rekabetçi kent yaşamına uyum sağlayabilmek amacı ile ucuz üretim ama kalitesiz ürünler kullanılmakta ve sonucunda ortaya çıkan atıklar zincirleme denetimsizliğinde etkisi ile doğru ve dolaylı yoldan hava, su ve toprak kirliliğini oluşturmaktadır. Sanayisi halen gelişmekte ve üretim sonrası oluşan atıklar ile ilgili olarak, kontrol mekanizmasının eksikliği, cezai yaptırımların tam olarak uygulanamaması sebebi ile üretim atıkları kontrolü, arıtımı ve bertarafı her zaman son plana atılmakta, düzenli işletim ve yasal değerleri uyum yerine caydırıcı ceza meblalarını ödeyip üretimin devam edildiği görülmektedir. Çevre duyarlılığına önem veren üretici sanayi tesislerinin bünyelerinde çevre-arıtma birimleri vardır ya da ilgili kurum, kuruluş ve danışmanlık firmalarına ücretini ödeyerek atıklarını planlattırır.

Sanayilerde üretim teknolojisinin yanında, üretilen ürünün tüketiciye ulaştırılması ve daha da önemlisi satılması büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple üretim sonrasında da, ürün satışını arttırmaya yönelik ambalajlama ve ulaştırma prosesi vardır. Özellikle gıda ve kozmetik sektöründe pazarlama stratejisi olarak ambalaj teknolojisi çok gelişmiştir. Ayrıca ürünün korunması, kırılmaları engellemek içinde ambalaj teknolojisinden yararlanılmıştır. Tüm bu durumlar sonucu olarak da ambalaj ve kağıt-karton-mukavva materyali gözle görülür birkatı atık sorunu oluşturmakta ve buna bağlı olarak da kağıt sanayinin sistemde ki rolü önemli bir hale gelmiştir. Hızlı bir şekilde endüstriyel ürünlerinin tüketimi, bilinçsizce tarımsal ürün tüketimini de beraberinde getirmektedir. Yüksek talebe karşılık verilebilmesi adına, ürünlerin hızlı büyümesini sağlayıcı kimyasallar ve o ortamda doğası gereği bulunan zararlı-zararsız tüm canlıları etkileyen böcek ilaçları kullanımı yaygınlaşmaktadır. Dolayısı ile o ekosistemde ki her canlıda bu maddelerin etkisi görülmektedir. Ancak bu maddeler aracılığı ile yapılan

Üretim yerine kaynakların azami ölçüde yeniden kullanılmasına imkan veren, aşırtketim ve israfı asgari seviyede tutan yöntem ve tedbirlerin geliştirilip uygulanması ile mümkündür [2].

Canlı yaşamının vazgeçilmezi olan su kaynaklarımız, gelişen sanayi, kentleşme ve bilinçsiz tüketim ile hızla tehlike altına girmektedir. Tıpkı insanlar gibi sanayilerin de bir çok prosesleri için su vazgeçilmezleridir. Bundan dolaydır ki ilk kurulan kağıt üretim tesislerinin yer seçimleri her zaman su tedarik noktaları ve kaynaklarının olduğu yerlerdir [3]. Zamanla su kaynaklarının artezyen kuyularından elde edilmesi işlemlerinin geliştirilip, endüstrilere entegre edilmesi ile retimhaneler pazarlara yakın yerlerde kurulmaya başlanmıştır. Nemerov ve Dasgupta (1991), farklı üretim teknolojileri için, üretilen birim ton kağıt başına 75.7 m³ ile 227.1 m³ arasında su tüketilebileceğini ifade etmektedirler [4], [5].

Oluşan atıksuların tamamına yakını sudur ve geriye kalan kısımları kirletici maddelerden oluşur vebu kirletici maddeler su içerisinde çözünmüş şekilde ve askıda gibi bir çok şekilde bulunabilir. Bu sebeple kullanılacak arıtma yöntemleri atıksu içerisinde ki maddelerin miktar, çeşitliliği ve formlarına göre seçilmelidir.

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımı için şimdiye kadar yapılan laboratuvar ölçekli çalışmaların bir çoğu biyolojik arıtım sistemleri üzerineydi. Ancak gelişen teknoloji ve ihtiyaçlar doğrultusunda ürün çeşitliliği ile beraber kalitesini arttırmak adına bir çok farklı malzeme kullanılmaya başlandı ve neticesinde atıksularında geçmiş yıllara göre karakterizasyonu değişmeye başladı. Günümüzde kağıt endüstrisi atıksularının toksik madde içeriklerinin yüksek olması ve bu maddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin düşük olmasından dolayı yeterli organik karbon ve kimyasal oksijen ihtiyaı (KOİ) giderim sağlanamamıştır. Bu nedenle alternatif arıtım yöntemleri için arayışlar başlamıştır. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda, bu tip toksik içeriği yüksek, biyolojik arıtılabilirliği düşük olan atıksuların elektrokimyasal yöntemler ile arıtılması üzerine yoğunlaşılmıştır. Yapılan alışmalar neticesinde, biyolojik parçalanabilirliği düşük ve toksisitesi yüksek organik madde içerikli atıksular için elektrokimyasal yöntemlerin etkin bir şekilde uygulandığı görülmüştür.

1.2 Tezin Amacı

Kağıt endüstrisinde çeşitli prosesler sonucu ortaya çıkan atıksuların organik kirlilik değerleri tesislerde kullanılan teknolojilere, üretilen kağıt türleri ve kalitesine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu atıksuları içerisinde merkaptanlar, sodyum sülfid, karbonat, hidroksiller, kağıt, kazein, kil, mürekkep, boyalar, yağ-gres, elyaflar ve benzenler ve askıda katı maddeler (AKM) muhteva etmektedir. Kağıt endüstrisi atıksularının arıtılmasında, klasik arıtma yöntemlerinin dışında son yıllarda ileri arıtma yöntemleri kullanılan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır.

Bu çalışmada, kağıt endüstrisi atıksularının ileri arıtma yöntemlerinden biri olan elektrokoagülasyon (EC) ve hidrojenperoksit (H_2O_2) eklentisi prosesiyle arıtılabilirliği araştırılmış, cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak proses optimizasyonu ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, işletme parametreleri olan pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin, KOİ, AKM ve bulanıklık giderim verimleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve işletme maliyeti çalışmaları yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Kağıt endüstrisi atıksularının Alüminyum elektrotlar kullanılarak H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon prosesi ile KOİ, AKM ve renk giderimi hedeflenmiştir. Ayrıca deneysel çalışma şartları belirlemek, proseslerin performanslarını optimize etmek ve modelleme yapmak amacıyla cevap yüzey metodunun bir uygulaması olan merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

KAĞIT VE KAĞIT ENDÜSTRİSİ

Kağıt; bitkisel selülozun mekanik veya kimyasal yollarla liflendirilmesiyle ya da atık kağıtların ve parçalarının yeniden liflendirilmesiyle elde edilen hamurlardan üretilen, üzerine baskı yapmayan elverişli tabakadır.

Kağıt endüstrisi ağaç, jüt, kenevir gibi bitkilerden selüloz ve kağıt, karton gibi kağıt ürünleri üreten endüstridir. Son yıllarda kullanılmış kağıttan kağıt ürünleri üretimi de büyük önem kazanmıştır. Endüstri, hammaddenin hazırlanması, selüloza dönüştürülmesi, ağartma ve kağıt ürünlerine dönüştürme işlemlerini kapsar.

Kağıt çeşitleri aşağıda gösterilmiştir [6].

- Oluklu Mukavva Kağıtları
- Kartonlar
- Yazı ve Yazıtabı Kağıtları
- Gazete Kağıtları
- Kraft Torba Kağıdı
- Temizlik Kağıtları
- Sargılık
- Özel İnce Kağıtlar

2.1 Kağıt Endüstrisi Üretim İşlemleri

Kağıt üretim prosesi; Hamur Hazırlama (Mekanik Hamur, Rafinör Mekanik Hamur, Kimyasal Hamur (Selüloz)), sabit kısım ile elek partisi, pres partisi ve kurutma kısımlarını içeren kağıt makinesi konum ve işlemlerini içerir. Günümüzde endüstride selüloz en

çok kullanılan kağıt hamurudur. Bu sebep ile endüstri farklı bir tanıma göre 2 aşamada da ele alınabilir.

1. Odundankağıt hamuru(selüloz) elde edilmesi,
2. Kağıdın imali yani selülozdan kağıt ve kağıt ürünlerinin üretimidir.

Entegre tesislerde kağıt üretimi her iki aşamada gerçekleştirilir. Ancak hazır kağıt hamuru(selüloz) veya atık kağıt kullanarak kağıt üreten tesislerde mevcuttur [7].

2.1.1 Kağıt Hamuru

Kağıt üretimi için gerekli olan kağıt hamurunun üretiminde birkaç farklı metod vardır. Ancak günümüzde hazır kağıt hamuru olan selülozdan üretim daha yaygındır.

Mekanik hamur üretiminde genel olarak meşe ağacı gibi yapraklı ağaçların haricinde ki ağaçlar genel olarak 1-1,5 m boylarda kesilip, nemlendirilerek mekanik olarak liflerine ayrılır, lif-su karışımı elde edilir. Kimyasal eklentili bir üretim değildir.

Rafinörmekanik hamuru üretiminde de kimyasal eklentisi yoktur. Üretim sırasında ağaç yongaları diskli rafinörlerde liflerine ayrılır. Ancak mekanik hamur üretimine göre daha fazla enerji harcanır.

Termomekanik hamur üretiminde hamur kalitesini arttırmak amacıyla rafinörmekanik hamur üretimine ek olarak liflere ayırma işlemini kolaylaştıran hamur kalitesini arttırmak amacıyla buharla ısıtma işlemi uygulanır.

Selüloz hamur; kağıt üretiminde temel adımı oluşturan selüloz üretimi mekanik, kimyasal veya bu iki yöntemin kombinasyonu ile gerçekleştirilir. Mekanik selüloz üretimi öğütme, temizleme, eleme ve bazı hallerde termal işlemleri kapsar. Kimyasal selüloz üretiminde çok sayıda uygulama olmasına karşın bunlar iki temel gruba ayrılabilir. Asit-sülfite ve alkali-kraftsülfite prosesleri yumuşak ağaçlara uygulanır. Proses sülfürün yakılarak SO_2 eldesi bunun bir alkalide absorpsiyonu ile pişirme çözeltisinin hazırlanması, pişirme (lignin sülfonatlarının oluşturularak ligninin selülozdan ayrılması) ve atık sülfite likörünün (pişirme çözeltisi) geri kazanılması işlemlerinden oluşur. Atık likörünün geri kazanılması kirlilik yükünü önemli ölçüde azaltmakta ve çevre açısından büyük önem taşımaktadır. Sülfat (kraft) selüloz üretimi günümüzde en yaygın kullanılan proseslerdir. Üretimde Na_2S ve $NaOH$ karışımında oluşan bir çözelti pişirme çözeltisi olarak kullanılır. Pişirme çözeltisinde Na_2S ve $NaOH$ geri kazanılması prosesin bütünü içerisinde

ele alınır. Selüloz üretiminde mekanik ve kimyasal işlemlerin kombinasyonu ile yarı kimyasal yöntemler adı verilen yöntemler de uygulanmakta olup uygulama şekilleri benzer proseslere dayanır [4].

2.1.2 Sabit Kısım

Üretilen hamur sabit kısımda ince eleme işlemine tabi tutulur. Burada birkaç kademe temizleyiciler ile yoğunluğu düşürülür, santrifüj etkisiyle kum ve benzeri parçacıklardan kurtulunur. Sonrasında geliştirilen teknikler ile diğer ince maddeler ve hava giderilebilir.

2.1.3 Elek Partisi

Sabit kısımdan pompalar vasıtasıyla iletilen sulu hamur karışımı, kapalı ve basınçlı hamur kasasına alınır. Burada elek kısmına aktarılmak üzere stabilizasyonu olan hamur %98 civarında su muhtevası ile elek üzerine dökülür. Üretimde ki makine kapasitesine göre boyutları farklılık gösteren bu hareketli elekler ve üzerinde ki yoğunlaştırmaya yarayan bir çok ünite ile çıkış hamuru yoğunluğunu %20 seviyelerine kadar yükseltir. Üretim makinelerinin bir çoğunda yüzey düzgünlüğü ve cansız elyafların tutumu için iki elek kullanılır.

2.1.4 Pres Partisi

Eleklerden gelen hamur, yoğunluğun %45 seviyelerine çekilip, fazla sudan kurtulabilmek amacıyla pressilindirlerinden geçirilir ve fazla su hareket halinde ki pres keçelerinde toplanır. Pres keçelerinin sayı ve yüzeyine bağlı olarak katı madde yoğunluğu daha üst seviyelere çekilebilir. Pres partisi ile yüzey düzgünlüğü de arttırılmış olur.

2.1.5 Kurutma Partisi

Kurutma bölümü, yüksek sıcaklıkta ki bir çok silindirden oluşur. Bu sayede safiha içinde ki su uzaklaştırılarak %93-96 civarında katı eriyerek geçen tutkal ile kağıdın su emme özelliği istenilen oranda tutulur. Tutkallama olarakta adlandırılan bu proses ile nişasta, kuşe boyası vb. gibi malzemeler eklenir. Böylece kuşe madde yoğunluğuna ulaşılır.

Sıcak yüzeyli silindirlerden kağıdı üretmek ve kağıt yüzeyini iyileştirip, kalitesi yükseltilmiş olur. Ancak bu işlemler sonrasında tekrardan yoğunluk %60 civarına iner. Bu sebeple daha az silindirlerden oluşan ikinci bir kurutma pres ile %60 seviyelerine düşen yoğunluk %93-95 seviyesine kadar çıkartılır.

2.1.6 Elek Kalender

Tutkallama ve kurutma işlemleri sonrasında, yüzey düzgünlüğü ve kağıt kalınlığı için safiha kalender olarak adlandırılan silindirlerden geçirilir. Kalenderler, değişik çaplarda bir çok silindirden oluşabileceği gibi, iki silindirden de oluşabilir. Özellikle son zamanlarda biri çelik ve yüksek sıcaklıkta, diğeri yumuşak ve orta sıcaklıkta çalışmakta olan 2 silindiri esas alan üniteler kullanılmaktadır. Böylece, kağıt kalınlığı kalenderler ve yüzey ısıtma yöntemiyle istenilen oranda ayarlanmış olur.

2.1.7 Bobin Ve Bobin Kesme

Kalenderden aktarılan ve kuru kağıt sayfaları rulo olarak tamponlara sarılır. Ardından oluşturulan rulolar, bobin kesme makinelerinde talep edilen büyüklüklerde kesilerek, satışa hazır hale getirilmek amacıyla ambalaja verilir [3].

2.2 Kağıt Üretiminde Kullanılan Dolgu Maddeleri

Kağıt üretiminde, belirli prosesler ile beraber stabil ve kaliteli bir ürün elde etmek amacıyla bazı dolgu malzemeleri kullanılır. Bu sayede; opaklık ve yumuşaklık artırılır. Kağıdın baskı kalitesini arttırmak amacıyla lifler arası boşluklar doldurulup, düzgün yüzeyler oluşturulur. Baskı ve yazımda mürekkebin daha iyi emili sağlanır.

Genel olarak dolgu malzemesi seçiminde; beyazlık arttırıcılığı, kağıt içerisinde tutunumu, homojen dağılımı, suya karşı dayanımı ve az çözünürlüğü, üründe kimyasal olarak aktiflik göstermemesi yani aşındırmaması ve düşük maliyet esas alınmaktadır.

2.2.1 Kalsitin (Kalsiyum Karbonat) Kağıt Sektöründe Kullanımı

Kalsit kullanımı ile kağıt beyazlığı ve parlaklığı arttırılırken aynı zamanlar uzun yıllar dayanımı sağlanmaktadır. Kalsiyum karbonat kağıt endüstrisinde varlığını doğal ve sentetik olmak üzere iki form da göstermiştir.

- Doğal (öğütölmüş) kalsiyum karbonatlar
- Sentetik (çökeltölmüş) kalsiyum karbonatlar

Sentetik kalsiyum karbonat yani kalsitin doğal kalsiyum karbonat kaolin (kil) yerine kullanölmasında ki temel maliyetinin daha ucuz olması ve kağıt kalitesini daha üst seviyeye çekmesidir.

2.2.2 Kaolinin (Kil) Kağıt Sektöründe Kullanımı

Kaolin; özellikle seramik ve kağıt endüstrisinde; kristalleşme oranı, parlaklığı ve beyazlığı arttırıcılığı, film dayanımı, viskozitesi ve tane şekli açısından oldukça uygun bir dolgu maddesidir. Fakat kağıt sentetik dolgu maddesi kalsit, ucuzluğu ve oranlanabilirliği sebebiyle kaolinin yerini almıştır.

2.2.3 Talkın Kağıt Sektöründe Kullanımı

Talk kullanımı ileporoziteyi iyileştirilip, yüksek oranda tabaka tutmu sağlanır ayrıca kağıdın sarılığı giderilir. Diğer dolgu malzemelerine oranla en az aşındırıcı özelliğe sahiptir. Ayrıca talk kullanımı ile diğer dolgu malzemelerinin aksine atık kağıt kaynaklı kağıt üretiminde ki mürekkepleri uzaklaştırmada kullanılır. Kağıt yaprağının pürüzsüz ve düz olması için, talk pudra kaplaması da yapılır.

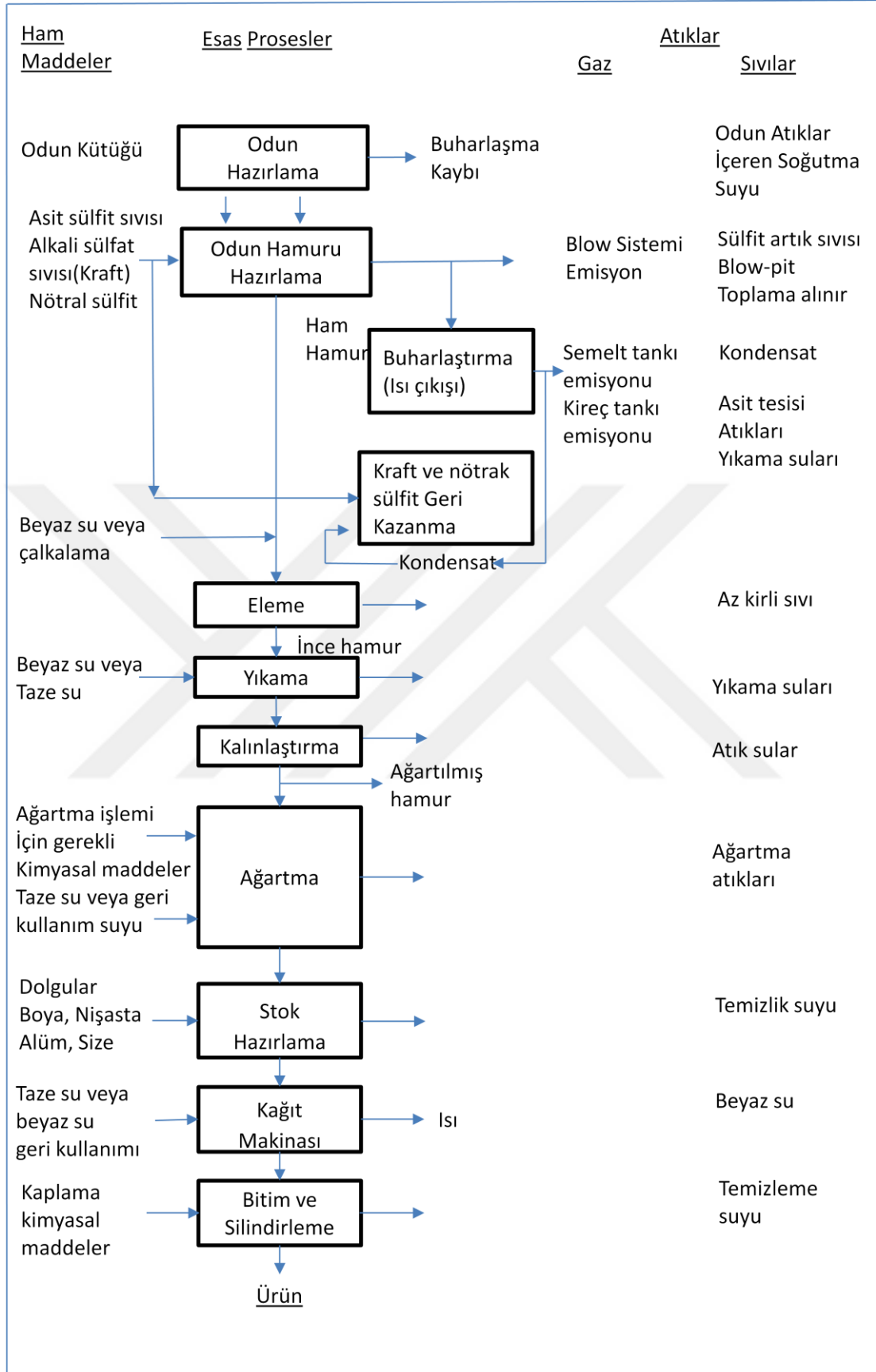
2.2.4 TiO₂ Mineralinin Kağıt Sektöründe Kullanımı

TiO₂ yüksek maliyet ve az bulunurluğu sebebiyle artık daha çok kaplama kağıdı ve sigara kağıdı gibi kullanımlarda yer almaktadır. Yerine kalside edilmiş kaolin tercih edilmektedir.

2.3 Kağıt Endüstrisi Üretim Proses Özeti Ve Atıksu Oluşumu

Kağıt hamuru hazırlanırken oluşan atıksular “Siyah su”, kağıt yapımında oluşan atıksular ise “Beyaz su” olarak adlandırılır. Kağıt hamuru atıksuları pişirme, yıkama, ağartma, kalınlaştırma, elyaflarına ayırma işlemlerinden gelir. Bu atıklar sülfite sıvısı, ince hamur, ağartma için kullanılan kimyasal maddeler, merkaptanlar, sodyum sülfite, karbonat, hidroksiller, kağıt, kazein, kil, boyalar, yağ-gres ve elyaflar içermektedir.

Kağıt yapımında meydana gelen kirliliğin büyük kısmı kağıt hamuru hazırlama proseslerinden oluşur [8]. Kağıt makinesi atıkları ise eleklerden, duşlardan, kağıt makinesinden karıştırma tanklarından geçen sulardan oluşur. Kağıt yapımında, nihai ürüne çeşitli özellikler kazandırabilmek ve hamurun tutması amacıyla çeşitli dolgu malzemeleri eklenmektedir. Eklenen bu maddeler sonrasında kullanılan sulara, dolayısı ile atıksulara karışmaktadır. Kağıt makinesi atık sularına beyaz su denir. Kağıt hamuru yapan tesislerde çözülmüş biyokimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde içeriği yüksek atıklar oluşur. Atıksu debileri kağıt hamuru atıklarında 100-200 lt/kg kağıt hamuru ve BOİ₅'i ise 1000 2000 mg/lt'dir. Kağıt yapma işlemlerinden gelen atıkların hacmi de yaklaşık diğeri kadardır. Ancak BOİ'si kağıt hamuru atığının BOİ' sinin 1/10'u kadardır. Kağıt üretiminde yaklaşık 400-600 m³ su/ton kağıt kullanılır. En iyi cins kağıt üretiminde 1000 m³ atıksu/ton oluşur[8]. Bununla beraber modern tesislerde kağıt üretiminde 20 ile 50 ton su kullanmak yeterli olmaktadır. Ayrıca kullanılmış kağıttan, kağıt üreten tesislerde bir ton kağıt üretimi için sadece 5 ton su kullanmak yeterli olmaktadır [9].



Şekil 2.1 Kağıt endüstrisi proses özeti ve atık sularının çıkış şeması [7], [9]

2.4 SKKY'ne Göre Selüloz, Kağıt, Karton Ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde bir çok endüstriden kaynaklanan atık suların alıcı ortama deşarj kriterleri belirttiği gibi kağıt endüstrisi atıksuları için de bu değerler hammadde ve içeriklerine göre açıkça belirtilmiştir. Seçilen arıtım yöntemi her ne olursa olsun proses içeriğine bağlı olarak tabi kalınan tablo değerlerine uyulması gerekir. Deşarj standartları SKKY'nde "Tablo 13: Selüloz, Kağıt, Karton Ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları" olarak belirtilmiştir [78].

SKKY. TABLO 13: SELÜLOZ, KAĞIT, KARTON VE BENZERİ SANAYİLERİN ATIK SULARININ ALICI ORTAMA DEŞARJ STANDARTLARI

Çizelge 2.1 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yarı Selüloz Üretimi)

Alt Kategori	BOİ ₅ (kg/ton ürün)	AKM (kg/ton ürün)
Ağartılmamış kraft	15-30	12-30
Ağartılmış kraft	12-50	20-30
Sülfite kâğıt hamuru	100-200	10-100
Atık kâğıttan kâğıt üretimi	4-20	3-80
Mekanik kâğıt hamuru ve buhamurdan kâğıt, karton üretimi	5-50	5-80

Çizelge 2.2 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi (Hurda Kağıt, Saman ve Kağıttan Ağartılmamış Selüloz Üretimi)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
DEBİ	(m ³ /t)	-	150
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	870
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	80
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	4.5	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	-	8
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.3 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yarı Selüloz Üretimi)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
DEBİ	(m ³ /t)	-	100
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	800
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	50
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	3	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	-	8
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.4 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi
(Hurda Kağıt, Saman ve Kağıttan Ağartılmamış Selüloz Üretimi)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
DEBİ	(m ³ /t)	-	150
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	870
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	80
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	4.5	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	-	8
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.5 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi(Ağartılmış Selüloz Üretimi)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
DEBİ	(m ³ /t)	-	200
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	1000
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	50
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	6	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	-	8
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.6 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Saf Selüloz Üretimi)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
DEBİ	(m ³ /t)	-	230
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	1500
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	-	50
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	7	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	-	8
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.7 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Nişasta Katkısız Kağıt)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	100
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.8 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Nişasta Katkılı Kağıt)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	100
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.9 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi
(Saf Selülozdan Elde Edilen Çok İnceDokul Kağıt)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	120
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-

Çizelge 2.10 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi
(Yüzey Kaplamalı, Dolgulu Kağıt)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	75
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.11 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayiv(% 5 ten Fazla Odun Lifleri
İhtiva Eden Ancak Kırpıntı Kağıt Yüzdesi Yüksek Olmayan Kağıt)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	100
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.12 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi
(Kırpıntı Kağıttan İmal Edilen Kağıt)

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	120
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
RENK	(Pt-Co)	280	260

Çizelge 2.13 Sektör: Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Parşömen Kağıdı) [78]

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	100
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
RENK	(Pt-Co)	280	260

KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ARITIM YÖNTEMLERİ

3.1. Kağıt Endüstrisinde Kullanılan Klasik Arıtım Yöntemleri

Kağıt endüstrisi atıksuları genellikle birincil ve ikincil arıtma yöntemleri ile arıtılabilir. Askıda katı maddeler; flotasyon, çöktürme veya filtrasyon ile uzaklaştırılabilir. Biyolojik arıtma, aktif çamuryada mekanik havalandırmalı lagünler sayesinde gerçekleşebilir. Kağıt endüstrisi atıksularında ki nütrient eksikliği sebebiyle biyolojik arıtma verimini arttırmak adına nutrient ilavesi yapılabilir. Ayrıca biyolojik arıtma sonrasında suda renk kalabilir. Bu sebeple rengi gidermek amacıyla atıksu kimyasal arıtmadan geçirilir. Kimyasal arıtma sürecinde kireç, alüm gibi maddeler kullanılır. Suyun tekrar kullanılabilmesi için aktif karbon ile ileri arıtma teknikleri kullanılarak rengin tümü giderilebilir.

Kağıt endüstrisi atıksuları genellikle aşağıda ki yöntemler ile arıtılabilir:

- Geri kazanma yöntemleri
- Mekanik arıtma yöntemleri
- Kimyasal arıtma yöntemleri
- Aktif çamur yöntemi
- Oksidasyon hendekleri
- Mekanik havalandırma havuzlar
- Stabilizasyon havuzları

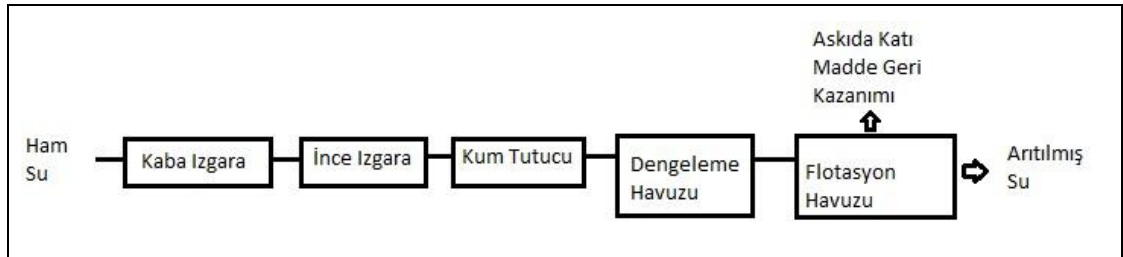
3.1.1 Geri Kazanma Yöntemleri

Günümüzde bir çok tesiste olduğu gibi kağıt endüstrisinde de atık arıtımı ve geri kazanım adına tam kapalı yada kısmen kapalı Save-ALL diye adlandırılan çevreci sistemler mevcuttur. Buzeri kazanım sistemleri içerisinde kibaşıka işlemler; filtrasyon, çökeltme ve flotasyon şeklindedir. Böylece atık kontrolü ile birlikte bir çok dolgu maddesi de geri kazanılmış olur. Bu nedenle endüstriyel tesislerin atık yönetim planlarını oluştururken, atık uzaklaştırma yöntemleri içerisinde tekrar kullanım ve yararlı kullanım yöntemlerinin oranlarını artırmaya yönelik hedefler belirlemeleri ve bu amaçla daha ekonomik ve çevre dostu yeni yöntemlerin gelişimini takip etme ve uygulama konusunda daha girişimci olmaları gerekmektedir [13].

3.1.2 Mekanik Arıtma Yöntemleri

Mekanik arıtım yöntemleriaskıda ki maddeleri uzaklaştırmada kullanılır.

Genellikle ilk ve son çökeltim, filtrasyon ve flokülasyon mekanik arıtma yöntemleridir. Çökeltim havuzu sayesinde iri ve kendiliğinen çökebiyen maddeler toplanır. Filtrasyon ve flotasyon işlemleri ile küçük ve çökelimi zor maddeler tabandan verilen küçük hava kabarcıklarına yapıştırılarak yüzeyden sıyrılır.



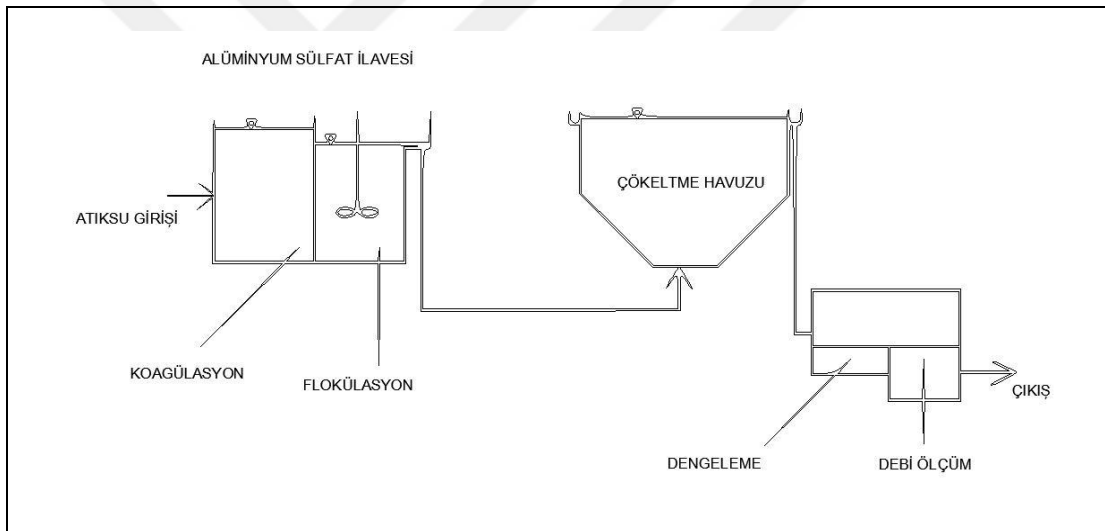
Şekil 3.1 Kâğıt fabrikaları atıksularının arıtılmasında kullanılan bir arıtma tesisinin akım şeması

3.1.3 Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kağıt endüstrisi atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan AKM'in giderimi için ilk olarak çökeltme havuzları kullanılır. Ancak ilk arıtım olarak yapılan bu mekanik işlem yetersiz kalmaktadır. Bu çökeltme işlemlerinde giderim verimini arttırmak için kimyasal Bu veriler, ağın farklı sonuçlar için tahmin yeteneğinin geliştirilmesi adına, ağa rastgele bir şekilde tanıtılmıştır. Epoch sayısı her model için sabit tutulmuş olup 2000 iterasyon olarak belirlenmiştir. Optimum epoch sayısının belirlenmesi yapay sinir ağları için

önemlidir çünkü fazla ya da az sayıda iterasyonda alt seviye ya da üst seviye uyumsuzlukları ortaya çıkabilir. . Bu durumda, modelin, örnekleri öğrenmek yerine ezberlediğini söylemek mümkün olup, farklı örnekler ve gerçek değerler için başarılı sonuçlara ulaşılamayacağı açıktır.

arıtma yöntemlerinden yararlanılır. Kimyasal arıtmada koagülant olarak Alüminyum Sülfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$], Demir(2) Sülfat [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$], Demir(3) Klorür [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], kireç kullanılabilir [14], [15]. Bu eklentiler ile atıksuda bulunan koloidal ve renk veren maddeler sudan uzaklaştırılır. Ancak kimyasal arıtma amacıyla kullanılan tüm bu eklentilerin yani koagülant maddelerin pahalı olması, eklenen her koagülant maddenin çamur olarak geri dönüşü ve bertarafı zorunlulu nedeniyle yüksek maliyetlere sebep olmaktadır. Bu sebeple kağıt sanayisinde pek tercih edilmeyen bir yöntemdir.



Şekil 3.2 Kâğıt fabrikaları atıksularının arıtılması için kullanılan bir kimyasal arıtma tesisinin şeması

3.1.4 Aktif Çamur Yöntemi

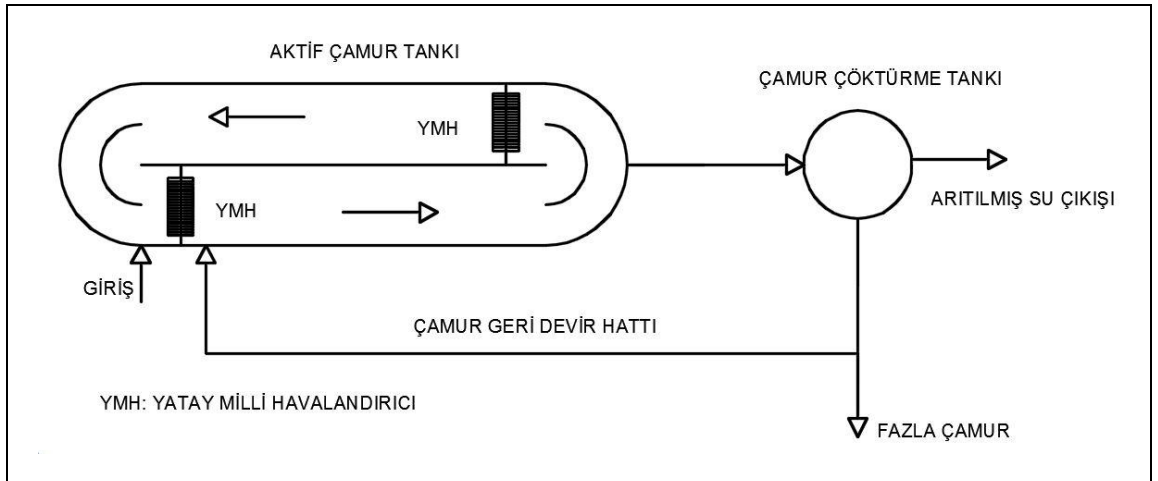
Kağıt endüstrisi atıksuları çözünmüş katı madde, askıda katı madde ve lif içerikli atıksular olmasına karşın nutrient yani azot ve fosfor yönünden eksik sulardır. Bu sebeple direk biyolojik olarak arıtıma müsait değildir. Ancak azot ve fosfor içerikli tuzların ilavesi yada azot ve fosfor yönünden zengin olan evsel atıksular ile karıştırılarak biyolojik arıtmaya sokulabilir.

Bununla birlikte kâğıt endüstrisi atıksularının biyolojik ayrışabilirliği zor olan organik bileşikler de içerdiğinden dolayı uzun havalandırılmalı ve iki kademeli olarak biyolojik

arıtımı gerekebilir. Temel işletme parametrelerinden pH, nutrient, aşı, sıcaklık ve oksijen teminin optimum olması halinde kağıt endüstrisi atıksuları aktif çamur yöntemi ile %75–96 giderim verimi ile arıtılabilir. Ayrıca yeterli uzun havalandırma (ortalama 24 saat gibi) ve biyokütle adaptasyonu ile %90–98 BOİ giderimi elde edilebilir.

3.1.5 Oksidasyon Hendekleri

Oksidasyon hendekleri ile giderimi yapılacak kağıt atıksuları genellikle Save-All'lerden sonra aktarılır, bu sayede sistemin çalışması adına düşük organik yükleme hedeflenir. Uzun havalandırmalı aktif çamur sürecinin tek farkı hidrolik alıkonma süresinin en az 18 saat olmasıdır. Süreç yüksek KAS'nde (düşük F:M'de) işletilir ve tüm mikroorganizmalar için yeterli substrat yoktur. Bunun sonucunda mikroorganizmalar birbirleriyle rekabet ederler ve substrat yokluğunda iç solunuma girerek kendi hücrelerini tüketirler. Bu durum çıkış suyu kalitesinin yükselmesine ve düşük çamur üretimine neden olur. Arıtma verimi % 90'dan daha fazladır. Bu süreçlerde ön çökeltme havuzu genellikle uygulanmaz. Sistemin olumsuz yanları, yüksek oksijen gereksinimine sahip olması ve dolayısı ile enerji ihtiyacıdır. Ayrıca gerekli alıkonma süresinin sağlanması için büyük havuz hacmi gerektirmesidir. Bununla beraber bakım ve işletmeleri kolaydır, koku ve sinek mahzuru yoktur.



Şekil 3.3 Oksidasyon hendeği aktif çamur sürecinin şematik diyagramı

3.1.6 Mekanik Havalandırmalı Lagünler

Kâğıt fabrikası atıksularının arıtımı için kullanılan bir başka yöntemde 5–10 gün bekleme süreli olan yüzeysel havalandırmalı yani mekanik havalandırmalı havuzlar, lagünlerdir. Mekanik havalandırmalı lagünlerin yüzeysel havalandırmanın verimliliği açısından büyük boyutludurlar ve bu havuzların kullanılması arazi koşulları ve konumuna bağlıdır. Mekanik havalandırmalı lagünler fazla arazi ihtiyacı olan tesisler olmakla beraber basit ve dayanıklıdır.

3.1.7 Stabilizasyon Havuzları

Bu sistemlerde temel amaç, sisteme dışarıdan enerji verilmeden arıtımın doğal yollarla gerçekleşmesidir. İşletme mekanizması; dengeleme, ön çökeltim ve organik maddelerin anaerobik çürütülmesi, aerobik oksidasyon şeklindedir.

İşletimin basitliği ve güvenilirliği sistemi oldukça avantajlı kılmaktadır ancak sistem doğal döngü ile gerçekleşmesi sebebi ile yavaş olmaktadır ve bu sebeple büyük havuzlar gerekmektedir.

Sistem güvenilirliğinin yanında yüksek giderim verimlerinin beklenmemesi gerektiği, dolayısı ile yerleşim ve tarım arazilerinden uzakta konumlandırılması tercih edilir.

3.2 Elektrokimyasal Arıtım

Son yıllarda, arıtım sonrası oluşan atıklar nedeniyle çevresel önemi ve ekonomik verimi sebebiyle elektrokimyasal arıtma metotları dikkat çekmektedir. Ayrıca organik kirletici içeren atıksuların biyolojik olarak arıtımının kolay olmaması, elektrokimyasal arıtım yöntemlerine yönelmiştir [16]. Atıksu arıtımında kullanılan bilinen fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin bir çok avantajı ve dezavantajı bulunmaktadır. Bunlar; arıtım prosesinin kontrolü, çamur miktarı, arıtım için kullanılan kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, arıtma tesisi için gerekli alanın büyüklüğü gibi dezavantajları mevcuttur. Tüm bu ve benzeri dezavantajları ortadan kaldırmak içindaha etkili ve ekonomik bir arıtma yöntemi olan elektrokimyasal yöntemi tercih sebebi olmaya başlamıştır.

Elektrokimyasal yöntemler, gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmekte ve endüstriyel proseslerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni

ufuklar açmaktadır. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeyi bozmamasıdır [17]. Çeşitli çalışmalarda elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı ile; öncelikle renk, bulanıklık ve KOİ giderimi amaçlanmış ayrıca demir konsantrasyonu, iletkenlik ve toplam sertlik giderimide gözlemlenmiştir. Genel anlamda, elektrokimya elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle yürüyen yükseltgenme, indirgenme reaksiyonlarının tümünü içine alan bilim dalıdır [4]. Elektrokimyasal süreçlerde redoks tepkimeleri her zaman olur.

3.2.1 Faraday Yasası

Metalin kütle dönüşümünü gösteren yasa Faraday yasası olarak bilinir[10]. Bu dönüşüme göre, sisteme verilen elektrik yüküne bağlı olarak metal elektrotların kütlelerinde değişim olur. Elektrik katılarda elektronlar tarafından iletildiğinden 1.0 mol elektronun taşıdığı yük 96485 C'dur ve bu miktar elektrik yükü "1.0 Faraday (F)" olarak bilinmektedir [4].

3.2.2 Elektrokimyasal Hücre Potansiyeli

Aralarında gerilim farkı olan iki elektrot arasında bir dış iletken aracılığı ile elektron akışı mevcut ise bu bir elektrokimyasal süreçtir. Bu süreçte ki gerilim farkı "elektromotor kuvveti, pil gerilimi yada elektrokimyasal hücre potansiyeli" olarak adlandırılabilir. Birimi volt'tur. Bilinçli olarak oluşturulan bir sistemde pil gerilim değeri daima 0'dan büyüktür. Pil gerilimi sadece basınç, derişim ve sıcaklığa bağlıdır.

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT \log Q}{nF} \quad (3.1)$$

Burada;

E° : Standart elektromotor kuvveti (pil gerilimi),

R : Gaz sabiti,

T : Mutlak sıcaklık,

F : Faraday sabiti,

n : Reaksiyon sırasında alınan verilen elektron sayısı,

Q : Kütlelerin etkisi ifadesidir.

3.3 Elektrokimyasal Arıtım Türleri

Elektrokimyasal arıtım süreçlerinin genel mekanizmasında koagülasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur ve ayrıca elektrokimyasal arıtım temelde 3 yöntemden oluşur. Bu farklı yöntemler aynı anda kombine çalışabildiği gibi tek tek de çalışabilmektedir. Bunlar; elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyondur. Bu 3 farklı prosesin var oluşu giderim verimini olumlu etkilemektedir [19], [2].

3.3.1 Elektroflotasyon

Elektroflotasyon yöntemi, atıksular içerisinde bulunan organik ve çözölmüş çok küçük partiküller halinde bulunan süspansiyon maddelerin elektrik akımı kullanılarak, elektrotlarda suyun elektrolizi sonucu oluşan H₂ ve O₂ gibi gaz kabarcıklarıyla birleşerek su yüzeyine yükselmesi ve yüzeyde oluşan bu çamurların sıyrıcılar yardımı ile uzaklaştırılması işlemidir.

Anotta Meydana Gelen Reaksiyonlar;



Katotta Meydana Gelen Reaksiyonlar;



Elektroflotasyon işleminde arzu edilen giderim veriminin yakalanması elektrotun ham maddesine, akım yoğunluğuna, atıksu iletkenliğine, atıksu pH'ına, gaz kabarcıklarının miktarına ve hacmine bağlı olarak değişmektedir [18]. Elektroliz sonucu saf kabarcıkların oluşması, korozyona sebebiyet vermemesi açısından ve ayrıca akım yoğunluğu, kabarcık hacmi, miktarı ve hızına etkisi sebebiyle katot elektrodu materyali

olarak elik tercih edilir. Anot elektrodunda ise, atıksuyun içeriğine bağlı olarak Fe, Al, Grafit, Pb, Pt, TiO₂, IrO_x, Ti/TiO_x kullanılabilir. Ancak; maruz kaldığı voltaj nedeniyle zamanla kolaylıkla çözünmeleri ve büyük hacimli H₂ ve O₂ gazları oluşturmaları sebebiyle Al ve Fe anotlar pek tercih edilmemekte ve onların yerine daha kararlı Ti/IrO_x tercih edilmektedir [10].

3.3.2 Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyonda Ti, Ru, Pt, paslanmaz elik gibi çözünmeyen elektrotların kullanılması sonucu oluşan O₂ ve H₂ gibi gazlar ile oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu oksidasyon sayesinde bir çok madde okside olurken aynı zamanda biyolojik olarak parçalanması zor olan maddeler kolaylıkla parçalanabilir organik bileşikler haline, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülür.

Ayrıca; anotun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları klora dönüşebilir veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da ayrıca oluşabilir.



Klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle bazı organik bileşikleri okside edebilir. Yapılan çalışmalarda atıksu tipine bağlı olarak farklılık gösterse dahi elektrooksidasyon prosesinde ortalama % 90 oranında KOÇ giderimi elde edilebilmektedir.

Elektrooksidasyon prosesleri literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır [20].

3.3.3 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon; günümüzde yüksek arıtım verimi ve pahalı kimyasal madde kullanımına gerek kalmadan uygulanabilirliği sebebiyle evsel içerikli atıksular [1], ağır metal içerikli atık sular [21], arsenik ve nitrat içerikli atıksular [22],[23] arıtımında ve ayrıca kağıt endüstrisi [24], boya endüstrisi [25], gıda endüstrisi [26], biodizel endüstrisi [27], tekstil endüstrisi [28] gibi bir çok endüstri atık suyu arıtımında tercih edilmektedir. Elektrokoagülasyon  z neabilen ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip olan bir metal elektrot sayesinde kimyasal atıksuların arıtım sürecidir. Ayrıca elektrokoagülasyon prosesi ile

arıtımın esası; koagülan olan maddenin elektroliz hücresinde, anot materyali olarak seçilmesi ve elektrik akımı aracılığı ile ortama iletilmesine dayanmaktadır.

Koagülasyon işleminin kimyasal olarak yapıldığı klasik arıtmalarda ortama Fe^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının kimyasal madde olarak ilavesi gerçekleşirken, bu durum elektrokoagülasyon proseslerinde katot olarak seçilen Fe ve Al metallerinin elektroliz sonucu çözünüp ortama iyon olarak geçmesi şeklinde gerçekleşmektedir.

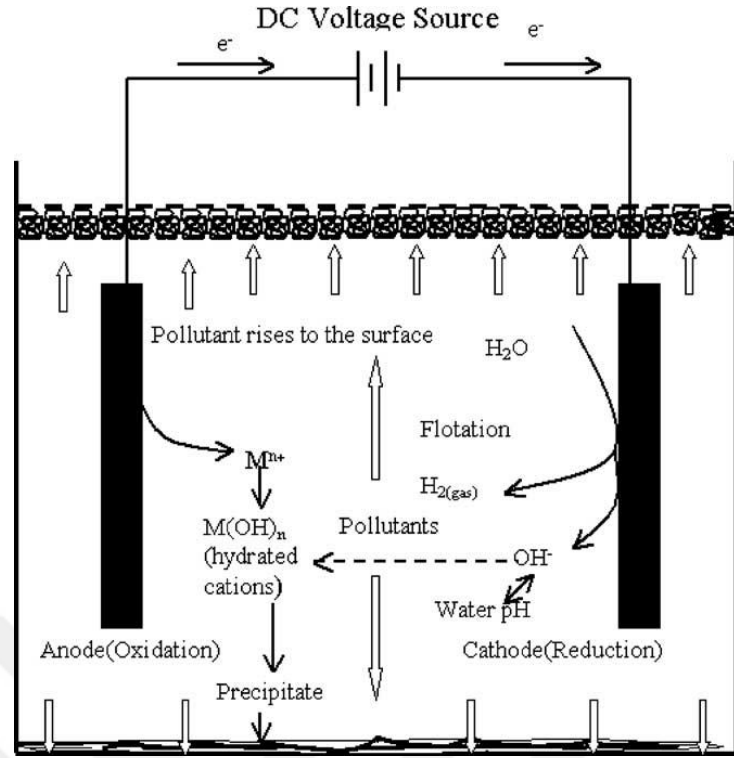
Elektrokoagülasyonda gerçekleşen reaksiyonlardan katot elektrodunda gerçekleşenler daha baskın gelmekte ve ortamın pH'sı zaman içerisinde yükselmektedir. Kullanılan elektrot cinsine bağlı olarak oluşan metal iyonları ve hidroksil iyonlarının yeterlikonsantrasyona ulaşmalarıyla, yeşil renkli $Fe(OH)_2$, kahverenkli $Fe(OH)_3$ veya beyazrenkli $Al(OH)_3$ flokları rahatlıkla gözlemlenebilir [18].

Bir elektrokoagülasyon prosesinde birbiri ardına gerçekleşen 3 aşama olduğu kabul edilmektedir:

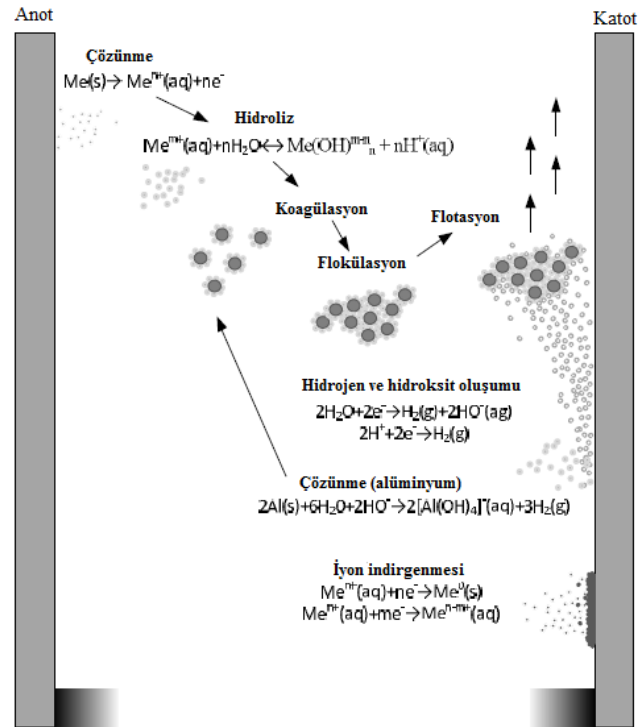
1. Tükenebilir elektrotlardan koagülantların oluşumu,
2. Kirleticiler maddelerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların bozulması,
3. Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması [29].

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır;

- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır. Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır [1], [30].



Şekil 3.4 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması [31]



Şekil 3.5 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması [32]

Çizelge 3.1 Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları [33]

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
Anot elektron verir.	Katot elektron alır.
Anotta yükseltgenme	Katotta indirgenme
Anodik çözünme: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	Katodik birikme: $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
Anyonlar anotta toplanır	Katyonlar katotta toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anot oksijen: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	Katotta hidrojen: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$
Klor var ise: $2\text{Cl}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$	Gazın indirgenmesi: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum ve demir elektrot kullanıldığında sulu ortamda iyonları ortamın pH değerine bağlı olarak farklı hidroksil kompleksleri oluşturur.

Al elektrodun çözülmesi;



Fe elektrodun çözülmesi;

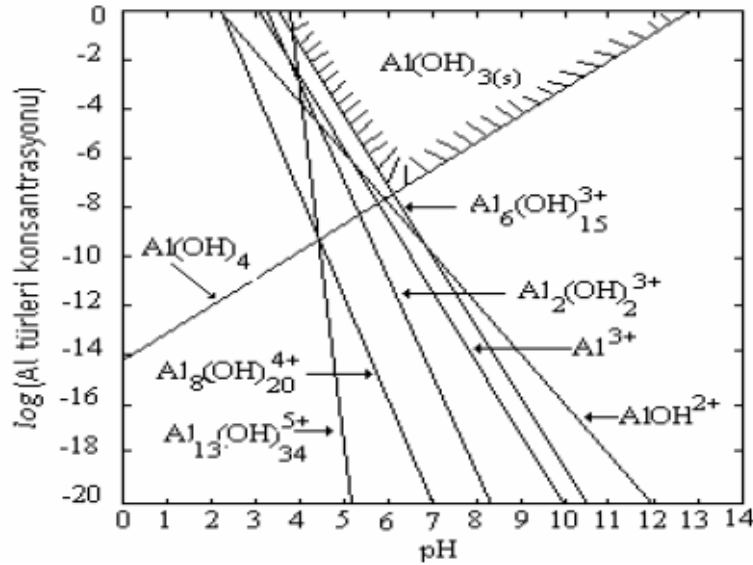


Sulu ortamda Al^{+3} iyonlarının oluşturduğu hidroksil kompleks türleri Çizelge 3.2.'de belirtildiği gibidir.

Çizelge 3.2 Sulu ortamda oluşan Al^{+3} hidroksi kompleks türleri [35]

Reaksiyon	LogK
$Al^{+3} \leftrightarrow Al(OH)^{+2} + H^+$	-5,02
$2Al^{+3} \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{+4} + 2H^+$	-6,27
$6Al^{+3} \leftrightarrow Al_6(OH)_{15}^{+3} + 15H^+$	-47,00
$8Al^{+3} \leftrightarrow Al_8(OH)_{20}^{+4} + 20H^+$	-68,70
$13Al^{+3} \leftrightarrow Al_{13}(OH)_{34}^{+5} + 34H^+$	-97,39
$Al^{+3} \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,57
$Al(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Al_{(s)}^{+3} + 3OH_{(s)}^-$	-32,34

Sulu ortamda Al^{+3} iyonlarının pH etkisinde oluşturduğu hidroksil kompleks türleri Şekil 3.6'da belirtildiği gibidir.



Şekil 3.6 Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi [34]

Alüminyum elektrotların elektrolitik çözelti içerisindeki formu düşük pH değerlerinde katyonik tek moleküllü Al^{+3} ve $Al(OH)_2^+$ şeklindedir. Bu iyonlar değişik pH aralıklarına bağlı olarak monomerleşerek yada $Al_n(OH)_{3n}$ şeklinde polimerleşerek bulunabilirler.

Monomerik alüminyum türleri: $[Al(OH)]^{+2}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2]^{+4}$, $[Al(OH)_4]^-$

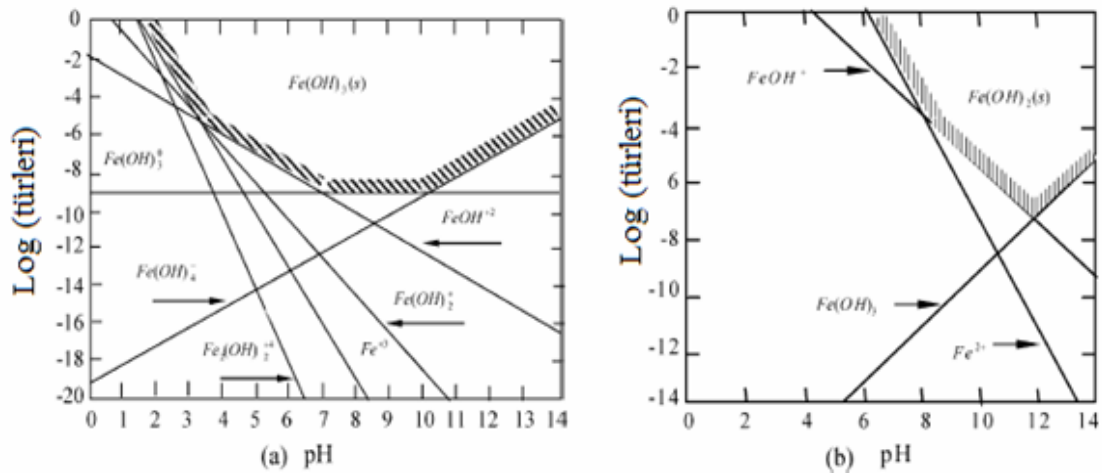
Polimerik alüminyum türleri: $[Al_6(OH)_{15}]^{+3}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{+4}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{+4}$, $[Al_{13}(OH)_{34}]^{+5}$

Sulu ortamda Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonunun oluşturduğu hidroksil kompleks türleri Çizelge 3.3’de belirtildiği gibidir.

Çizelge 3.3 Sulu ortamda oluşan Fe^{+3} ve Fe^{+2} hidroksi kompleks türleri [35]

Reaksiyon	LogK
$\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{+2} + \text{H}^+$	-3,00
$\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6,40
$\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^{+4} + 2\text{H}^+$	-3,10
$\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-13,10
$\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23,50
$\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8,30
$\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-17,20
$\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-32,00
$\text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46,40

Sulu ortamda Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarının pH etkisinde oluşturduğu hidroksil kompleks türleri Şekil 3.6’da belirtildiği gibidir.



Şekil 3.7 Sulu Ortamda demir Kompleksleri ve pH ilişkisi [36]

Demir anodun elektrolitik çözeltilerdeki ürünleri düşük pH değerlerinde $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi anyonik türlerdir. Daha sonra bu türler pH değerine göre önce $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ’ye ardından $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n}$ veya $\text{Fe}_n(\text{OH})_{3n}$ formülüne göre polimerleşirler. Demir elektrot kullanımı ile

pH 7-10 aralığında monomerik, pH 3,5-7 aralığında polimer ve polimeleşme eğiliminde, pH 10 üzerinde ise polimerik olarak $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ formunda bulunur.

Monomerik demir türleri: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$

Polimerik demir türleri: $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{+4}$.

3.3.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Elektrokoagülasyon prosesinin de diğer prosesler gibi avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Elektrokoagülasyonun avantajları;

- EC küçük kolloidal partiküllerin kararlı hale getirilip giderilmesinde kimyasal koagülasyona oranla daha etkilidir,
- Arıtım sonrası çıkış suyu renksiz, kokusuz ve berraktır,
- EC da daha az ve daha kararlı çamur oluşur,
- EC ekipmanlarının kullanımı kolaydır,
- EC prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese entegre şekilde güneş panellerinden temin edilebilir,
- EC'da kimyasal eklemeye gerek yoktur. Bu yüzden işletme ve bakımı kolaydır,
- EC tarafından oluşturulan çamur öncelikle metal oksit/hidroksitlerden oluştuğundan suyun temizlenmesine kolayca eğilim göstermektedir,
- EC tarafından oluşturulan floklar benzerdir ama EC flokları daha büyük olma eğilimindedirler. Ayrıca oksitlere karşı dirençli ve stabildir. Böylece filtrasyon ile daha hızlı ayrılabilirler,
- EC prosesi uygulanan elektriksel alanın daha hızlı hareketinden dolayı daha küçük kolloidal parçaların azaltılmasında daha avantajlıdır. Böylece koagülasyon daha kolay gerçekleşir,
- EC prosesi kimyasal madde kullanımını iptal etmektedir. Böylece atık suların kimyasal koagülasyonu sırasında kimyasal katılım ile oluşan yüksek konsantrasyonlu ikinci bir kirlilik oluşma ihtimali ve kimyasalları nötrleştirme problemi yoktur,

- Elektroliz sırasında oluşan gaz köpüğü kirlilikleri çözeltinin en üst noktasına taşıyabilir. Burası kirliliklerin daha konsantre olmasını sağlayan, toplayan, ayrılmasını sağlayan yerdir,

- Düşük hacimde ve daha kolay suyunu verebilen çamur elde edilir [1],[20].

Elektrokoagülasyonun dezavantajları;

- Elektrotlar oksidasyon sonucu atık suda çözülmemektedir ve bu da düzenli olarak yenisiyle değiştirilmesini gerektirmektedir,

- Proses için gerekli elektrik kullanımı birçok yerlerde problemli olabilir,

- Su geçirmez oksit tabakası katot üzerinde oluşarak elektrokoagülasyon prosesinin etkisinin kaybetmesine sebebiyet verebilir,

- Atık su süspansiyonlarında yüksek iletkenlik gereklidir,

- Jelatinimsi hidroksit bazı durumlarda çözülme eğiliminde olabilir [30], [33], [39].

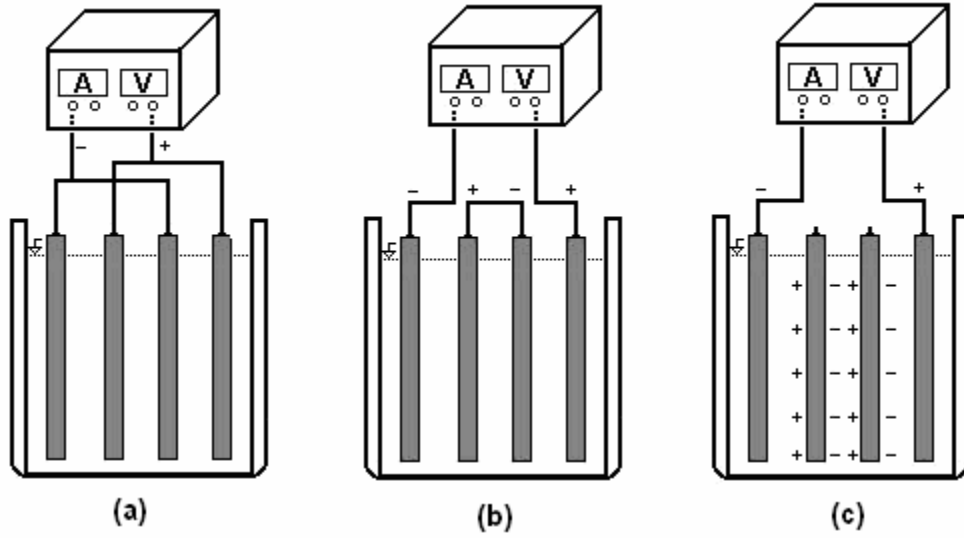
3.3.3.2 Elektrokoagülasyon Prosesinde Kullanılan Elektrot Bağlantı Tipleri

Elektrokoagülasyon proseslerinde reaktörler elektrotların yerleştirilme biçimleri yani dikey veya yatak olarak yerleştirilmelerine göre 2 farklı şekilde işletilebilir. Ayrıca elektrotların bağlanma şekillerine görede işletme şekilleri farklılık gösterebilir. Bağlanma şekillerine göre monopolar paralel(MP-P), monopolar seri(MP-S) ve bipolar olarak dizayn edilebilirler.

MP-P sisteminde güç kaynağının (+) ve (-) uçları elektrotlara sırasıyla bağlanmıştır. Bu sistemde her bir elektrot anot ve katot olarak davranmaktadır. Böylece, seri bağlantıya oranla daha düşük potansiyel fark gereklidir.

MP-S sisteminde sadece dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanırken, iç elektrotlar ise bir iletken vasıtasıyla birbirlerine bağlanmışlardır. Her bir elektrot anot ya da katot olarak görev yapmaktadır.

BP-S sisteminde ise dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanmış olup, iç elektrotların güç kaynağı ile ya da kendi aralarında bir bağlantıları yoktur. Bu sistemde sadece dıştaki elektrotlar anot ve katot olarak yani monopolar olarak görev yaparken, içteki elektrotların bir yüzeyi (+) yüke sahip iken, bir yüzeyi de (-) yüke sahiptir yani bipolardır [37].



Şekil 3.8 Elektrokoagülasyon elektrot bağlantı sistemleri, (a) MP-P sistemi, (b) MP-S sistemi, (c) BP-S sistemi [37]

3.3.3.3 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemlerinde İşletme Şartlarının Etkisi

Suların arıtımında kullanılan elektrokimyasal yöntemlerin verimine çeşitli parametreler etki etmektedir. Bu parametreler; suyun kimyasal yapısına ve içeriğine, iletkenliğine, pH değerine, iletkenliğine ve muhteviyatındaki partiküllerin büyüklüğüne bağlıdır[38]. Bununla beraber reaktörde ki elektrotların dizilişine, tipine, yüzey alanlarına, reaksiyon süresine ve akım yoğunluğuna bağlıdır.

3.3.3.4 Elektrot tipi

EC proseslerinde arıtım verimini etkileyen parametrelerin en önemlisi seçilen elektrot tipidir. Çünkü prosesin başından sonuna kadar arıtım türünü etkilediği gibi giderim veriminde de birinci dereceden önemlidir. Giderim yöntemleri için farklı prosesler olduğu gibi elektrokimyasal reaksiyonların farklılığı da elektrotların tipine bağlıdır. Ayrıca aynı suya farklı reaktörlerde farklı tip elektrot kullanılarak aynı yöntem elektrokimyasal arıtım uygulandığında farklı reaksiyonların gerçekleştiği ve farklı giderim verimlerinin elde edildiği gözlemlenir. Bu sebeple arıtım yapılacak suların içeriğine bağlı olarak optimum çalışma koşullarında çalışmalar yapılarak en uygun elektrot kullanılmalıdır.

3.3.3.5 Elektrotların Yerleşimi

Proses süreçlerinde uygun elektrot seçimlerinin önemi olduğu kadar elektrotların reaktör içerisinde yerleştirilme şekilleride oldukça önemlidir. Bu yerleşim yatay ve dikey olmakla beraber, elektrotların monopolar yada bipolar olarak kullanılması, seri veya paralel bağlanması da arıtım verimine oldukça etki etmektedir.

3.3.3.6 Akım Yoğunluğu

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde akım optimizasyonu çok önemlidir. Bu önemli durum iki açıdan öne çıkmaktadır. Birincisi; elektokoagülasyon proseslerinde, akım yoğunluğunun olması gerekenden az oluşu reaksiyon süresini uzatıp, beklenen verimin elde edilmesini etkileyebilir yada akımın yoğunluğunun fazla oluşu arıtım süresini kısaltabilir ancak fazla çamur oluşumuna ve koku problemine neden olabilir. İkincisi ise; gereğinden fazla akım uygulanması maliyet artışını ortaya çıkabilir.

3.3.3.7 pH

Elektrolitik reaksiyonlar sulu ortamlarda gerçekleştiği için suların pH değerleri gerçekten önemlidir. Suyun pH değeri, elektrooksidasyonda hidroksil radikallerinin oluşumundan, elektokoagülasyon elektrot tipine bağlı olarak metal hidroksitlerin oluşumunda etkilidir. Arıtım yöntemlerinde hidroksil radikallerin oluşma oranları pH derecesine bağlı olarak azalabilir ve aynı şekilde elektokoagülasyonda çökecek bileşiklerin oluşumu olumsuz yönde etkilenebilir veya gerçekleşmeyebilir. Giderim verimleri başlangıç pH değerine bağlı olduğu kadar son durum pH değerine de bağlıdır [40].

3.3.3.8 Arıtım Süresi

Arıtım süresi hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın çok önemlidir, aksi takdirde beklenen verim sağlanamayabilir. Bu sebeple arıtım süreleri için optimizasyon çalışması yapılması gerekir. Elektrokimyasal yöntemlerden elektokoagülasyon prosesinde yeterli bekleme süresi sağlanmazsa yeterli koagülant oluşumu sağlanamaz ve verim düşebilir. Çözültiden kirletici parametrelerin gideriminde direkt olarak elektrotlar tarafından

Üretilen iyon konsantrasyonu önemlidir. Elektroliz süresi artarsa, iyonların konsantrasyonu ve onların hidroksit flokları artar [41].

Ancak uzun süreli arıtımlarda ise fazla çamur ve koku oluşu gözlemlenebildiği gibi maliyetide arttıracaktır.

3.3.3.9 İletkenlik Ve Sıcaklık

Elektrokimyasal süreçlerde suyun iletkenliği bir diğer önemli husustur. Aksi takdirde iyonların transferi ve beklenen reaksiyonların gerçeklemesi zorlaşır. Bu sebeple iletkenliği olması gerekenden az olan sulara NaCl ilavesi yapılarak iletkenlik sağlanır. Ayrıca işlem görecek suyun sıcaklığı bekleme ve reaksiyon süresinde oluşacak bileşikler ve geri bozunumlar açısından önemlidir.

Yukarıda belirtilen tüm bu parametreler için uygun optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra optimum giderim verime ulaşılmaya çalışılmalıdır.

YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.1 Gerçek Atıksular İle Yapılan Çalışmalar

Katal vd. tarafından kağıt fabrikası atıksuyuna alüminyum ve demir elektrotların farklı kombinasyonu yapıp, elektrokoagülasyon prosesi uygulanmış. pH, sıcaklık ve akım yoğunluğunun, renk, fenol ve KOİ giderimindeki etkileri araştırılıp ve Al-Al, Al-Fe, Fe-Al ve Fe-Fe elektrotları ile çalışılmış. Atıksu karakterizasyonunda; pH 6,4 , KOİ 1700mg/L , fenol 34mg/L ve renk absorbansı 600nm'de 0,34 bulunmuş, optimum çalışma şartlarında ise pH 5-7 aralığı en uygun değer belirlenmiş ve minimum maliyet değeri ile en hızlı arıtımı sağlayan akım yoğunluğu 70mA/cm² gözlemlenmiş. Ayrıca aynı koşullarda farklı elektrot kombinasyonlarında sıcaklık 20°C'den 60°C'ye kadar olumsuz etki yaparak giderim verimini %20'den fazla olumsuz etkilediği, optimum elektroliz süresi olarak 30 dakika belirtilmiştir. Proses boyunca pH değerinin değiştiği ve ilk pH'ın 7'den küçük olması durumunda pH değerinin arttığı gözlemlenmiş. Bununla beraber Al-Al kombinasyonunun renk giderimi için Al-Al kombinasyonunun, KOİ ve fenol giderimi için ise Fe-Fe ikilisinin daha yüksek giderim verimleri verdiği belirtilmiş [42].

Uğurlu vd. Muğla bölgesinde bulunan kraft ağartma fabrikası atıksuyunu elektrokoagülasyon prosesinde farklı akım yoğunluğunda, farklı elektrotlar ile çeşitli elektroliz sürelerine(1-2,5-5,7dk) maruz bırakarak lignin, fenol, KOİ ve BOİ giderimini araştırmış. Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmada kullanılan atıksuyun; üretim sonrası sedimentasyon havuzlarına iletilip, ardından havalandırma lagunlarında 1 hafta bekletildiği ve sonrasında Gökova körfezine derin deşarj edildiği belirtilmektedir. Numunelerin lagun sonrası deşarj öncesi bir noktadan alındığı paylaşılmaktadır. Atıksu karakterizasyonunda; fenol ve lignin 605nm'de spektrofotometride ölçülen değerinin

sırasıyla 0,535 ve 13514 olduğu, KOİ 426mg/L ve BOİ 25,52mg/L olduğu paylaşılmış. Yapılan deneyler sonucu her iki elektrot türü için 12V sabit hücre voltajı, 2 dakika elektroliz süresi ve $4,8\text{mA}/\text{cm}^2$ gibi işletme koşullarının bu kirletici türleri için yeterli giderimi sağlayabildiği paylaşılmış. Ayrıca; 7,5 dakikadan sonra alüminyum elektrot kullanıldığında %80 lignin, %98 fenol, %70 BOİ ve %75 KOİ giderimi, Fe elektrot kullanıldığında; sırasıyla %92, %93, %80 ve %55 giderim elde edilmiş. 2,5 dakikadan sonra her iki elektrot türü için %80 lignin giderimine ulaşılmış. Elektrolitin iç direncine bağlı olarak organik maddelerin elektrotlara transfer hızının artabileceği ve dolayısı ile giderim verimlerinin artabileceği belirtilmiş. Ayrıca, Al elektrodun KOİ hariç diğer maddelerin gideriminde daha başarılı olduğu ve BOİ giderimi için KOİ'ye göre daha fazla elektroliz süresine ihtiyaç olduğu belirtilmiş [43].

Zodi vd. bu çalışmalarında Fransa Lorraine'de bulunan hamur ve kağıt fabrikasının arıtma tesisi çıkış sularına üçüncül arıtım olarak elektrokoagülasyon prosesi üzerinde çalışılmış. Arıtma tesisi dizaynı ızgara, çökeltim havuzu ve aktif çamur ünitesinden oluşmaktadır. Son üniteden alınan arıtılmış suya EC prosesi uygulanmış, organik olmayan mikro kirletici olarak arsenik konsantrasyonu ve prosesi sonrası oluşan çamur SVI değerleri değerlendirilmiş. Atıksu karakterizasyonu olarak; pH 7,7 , KOİ 285mg/L, çözünmüş organik karbon (ÇOK) 75mg/L, arsenik $3,8\mu\text{g}/\text{L}$ bulunmuş. EC prosesi sonucu ÇOK giderimi %24-46 ve KOİ giderimi %32-68 bulunmuş. Ayrıca UV-visible spektroskop ile yapılan okumalar sonucu arıtılmış suyun aromatikliğinde bir azalma olduğu ve lignin giderimi olduğu belirtilmiş. Organik olmayan mikro kirletici olarak arsenik konsantrasyonunun $3,8\mu\text{g}/\text{L}$ 'den Al ve Fe elektrot kullanımı ile sırasıyla $0,4\mu\text{g}/\text{L}$ ve $0,5\mu\text{g}/\text{L}$ 'ye indiği gözlemlenmiş. Al elektrot kullanıldığında 90 dakika elektroliz süresi ve $100\text{mA}/\text{m}^2$ akım yoğunluğunda arsenik giderimin %91,5'den fazla olduğu, Fe elektrot kullanıldığında $100\text{mA}/\text{m}^2$ 'de %86 ve $150\text{mA}/\text{m}^2$ 'de %88 giderim olduğu gözlemlenmiş ancak Fe elektrot kullanımında giderim hızının daha fazla olduğu belirtilmiş. Gözlemlenen bir diğer parametre olan oluşan çamur karakterizasyonu için; Fe elektrot kullanımının çamur yönetimi açısından Al elektroda göre daha iyi olduğu ve gelecekte yapılacak çalışmalar için umut vaat ettiği belirtilmiş. SVI değeri için 30 dakikalık Al elektrot çalışmasında; $100\text{A}/\text{m}^2$ akım yoğunluğunda $0,207\text{L}/\text{g}$, $150\text{A}/\text{m}^2$ için $0,310\text{L}/\text{g}$ bulunmuş. Al elektrot kullanımının sıkı katman oluşumlarını engellediği için çamur konsantrasyonunun arttığını ayrıca $150\text{A}/\text{m}^2$ 'de geniş flok oluşumlarının meydana

geldiği ve dolayısı ile çökelimi arttırdığı belirtiliyor. Fe elektrot kullanıldığında ise SVI değerinin; 100A/m²'de 0,091L/g ve 150A/m²'de 0,081g olduğu, dolayısı ile akım yoğunluğunun SVI üzerindeki etkisinin çok az olduğu belirtilmiş. Akım yoğunluğu arttırıldıkça flok büyüklüklerinin arttığı ve çökelimden sonra çamur katmanlarının incelererek daha kopmak bir hale geldiği gözlemlenmiş [44].

Zaied vd. güney Tunus'da bulunan bir hamur ve kağıt fabrikası kaynaklı atıksuda KOİ, polifenol ve renk yoğunluğu gideriminde elektrokoagülasyon prosesini araştırmış. Çalışmalarında elektroliz süresinin, akım yoğunluğunun, elektrot tipinin ve ilk pH'ın proses verimi üzerinde ki etkileri araştırılmış. Atıksu karakterizasyonu; KOİ 7960 mg/L, polifenol 3220mg/L ve pH 12 olarak belirtilmiş. Optimum çalışma koşulları; pH 7, elektroliz süresi 50 dakika ve akım yoğunluğu 14mA/cm² bulunmuş. Deney setinde 3 adet anot ve katot kullanılmış. Optimum koşullar Al elektrot kullanılarak bulunmuş ve giderim verimleri sırasıyla; KOİ %98, polifenol %92 ve renk yoğunluğu %99'dan daha fazla olarak belirlenmiş. Ayrıca Al elektrot kullanımında proses sonrası atıksuyun oldukça temiz ve stabil olduğu ancak Fe elektrot kullanıldığında önce sarı sonrasında yeşil ve bulanık olduğu gözlemlenmiş. Başlangıç pH değerinin önemli olması sebebi ile sülfirik asit eklenerek pH 2-12 aralığında çalışılmış ancak pH<2 ve pH>8 olduğu durumlarda giderimin düşük olduğu saptanmış. Tüm bu değerlendirmelerden yola çıkarak elektrokoagülasyon yönteminin kağıt endüstrisinde kullanılan diğer tüm yöntemlere alternatif olarak düşünülebileceği yada biyolojik arıtma öncesi ön arıtma olarak uygulanabileceği belirtilmiş [45].

Sridhar vd. Hindistan'ın Erode bölgesinde ki hamur ve kağıt fabrikası atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında elektroliz süresi, akım yoğunluğu, pH, NaCl konsantrasyonu, karıştırıcı hızı ve elektrotlar arası mesafenin renk, KOİ ve BOİ giderimi üzerinde ki etkileri üzerine teker teker çalışmışlar. Atıksu karakterizasyonu olarak; pH 6,9-7,2 , KOİ 620 mg/L, BOİ 210 mg/L, AKM 1200 mg/L ve renk 255 Pt-Co olarak paylaşp, optimum çalışma koşulları olarak pH 7, akım yoğunluğu 15mA/cm², NaCl konsantrasyonu 1g/L, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 28°C, elektrotlar arası mesefa 3cm ve elektroliz süresini 20 dakika bulup, optimum şartlar altında %94 renk, %90 KOİ ve %87 BOİ giderimin verimlerini elde etmişler. Optimum işletme koşullarında enerji sarfiyatını 10,1-12,9kWh/m³ aralığında bulup, işletme maliyetinin 1,56 \$/m³ belirlemişler. Farklı parametrelerin giderim verimleri

üzerinde ki etkisine bakıldığında ise; akım yoğunluğunun 20. Dakikaya kadar artırımının renk, KOİ ve BOİ giderimi üzerinde olumlu etki yaptığı ancak 20. dakikadan sonra önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. pH parametresinde ise nötr değere kadar $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'lerin oluşturduğu yüzey alanlarının arttığı, bu sebeple çözünür organik bileşiklerin ve kolloidal parçacıkların adsorbsiyonunun fazla oluşuyla renk, KOİ, BOİ giderimin fazla olduğu gözlemlenmiştir. Ancak pH 7'den sonra oluşan $\text{Al}(\text{OH})_4$ 'lerin adsorbsiyona katkıda bulunmaması sebebi ile giderimin azalabileceği belirtilmiştir. Karıştırıcı hızının 50-200rpm aralığında 80-99% renk giderimi elde edilmiştir. 100 rpm'ye kadar hız artırımının renk, KOİ, BOİ giderimini arttırdığı ancak bu değerden sonra artan hız ile türbülans oluştuğu ve elektrotların yüzeyindeki difüzyonun azaldığı belirlenmiştir. Eklenen NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak giderim verimlerinin değiştiği ve 0,5-2 g/L arasında yapılan çalışmalarda %86-99 aralığında renk giderimi elde edildiği paylaşılmıştır. Klorür mevcudiyetinde Cl_2 ve OCl^- oluşup, güçlü oksidant etkisi yaparak organik madde giderimine bulunduğu ayrıca NaCl'nin sadece iletkenliği arttırmadığı aynı zamanda oksidant gibi davranıp renk giderimine katkı sağladığı saptanmıştır. Bununla beraber eklenen 1g/L NaCl'ye kadar KOİ ve BOİ gideriminde önemli bir etkiye sahip olduğu ancak 1g/L'den giderimde önemli bir değişim yapmadığı gözlenmiştir. Elektrot mesafelerine bakıldığında 2-3cm aralığında çalışıldığında giderim verimlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir ancak 3 cm'den sonra renk, KOİ ve BOİ gideriminde bir ilerleme olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak, elektrotlar arası mesafeye bağlı olarak elektriksel potansiyelin azaldığı ancak 1-2cm gibi çok yakın olduklarında ise katı-sıvı akışının sağlanamadığı ve elektrotlar arası biriken parçacık ve boloncukların yüksek dirence neden olduğu belirtilmiştir [46].

Kalyani vd. hamur ve kağıt fabrikasında çıkan atık suların biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak için önce elektrokoagülasyon ardından SBR reaktör uygulayarak biyolojik parçalanabilirlik indeksine ulaşmayı hedeflemişlerdir. Elektrokoagülasyon prosesi çalışmalarında; elektroliz süresi, elektrot tipi, akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu, pH ve biyolojik parçalanabilirlik indeksi üzerinde yoğunlaşmışlardır. Atıksu karakterizasyonu; pH 7,8 , renk siyah, KOİ 32000mg/L, BOİ 8225mg/L ve BOİ/KOİ oranı 0,26 olarak analiz etmişler. Elektrot tipleri olarak anotta alüminyum ve hafif çelik, katotta paslanmaz çelik uygulamışlar. Renk gideriminde hafif çelik için %92 ve alüminyum için %84 verim edilmiştir. KOİ gideriminde ise; hafif çelikte

%95, alüminyumda %89 giderim verimi elde edilmiş. Elektroliz süresine bağlı olarak KOİ gideriminin arttığı ve bu süre içerisinde oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flokların organik moleküllerini absorblamasının etkisi olduğu saptanmış. En yüksek KOİ giderim verimi pH 7’de hafif çelik elektrot ile elde edilmiş ancak bu pH’dan sonra $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yerine $\text{Fe}(\text{OH})_4$ oluşumun başlaması ile verimde ilerlemenin kaydedilmediği saptanmış. Bununla beraber Al elektrot kullanıldığında en yüksek KOİ giderimi pH 5’de sağlanmıştır. Her iki elektrot tipi içinde mevcut KOİ’nin %50’den fazlası ilk 15 dakika içerisinde gideriliyor. Ayrıca ilk kirlilik konsantrasyonunun da KOİ giderimi üzerinde ki olumsuz etkisi de belirtilmiş. İlk kirlilik konsantrasyonu 3200mg/L iken KOİ gideriminin %91 olduğu ancak konsantrasyon 6400mg/L olduğunda bu değerin %53 olduğu saptanmış. Akım yoğunluğuna bağlı olarak KOİ gideriminin 5-10mA/cm² aralığında arttığı fakat 10mA/cm²’den sonra önemli bir değişim gözlemlenmediği belirtilmiş. Elektrolit içerisinde klorür varlığında, anodik ürün olarak Cl_2 ve OCl^- oluştuğu, OCl^- ’nin organik moleküllere güçlü oksidant etkisi yaparak KOİ ve renk giderimini sağladığı saptanmış. Elektroloz süresi olarak 12. dakikaya kadar biyolojik parçalanabilirlik indeksine ulaşılabilinmiş ancak 12. dakikadan sonra bu değer üzerinde önemli bir değişikliğin olmadığı gözlemlenmiş. Başlangıçta indeks değeri 0,26 iken 10. dakikada 0,4 değerine ulaşılmış ve bunun aynı zamanda KOİ ve BOİ değerlerinde de azalmanın olduğunun göstergesi olduğu belirtilmiş [47].

Morales vd. bu çalışmalarında; makarna ve kurabiye üretim hanelerinden kaynaklı yüksek organik madde içerikli atıksuların mevcut sistemler ile tam olarak arıtilamaması sebebi ile H_2O_2 ilave elektrokoagülasyon prosesi üzerinde yoğunlaşmışlar. Tesis giriş atıksu karakterizasyonu; renk 35 Pt-Co, bulanıklık 1153NTU, KOİ 7500 mg/L, BOİ 445mg/L, TOK 2905mg/L ve fekal koliform 11000MPN olarak saptanmış. 4 adet alüminyum elektrot ile gerçekleştirilen çalışmada optimum çalışma koşulları pH 4 ve akım yoğunluğu 18,2mA/m² olarak belirlenmiş. Optimum koşullarda giderim verimleri sırasıyla; KOİ %90, BOİ %96, TOK %95 ve fekal koliform %99,9’dur. Ayrıca, bulanıklık giderimi %97 civarında iken buna bağlı olarak renk giderimi de %57 olduğu belirtilmiş. Çalışmalar ağırlıklı olarak pH 3-8 aralığında yapılmış, bu aralık dışında KOİ giderim veriminin düşük olduğu saptanmış. Ayrıca en ilginç sonuç olarak ise; elektrokimyasal reaksiyonlar sonrası fekal koliform gideriminin %99,9 gibi yüksek bir değerde olması saptanmış. Son olarak makarna ve kurabiye endüstrisi atıksularının içerdikleri yüksek orandaki organik bileşiklerin ısıya dayanıklı oluşları, fizikokimyasal ve biyolojik

yöntemlerle tam olarak arıılmalarını engellemektedir. Bu sebeple elektrokoagülasyon prosesinin H_2O_2 modifikasyonu bu endüstride gelecek vadeden bir teknoloji olduğu belirtilmiştir [48].



<u>Atıksu Tipi</u>	<u>Proses</u>	<u>Optimum Elektrot Tipi</u>	<u>Kirletici Değerleri</u>	<u>Optimum çalışma koşulları</u>	<u>Giderim</u>	<u>Kaynak</u>
Kağıt Fabrikası	EC	Al:Renk Fe: KOİ, Fenol	pH 6,4 KOİ 1700mg/L Fenol 34mg/L	pH 5-7 Akım yoğunluğu 70mA/cm ² 30 dakika	Fe/Fe %88,4 KOİ	[42]
Kraft Ağartma	EC	Al ve Fe içinde Lignin, Fenol, BOİ, KOİ	KOİ 426mg/L BOİ 25,52mg/L	Akım yoğunluğu 4,8mA/cm ² 2 dakika	7,5 dakikada Al: %80 lignin,%98 fenol,%70 BOİ,%75KOİ Fe: %92 lignin,%93 fenol,%80 BOİ,%55KOİ	[43]
Kağıt Hamuru	EC	Al: Arsenik	pH: 7,7 KOİ: 285mg/L Çöz.Org.Karb:75mg/L Arsenik: 3,8µg/L	Akım yoğunluğu: 100A/m ² 100dk	ÇOK: %24-46 KOİ: %32-68 Arsenik: %91,5	[44]
Kağıt Hamuru	EC	Al: KOİ,polifenol, renk	pH: 12 KOİ: 7960mg/L Polifenol: 3220 mg/L	pH : 7 Akım yoğunluğu 14mA/cm ² 50 dakika	KOİ: %98 Polifenol : %92 Renk: %99	[45]
Kağıt Hamuru	EC	Al: KOİ,BOİ,renk	pH: 6,9 KOİ: 620mg/L BOİ: 210mg/L AKM: 1200mg/L Renk255 Pt-Co	pH: 7 Akım yoğunluğu: 15mA/cm ² Elektrotlar arası 3 cm 20 dakika	KOİ %90 BOİ %87 Renk %94	[46]
Kağıt Hamuru	EC+SBR	HafifÇelik: KOİ,renk	pH: 7,8 KOİ:32000mg/L BOİ: 8225mg/L BOİ/KOİ: 0,26	pH :7 Akım yoğunluğu 10mA/cm ² 30 dakika	KOİ: %95 Renk: %92	[47]
Makarna ve kurabiye	EC+ H ₂ O ₂	Al: (KOİ,BOİ,TOK,F.K)	KOİ: 7500mg/L BOİ: 445mg/L TOK: 2905mg/L Fekal K.:11000MPN	pH:4 Akımyoğunluğu:18,2mA/cm ²	KOİ: %90 BOİ5: %96 TOK: %95 Fekal koliform: %99,9	[48]

Çizelge 4.1 Gerçek atıksular ile yapılan çalışmalar

4.2 Sentetik Atıksular İle Yapılan Çalışmalar

Yüksel vd. bu çalışmasında güçlü biyolojik deterjanlardan olan sodyum dodesil(SDS) içerikli sentetik atıksuların H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı üzerine çalışmışlar. Çalışmada; pH, eklenen HO_2 miktarı, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrokoagülasyon sonrası bekletme süresi, iletkenlik ve ilk sürfaktan konsantrasyonu parametreleri üzerinde durulmuş. Optimum koşullar; pH 5, akım yoğunluğu $0,5mA/cm^2$, elektroliz süresi 10 dakika, eklenen NaCl miktarı 1,5 g/L olarak belirlenmiş. Reaktörler demir elektrotlar bi polar ve paralel olarak 2,5 cm ara ile bağlanmış. İletkenlik ile ilgili olarak; eklenen NaCl oranında iletkenliğin arttığı, dolayısı ile akım yoğunluğu ve giderim veriminin arttığı belirtilmiş. Optimum şartlar altında; 60mg/L SDS, 50mg/L H_2O_2 ve 0,5g/L NaCl ile çalışıldığında yaklaşık %80 oranında SDS giderimi olduğu, ancak 0,5g/L NaCl'den sonra giderimde bir değişim olmadığı, enerji tüketimin neredeyse lineer olarak azaldığı saptanmış. Ayrıca eklenen NaCl sebebiyle ortamda Cl_2 ve OCI^- gibi güçlü oksidanstların oluşumu ve giderimin attığı görülmüş. Peroksit tüketimi ile ilgili olarak; 50mg/L H_2O_2 , 1,5g/L NaCl, 5 dakika elektroliz süresi, $0,5mA/cm^2$ ve 50 dakikalık proses sonrası bekletmede maksimum %45'lik bir SDS giderimi elde edilmiş. Ancak bu verimle ilgili olarak aynı anda fenton, elektrokimyasal oksidasyon ve elektrokoagülasyon gibi 3 farklı prosesin gerçekleşmesinden dolayı olabileceği belirtiliyor. Optimum şartlar altında farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalarda en yüksek verimin pH 5 değerinde elde edildiği gözlemlenmiş. Akım yoğunluğunun SDS gideriminde en etkili parametrelerden biri olduğu, $0,5mA/cm^2$ 'de %59 olan giderimin, $1,5mA/cm^2$ 'de 10 dakikalık elektroliz süresi ile %81,6'ya kadar çıkabildiği saptanmış. Artan akım yoğunluğu ile demir iyonlarının, demir bileşiklerinin miktarının arttığı, buna paralel olarak hidroksil radikalleri ile gerçekleşen reaksiyonların fazlaştığı belirtilmiş. Bununla beraber artan akım yoğunluğu ile oluşan baloncuk sayısının arttığı ancak boyutlarının ufaldığı gözlemlenmiş. Ayrıca 10 dakika elektroliz süresinde ve $0,5mA/cm^2$ 'de minimum enerji tüketimi 1,63kWh/kgSDS olarak hesaplanmış. Elektroliz süresi ile oluşan Fe^{+2} , Fe^{+3} oranının arttığı, 10 dakikalık elektroliz süresinden sonra maksimum giderim %81,6'ya ulaşıldığı belirtilmiş. Ayrıca 10 dakikalık elektroliz süresinden sonra 20 dakikaya kadar geçen süreçte giderimde bir değişim olmadığı belirtilmiş. Başlangıç SDS konsantrasyonunun elektrokimyasal oksidasyon ve

elektrokoagülasyon üzerinde büyük etkisi olduğu, optimum şartlarda 50mg/L H₂O₂ ve 0-30mg/L aralığında SDS ile gerçekleşen proseste verim %100 iken, SDS konsantrasyonunun artması ile verim %37'ye kadar düştüğü belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak; optimum koşullarda ve fazla yüklemelerde demir hidroksit ve hidroksil radikalleri oluşumunun yetersiz olabileceği belirtilmiştir [49].

Tir vd. sentetik yağlı atıksulardan elektrokoagülasyon prosesi ile yağ giderimini amaçlamış ve deneysel sonuçları cevap yüzey metoduna uygulayarak bulanıklık ve KOİ giderimin tahmininde bulunmuşlar. Yağlı atıksuyun içeriğinde; konsantre kesme sıvısı içeren mineral yağı %80, sürfaktanlar %10, yardımcı sürfaktanlar %6 ve katkı maddeleri %4 oranında bulunduğu ve atıksu karakterizasyonu; pH 8,65 , bulanıklık 29700 NTU, KOİ 62300mg/L, iletkenlik 1121µs/cm² olarak belirtilmiştir. Reaktör; monopolar ve paralel olarak bağlanmış 1 adet alüminyum anot ve 2 adet paslanmaz çelik katotdan dizayn edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre optimum çalışma koşulları ; elektroliz süresi 22 dakika, akım yoğunluğu 25mA/cm², pH 7 bulunmuş ve bu koşullar altında %99 bulanıklık giderimi, %90 KOİ giderimi sağlanmış. RSM'de faktörler olarak; pH, elektroliz süresi ve akım yoğunluğu seçilmiş, varyans değeri (R²) 0,998 bulunmuş. Yapılan çalışmalarda, proses boyunca pH'ın yükseldiği ve bu aralığın 5-11 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca en yüksek giderimlerin pH 5-7 aralığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu olarak 5-35mA/cm²'de çalışılmış, 20-35mA/cm²'de 20. dakikadan sonra bulanıklık ve KOİ gideriminin en hızlı olduğu görülmüş. Genel olarak akımın yükselmesi ile giderimin arttığı, alüminyum anotun oksitlendiği ve koloidal parçacıkların giderildiği belirtilmiştir. Akım yoğunluğunun artmasına paralel olarak baloncuk sayısının arttığı ancak baloncuk boyutlarının azaldığı saptanmıştır. Ayrıca akım artışı ile flotasyonun ve dolayısı ile giderimin kolaylaştığı ve arttığı belirtilmiştir. Bu mekanizmanın işleyiş şekli olarak: yağ damlacıklarının flotasyonu, hava baloncukları ve yağ damlacıkları arasındaki elektrostatik itmenin azalmasını ve yağ damlacıklarının sudan uzaklaşma isteklerinin artmasını tetiklediği paylaşılmıştır. Elektroliz süresi olarak ilk 6 dakikada bulanıklık ve KOİ için sırasıyla %89 ve %67,4 giderim elde edildiği, 20. Dakikadan sonra ise en yüksek giderim olan %99 ve %90'a ulaşıldığı gözlenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde elektroliz süresinin enerji tüketimini direk etkilediği ve bu doğrultuda 30 dakikada sırasıyla 5, 20, 35mA/cm²'de gerçekleştirilen proseslerde enerji tüketimi sırasıyla 0,58-

4,3-11,38kWh/m³ bulunmuş. Ayrıca 6 dakika, 5mA/cm²'de minimum enerji tüketimi olarak 0,12kWh/m³ hesaplanmış [50].

Wu Pi vd. çalışmalarında sentetik metil oranj atıksularında elektrokoagülasyon ve elektrot ters çevirmeli elektrokoagülasyon (PREC) proseslerini uygulamış, proses sonucu değerleri karşılaştırmış ve RSM üzerinde optimizasyon yapmışlar. Çalışmalarında; renk giderimi üzerine yoğunlaşmış ve enerji tüketimi, elektrot tüketimi, giderilen metil oranj başına oluşan çamur gibi proses parametreleri üzerinde durmuşlar. Deneysel çalışmalar sonrasında optimum değerler; pH 7,4, iletkenlik 9,4mS/cm, hücre voltajı 4,4V, akım yoğunluğu 185mA/cm², elektroliz süresi 14 dakika, elektrotların mesafesi 3,5cm, metil oranj konsantrasyonu 125mg/L, PREC prosesinde elektrotların ters çevrilme süresi 15 saniye belirlenmiş. 2 adet alüminyum anot ve katot elektrot kullanılan oluşturulan reaktörde, optimum şartlar altında %97±2 renk giderimi, 44±3kWh/kg(MO) enerji tüketimi, 4,1±0,2kgAl/kg(MO) elektrot tüketimi ve 17,2±0,9kg/kg(MO) çamur oluşumu hesaplanmış. RSM'de maksimum renk giderimi, minimum enerji tüketimi, elektroliz süresi ve çamur oluşumu hedeflenmiş. EC prosesinde 1cm elektrot mesafesi ve 200mA/cm²'de %88 renk giderimi elde edilirken, 3cm'de %97 ancak 6,5cm'de %76 giderim elde edilmiş. Bunun sebebi olarak mesafeye bağlı hücresel potansiyelin azalması olabileceği belirtilmiş. Akım yoğunluğunun EC ve PREC proseslerinin ikisi içinde verimi belirli bir noktaya kadar (250mA/cm²) olumlu etkilediği gözlemlenmiş. PREC'de 9 saniyede elektrot değişimi ve 148mA/cm²'de %93 renk giderimi sağlanmış, akım artışı ile bu verimde oluşan hidroksil radikallerinin, Cl₂'nin ve OCl⁻'nin etkisi olduğu gözlemlenmiş. 250mA/cm² gibi yüksek akımlarda çok balon oluştuğu ve bu balonlara yapışan flokların yeterince absorbiyon yapamadıkları için giderimin düştüğü belirtilmiş. Ayrıca artan akım yoğunluğuna bağlı olarak alüminyum tüketiminin arttığı ve dolayısı ile çamur oluşumunda fazlalaştığı gözlemlenmiş. Aynı koşullar altında; PREC'de direnç 2,48.10⁻⁴Ω/dk.cm² iken EC'de 7,72.10⁻⁴Ω/dk.cm² olduğu gözlemlenmiş. Genel olarak 2 proses karşılaştırıldığında PREC ve EC'de sırasıyla; renk giderim verimi %97±2, %82±3, enerji tüketimi 44±3kWh/kg(MO), 55±2 kWh/kg(MO), elektrot tüketimi 4,1±0,2kgAl/kg(MO), 3,7±0,2kgAl/kg(MO) ve oluşan çamur miktarı olarak 17,2±0,9kg/kg(MO), 18,3±0,7kg/kg(MO) bulunmuş [51].

Zewaid vd. krom iyonlarının (Cr^{+3} , Cr^{+6}) atıksulardan giderimi üzerine silindirik demir elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon prosesi uygulamışlar. Elektrot arası mesafenin 0,5cm olduğu reaktörde, dış elektrot katot, iç silindir elektrot anot dizayn edilmiş. Sentetik atıksu içeriği olarak; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (potasyum dikromat) ve $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (krom sülfat) kullanılarak 1000ppm'lik Cr^{+3} ve Cr^{+6} konsantrasyonu sağlanmış. Çalışmalarda; elektroliz süresi, akım yoğunluğu, pH, ilk Cr^{+6} ve Cr^{+3} konsantrasyonu, NaCl konsantrasyonu ve elektrot bağlantıları üzerinde durulmuş. Çalışmalarda, her 2 iyon türü içinde ve uygulanan bütün akım yoğunluklarında elektroliz süresi arttırıldıkça giderimi arttırıcı bir etkinin olduğu gözlemlenmiş. Cr^{+3} iyonu için optimumelektroliz süresi 10 dakika, Cr^{+6} iyonu için 20 dakika belirlenmiş. Akım yoğunluğunda; Cr^{+3} için 10,02-20,04A/m² aralığında verim %98,97'den %99,8'e çıktığı, Cr^{+6} için 10,02-30,06A/m² aralığında verimin %100'den %98,56'ya düştüğü gözlemlenmiş. NaCl konsantrasyonu 1g/L'ye kadar arttırıldığında Cr^{+3} iyonu için giderim yüzdesinin arttığı ancak bu değerden sonra verimin düştüğü, Cr^{+6} iyonu için ise NaCl konsantrasyonu arttıkça verimin arttığı belirlenmiş. Reaktöre ilk yüklemelerde toplam konsantrasyon 100ppm'den 300ppm'e kadar olduğunda; Cr^{+3} için pH 3,4, 1g/L NaCl, 10,2A/m² akım yoğunluğu ve elektroliz süresi 10dakika olduğunda giderim verimi %100'den %9,93'e kadar düşebildiği, Cr^{+6} için ise pH 4,5, 1,5g/L NaCl, 10,02A/m² akım yoğunluğu ve 20 dakika elektroliz süresinde verimin %80'den %34,4'e kadar düşebildiği belirlenmiş. pH değerlerine bakıldığında Cr^{+3} için maksimum giderimin pH 8 değerinde olduğu, Cr^{+6} için ise pH 4,5 olduğu ölçülmüş ayrıca Cr^{+6} 'nın Cr^{+2} 'ye yükseltgenerek azalımı pH 2'de ölçülmüş. Yapılan farklı tip elektrot bağlantılarında monopolar paralel bağlantı tipinin daha verimli olduğu, Cr^{+6} için 9,36kWh/kg enerji tüketimi ile %98,2 giderim sağladığı ancak elektrotlar monopolar seri bağlandığında %98,8 gibi yakın bir verim için enerji tüketimin 14,49kWh/kg olduğu hesaplanmış. Genel olarak optimum değerlere bakıldığında Cr^{+3} için; 10,02A/m² akım yoğunluğu, 10 dakika elektroliz süresi, 1g/L NaCl, pH 8, %99,97 giderim için 10,98kWh/kg(Cr^{+3}) yada 1,09kWh/m³ atıksu olduğu, Cr^{+6} için sırasıyla; 10,02A/m², 20dakika, 1,5g/L NaCl, pH 4,5, %94,97 giderim için enerji tüketiminin 16,14kWh/kg(Cr^{+6}) yada 2,299/m³ atıksu olduğu belirtilmiş [52].

Merzouk vd. sentetik tekstil atıksularından kırmızı boya giderimi kaynaklı renk giderimi için kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon proseslerini karşılaştırmış.

Elektrokoagülasyon prosesi için alüminyum elektrot kullanılmış, kimyasal koagülasyon için ise FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koagülantları ile ayrı ayrı çalışılmış. Sentetik atıksu için; 2-naftoik asit ve 2-naftal gibi iyonik olmayan inorganik bileşikler ile 25-380mg/L konsantrasyonlarında çalışılmış ve atıksu karakterizasyonu; pH 7,85, alkalinite 150mg/L CaCO_3 , toplam sertlik 350 mg/L CaCO_3 , bulanıklık 0,15NTU ve klorür 392mg/L olarak belirtilmiş. Genel olarak; pH, koagülant dozajı, ilk boya konsantrasyonu, iyonik güç, karıştırma hızı parametreleri göz önünde bulundurularak maksimum renk giderimi hedeflenmiş. Kimyasal koagülasyonda; koagülantlardan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün diğer koagülanta göre oldukça fazla giderimde bulunduğu belirtilmiş. 40mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunda, pH4-8 aralığında ve 235mg/L 'ye kadar olan ilk yüklemede %90'dan fazla renk giderimi elde edilmiş. Elektrokoagülasyonda, kimyasal koagülasyona göre daha fazla olan işletme masraflarına karşılık pH 6-9 aralığında %95 renk giderim verimine ulaşılmış. pH 6,4'de ve 200mg/L'lik ilk yükleme konsantrasyonunda %85-95 aralığında giderim yakalanmış. EC prosesinde akım yoğunluğunun sadece koagülant maddelerin oluşumu etkilemekle kalmayıp aynı zamanda H_2 baloncuklarının oluşumunu ve flokların büyüklüğünü etkilediği gözlemlenmiş. 20,8-62,5mA/cm² aralığındaki akım yoğunluğunda %78-93 verim saptanmış. Maksimum renk giderimi için 14 dakikalık elektroliz süresi ve 31,2mA/cm² akım yoğunluğu optimum koşul seçilmiş. İlk yükleme konsantrasyonun her 2 proses içinde önemli olduğu, ilk yükleme 100mg/L'den aşağı olduğunda EC'nin oldukça etkili olduğu ancak 100mg/L'den sonra kimyasal koagülasyonun etkili olduğu görülmüş. Hazırlanan atıksuyun karakter olarak az oksitlenebilir özellikte olması kimyasal koagülasyonu avantajlı ve ekonomik hale getirdiği belirtilmiş [53].

<u>Atıksu Tipi</u>	<u>Proses</u>	<u>Optimum Elektrot Tipi</u>	<u>Kirletici Değerleri</u>	<u>Optimum çalışma koşulları</u>	<u>Giderim</u>	<u>Kaynak</u>
DeterjanSodyum Dodesi(SDS)	EC+ H ₂ O ₂	Fe: SDS	SDS: 60mg/L H ₂ O ₂ : 50mg/L NaCl: 0,5g/L	pH 5 Akım yoğunluğu 0,5mA/cm ² 10 dakikaNaCl: 1,5mg/L	SDS: %80	[49]
Sentetik yağlı su	EC	Al: KOİ, bulanıklık	pH: 8,65 Bulanıklık:29700NTU KOİ: 62300mg/L	pH: 7 Akım yoğunluğu: 25mA/cm ² 22 dakika	KOI: %90 Bulanıklık : %99	[50]
Metil Oranj	EC	Al(renek)	Metil Oranj: 125mg/L	pH: 7,4 Akım yoğunluğu: 185mA/cm ² 14 dakika İletkenlik:9,4mS/cm ²	Renk: %97	[51]
Cr ⁺³ ve Cr ⁺⁶	EC	Silindirik Fe elektrot	K ₂ Cr ₂ O ₇ +Cr ₂ (SO ₄) ₃ .6H ₂ O)karışımı 1000ppm	Cr ⁺³ için 10,02A/m ² pH:8 10 dakika Cr ⁺⁶ için 10,02A/m ² pH: 4,5 20 dakika	Cr+3: %98,97-99,8 Cr+6: %100	[52]
Kırmızı boya	EC	Al(renek)	2 naptoik asit ve 2-naftal Karışımı: 25-380mg/L pH: 7,85 Alkalinite: 150mg/L Bulanıklık: 0,15NTU Klorür: 392mg/L	pH: 6-9 Akım yoğunluğu:31,2mA/cm ² 14 dakika	Renk: %95	[53]

Çizelge 4.3 Sentetik atıksular ile yapılan çalışmalar

MATERYAL VE METOT**5.1 Atıksu Karakterizasyonu**

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında yapılan tüm deney ve analizler İstanbul'da bulunan bir kağıt fabrikasının dengeleme havuzundan alınan numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Tüm atıksu numuneleri 4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiş, analizler APHA(American Public Health Association) tarafından önerilen Standart Metod'lara göre gerçekleştirilmiştir [79].

Kağıt endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Kağıt endüstrisi atıksuyu karakterizasyon değerleri

Parametre	Ortalama Değer
pH	6,18
KOİ, mg/L	8156
AKM, mg/L	407
Renk, Pt/Co	436
Fenol,mg/L	0,80
İletkenlik, mS/cm ²	3,43

5.2 Deney Düzenekinin Kurulması ve Proses

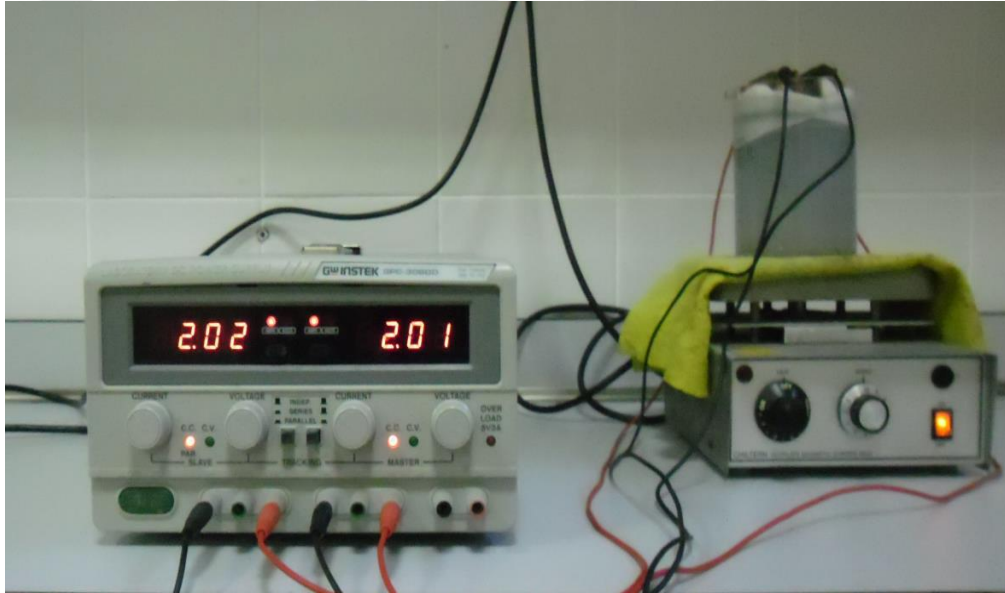
Deneysel çalışmada kullanılan laboratuvar ölçekli reaktör 9 cm çapında ve 13 cm yüksekliğinde pleksiglass malzemeden dizayn edilmiştir ve reaktörde her biri 6 cm genişlik, 11.5 cm yükseklik, 1 mm kalınlığa ve 46,5cm² efektif alana sahip 4 adet alüminyum plaka kullanılmıştır. Her bir deneysel çalışma seti 4 tek kutuplu(2 anot ve 2 katot) monopolar paralel (MP-P) olacak şekilde 4 alüminyum elektrodun aralarında

1,5cm boşluk bırakılarak çalıştırılmıştır. Her bir deney için 600ml hacminde atıksu kullanılmış ve kimyasal atıksuların homojen olarak gerçekleşmesi için manyetik karıştırıcı ile tam karışım sağlanmıştır.

Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve işletme parametreleri; pH 4-8, süre 5-25 dakika, H_2O_2 dozajı 0,05-0,25 M ve akım yoğunluğu $15-55 \text{ mA/cm}^2$ aralığında seçilmiştir.

Genel olarak tüm deneyler oda sıcaklığında pH 4-8, süre 5-25 dakika ve akım 0,5-2,5A(amper) aralığında gerçekleştirilmiştir.

Deney setleri sonunda alüminyum elektrotlar öncelikle aseton ile temizlenip ardından %35'lik HCl ve %2,80'lik heksametilentetraamin çözeltisinde 5 dakika boyunca bekletilmiştir.

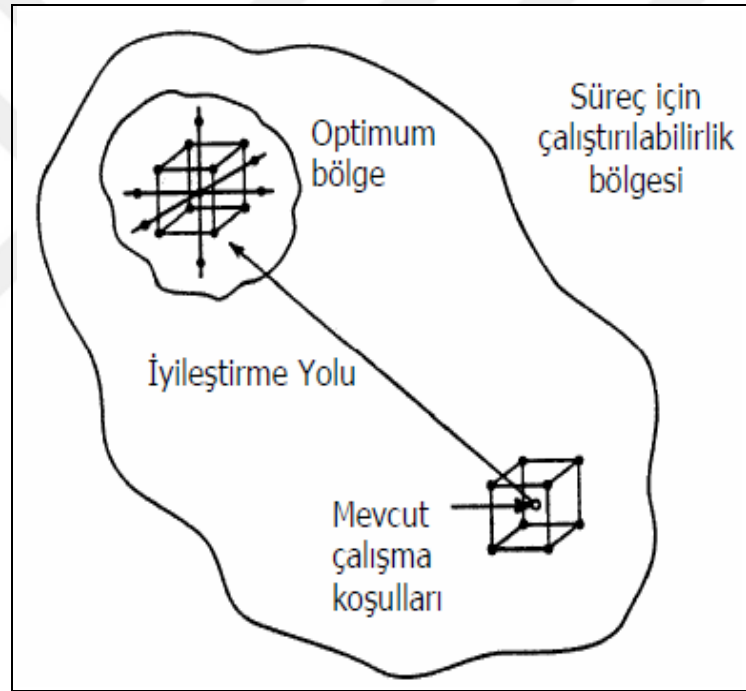


Şekil 5.1 Elektrokoagülasyon deney düzeneği

5.3 Cevap Yüzey Yöntemi(Response Surface Methodology-RSM)

Cevap yüzey yöntemi(RSM) ilk olarak Box ve Wilson tarafından 1951 yılında “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile geliştirilmiştir. Myers ve Montgomery; RSM’yi kimya endüstrisinde kullanmak üzere proseslerin oluşturulması, geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır [54].

RSM; tepki, cevap(response) değişkenine etki eden çok sayıda değişkenin olduğu durumlarda; problemin analiz edilmesinde, modellenmesinde, kullanılan istatistiksel tekniklerin ve matematiksel ifadelerin birleşimidir. Genel olarak RSM’de optimizasyon süreçlerinin geliştirilmesinde ve iyileştirilmesinde, yeni ürün tasarımlarında ve iyileştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. RSM’de yapılan deneysel çalışmaların sonuçları kullanılarak optimum sonuca ulaşmak amaçlanır ve her aşamada elde edilen sonuç bir sonraki aşamada kullanılır ve böylece hep iyileştirme hedeflenmiş olunur. RSM’de bir veya daha fazla bağımlı değişken olabileceği gibi, birden çok kontrol altına alınabilen bağımsız değişkenlerden optimum bir yüzey elde etmek esas alınır. RSM sayesinde; kaynakların verimli kullanılması, deney sayılarının azaltılması, çalışmalara harcanan zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanmış olunur.



Şekil 5.2 Cevap Yüzey Yöntemi İçin İşlem Akışı [55], [70]

5.3.1. Cevap Yüzey Yöntemi Esasları

RSM uygulamalarının doğasını genel olarak istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birbiri ardına uygulanması oluşturduğu için izlenmesi gereken başlı aşamalar vardır. Bu sebeple bu aşamalarda ilk önce; proses ile ilgili bazı fikirlerin öne sürülerek sistemin karakterize edilmesine sağlayacak bazı kriterler ve performans ölçülerinin(yanıtlar) belirlenmesi ve bunlar üzerinde etkili olabilecek faktör ve değişkenlerin saptanması gerekir. Çoğu proseste bu faktörler oldukça fazladır ve bu da oldukça kabarık bir

faktörler listesi oluşmasına neden olur. Bu sebeple araştırmacının proses hakkında yeterli bilgiye sahip olup, bazı ön denemeler(eleme) yaparak en önemli faktörleri seçip ve bir işletme bölgesi belirlemesi zaman ve kaynak yönetimi açısından oldukça yararlı olacaktır. Bu aşamanın sonunda önemli değişken ve deneme bölgesi belirlenmiş olur ve RSM uygulamasının ikinci aşamasına geçilir.

Genel olarak ikinci aşamada amaç; bağımsız değişkenlerin deneme bölgesi içerisinde belirlenen seviyelerinin sistemin hedefinde oluşturdukları değerin, optimum noktaya yakın sonuçları verip vermediğinin belirlenmesidir. Optimum noktaya yaklaşıldıkça, oluşan yanıt yüzeyinin eğriliği daha belirgin hale gelecektir. Bu durumda bize metodun bu aşamasında birinci dereceden modeller kullanarak bu eğriliğin test edileceğini belirtir. Şayet sistemin yanıtının belirlenmesinde birinci dereceden modeller yeterli oluyor ise seçilen deneme bölgesinin sistemin optimum performansından uzakta olduğu, yeni deneme bölgelerinin seçilmesi gerektiği ve faktör ayarlamasının yapılması gerektiği anlaşılır. Bu işlemler cevap yüzeydeki eğriliğin en önemli ve belirgin olduğu bölgeler saptanıncaya kadar sürdürülür. Ayrıca bu işlem bölge tarama(region seeking) olarak tanımlanır.

RSM’de üçüncü aşama, işlem optimum noktaya ulaştığında başlamaktadır. Araştırmacı; optimum nokta çevresinde gerçek yanıt fonksiyonunu hassas ve doğru bir şekilde tahmin eder ve bu tahmin optimum nokta etrafında önemli ve belirgin bir eğrilik göstermektedir. Genel olarak bu eğriliğin tahmininde ikinci dereceden modeller tercih edilir. Bu ikinci dereceden modellemede, bir önceki aşamada kullanılan deneysel dizayna ek olarak deneysel noktaların eklenmesi gerekir. Tüm bu aşamalardan sonra uygun bir model elde edilip, optimum noktanın araştırılmasında kullanılır. Bununla beraber, bazı fiziki kısıtlamalar sebebi ile dizayn değişkenleri belirli aralıklar içerisinde incelenir yani deneme bölgesi ve işletme bölgesi aynıdır. Bu sebeple bölge taramasına gerek kalmaz.

Genel olarak cevap yüzey yönteminin başlıca aşamaları; denemelerin dizayn edilmesi, model geliştirilmesi (regresyon analizi), varyans analizi (ANOVA) ve optimizasyondur [56], [57].

Çizelge 5.2 Deneysel dizayn faktörlerinin kod ve gerçek değerleri

Faktörler	Orijinal Faktör(X)	Faktör Kodu				
		-2	-1	0	+1	+2
pH	X_1	4	5	6,2	7	8
Akım Yoğunluğu	X_2	15	25	35	45	55
Süre(dk)	X_3	5	10	15	20	25
H ₂ O ₂ Dozajı (M)	X_4	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25

Modelleme için istatistiksel hesaplamalar için Çizelge 5.2’de belirtilen 4 faktör pH = X_1 , A = X_2 , t = X_3 ve M = X_4 olarak aşağıda 5.1’de ki denkleme yerleştirilmek üzere kodlanmıştır. Burada, Y cevap değişkeninin gözlenen değeri, ϵ , deneysel hatayı göstermektedir.

$$\eta = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \pm \epsilon \quad (5.1)$$

biçiminde bir fonksiyondur.

Ardından seçili bağımsız değişkenlerin denklemi 5.2’ye göre kodlanır. Burada X_i , i faktörünün gerçek değerini, X_{avg} o i faktöründeki en yüksek ve en düşük değerlerin ortalamasını ve Δx ’de değişim değerini ifade etmektedir.

$$\text{Kod Değeri} = xi = \frac{Xi - X_{avg}}{\Delta x} \quad (5.2)$$

Kurulan sistemin cevabı, bağımsız değişkenin lineer bir fonksiyonu olarak açıklanabiliyorsa, birinci dereceden bir polinomiyal denklem model olarak kullanılabilir, ancak sistemin cevap yüzeyinde bir eğrilik var ise, birinci dereceden denklem yetersiz kalacaktır ve hata oranı yüksek kalacaktır bu sebeple cevap yüzeyindeki eğriliği belirlemede ikinci dereceden polinomiyal denklemler kullanılmalıdır [59].

Birinci dereceden polinomiyal denklemler;

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \epsilon \quad (5.3)$$

İkinci dereceden polinomiyal denklemler;

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n (b_i X_i) + \sum_{i=1}^n (b_{ii} X_i^2) + \sum_{i < j}^n [\sum_j^n (b_{ij} X_i X_j)] + \epsilon \quad (5.4)$$

şeklinde formulize edilir.

5.4’de formülünde i ve j lineer ve ikinci dereceden katsayı, b₀ sabit katsayı, b_i lineer katsayı, b_{ij} etkileşimli katsayıyı b_{ij} ikinci dereceden katsayıdır. Örneğin üç bağımsız değişken için düzenlenmiş formül 5.5’de verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (5.5)$$

İkinci dereceden fonksiyonların RSM’de tercih edilmesinin temel sebepleri aşağıda belirtildiği gibidir.

- Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahmin edilebilmesinde kolaylık sağlar,
- Katsayı değerlerinin karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmesine imkan verir,
- RSM’nin problem çözümünde başarıyla uygulanabildiğini gösteren çok sayıda deneysel çalışma olması,
- Optimum nokta, matematiksel olarak kolayca belirlenebilmesidir [59].

İkinci dereceden modellerin matris formunda gösterimi çözümü ve kolaylığı açısından tercih sebebidir ve en küçük kareler yöntemi ile çözülmektedir. Bu yöntemde hatanın rastgele olduğu ve hataların ortalamasının sıfır ve birbirinden bağımsız olduğu kabulü yapılmaktadır.

$$y = X\beta + \epsilon \quad (5.6)$$

$$\begin{matrix} y_1 & 1 & x_{11} & x_{12} \cdots & x_{1k} & \beta_1 & \epsilon_1 \\ y_2 & 1 & x_{21} & x_{22} \cdots & x_{2k} & \beta_2 & \epsilon_2 \\ & = & & & x & + & \\ \vdots & 1 & \vdots & \vdots \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ y_n & 1 & x_{n1} & x_{n2} \cdots & x_{nk} & \beta_k & \epsilon_n \end{matrix} \quad (5.7)$$

Bu formülizasyonda ϵ rastgele hatayı gösterir. Toplam deney sayısı ile denklem 5.8’de gösterildiği gibi bulunur. Burada n çarpanların sayısını belirtir.

$$N = n^3 + 2n + n_c \quad (5.8)$$

5.3.3 Cevap Yüzey Yöntemi İstatistiksel Analizi

Cevap yüzey yöntemlerinde bir çok istatistiksel ve tanısal çalışma bulunmaktadır. Bunları sıralamak gerekirse; Varyans analizi (ANOVA), sıralı F-testi, model uygunsuzluğu testi(Lack of fit test) ve diğer uygunluk ölçümleridir. Bunlardan varyans analizi modelin uygunluğunu kontrol ederek raporlamada da yer alır[60].

Yapılacak tüm istatistiksel hesaplamalar için öncelikle regresyon katsayısı (R^2) belirlenmelidir ve R^2 5.9.'de gösterildiği gibi bulunur.

$$R^2 = 1 - \frac{SS(Residual)}{SS(Model) + SS(Residual)} \quad (5.9)$$

Düzeltilmiş regresyon katsayısı R^2_{adj} şeklinde 5.10.'da belirtildiği gibi formülize edilir. Burada belirtilen SS kareler toplamını, DF serbestlik derecesini ifade eder.

$$R^2_{Adj} = 1 - \frac{SS(Residual)/DF(Residual)}{[SS(Model) + SS(Residual)]/[DF(Model) + DF(Residual)]} \quad (5.10)$$

Tahmin edilmiş çoklu belirleme katsayısı R^2_{Pred} olarak 5.11.'de belirtildiği gibi formülize edilir. Burada PRESS tahmin edilmiş kalıntı hata kareler toplamını ifade eder. Ayrıca ifade edilen SS kareler toplamını, DF serbestlik derecesini, PRESS tahmin edilmiş kalıntı hata kareler toplamıdır.

$$R^2_{Pred} = 1 - \frac{PRESS}{SS(Model) + SS(Residual)} \quad (5.11)$$

Aşağıdaki denklemlerde (5.12, 5.13, 5.14) SS_E kalıntı kareler toplamı, SS_{PE} safsızlık hatasından kaynaklanan kareler toplamını ve SS_{LOF} model uygunsuzluğundan kaynaklanan kareler toplamını ifade etmektedir.

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (5.12)$$

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^m (\sum_{j=1}^n (y_{ij} + \bar{y}_i)^2) \quad (5.13)$$

$$SS_{LOF} = \sum_{n=1}^m ni(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.14)$$

$$PRESS = \sum_{i=1}^n e^2_i = \sum_{i=1}^n [y_i - \hat{y}(i)]^2 \quad (5.15)$$

Denklem 5.16 ve 5.17’de AP yeterli tahminleme değeri işaret ve gürültü oranına göre bulunur. Denklem 5.17’deki p model parametresinin sayısını, σ^2 kalıntı ortalama kareyi ve n deney numarasını ifade etmektedir [60].

$$AP = \frac{\max(\hat{y}) - \min(\hat{y})}{\sqrt{\tilde{V}(\hat{y})}} \quad (5.16)$$

$$\tilde{V}(\hat{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V(\hat{y}) = \frac{p \sigma^2}{n} \quad (5.17)$$

5.3.3.1 Model Uygunsuzluğu (Lack of Fit) Testi

RSM’de tasarım denemelerinden alınan veriler regrasyon modeline uygulanırlar ancak bu sadece bir yaklaşım olduğu için tahminlenen değerler ve kalıntılar(deneysel veriler arasındaki fark), matematiksel uygunsuzluktan doğan hatalar (Lack of fit) da mevcuttur [55].

5.3.3.2 Optimizasyon

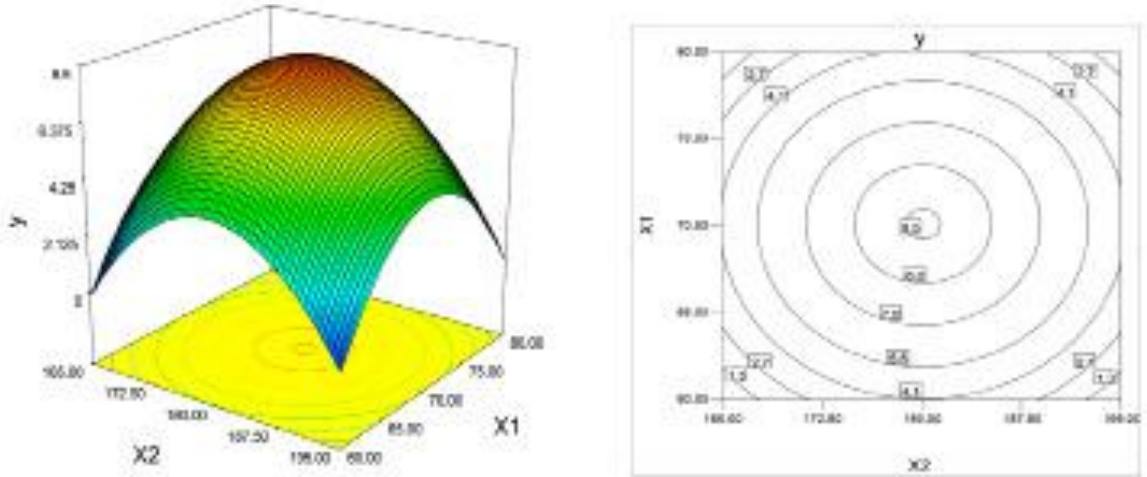
Proses optimizasyonları genel olarak performans ve ürün kalitesini geliştirmede bir çok yanıtla beraber çalışır. Bu sebeple bu yanıtların bazıları maksimum seviyede, bazıları minimum seviyede bazıları ise kabul edilebilir değerde olur. Bununla beraber bir yanıtın geliştirilmesi aşamasında diğer bir yanıt üzerinde olumsuz etkiler gözlemlenebilir, yanıtlar bir rekabet içerisindedir. Bu nedenle optimizasyon işlemlerinde sistem karakterinde ki tüm cevaplar hep birlikte incelenmeli ve ele alınmalıdır. Bu durumlarda optimizasyon işlemini gerçekleştirmek için farklı yaklaşımlarda bulunulmuştur. Bu yaklaşımlardan bazıları;

- Tek yanıtlı optimizasyon: Problemlerin çözümü durağan noktaların hesaplanması ile yapılır,
- Çoklu yanıt optimizasyonu: Lineer olmayan programlama yaklaşımı, yanıtların izohips eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi(superimposing) ve istenilen hedefe ulaşma(desirability) fonksiyonu yaklaşımı ile yapılabilir.

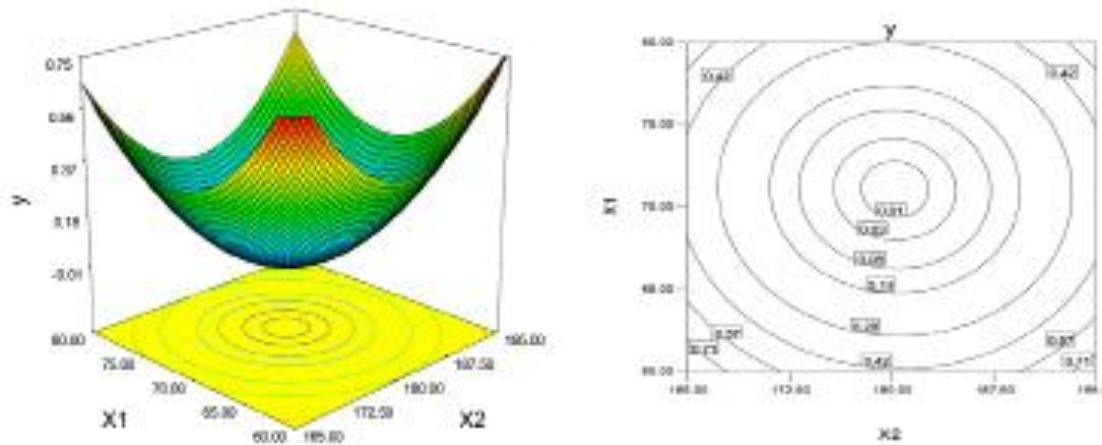
Yanıtların optimizasyonunda kullanılan izohips eğrilerinin üst üste konularak çözümünde; her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonları esasına dayanmaktadır. Katsayılara bağlı

olarak izohips eğrileri dairesel, eliptik yada eyer şeklinde olması ve ayrıca maksimum, minimum ve eyer noktası(saddle point),durgun tepe ve yükselken/azalan tepelere sahip olabileceği göslemlenebilir

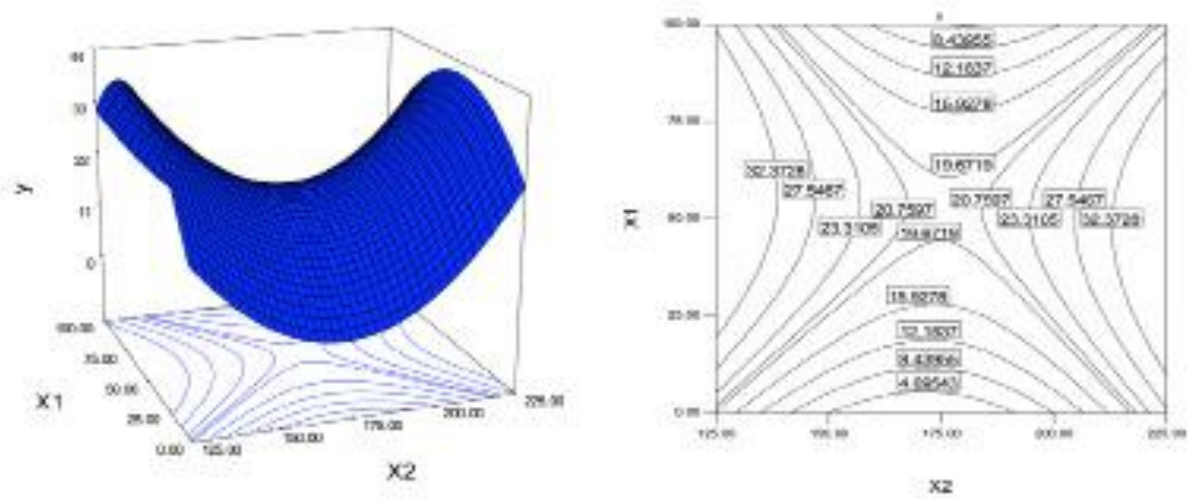
Şekil 5.4a-b-c'de cevap yüzey grafikleri ve izohips eğrileri için maksimum, minimum ve eyer noktaları gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri [61]



Şekil 5.5 Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri [61]



Şekil 5.6 Eyer nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri [61]

Bu tip eğrilerde cevap yüzeyinin daireselliği, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips yada eyer oluşu, iç etkileşimin önemli olduğunu gösterir ayrıca en küçük elips veya dairesel şekil ile sınırlandırılmış yüzey öngörülen en yüksek veya en düşük cevabı belirtir.

5.3.3.3 İstenilen Hedefe Ulaşma(Desirability) Fonksiyonu Yaklaşımı

İstenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonunun genel gayesi; arzu edilen sonuçları elde edebilmek amacıyla, tüm yanıtların boyutsuz desirability skalasını içeren “desirability fonksiyonu” olarak bilinen tek bir fonksiyon altında toplamaktır. Desirability fonksiyonu, tüm yanıtların bir araya getirildiği 0-1 aralığında değişen bir indekstir. Değer 1’e yaklaştıkça istenilen kriterlere yaklaşıyor demektir. Desirability fonksiyonu denklemi 5.18’de belirtildiği gibidir.

$$\begin{aligned}
 di(\hat{y}_i) = & \begin{cases} 0 & \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - L_i}{T_i - L_i} \right)^s & L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq T_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x) - U_i}{T_i - U_i} \right)^t & T_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

Bu denklemde; $d_i(\hat{y}_i)$ 'ler her bir cevap ($\hat{y}_i$) için ayrı ayrı hesaplanır ve geometrik ortalamaları alınarak tek bir toplu desirability fonksiyonu (D) oluşturulur ve denklem 5.19'da belirtilmiştir. Ayrıca; T_i hedef değeri, L_i ve U_i alt ve üst değeri, s ve t ürünün toplam arzu edilebilirliğe göre ağırlık derecelendirme katsayılarıdır. Ayrıca bunlara ek olarak her bir cevabın optimizasyonda ki önemini belirten v_i önemlilik derecesi vardır. Bu derece 1-5 aralığında değer alır [61].

$$D = (d_1^{v_1} \times d_2^{v_1} \times d_3^{v_1} \wedge d_n^{v_1})^{1/\sum v_i} = (\prod_{i=1}^n d_i^{v_i})^{1/\sum v_i} \quad (5.19)$$

5.3.3.4 Varyans Analizi (ANOVA)

Varyans analizinde amaç çok seviyeli modellerde bir çok değişkene bağlı deneysel sonuçların hep beraber yorumlanmasıdır. Kısaca ANOVA olarak anılan varyans analizi, nicel ölçümleri kapsayan ve deneysel verilerin analizi tekniğidir. ANOVA ile elde edilen önem seviyeleri (anamlılık düzeyi) sayesinde verilerin ne oranda güvenilir olduğu hakkında bilgi edinilir. Bu sayede anlamlılık düzeylerini deneylerden önce belirlenebilir. ANOVA'da anlamlılık düzeyinin 0,05 ve 0,01 aralığında olması tercih edilir yani hata yapma olasılığı %1-5 aralığındadır[62].

ANOVA'da kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F tablolarında serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanır[63]. F oranı, ANOVA tablosunda model varyansının hata varyansına oranını ifade eder. Modelin geçerliliği $F_{\text{hesaplanan}}$ ve F_{tablo} değerleri kıyaslanarak anlaşılır. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{tablo}}$ olmalıdır [62].

5.3.3.5 Merkezi Kompozit Tasarımı(Central Composite Designs, CCD)

Merkezi kompozit tasarımlar (CCD) ikinci dereceden tasarımlar arasında en çok tercih edilenlerden birisidir ve bu tasarım ilk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından uygulamaya sokulmuştur [57],[64].

Genel olarak, CCD graфик oluşturmayı sağlayıp genişletilmiş noktaları içeren bir deneysel tasarım metodudur. Tasarım, iki düzeyli deneylerde tamamlanmış çok etkenli (factorial) deneyler ya da kesirli (fractional) deneyler olarak kurulabilir.

CCD sayesinde:

- Faktörlerin doğrusal yapısı incelenebilir,
- Faktörlerin parabolik etkileri ve faktörler arasındaki interaksiyon ve karesel ilişki incelenebilir,
- Optimum koşullar bulunabilir,
- Deneysel hata olup olmadığı kontrol edilebilir[65].

Toplam tasarım noktası $2k$ tane eksen, 2^k tane çok etkenli deneye ait noktalarda ve n_c tane merkez noktasıdır. Denklem 5.20’de toplam tasarım noktası belirtilmiştir.

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (5.20)$$

x_1	x_2	...	x_k	
-1	-1	...	-1	} 2^k çok etkenli deneye ait nokta
-1	-1	...	1	
-1	1	...	-1	
-1	1	...	1	
1	-1	...	-1	
1	-1	...	1	
1	1	...	-1	
1	1	...	1	
$-\alpha$	0	...	0	} $2k$ eksen noktası
α	0	...	0	
0	$-\alpha$	...	0	
0	α	...	0	
...	...	...	...	
...	...	...	...	
0	0	...	$-\alpha$	}
0	0	...	α	
0	0	...	0	} n_c merkez noktası
0	0	...	0	
0	0	...	0	

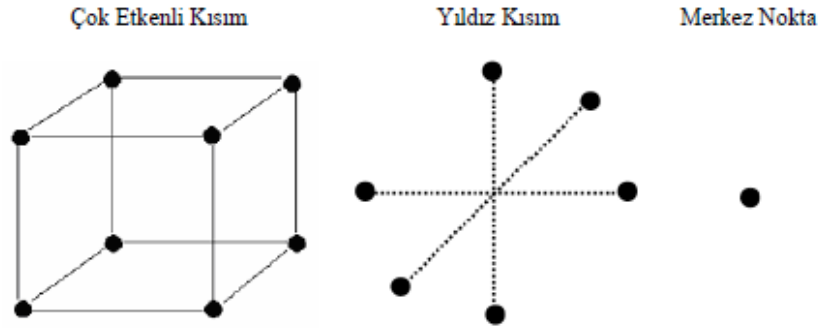
Şekil 5.7 Merkezi kompozit tasarımın deney noktaları[67]

Bu tasarımın en önemli avantajı yeni bir deney tasarımına gerek duyulmadan $2k$ tasarımına sadece eksen ve merkez noktalarının eklenmesiyle yeni tasarımın elde edilmesidir [67].

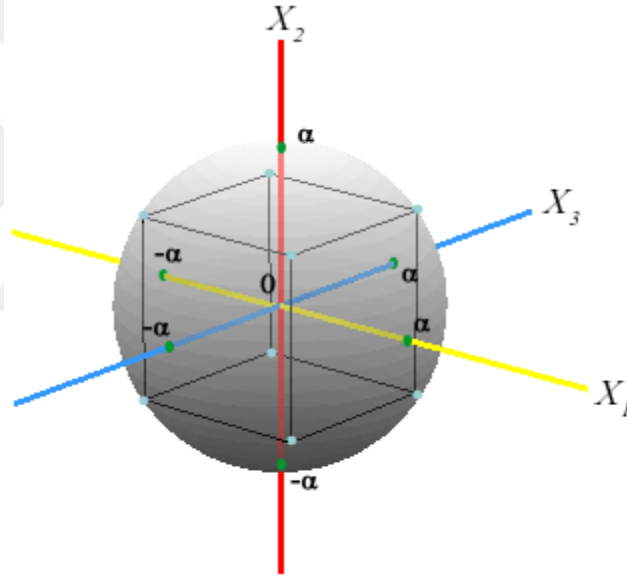
Merkezi karmaşık tasarımı üç bölümden oluşmaktadır:

1. Etken noktaları. İki seviyeli, tam veya kısmi fraksiyonel tasarım (çekirdek).
2. Eksen noktaları (çekirdek dışında).
3. Merkez noktaları [65], [66].

Merkezi bileşik deney tasarımları, döndürülebilir, sınırlandırılmış, dışından çemberlenmiş ve yüzey merkezli olmak üzere kendi içlerinde farklı türlere ayrılır [71]. Her bir faktör için merkez noktadan faktöriyel noktalara uzaklık ± 1 birimdir, yıldız noktalar için faktöriyel noktaların ötesinde merkeze uzaklık $\pm \alpha$ birimdir.



Şekil 5.8 Örnek bir CCD modelinde çok etkenli, yıldız ve merkez nokta gösterimi [69]



Şekil 5.9 Üç değişkenli CCD modelinin analitik düzlemde gösterimi [65]

CCD modellemesinde, cevap değerleri doğrusal ve ikinci dereceden modellerin belirlediği faktörlere göre hesaplanır ve cevap değerleri denklem 5.21'de belirtildiği gibi hesaplanır.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (5.21)$$

Bu denklemde; $\hat{y}$ tahmini cevap, x_i ve x_j cevap değeri, β_0 sabit katsayısı, β_j , β_{jj} ve β_{ij} sırasıyla lineer, ikinci dereceden ve iki terimli etkileşim katsayılarını ve e ise hata değerini belirtmektedir [58].

Tüm yapılan istatistiksel ve matematiksel işlemlerden sonra geliştirilen modellerin yeterliliği varyans analizi (ANOVA) ile kontrol edilmiş, polinomial modellerin uygunluğu regresyon katsayısıyla belirlenip, istatistiksel önemi F-Test(Fisher Test) ile kontrol edilmiştir. Ayrıca model terimleri p ve F değeri ile hesaplanmıştır.

5.3.4 Cevap Yüzey Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları

Her uygulamanın olduğu gibi cevap yüzey yönteminin de avantaj ve dezavantajları vardır.

Cevap yüzey yönteminin avantajları ;

- Daha az deney ile daha fazla bilgi eldesine imkan verme,
- Bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesini mümkün kılma,
- Sistemin matematiksel bir model ile tanımlanması, dolayısıyla bağımlı değişken ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin bu model ile ifade edilebilmesidir.
- Cevap yüzey yönteminin dezavantajları ise;
- Elde edilen modelin biyokimyasal süreçler gibi doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde başarılı olamaması,
- Hiperbolik ya da çan eğrisi şeklinde simetrik olmayan fonksiyonlar polinomlar ile modellenememesidir [68].

İSTATİKSEL ANALİZLER, BULGULAR VE TARTIŞMA**6.1 İşletme Parametrelerinin İstatiksel Analizi ve Optimizasyonu**

Kağıt endüstrisi atıksuyunda alüminyum elektrod kullanılarak ve H₂O₂ ilavesi ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi ile elde edilen KOİ, AKM ve renk giderim regresyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{KOİ giderimi, \%} = & 27,613 + 15,045 * X_1 - 0,61283 * X_2 - 1,0240 * X_3 - 209,24 * X_4 - \\ & 0,7669 * X_1^2 + 0,0435 * X_1 * X_2 - 0,192 * X_1 * X_3 + 11,348 * X_1 * X_4 + 0,0106 * X_2^2 + 0,013 * X_2 * \\ & X_3 - 1,937 * X_2 * X_4 + 0,052 * X_3^2 + 1,625 * X_3 * X_4 + 825,287 * X_4^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \text{AKM giderimi, \%} = & 73,265 - 0,060 * X_1 + 1,215 * X_2 + 3,868 * X_3 - 225,375 * X_4 + 2,065 * X_1^2 \\ & - 0,515 * X_1 * X_2 - 0,869 * X_1 * X_3 + 21,328 * X_1 * X_4 + 0,009 * X_2^2 + 0,041 * X_2 * X_3 + 4,583 * X_2 * \\ & X_4 - 0,021 * X_3^2 - 6,162 * X_3 * X_4 - 48,741 * X_4^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk giderimi, \%} = & 101,901 - 0,787 * X_1 + 0,005 * X_2 + 0,131 * X_3 - 1,241 * X_4 + 0,0543 * X_1^2 \\ & + 0,005 * X_1 * X_2 + 0,007 * X_1 * X_3 - 1,152 * X_1 * X_4 + 0,000291 * X_2^2 - 0,0041 * X_2 * X_3 - 0,086 * \\ & X_2 * X_4 - 0,00283 * X_3^2 - 0,252 * X_3 * X_4 + 46,667 * X_4^2 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Merkezi kompozit dizayn ile elde deney sonuçlarının tahmin değerleri ile yakınlığını kontrol etmek amacı ile cevap yüzey modelinde kullanılan ikinci dereceden polinomial denklemlerde ki katsayıların pozitif veya negatif olması birer anlam taşımaktadır. Katsayı işaretinin pozitif olması sinerjik etkinin, negatif olması antagonistik etkinin

göstergesidir [72]. Bağımsız işletme değişkenlerine bakıldığında; giriş pH değerini KOİ giderimi üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu ancak AKM ve renk giderimi üzerine negatif etkisinin olduğu gözlemlenmektedir. Reaksiyon süresi, KOİ giderimi üzerinde pozitif etkiye, AKM ve renk gideriminde ise negatif etkiye sahiptir. Akım yoğunluğu KOİ ve renk giderimi üzerine pozitif etkiye, AKM giderimi üzerine ise negatif etkiye sahipken, değişken parametrelerden eklenen H_2O_2 miktarı KOİ ve renk giderimi üzerinde pozitif etkisi, AKM giderimi üzerine ise negatif etkiye sahiptir. KOİ, AKM ve renk parametrelerine dair, yapılan deney dizayn setleri Çizelge 6.1’de, EC prosesi çıkış değerleri ve giderim verimleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. Ayrıca deney dizayn faktörlerine bağlı olarak kodlanmış değişkenlerin yer aldığı regresyon denklemleri yardımıyla EC prosesinde elde edilen deneysel ve tahmini KOİ, AKM ve renk giderim değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Al elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen EC prosesindedizayn edilen deney setleri

Deney No	Orijinal Faktörler				Faktör Girdileri				Proses Sonrası	
	İlk pH, X_1	Akım, X_2	EC Süresi, X_3	$H_2O_2(M)$, X_4	İlk pH, X_1	Akım, X_2	Elektroliz Süresi, X_3	$H_2O_2(M)$, X_4	Son pH	Oluşan Çamur(mg/L)
1	+1	+1	+1	+1	7	45	20	0,2	4,72	49
2	+1	+1	+1	-1	7	45	20	0,1	5,20	74
3	+1	+1	-1	+1	7	45	10	0,2	5,72	125
4	+1	+1	-1	-1	7	45	10	0,1	5,76	115
5	+1	-1	+1	+1	7	25	20	0,2	5,80	78
6	+1	-1	+1	-1	7	25	20	0,1	5,60	70
7	+1	-1	-1	+1	7	25	10	0,2	5,89	80
8	+1	-1	-1	-1	7	25	10	0,1	5,91	97
9	-1	+1	+1	+1	5	45	20	0,2	4,54	64
10	-1	+1	+1	-1	5	45	20	0,1	4,77	89
11	-1	+1	-1	+1	5	45	10	0,2	4,70	88
12	-1	+1	-1	-1	5	45	10	0,1	4,72	90
13	-1	-1	+1	+1	5	25	20	0,2	4,50	68
14	-1	-1	+1	-1	5	25	20	0,1	4,43	79
15	-1	-1	-1	+1	5	25	10	0,2	4,52	68
16	-1	-1	-1	-1	5	25	10	0,1	4,75	74
17	+2	0	0	0	8	35	15	0,15	4,68	110
18	-2	0	0	0	4	35	15	0,15	4,16	115
19	0	+2	0	0	6,2	55	15	0,15	4,95	21
20	0	-2	0	0	6,2	15	15	0,15	5,13	60
21	0	0	+2	0	6,2	35	25	0,15	4,30	30
22	0	0	-2	0	6,2	35	5	0,15	5,30	79
23	0	0	0	+2	6,2	35	15	0,25	5,40	175
24	0	0	0	-2	6,2	35	15	0,05	5,05	87
25	0	0	0	0	6,2	35	15	0,15	4,92	74
26	0	0	0	0	6,2	35	15	0,15	4,90	91
27	0	0	0	0	6,2	35	15	0,15	4,92	86
28	0	0	0	0	6,2	35	15	0,15	4,92	75
29	0	0	0	0	6,2	35	15	0,15	4,92	83
30	0	0	0	0	6,2	35	15	0,15	4,92	77

Çizelge 6.2 Al elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen EC
prosesi çıkış değerleri ve giderim verimleri

Deney No	İlk pH	Akım, A	EC Süresi, dk	H ₂ O ₂ , M	Son pH	KOİ, mg/L	KOİ % Verim	AKM, mg/L	AKM % Verim	Renk Pt/Co	Renk % Verim
1	7	45	20	10,32	4,72	1060,28	87	158,73	61,00	273,23	98,22
2	7	45	20	5,16	5,20	1631,2	80	139,19	65,8	171,92	98,88
3	7	45	10	10,32	5,72	1141,84	86	29,02	92,87	38,37	99,75
4	7	45	10	5,16	5,76	1712,76	79	52,09	87,20	4,60	99,97
5	7	25	20	10,32	5,8	1794,32	78	118,03	71,00	132,01	99,14
6	7	25	20	5,16	5,6	2283,68	72	97,68	76,00	99,77	99,35
7	7	25	10	10,32	5,89	1712,76	79	21,00	94,84	15,35	99,9
8	7	25	10	5,16	5,91	2120,56	74	5,33	98,69	12,28	99,92
9	5	45	20	10,32	4,54	2406,02	70,5	12,00	97,05	271,69	98,23
10	5	45	20	5,16	4,77	2528,36	69	8,14	98,00	244,06	98,41
11	5	45	10	10,32	4,7	2936,16	64	18,03	95,57	6,14	99,96
12	5	45	10	5,16	4,72	2773,04	66	25,03	93,85	23,02	99,85
13	5	25	20	10,32	4,5	2609,92	68	137,36	66,25	102,84	99,33
14	5	25	20	5,16	4,43	3425,52	58	63,00	84,52	93,63	99,39
15	5	25	10	10,32	4,52	2854,6	65	47,21	88,40	6,14	99,96
16	5	25	10	5,16	4,75	3507,08	57	15,01	96,31	10,74	99,93
17	8	35	15	7,74	5,68	2283,68	72	27,02	93,36	84,42	99,45
18	4	35	15	7,74	4,16	3588,64	56	14,00	96,56	7,67	99,95
19	6,2	55	15	7,74	4,95	1794,32	78	40,00	90,17	101,31	99,34
20	6,2	15	15	7,74	5,13	2691,48	67	40,70	90,00	21,49	99,86
21	6,2	35	25	7,74	4,3	2202,12	73	122,10	70,00	222,57	98,55
22	6,2	35	5	7,74	5,3	2120,56	74	7,52	98,15	23,02	99,85
23	6,2	35	15	12,9	5,4	1223,4	85	76,11	81,30	9,21	99,94
24	6,2	35	15	2,58	5,05	2609,92	68	40,00	90,17	6,14	99,96
25	6,2	35	15	7,74	4,92	2528,36	69	33,01	91,89	98,24	99,36
26	6,2	35	15	7,74	4,92	2446,8	70	60,03	85,25	102,84	99,33
27	6,2	35	15	7,74	4,92	2609,92	68	82,01	79,85	108,98	99,29
28	6,2	35	15	7,74	4,92	2552,828	68,7	80,38	80,25	92,10	99,4
29	6,2	35	15	7,74	4,92	2528,36	69	67,15	83,50	115,12	99,25
30	6,2	35	15	7,74	4,92	2446,8	70	73,26	82,00	98,24	99,36

Çizelge 6.3 Al elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinde elde edilen deneysel ve tahmini KOİ, AKM ve renk giderim değerleri

Deney No	KOİ % Giderimi		AKM % Giderimi		Renk % Giderimi	
	Deneysel	Tahmin	Deneysel	Tahmin	Deneysel	Tahmin
1	87	84,55	61	69,28	98,22	98,44
2	80	78,24	65,80	70,05	98,88	98,86
3	86	83,35	92,87	91,74	99,75	99,82
4	79	78,66	87,20	86,35	99,97	99,99
5	78	78,32	71	68,92	99,14	99,24
6	72	68,14	76	78,85	99,35	99,49
7	79	79,74	94,84	99,58	99,90	99,79
8	74	71,18	98,69	103,3	99,92	99,79
9	70,5	72,1	97,05	92,49	98,23	98,45
10	69	68,06	98	97,52	98,41	98,64
11	64	67,05	95,57	97,56	99,96	99,97
12	66	64,63	93,85	96,44	99,85	99,91
13	68	67,61	66,25	71,49	99,33	99,44
14	58	59,70	84,52	85,69	99,39	99,46
15	65	65,18	88,40	84,78	99,96	100
16	57	58,89	96,31	92,81	99,93	99,91
17	72	77,22	93,36	86,24	99,45	99,48
18	56	52,48	96,56	98,90	99,95	99,61
19	78	79,53	90,17	87,55	99,34	99,06
20	67	67,22	90	87,69	99,86	99,82
21	73	74,99	70	65,09	98,55	98,14
22	74	73,76	98,15	98,14	99,85	99,94
23	85	83,90	81,3	79,30	99,94	99,67
24	68	70,85	90,17	87,25	99,96	99,91
25	69	69,12	91,89	83,76	99,36	99,33
26	70	69,12	85,25	83,76	99,33	99,33
27	68	69,12	79,85	83,76	99,29	99,33
28	68,70	69,12	80,25	83,76	99,4	99,33
29	69	69,12	83,50	83,76	99,25	99,33
30	70	69,12	82	83,76	99,36	99,33

Cevap yüzey modeli regresyon parametrelerinin anlamlılık durumları ve yeterlilik varyans analizi ANOVA ile yapılmıştır. ANOVA ile cevaplar ile proses değişkenleri arasında ki ilişkiyi kurmak için oluşturulan verilerin grafiksel analizi yapılmıştır. Modelden elde edilen korelasyon katsayısı yani R^2 , deneysel veriler ve model verilerinin yakınlığı ve tatmin ediciliği hakkında yorum yapılmasını sağlar. Modelin istatistiksel önemi Fisher F-testi ile kontrol edilmiştir. Terimlerin anlamlılığı kareler

toplam değeri, F değeri ve p değeri vasıtasıyla belirlenmektedir. Kareler toplamı değerinin yüksek olması değişkenin etki derecesinin önemli olduğunu göstermektedir [72], [73]. Kareler toplamı değerinin artması, o değişkenin anlamlılığını da arttırmaktadır. F değerinin büyük oluşu, karşılığı terimin çok anlamlı olduğunu, F değerine bağlı p değerinin küçük oluşu F değerinin yeterince büyük bir önemde olup olmadığını gösterir. p değerinin 0,05'den küçük olması, karşılık gelen model terimin anlamlı olduğu, 0,1'den büyük olması ise karşılık gelen model terimin anlamsız olduğunu göstermektedir. p değeri 0,0001'den küçük olması terimin çok anlamlı olduğu ve modelin %95 olasılıkla anlamlı olduğu anlamına gelir [74], [75], [76], [77]. Model korelasyon katsayıları R^2 'lere bakıldığında KOİ giderimi için %93,24, AKM giderimi için %86,96 ve renk giderimi için %91,22 olarak belirlenmiştir. Bu durum toplam varyasyonun KOİ giderimi için %6,76, AKM için %13,04 ve renk giderimi için %8,78'i ampirik model ile açıklanamadığı anlamına gelmektedir. R^2 değerlerinin 0,80'den daha yüksek olması yapılan işlemlerin regresyon modeli ile açıklanabilir olduğunu göstermektedir. Çizelge 'de cevap yüzey modeli regresyon parametreleri varyans analizi değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.4 Cevap Yüzey Modeli KOİ, AKM ve Renk giderim regresyon parametreleri varyans analiz değerleri

Model	R^2	Düzeltilmiş R^2	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F Değeri	p Değeri
KOİ	0,9324	0,8693	1647,68	117,6914	15,50791	$1,92 \cdot 10^{-6}$
AKM	0,8696	0,7479	2904,524	207,4660	7,646531	0,000171
Renk	0,9122	0,8303	7,498387	0,53559907	11,09564	$1,72 \cdot 10^{-5}$

KOİ, AKM ve renk giderimi ANOVA sonuçları sırasında Tablo 6.5, Tablo 6.6 ve Tablo 6.7' de verilmiştir.

Çizelge 6.5 KOİ giderimi için uygulanan cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F Oranı	p Değeri	Yorum
Model	1647,68	14	117,6913	15,50791	$1,92 \cdot 10^{-6}$	Anlamlı
X_1	43,9255	1	43,9255	5,52	0,0329	Anlamlı
X_2	34,3506	1	34,3506	4,32	0,0554	Anlamsız
X_3	59,3772	1	59,3772	7,46	0,0155	Anlamlı
X_4	7,44104	1	7,44104	0,93	0,3489	Anlamsız
$X_1 X_1$	15,5557	1	15,5557	1,95	0,1824	Anlamsız
$X_1 X_2$	3,08004	1	3,08004	0,39	0,5432	Anlamsız
$X_1 X_3$	15,0099	1	15,0099	1,89	0,1899	Anlamsız
$X_1 X_4$	5,22039	1	5,22039	0,66	0,4307	Anlamsız
$X_2 X_2$	30,9382	1	30,9382	3,89	0,0674	Anlamsız
$X_2 X_3$	6,89062	1	6,89062	0,87	0,3669	Anlamsız
$X_2 X_4$	15,0156	1	15,0156	1,89	0,1898	Anlamsız
$X_3 X_3$	47,198	1	47,198	5,93	0,0278	Anlamlı
$X_3 X_4$	2,64063	1	2,64063	0,33	0,5732	Anlamsız
$X_4 X_4$	116,504	1	116,504	14,64	0,0017	Anlamlı
ToplamHata	119,392	15	7,95947			
Toplam (corr.)	1767,07	29				
R^2 : % 93,2435						

Çizelge 'de görüldüğü üzere KOİ parametresi için model F değeri 15,50791 ve p değeri $1,92 \cdot 10^{-6}$ olarak belirtilmiştir. Yüksek kareler toplamının, F değeri ve p değeri ile birlikte değerlendirilmesi sayesinde KOİ modelin anlamlı olduğu ve planlanan giderim oranı için bağımsız değişkenler ile aralarında bir bağlantı olduğu ve bunun model vasıtasıyla açıklanabileceği belirlenmiştir. KOİ giderimi için ANOVA sonuçlarına bakıldığında pH (X_1) ve elektroliz süresi (X_3) lineer katsayısı ile elektroliz süresi ($X_3 X_3$) kareli katsayısı ve H_2O_2 ($X_4 X_4$) kareli katsayısının giderim üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.6 AKM giderimi için uygulanan cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F Oranı	p Değeri	Yorum
Model	2904,524	14	207,4660	7,646531	0,000171	Anlamlı
X_1	535,204	1	535,204	18,43	0,0006	Anlamlı
X_2	378,197	1	378,197	13,03	0,0026	Anlamlı
X_3	37,7336	1	37,7336	1,30	0,2722	Anlamsız
X_4	32,7308	1	32,7308	1,13	0,3051	Anlamsız
$X_1 X_1$	112,838	1	112,838	3,89	0,0674	Anlamsız
$X_1 X_2$	431,338	1	431,338	14,86	0,0016	Anlamlı
$X_1 X_3$	306,171	1	306,171	10,55	0,0054	Anlamlı
$X_1 X_4$	18,4396	1	18,4396	0,64	0,4379	Anlamsız
$X_2 X_2$	25,5204	1	25,5204	0,88	0,3633	Anlamsız
$X_2 X_3$	67,3631	1	67,3631	2,32	0,1485	Anlamsız
$X_2 X_4$	84,0431	1	84,0431	2,89	0,1095	Anlamsız
$X_3 X_3$	7,8879	1	7,8879	0,27	0,6098	Anlamsız
$X_3 X_4$	37,9764	1	37,9764	1,31	0,2707	Anlamsız
$X_4 X_4$	0,406373	1	0,406373	0,01	0,9074	Anlamsız
Toplam Hata	435,516	15	29,0344			
Toplam (corr.)	3340,04	29				
R^2 : % 86,9608						

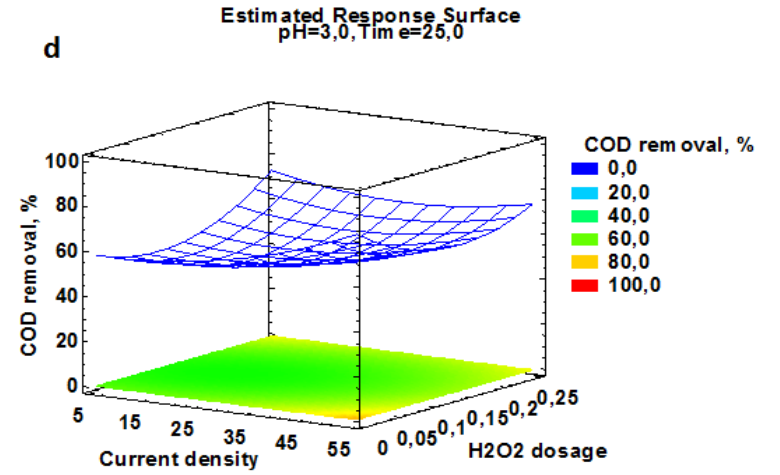
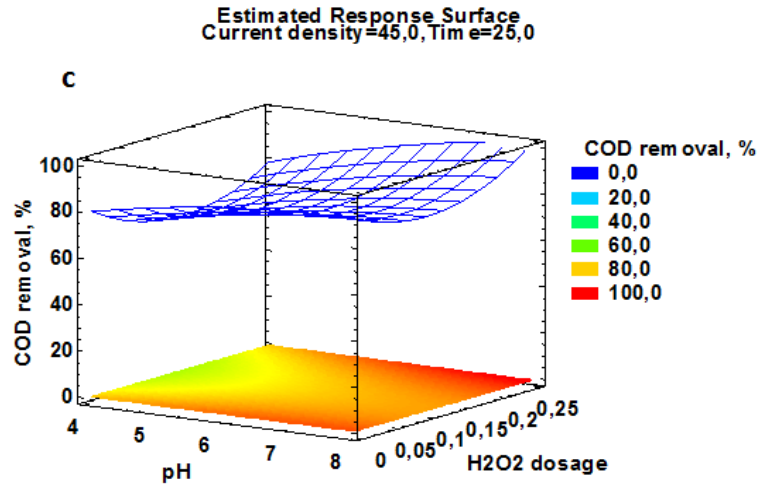
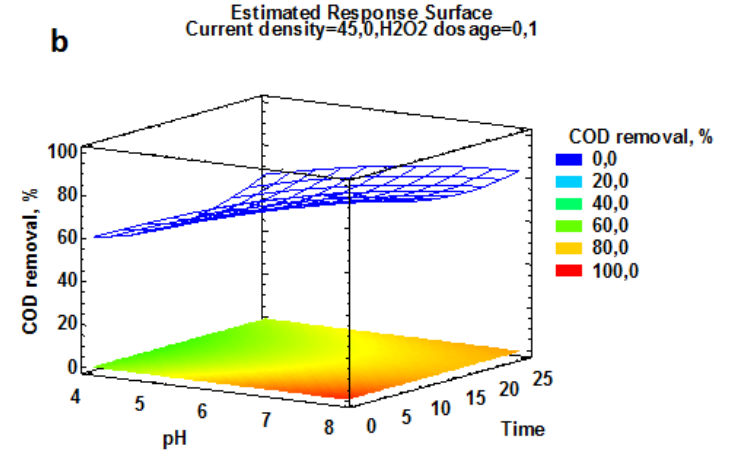
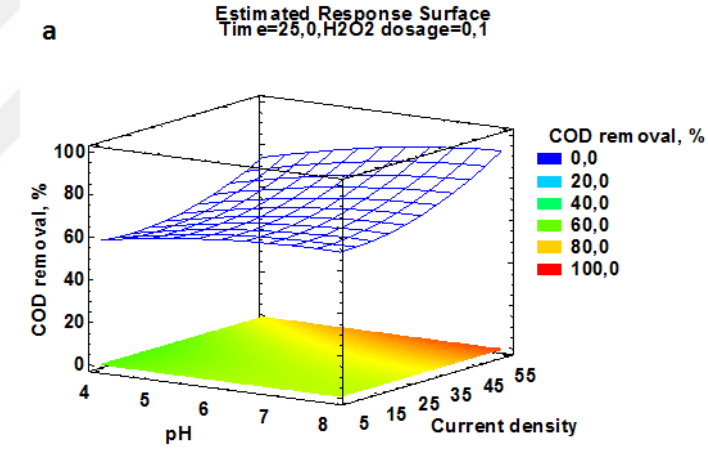
Çizelge 'de AKM giderimi için ANOVA değerleri verilmiştir. AKM giderimi için pH (X_1) ve akımyoğunluğu (X_2) lineer katsayıları ile pHXakımyoğunluğu ($X_1 X_2$) ve pHXelektrolizsüresi ($X_1 X_3$) etkileşim katsayılarının önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

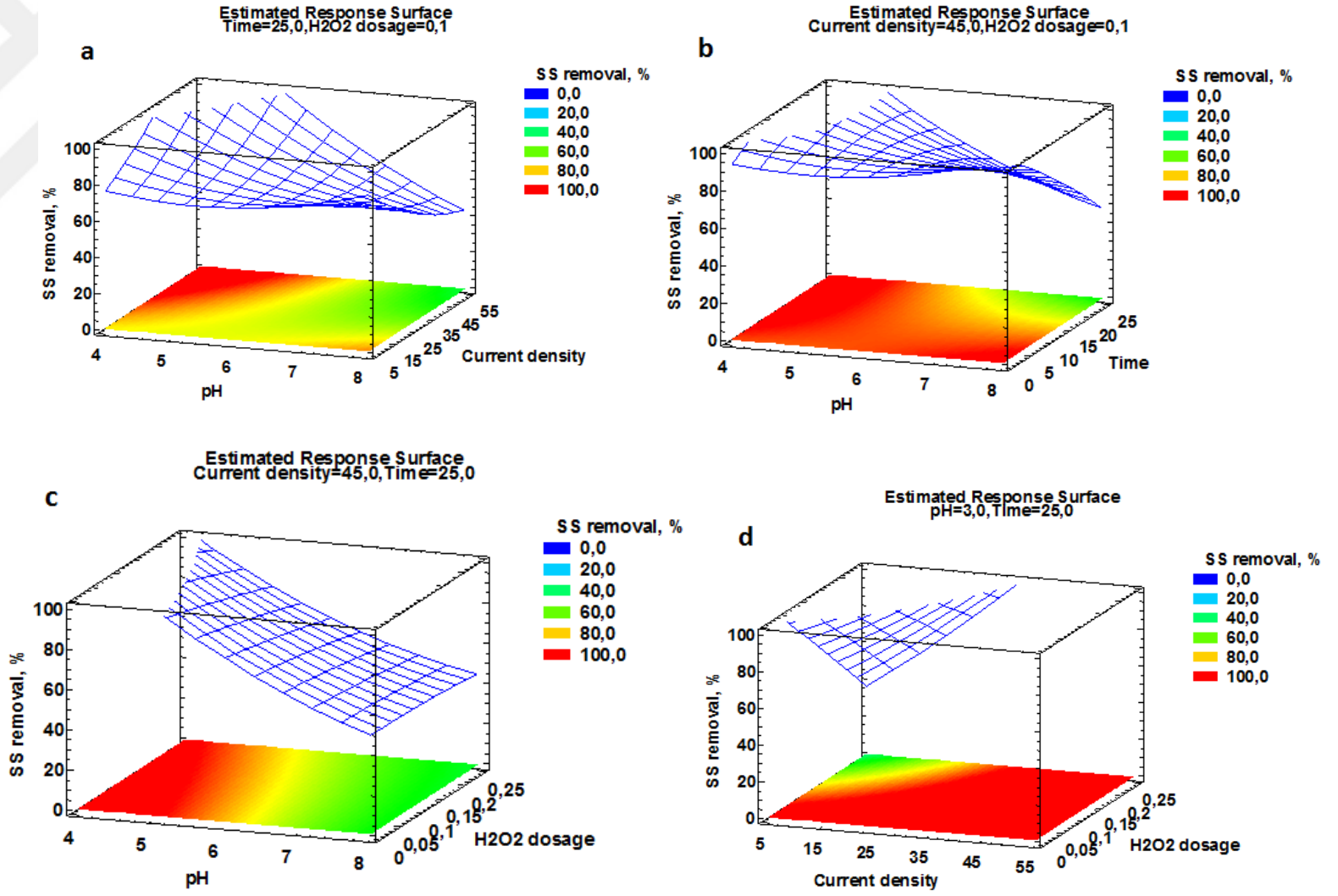
Çizelge 6.7 Renk giderimi için uygulanan cevap yüzey modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F Oranı	p Değeri	Yorum
Model	7,498387	14	0,53559907	11,09564	$1,72 \cdot 10^{-5}$	Anlamlı
X ₁	0,0182604	1	0,0182604	0,38	0,5469	Anlamsız
X ₂	0,393154	1	0,393154	8,18	0,0119	Anlamlı
X ₃	0,739615	1	0,739615	15,38	0,0014	Anlamlı
X ₄	0,0715397	1	0,0715397	1,49	0,2413	Anlamsız
X ₁ X ₁	0,0780557	1	0,0780557	1,62	0,2220	Anlamsız
X ₁ X ₂	0,0370133	1	0,0370133	0,77	0,3941	Anlamsız
X ₁ X ₃	0,0219089	1	0,0219089	0,46	0,5099	Anlamsız
X ₁ X ₄	0,0538817	1	0,0538817	1,12	0,3065	Anlamsız
X ₂ X ₂	0,0232858	1	0,0232858	0,48	0,4971	Anlamsız
X ₂ X ₃	0,676506	1	0,676506	14,07	0,0019	Anlamlı
X ₂ X ₄	0,0297563	1	0,0297563	0,62	0,4437	Anlamsız
X ₃ X ₃	0,137309	1	0,137309	2,86	0,1117	Anlamsız
X ₃ X ₄	0,0637562	1	0,0637562	1,33	0,2675	Anlamsız
X ₄ X ₄	0,372529	1	0,372529	7,75	0,0139	Anlamlı
Toplam Hata	0,721133	15	0,0480755			
Toplam (corr.)	8,21952	29				
R ² : %91,2266						

Çizelge renk giderimi ANOVA değerlerine bakıldığında p değerinin oldukça küçük oluşu F değerinin önemini arttırmaktadır. KOİ ve AKM giderim verimleri üzerinde oldukça etkili olan pH değişken parametresi renk gideriminde genel olarak etkili değildir ve elektroliz süresi, akım yoğunluğu ve H₂O₂ dozajı renk giderimi üzerinde etkili parametrelerdir. Anlamlılık derecelerine bakıldığında renk giderim formulasyonunda akım yoğunluğu(X₂) ve elektroliz süresi lineer kat sayısı ile akımyoğunluXe elektroliz süresi(X₂X₃) etkileşimli katsayıları ve H₂O₂ kareli katsayısı oldukça belirleyici etkiye sahiptir.

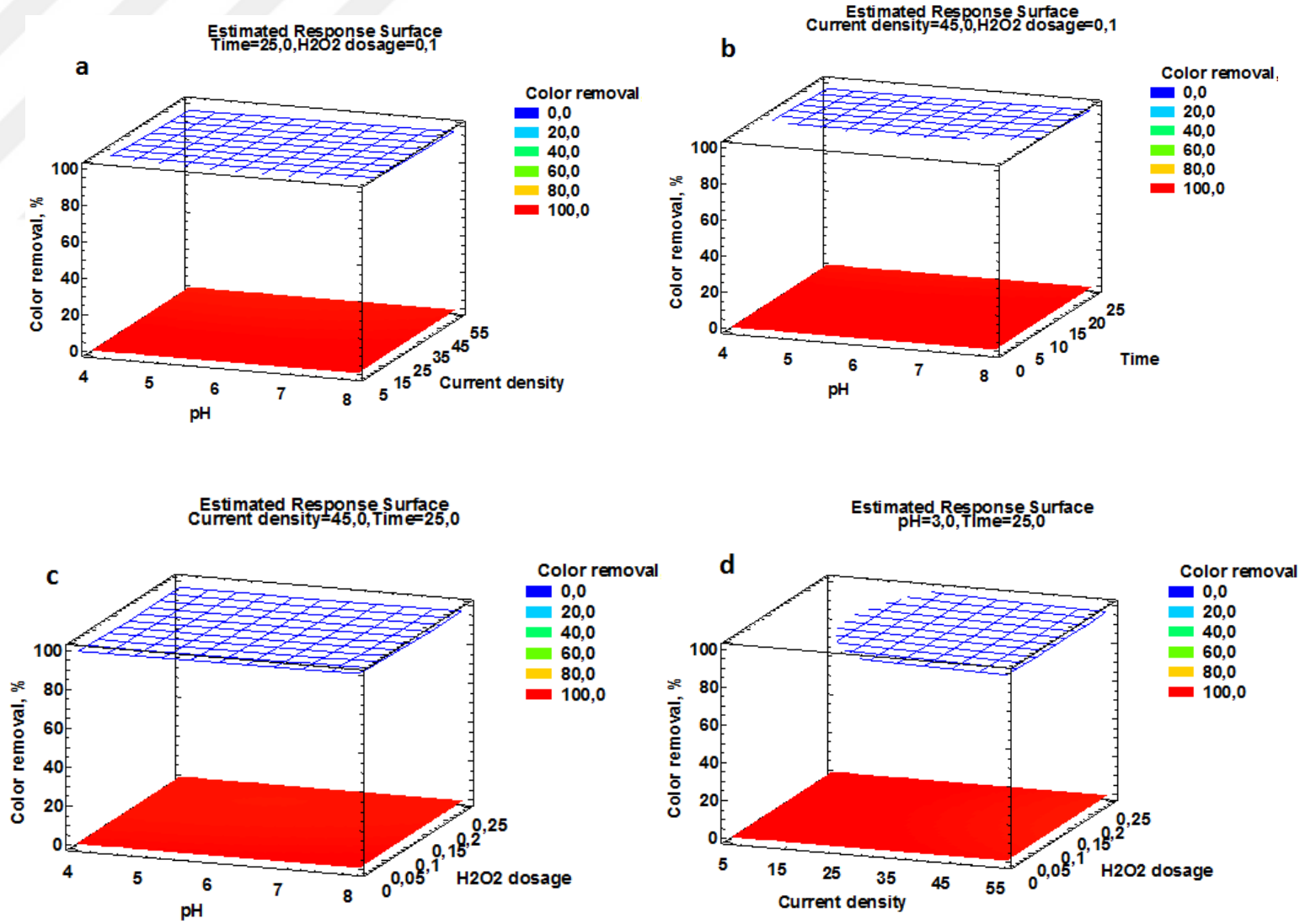
Şekil 6.1 Al elektrot kullanılarak yapılan EC prosesyle artırılan kağıt endüstrisi atıksuları için cevap yüzey model grafikleri a) pH ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi b) pH ve elektroliz süresinin KOİ giderimi üzerine etkisi c) pH ve H_2O_2 dozaj molarının KOİ giderimi üzerine etkisi d) Akım yoğunluğu ve H_2O_2 dozaj molarının KOİ giderimi üzerinde ki etkisi





Şekil 6.2 Al elektrot kullanılarak yapılan EC prosesiyle artılan kağıt endüstrisi atıksuları için cevap yüzey model grafikleri a) pH ve akım yoğunluğunun AKM giderimi üzerine etkisi b) pH ve elektroliz süresinin AKM giderimi üzerine etkisi c) pH ve H_2O_2 dozaj molarının AKM giderimi üzerine etkisi d) Akım yoğunluğu ve H_2O_2 dozaj molarının AKM giderimi üzerinde ki etkisi

Şekil 6.3 Al elektrot kullanılarak yapılan EC prosesyle artılan kağıt endüstrisi için cevap yüzey model grafikleri a) pH ve akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkisi b) pH ve elektroliz süresinin renk giderimi üzerine etkisi c) pH ve H_2O_2 dozaj molarının renk giderimi üzerine etkisi d) Akım yoğunluğu ve H_2O_2 dozaj molarının renk giderimi üzerinde ki etkisi



Kağıt endüstrisi atık suyunun H₂O₂ ilaveli elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı sonucu elde edilen deney sonuçlarına RSM modeli uygulanmış ve maksimum KOİ, AKM ve renk giderimi için model tarafından belirlenen optimum işletme şartları Çizelge 6.8 Optimum işletme şartları verilmiştir.

Çizelge 6.8 Optimum işletme şartları

Faktör	KOİ	AKM	Renk
pH	7,97	8,0	4,0
Akım Yoğunluğu mA/cm ²	55,0	15,0	36,0
Elektroliz süresi, dk	23,56	5,00	5,00
H ₂ O ₂ Dozajı	0,25	0,11	0,25

6.2 İşletme Maliyetleri

İşletme maliyeti herhangi bir atıksu arıtma prosesinin uygulanabilirliğinin fizibilitesini yapmak için kullanılan en önemli parametrelerden biridir. İşletme maliyeti aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{İşletme maliyeti} = aC_{\text{enerji}} + bC_{\text{elektrot}} + cC_{\text{kimyasal}} \quad (6.4)$$

Eşitlikte C_{enerji} değeri enerji sarfiyatını (kWh/m³), C_{elektrot} değeri elektrot sarfiyatını (kg/m³) ve C_{kimyasal} değeri atıksuyun arıtılmasında kullanılan kimyasal sarfiyatını (kg/m³) göstermektedir. İşletme maliyeti çalışan ücreti, bakım ve diğer sabit giderleri de içermektedir. İkincil maliyet öğeleri çoğunlukla elektrot materyalinin tipinden bağımsızdır. Bu çalışmada, enerji ve elektrot materyali maliyeti ana maliyet öğeleri olarak ele alınmıştır. Maliyet analizi hesaplamaları, kg KOİ giderimi başına kWh olarak yapılmıştır.

EC prosesinde ki ana işletme maliyeti bileşeni C_{enerji} olarak ifade edilen elektriksel enerji sarfiyatıdır. Elektriksel enerji sarfiyatı Denklem (6.5) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$C_{\text{enerji}} = \frac{U \times I \times t_{\text{EC}}}{V} \quad (6.5)$$

Bu eşitlikte, C_{elektrot} enerji sarfiyatını (kWh/m³), U uygulanan voltajı(V), I akım (A), t elektrokoagülasyon süresini(saat) ve V arıtılan atıksu miktarını(m³) ifade etmektedir.

Çözünen elektrot miktarı teorik olarak Faraday kanunları kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$C_{\text{elektrot}} = \frac{i \times t_{\text{EC}} \times M_W}{z \times F \times V} \quad (6.6)$$

Bu denklemden, C (g/m^3) elektroliz hücresindeki demir yada alüminyum konsantrasyonu, I akım (A), t elektrokoagülasyon süresini (saniye), M anodun moleküler ağırlığı (g/mol), Z kimyasal eşdeğerliği, F değeri Faraday sabitini (96500 C/mol) ve V arıtılan atıksu hacmini (m^3) ifade etmektedir.

H_2O_2 dozajına bağlı olarak kimyasal sarfiyatı hesaplanmıştır. Optimum KOİ giderim verimi için H_2O_2 dozajı $0,25 \text{ M}$ olarak bulunmuştur. H_2O_2 birim maliyeti $70,66 \text{ TL/L}$ kabul edilerek yapılan hesaplarda optimum şartlarda $C_{\text{kimyasal}} 21,5 \text{ mL/m}^3$ tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresi ve akım yoğunluğu, proses performansı ve işletme maliyeti üzerinde benzer etkiler göstermektedirler. Kağıt endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında Al elektrotlar kullanıldığında toplam işletme maliyeti 9 TL/m^3 olarak hesaplanmıştır.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Bu çalışmada, kağıt endüstrisi atıksularından Al elektrotların kullanıldığı H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon prosesi ile KOİ, AKM ve renk giderimi hedeflenmiştir. Deneysel şartları belirlemek, proseslerin performanslarını optimize etmek ve modelleme yapmak amacıyla cevap yüzey metodunun bir uygulaması olan merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Kirletici giderim verimleri giriş pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve H_2O_2 dozajının bir fonksiyonudur. Cevap yüzey yöntemi, kağıt endüstrisi atıksularında elektrokoagülasyon prosesinin uygulanmasında başarılı bir şekilde uygulanmıştır. KOİ, AKM ve renk giderimi üzerindeki değişkenlerin etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışma için işletme parametreleri pH: 4-8, akım yoğunluğu $15-55mA/cm^2$, elektroliz süresi 5-25dk ve H_2O_2 0,05-0,25M aralığında seçilmiştir. Model yardımıyla elde edilen ikinci dereceden denklemler ile hesaplanan tahmini değerler ve deneysel çalışma sonucu elde edilen veriler arasındaki ilişkinin anlamı (R^2) değerleri ile kontrol edilmiş, çalışmada uygulanan deneysel veriler ile model yardımıyla tahmin edilen değerler arasında yüksek korelasyon olduğunu göstermiştir. Varyans analizinin yüksek korelasyon katsayısı değerleri vermesi ikinci dereceden modelin deneysel veriler ile yeterli düzeyde uyum içinde olduğunu göstermektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışma sonuçları kullanılarak oluşturulan tahminler neticesinden her bir parametre için maksimum giderimin belirlendiği optimum işletme şartları ayrı ayrı olarak belirlenmiştir. Maksimum KOİ giderim verimi için pH: 7,97 akım yoğunluğu $55mA/cm^2$, elektroliz süresi 23,56dk ve H_2O_2 dozajı 0,25M olarak belirlenmiş ve optimum şartlar altında %97 KOİ giderimi elde edilmiştir. Maksimum

AKM giderim verimi için optimum işletme şartları, pH: 8 akım yoğunluğu 15mA/cm^2 , elektroliz süresi 5dk, H_2O_2 0,11M olarak, maksimum renk giderim verimi için ise şartlar pH: 4 akım yoğunluğu $35,73\text{ mA/cm}^2$, elektroliz süresi 5dk, H_2O_2 0,25M olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar altında deneysel olarak elde edilen AKM ve renk giderimi sırasıyla %92 ve %99'dur. KOİ giderimi için belirlenen optimum şartlarda elektrik, elektrot ve kimyasal sarfiyatını içeren işletme maliyeti, 9 TL/ m^3 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, cevap yüzey yönteminin, kağıt endüstrisi atıksuyuna uygulanan EC prosesinin işletme şartlarının optimizasyonu için etkili bir yöntem olduğunu doğrulamaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] Özyonar, F., (2007). Entegre Et ve Et Ürünleri Tesisleri Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Ve Elektrokoagülasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [2] Danacı, N., (2012). Elektrokoagülasyon Prosesi İle Kağıt Endsütrisi Atıksularının Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [3] Akay, R., (2010). Kağıt Fabrikası Atık Suyunun Geri Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] Yıldırım, Ö., (2007). Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [5] Nemerow, N.L. ve Dasgupta, A.(1991). "Industrial and hazardous waste management. New York: Van Nostrand Reinhold.
- [6] Özgül, U., (2014). Adi Fındın(Corylus avellana L.) Odununun Kağıt Hamuru Üretimine Uygunluğu, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Bartın.
- [7] Oktay, Y., "Kağıt Endüstrisinde Oluşabilecek Çevre Sorunları Ve Çözüm Önerileri", Lisans Çalışması, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- [8] Şengül, F.,(1991). " Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi Yayınları 172
- [9] Deliktaş, E., (2011).Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [10] Mert, B.,(2008). Kağıt Ve Karton Fabrikası Atık Suyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [11] Tutuş, A. ve Leblebici, A.,(2008). “ Kağıt Fabrikasında Kullanılan Taze Ve Atık Suların İncelenmesi ve Arıtılması”, Su Tüketimi Arıtma Yeniden Kullanma Sempozyumu(Bursa).
- [12] Karabacakoglu, B. ve Tezakıl F.,(2012). “ Oluklu Mukavva Kutu Üretimi Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı”, Eskişehir BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 14(1) 34-39.
- [13] Taşdemir, G., Çelebi M., Kaner G. ve Küçükçongar S.,(2016). “ Endüstriyel Atık Yönetimi: Kağıt Endüstrisi Örneğı”, 1. Ulusal Çevre Mühendisliğı Öğrenci Sempozyumu, UÇMÖS-16, Konya.
- [14] Akın, B., (2010). Şeker Endüstrisi Atık Sularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi ve Optimum İşletim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Endstitüsü, Ankara.
- [15] Karakaş, Z., Yılmaz M. ve Yılmaz E.,(2012). “ Endüstriyel Atıksuların Alüminyum Sülfat Koagülantı Kullanılarak Kimyasal Koagülasyon Yöntemi İle Bor Giderimi”, Araştırma Makalesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(1): 15-22.
- [16] Yasri N.G.,(2015), “ Effective Removal of Organics From Corn Wet Milling Steepwater Effluent By Electrochemical Oxidation and Adsorption on 3-D Granulated Graphite Electrode”, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 930-937.
- [17] Uğurlu, M., (2004). “The Removal Of Some Inorganic Compounds From Paper Mill Effluents By The Electrocoagulation Method”, Journal Of Science, 17(3):85-99.
- [18] Chen, G.,(2004). “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, Separation and Purification Technology, 38: 11-41.
- [19] Akbulut H.,Karpuzcu M., Cihan F. ve Dimoglo A., (2003). “Petrol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması”, V. Ulusal Çevre Mühendisliğı Kongresi.
- [20] İlhan F., Kurt U., Apaydın Ö., Arslankaya E. ve Gönüllü T., (2007). “Elektrokimyasal Arıtım Ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışmaları”, TÜRKAY 2007, AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Ve Çevre Sorunları Sempozyumu.
- [21] Anbari R., (2008). “Removal Of heavy Metals From Industrial Water Using Electro-Coagulation Technique”, Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 Alexandria, Egypt.

- [22] Deniel R. ve Bindu V., (2008). "Removal Of Arsenic From Wastewaters Using Electrocoagulation", Journal Of Environ. Science& Engg. 50(4): 283-288.
- [23] Hossini, H. ve Rezaee, A., (2014). "Optimization of Nitrate Reduction by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology", Healt Scope. 3(3).
- [24] Siringi D. ve Home P., (2011). "Is Electrocoagulation(EC) A Solution To The Treatment Of Wastewater And Providing Clean Water For Daily Use", ARPN Journal of Engineering And Applied Sciences Vol(2).
- [25] Alaei L.(2012). "Dye Removal Probing by Electrocoagulation Process: Modeling by MLR and ANN Methods", J.Chem.Soc.Pak., 34(5).
- [26] Tahir H., (2014). "The Application Of Electrocoagulation Process For The Removal Of Tartrazine Dye From Simulated Waste Water System", Managament and Engineering Research 3(2):18-30.
- [27] Chavalparit, O., (2009). "Optimizing Electrocoagulation Process For The Treatment of Biodiesel Wastewater Using Response Surface Methodology", Journal of Environmental Sciences, 21: 1491-1496.
- [28] Tyagi, N., (2013). "Electrocoagulation process for textile wastewater treatment in continuous upflow reactor", Journal of Scientific & Industrial Research 73: 195-198.
- [29] Özyonar, F., (2011). "Operating Cost Analysis and Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes", Polish J. Of Environ. Stud. 20(1): 173-179.
- [30] Mollah, MYA., Schennach, R., Parga, JR. ve Cocke, DL.,(2001). "Elektrocoagulation (EC), Science and Applications", Journal of Hazardous Materials, B84: 29-41.
- [31] Mollah, MYA., (2004). "Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation", Elsevier B.V.
- [32] Akarsu, C., (2014). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin.
- [33] Delipinar, Ş., (2007). Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Müh. Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [34] Şengül F., ve Küçükgül E.Y., (1997), "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, 153(4).

- [35] Çiftçi, Ç.,(2007), Metal Kesme Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı,Yüksek Lisans Tezi,GYTE Müh. Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [36] İredmez, Ş.,(2006). "The Effects of pH on Phosphate Removal From Wastewater By Electrocoagulation With Iron Plate Electrodes", Journal of Hazardous Materials, B137: 1231-1235.
- [37] Eyvaz, M., (2006). "Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtılması: Teknik ve Ekonomik Değerlendirme", İTÜdergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü, 16(1-3): 55-65.
- [38] Üçgül, İ., (2013). Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Renk Giderimi İçin Elektrokoagülasyon Yöntemi Uygulaması, Süleyman Demirel Üniversitesi Müh. Fak. Tekstil Müh. Bölümü, Isparta, YEKARUM e-Dergi 2(1).
- [39] Chaturvedi, S., (2013). "Electrocoagulation: A Novel Waste Water Treatment Method", International Journal of Modern Engineering Research(IJMER), 3(1): 93-100.
- [40] Daneshvar, N. (2006). "Decolorization of Basic Dye Solutions By Electrocoagulation: An Investigation of The Effect of Operational Parameters", Journal of Hazardous Materials B129: 116-122.
- [41] Özyonar, F., (2012). "Treatment of Textile Wastewater by Electrocoagulation Process", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(1):29-37.
- [42] Katal, R., (2011). "Influence of Different Combinations of Aluminum And Iron Electrode on Electrocoagulation Efficiency: Application to the treatment of Paper Mill Wastewater", Desalination 265: 199-205.
- [43] Uğurlu, M., (2008). "The Removal of Lignin And Phenol From Paper Mill Effluents by Electrocoagulation", Journal of Environmental Management, 87: 420-428.
- [44] Zodi, S., (2011). "Electrocoagulation As A Tertiary Treatment For Paper Mill Wastewater: Removal of Non-Biodegradable Organic Pollution And Arsenic", Separation And Purification Technology, 81: 62-68.
- [45] Zaid, M., (2009). "Electrocoagulation Treatment of Black Liquor From Paper Industry", Journal of Hazardous Materials, 163: 995-1000.
- [46] Sridhar, R., (2011). "Treatment of Pulp And Paper Industry Bleaching Effluent By Electrocoagulant Process", Journal of Hazardous Materials, 186: 1495-1502.

- [47] Kalyani, K.S.P., (2009). "Decolorization And COD Reduction Of Paper Industry Effluent Using Electrocoagulation", Chemical Engineering Journal, 151: 97-104.
- [48] Morales, G.R., (2007). "Aluminum Electrocoagulation With Peroxide Applien To Wastewater From Pasta And Cookie Processing", Separation And Purification Technology, 54: 124-129.
- [49] Yüksel, E., (2009). "The Removal Of Sodium Dodecyl Sulfate In Synthetic Wastewater By Peroxi-Electrocoagulation Method", Chemical Engineering, Journal 152: 347-353.
- [50] Tir, M., (2008). "Optimization of Oil Removal From Oily Wastewater By Electrocoagulation Using Response Surface Method", Journal of Hazardous Materials, 158: 107-115.
- [51] Wu Pi, K., (2014). "Decolorization of Synthetic Methyl Orange Wastewater By Electrocoagulation With Periodic Reversal Of Electrodes And Optimization By RSM", Process Safety And Environmental Protection, 92: 796-806.
- [52] Zewail, T.M., (2014). "Chromium ions (Cr^{+6} & Cr^{+3}) Removal From Synthetic Wastewater By Electrocoagulation Using Vertical Expanded Fe Anode", Journal of Electroanalytical Chemistry, 735: 123-128.
- [53] Merzouk, B., (2011). "Removal of A Disperse Red Dye From Synthetic Wastewater By Chemical Coagulation And Continuous Electrocoagulation. A Comparative Study", Desalination, 272: 246-253.
- [54] Myers, R.H., ve Montgomery, D.C., (1995). "Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments", John Wiley&Sons, Inc., New York, 700.
- [55] Montgomery, D.C., (2002). "Design and Analysis of Experiment", John Wiley&Sons Inc, New York.
- [56] Eren, İ., (2004). Patateslerin Osmotik Dehidrasyonunun Response Surface Metodu Kullanılarak Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [57] Sabuncu, M.E., (2014). Süt Ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımında RSM Kullanılarak Proses Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] Turan, D. ve Altundoğan, S., (2011). "Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin(YYY) Kullanımı", Madencilik, Elazığ, 50(3):11-23.

- [59] Aygün, A., (2012). Tekstil Endüstrisi Reaktif Ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesi İle Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemi İle Optimizasyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [60] Bashir, J.K., Aziz, A., Aziz, Q. ve Amr, A., (2012). " An Overview Of Wastewater Treatment Processes Optimization Using Response Surface Methodology(RSM)", The 4th International Engineerig Conference – Towards engineering of 21st century.
- [61] Koç, B. ve Ertekin, F., (2009). "Yanıt Yüzey Yöntemi Ve Gıda İşleme Uygulamaları", Derleme, GIDA (2009) GD08060, İzmir.
- [62] Collins, C.A. ve Seeney, F.M., (1999). "Statistical Experiment Design and Interpretation: An Introduction with Agricultural Examples, Wiley, Chichester.
- [63] Kent, L., (2009). Çoklu Doymamış Yağ Asitleri Eldesi: Tepki Yüzey Metodolojisi İle Optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [64] Myers, R.H., Montgomery, D.C., (2002). "Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments", John Wiley & Sons Inc, 2nd edition, New York.
- [65] Oba, Ş., (2012). Ekstraksiyon Koşulları Optimize Edilmiş Bazı Baharat Ekstratlarının Köftenin Depolama Stabilitesi Üzerine Etkilerinin Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [66] Ekinci, M.S., (2007). Tavuk Bübresinden Biyogaz Üretimi İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara.
- [67] Baş, C., (2010). Cevap Yüzeyi Tasarımları Ve Sinir Ağları Yaklaşımı, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [68] Ürküt, Z., (2007). Kalsiyum Aljinatta İmmobilize Edilmiş Aureobasidium Pullulans P56 Hücreleri İle Pullulan Üretiminin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [69] Subaşı, A., (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi Yardımı İle Isı Değiştirici Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [70] Sağbaş, A., Yılmaz, B. ve Altınışık, F., (2006). "RSM Tekniği Uygulanarak Derlin Malzemesinin Optimum Aşınma Değerinin Tahmin Edilmesi", TİMAK-Tasarım Kongresi-Balıkesir.

- [71] İlhan, İ., (2012). Baca Gazı Kükürt Gidermede Doğal Soda Külü Üretim Süreci Atığın Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [72] Bajpai, S.K Gupta, A.Dey, M.K. Jha, V. Bajpai, S. Joshi ve A. Gupta,(2012). "Application of Central Composite Design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables". Journal of Hazardous Materials, 227-228:436-444.
- [73] Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam ve K. Balu.,(2005). "Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent", Dyes and Pigments,72: 66-74.
- [74] Ghanim, A.N.,(2014). "Optimization of Pollutants Removal from Textile Wastewater by Electrocoagulation through RSM". Journal of Babylon University/Engineering Sciences, 2(22).
- [75] Said, H.K.,(2015), "Optimization of Turbidity and COD Removal from Pharmaceutical Wastewater by Electrocoagulation. Isotherm Modeling and Cost Analysis", Pol. J. Environ. Stud. 24(3): 1049-1061.
- [76] Arslan-Alaton, G. Turelic ve T. Ölmez-Hancı,(2009). "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202: 142-153.
- [77] Ji-Liang Lü ve Pei-Jiang Zhou, (2011). "Optimal conditions for maximizing production of reducing sugars from microwave-assisted FeCl₃ pretreated rice straw degraded by *Trichoderma viride* and *Bacillus pumilus*", African Journal of Microbiology Research 5(31): 5757-5764.
- [78] T.C. Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. (25687), 31.12.2004,51.
- [79] APHA, (2005). Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater, APHA, 21. Edition, Washington.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tolga KASAP
Doğum Tarihi ve Yeri : 1988 / İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : tolga-kasap@hotmail.com

ÖRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	Beyoğlu Fındıklı Lisesi	2006

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Firma/Kurum	Görev
2017-Devam	ENTA Mühendislik	Çevre Mühendisi
2015-2017	Georg Fischer Türkiye	Çevre Mühendisi
2012-2013	BWT-FULLSU	Çevre Mühendisi