

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ  
ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL  
KOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI**

**Ömer Faruk ÖZCAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZTÜRK**

**2018**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON  
VE KİMYASAL KOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI**

**ÖMER FARUK ÖZCAN**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. TUBA ÖZTÜRK**

**TEKİRDAĞ-2018**

**Her Hakkı Saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZTÜRK danışmanlığında, Ömer Faruk ÖZCAN tarafından hazırlanan “Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon Yöntemleri İle Arıtımı” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZTÜRK

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Atakan ÖNGEN

*İmza :*

Üye : Doç. Dr. Elçin GÜNEŞ

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL KOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

**Ömer Faruk ÖZCAN**

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZTÜRK

Kağıt ve kağıt hamuru üretimi, prosesin çoğu aşamasında büyük miktarlarda suyun kullanıldığı, buna bağlı olarak da yüksek debilerde atıksuyun oluştuğu bir sanayi dalıdır. Kağıt üretimde hammadde hazırlama, kağıt hamurunun elde edilmesi, yıkama, eleme, ağartma işlemleri ve bu işlemlerin gerçekleştirildiği üniteler atıksuyun açığa çıktığı en önemli noktalar olarak kabul edilmektedir. Ancak, genel olarak oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik yükü kullanılan hammaddenin kaynağına, prosesteki kağıt ve kağıt hamuru üretim yöntemine, elde edilen ürüne ve prosesin verimine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bunun yanı sıra proseste kağıt veya kağıt ürünlerinin istenilen kalitede üretilmesi için prosesin bazı aşamalarında boyalar, kaplayıcı ve koruyucu maddeler olmak üzere çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu nedenlerle kağıt ve kağıt hamuru sanayi atıksuları gerek karasal, gerekse sucul ekosistem üzerinde doğrudan toksik ve önemli bir kirletici kaynak olarak kabul edilmektedir. Söz konusu atıksuların arıtımında etkin yöntemlerin belirlenmesi ve geliştirilmesi insan ve çevre sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, atık kağıttan çeşitli gramajda kuşeli ve kuşesiz karton üretimi yapan bir işletmenin temizleme, pres ve kuşe kaplama ünitelerinde açığa çıkan atıksuların elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtımı incelenmiştir. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon ve anot materyali olarak kullanılan metalin tuzunun  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$  koagülant olarak sisteme eklendiği kimyasal koagülasyon çalışmalarında deneyler, optimum arıtım şartları belirlenerek yürütülmüştür. Deneyler sonucunda atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında %58 KOI, %100 renk ve %100 bulanıklık giderimi, kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtımında %36 KOI, %93 renk ve %96 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kağıt ve kağıt hamuru üretimi, Elektrokoagülasyon, Kimyasal koagülasyon, Al elektrot, Koagülant.

2018, 92 sayfa

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

### **TREATMENTS OF WASTEWATER AT PAPER INDUSTRY WITH ELECTROCOAGULATION AND CHEMICAL COAGULATION METHODS**

**Ömer Faruk ÖZCAN**

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Tuba ÖZTÜRK

Paper and paper pulp production is a branch of industry which needs too much water in its processes and in accordance to that too high wastewater flow occurs. The most important points of wastewater output are the units where raw material prepared, paper pulp formed, washing, screening, bleaching operations are performed. In general the quantity and pollution load of wastewater flow vary according to the source of the raw material, the production method of the paper and paper pulp, the product and the efficiency of the process. In order to produce the paper and paper products at the desired quality at some phases of the process some chemicals like dyes, enclosures and protectives are also used. Because of these reasons paper and paper pulp industry wastewater are regarded as toxic and highly pollutant on both inland and aquatic ecosystems. In terms of public health and environmental protection development of efficient methods of this wastewater is highly important. In this study, electrocoagulation and chemical coagulation treatment methods for the wastewater resulting from cleaning, abo and coating units of a plant producing coated and uncoated paperboard in different weights from waste paper are examined. The experiments are conducted under optimum treatment conditions where Al electrodes used in electrocoagulation and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  added as a coagulant to the system. As a result of the experiments, the treatment of wastewater with electrocoagulation resulted in 58% COD, 100 % colour and 100% turbidity removal and treatment with chemical coagulation resulted in 36% COD, 93% colour and 96% turbidity removal.

**Keywords:** Paper and paper pulp production, Electrocoagulation, Chemical coagulation, Al electrode, Coagulant.

**2018, 92 page**

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....	<b>v</b>
<b>KISALTMALAR VE SİMGELER</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAĞIT ÜRETİMİ VE KAĞIT SANAYİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Kağıt ve Kağıt Üretimi .....	3
2.2. Kağıt ve Kağıt Ürünleri .....	10
2.3. Kağıt üretiminde atık kağıtların yeri ve önemi .....	12
2.4. Kağıt Sanayi .....	14
2.4.1 Dünyada kağıt sanayi .....	15
2.4.2. Türkiye’de kağıt sanayi .....	16
2.5. Kağıt Sanayi Atıksuları ve Arıtım Yöntemleri .....	20
2.5.1. Kağıt sanayi atıksularının arıtımında kimyasal koagülasyon yöntemi .....	26
2.5.2. Kimyasal koagülasyon yöntemi ile ilgili literatür çalışması .....	32
<b>3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM</b> .....	<b>34</b>
3.1. Elektrokimya.....	34
3.2. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri .....	38
3.2.1. Elektrooksidasyon yöntemi .....	38
3.2.2. Elektroflotasyon yöntemi .....	42
3.2.3. Elektrokoagülasyon yöntemi .....	43
3.2.3.2 Elektrokimyasal prosesleri etkileyen faktörler .....	49
3.4.3 Elektrokoagülasyon yöntemi ile ilgili literatür çalışması .....	52
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>55</b>
4.1. Prosesin Tanıtımı .....	55
4.2. Deneyin Yürütülüşü.....	57
<b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>60</b>
5.1. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi.....	65
5.2. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi.....	69
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	<b>73</b>
<b>7. KAYNAKLAR</b> .....	<b>76</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>92</b>

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2. 1. Bazı bitkilerin kimyasal içerikleri .....	6
Çizelge 2. 2. Kağıt hamuru üretim yöntemleri. ....	8
Çizelge 2. 3. Kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarındaki potansiyel kirleticiler .....	20
Çizelge 2. 4. Üretim kademelerinde açığa çıkan atıksular .....	22
Çizelge 2. 5. Kağıt sanayinde kirlilik değerleri .....	23
Çizelge 2. 6. Ağartma ünitesinden kaynaklı atıksuların arıtım yöntemleri .....	24
Çizelge 2. 7. Siyah likör için elektrokimyasal arıtım verimleri.....	24
Çizelge 2. 8. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde kağıt sanayi alt sektörleri .....	25
Çizelge 2. 9. Hurda kağıttan kağıt üretimi deşarj standartları .....	26
Çizelge 3. 1. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.....	37
Çizelge 4. 1. Kağıt sanayi atıksularının reaktör giriş değerleri .....	58

## ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2. 1 Odunun genel yapısı .....	4
Şekil 2. 2 Lignoselülozik maddelerdeki polimerlerin kimyasal yapıları .....	5
Şekil 2. 3 Kağıt üretimi iş akım şeması .....	9
Şekil 2. 4 Beykoz ve Hamidiye kağıt fabrikaları.....	17
Şekil 2. 5. Kağıt bobin, oluklu mukavva ve temizlik kağıdı .....	19
Şekil 2. 6. Kağıt üretiminde atıksu kaynakları .....	21
Şekil 2. 7. Negatif yüklü bir kolloidin etrafındaki tabakalar .....	29
Şekil 2. 8. Doğal koagülantlar .....	32
Şekil 3. 1. Direkt ve dolaylı oksidasyon.....	39
Şekil 3. 2. Kirletici giderim mekanizmaları .....	44
Şekil 3. 3. Elektrokoagülasyon reaktörlerinde elektrot bağlantı şekilleri.....	45
Şekil 3. 4. pH' a bağlı olarak alüminyum hidroksit bileşiklerinin oluşumu.....	47
Şekil 3. 5. pH'a bağlı olarak demir hidroksit bileşiklerinin oluşumu .....	48
Şekil 3. 6. Elektrokoagülasyon prosesinin mekanizması .....	49
Şekil 3. 7. Proseste etkili faktörler.....	52
Şekil 4. 1. Hurda kağıttan karton üretimi iş akım şeması.....	56
Şekil 4. 2. Elektrokoagülasyon ünitesi .....	58
Şekil 4. 3. Jar testi ünitesi.....	59
Şekil 5. 1. KOİ gideriminde akımın etkisi.....	61
Şekil 5. 2. Renk gideriminde akımın etkisi .....	61
Şekil 5. 3. Bulanıklık gideriminde akımın etkisi .....	62
Şekil 5. 4. KOİ gideriminde pH'nın etkisi.....	63
Şekil 5. 5. Renk gideriminde pH'nın etkisi .....	64
Şekil 5. 6. Bulanıklık gideriminde pH'nın etkisi.....	64
Şekil 5. 7. KOİ gideriminde elektrolit kullanımının etkisi .....	66
Şekil 5. 8. Renk gideriminde elektrolit kullanımının etkisi.....	66
Şekil 5. 9. Bulanıklık gideriminde elektrolit kullanımının etkisi .....	67
Şekil 5. 10. KOİ gideriminde elektrolit miktarının etkisi.....	68
Şekil 5. 11. Renk gideriminde elektrolit miktarının etkisi .....	68
Şekil 5. 12. Bulanıklık gideriminde elektrolit miktarının etkisi .....	69
Şekil 5. 13. KOİ gideriminde pH'nın etkisi.....	70
Şekil 5. 14. Renk ve bulanıklık gideriminde pH'nın etkisi .....	71
Şekil 5. 15. KOİ gideriminde koagülant miktarının etkisi .....	72
Şekil 5. 16. Renk ve bulanıklık gideriminde koagülant miktarının etkisi .....	72

## KISALTMALAR VE SİMGELER

AKM	: Askıda katı madde
Atü	: Atmosfer üstü basınç
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
PAM	: Poliakrilamid
PAC	: Polialüminyum klorid
c-PAM	: Katyonik poliakrilamid
PPME	: Doğal Cassia obtusifolia tohum sakızı
TOK	: Toplam Organik Karbon
Al(OH) <sub>3</sub>	: Alüminyum Hidroksit
ClO <sub>2</sub>	: Klorit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen Peroksit
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	: Peroksidisülfürik Asit
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	: Sülfüroz Asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sülfürik Asit
HClO	: Hipokloröz Asit
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Bisülfit
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Potasyum Sülfat
Na <sub>2</sub> S	: Sodyum Sülfid
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: Sodyum Sülfat
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
O <sub>3</sub>	: Ozon
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	: Sülfat

## ÖNSÖZ

Gerçekleştirilen tez çalışmam esnasında her türlü desteği sağlayan kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağım danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZTÜRK'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan çevre mühendisliği lisans öğrencilerinden Simge İÇLİ, Burçak UÇTUK ve Mesut GÖKÇE'ye, bilgi ve tecrübesinden faydalandığım kıymetli büyüğüm Ahmet BABA'ya, laboratuvar çalışmalarının eksiksiz yürütülmesini sağlayan kıymetli meslektaşlarım Fatma TAYCI ve Gülhayat HERSANLIOĞLU'na, tez çalışmalarının yürütülmesi esnasında gerekli kolaylığı sağlayan amirlerime ve mesai arkadaşlarıma desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, eğitimim ve tüm hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi katkı sağlayan anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## 1. GİRİŞ

Tekirdağ İli Türkiye'nin Kuzeybatısında, Marmara Denizinin kuzeyindeki verimli topraklar üzerinde yer alan, iki denize de kıyısı olmasının yanısıra İstanbul'a yakınlığı ve entegre ulaşım ağı üzerinde bulunması nedeni ile stratejik önemi her geçen gün daha da artan bir il konumundadır. Adrese dayalı nüfus sayımı 2016 yılı sonuçlarına göre yaklaşık 973 bin kişi nüfusa sahip olan ilin, Süleymanpaşa, Kapaklı, Muratlı, Çorlu, Çerkezköy, Saray, Şarköy, Hayrabolu, Malkara, Marmara Ereğlisi ve Ergene olmak üzere 11 ilçesi bulunmaktadır (TÜİK 2018).

Son yıllara kadar önemli bir tarım şehri olan Tekirdağ günümüzde tarımın yanısıra bir sanayi şehri olarak da kabul edilmektedir. İl genelinde yaklaşık olarak 2537 sanayi kuruluşu bulunmakta olup kağıt, tekstil, deri, gıda, makine ve kimya bölgede yoğunluk gösteren sanayi kollarını oluşturmaktadır. Söz konusu sanayi tesisleri çoğunlukla Çorlu, Ergene, Kapaklı, Çerkezköy ve Muratlı ilçelerinde yoğunlaşmaktadır (Akbaş 2014; Albayrak 2017). Bu endüstriyel üretim kolları içerisinde, 1981 yılında ilk fabrikanın kurulmasıyla üretime başlayan kağıt sanayi önemli bir yer tutmaktadır. İlde bir tanesi selüloz kullanarak temizlik kağıdı üretimi yapan, dört tanesi de tamamen atık kağıt kullanarak üretim yapan toplam beş kağıt üretim tesisi bulunmaktadır (Demirci ve ark. 2005).

Geniş kapsamlı bir sanayi kolu olan kağıt sanayi genel olarak kağıt hamuru, kağıt ve atık kağıttan kağıt ürünleri imalatı olmak üzere üç başlık altında toplanmaktadır. Sanayi tesislerinde söz konusu üretim faaliyetleri çoğunlukla bir birim tarafından birden fazla faaliyet şeklinde yürütülmektedir. Kağıt ve kağıt ürünleri üretim tesisleri kraft hamuru, sülfite hamuru, mekanik yöntemle yapılan kağıt hamuru, ikincil liflerden elde edilen kağıt hamuru üretim tesisleri olarak sınıflandırılmaktadırlar (EC 2001; AGED 2014). Bu sanayi kolunun temel ürünü olan kağıt, temeli yaklaşık olarak 5500 yıl önce bir su bitkisinin saplarının düzleştirilmesiyle elde edilen yazma yüzeyine dayanan ve zaman içinde geliştirilerek bugünkü halini alan bir üründür (ECC 1993; Thompson ve ark. 2001).

Tüm dünyada oldukça uzun bir geçmişe sahip bir ürün olan kağıt buna bağlı olarak da kağıt sanayi, gerek gelişmiş gerekse gelişmekte olan ülkeler için günümüzde halen en önemli sanayi kollarından birini oluşturmaktadır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Khansorthong ve Hunsom 2009). Ancak ülke ekonomileri için önemli bir sanayi kolu olmasının yanısıra odun,

kamış vs. gibi hammaddelerin hazırlanması, hamurlaştırılması, hamurun yıkanması, ağartılması, vs. gibi işlemlerden oluşan kağıt üretimi başta atıksu olmak üzere kirletici gazlar ve katı atık açısından çevre kirliliğine neden olan altıncı en büyük üretim faaliyetidir (Ali ve Sreerishnan 2001, Garg 2012; Chanworrawoot ve Hunsom 2012). Kağıt sanayi, prosesinden kaynaklanan kirliliğin yanısıra hammadde temini açısından da çevresel anlamda büyük etkilere sahip, izlenmesi ve yönetilmesi gereken bir üretim koludur.

Bu çalışmada, kağıt üretiminden kaynaklanan en önemli çevresel risklerden birisi olan kağıt sanayi atıksularının, elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtımı incelenmiş ve iki koagülasyon yönteminin giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Söz konusu çalışma Tekirdağ İl sınırları içerisinde yer alan ve atık kağıttan çeşitli gramajda kuşeli, kuşesiz karton üretimi yapan bir işletmenin temizleme, pres ve kuşe kaplama ünitelerinden açığa çıkan atıksular ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon olarak aşamalı yürütülen deneylerde öncelikle elektrokoagülasyon prosesi üzerinde etkili parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi için en uygun arıtım şartlarının belirlenmesinin ardından, çalışmanın ikinci aşamasında, kağıt sanayi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiş ve koagülasyon yöntemlerinin kağıt sanayi atıksularının arıtımındaki etkinliği değerlendirilmiştir.

## 2. KAĞIT ÜRETİMİ VE KAĞIT SANAYİ

### 2.1. Kağıt ve Kağıt Üretimi

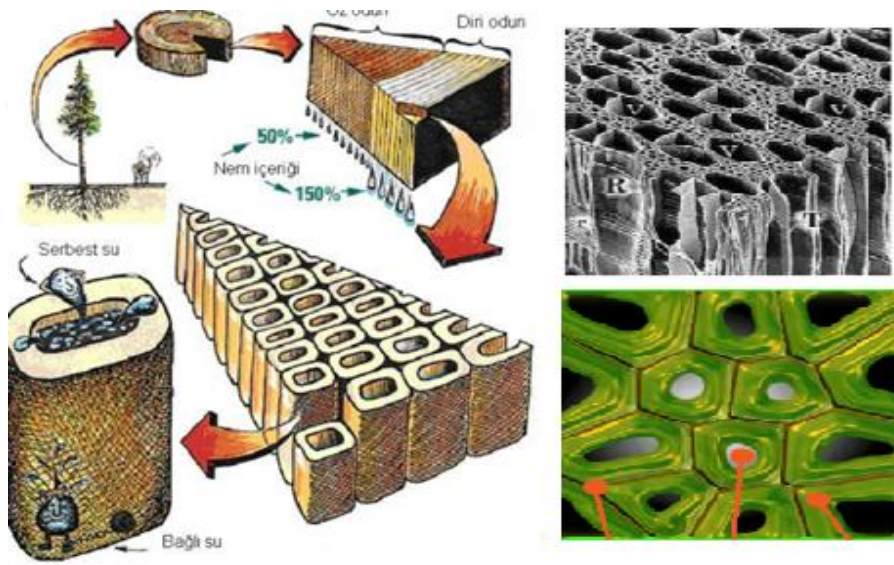
Kağıt ağaç, çeşitli bitkiler veya kullanılmış kağıtlardan elde edilen selüloz hamurunun preslenip yapraklar halinde kurutulması ile elde edilen, üzerine yazma, çizme ve baskı yapmaya elverişli olmasının yanısıra ambalajlama işlemleri için de kullanılabilen, ince işlevsel malzemenin genel adı olarak tanımlanmaktadır. Kağıt, kültür ve sanayi alanındaki yeri ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden birisini oluşturmaktadır. Bu nedenle kağıt sanayinin ve dolayısıyla kağıda dayalı ambalajlama sanayinin gelişmesi, bir ülkenin sanayi ve kültürel gelişmesi ile paralellik göstermekte ve ülkelerin gelişmişlik düzeyi göstergelerinden birisi olarak kabul edilmektedir (Yorulmaz 2014).

İnsanlık açısından büyük bir öneme sahip olan kağıdın tarihi süreci, Mısır'da yaklaşık 5500 yıl önce papirüs adı verilen bir su bitkisinin saplarının düzleştirilip, yazma yüzeyi olarak kullanılmasıyla başlamaktadır. Günümüzde kullandığımız anlamda kağıt yaklaşık olarak MS 105 yılında Çin'de geliştirilmiştir (ECC 1993; Thompson ve ark. 2001). Ortadoğu ve Arabistan üzerinden 1100'li yıllarda Türkiye ve Avrupa'ya gelen kağıdın üretimi, Avrupa'da ilk olarak 1150 yılında kurulan kağıt fabrikası ile, Türkiye'de ise 1453 yılında İstanbul Kağıthane'de kurulan ve elle imalat yapılan fabrikada, Çinlilerin üretim tekniğine uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Usta 2007).

Kâğıt genel olarak; odun, jüt, kendir, kamış gibi yıllık bitkiler ve atık kâğıttan selüloz, odun hamuru, ikincil kâğıt hamuru üretilmesi ve bu ara ürünlerin çeşitli mekanik, kimyasal işlemlerle mamule dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren bir prosesinin ürünüdür. Kâğıt-karton üretimi hammaddeden kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik yollarla elde edilen hamurların (elyaf karışımı) dövme, kesme, saçaklandırma ve temizleme gibi işlemlere tabi tutularak dolgu ve şartlandırma maddeleri ilave edildikten sonra, elek üzerinde tabaka haline getirilmesi, kurutulması ve uygun ebatla kesilmesi işlemlerinden oluşmaktadır. Kâğıt üretiminde kullanılan ağaçlar, yapraklarının yapısına bağlı olarak yumuşak ve sert ağaçlar olmak üzere ikiye ayrılır. Kışın yaprağını dökmeyen iğne yapraklı ağaçlar yumuşak, yaprağını döken geniş yapraklı ağaçlar ise sert ağaç olarak sınıflandırılmaktadır. İğne yapraklı yani yumuşak ağaçların lif boyları uzundur ve bu ağaçlardan elde edilen kâğıtlar daha dayanıklıdır.

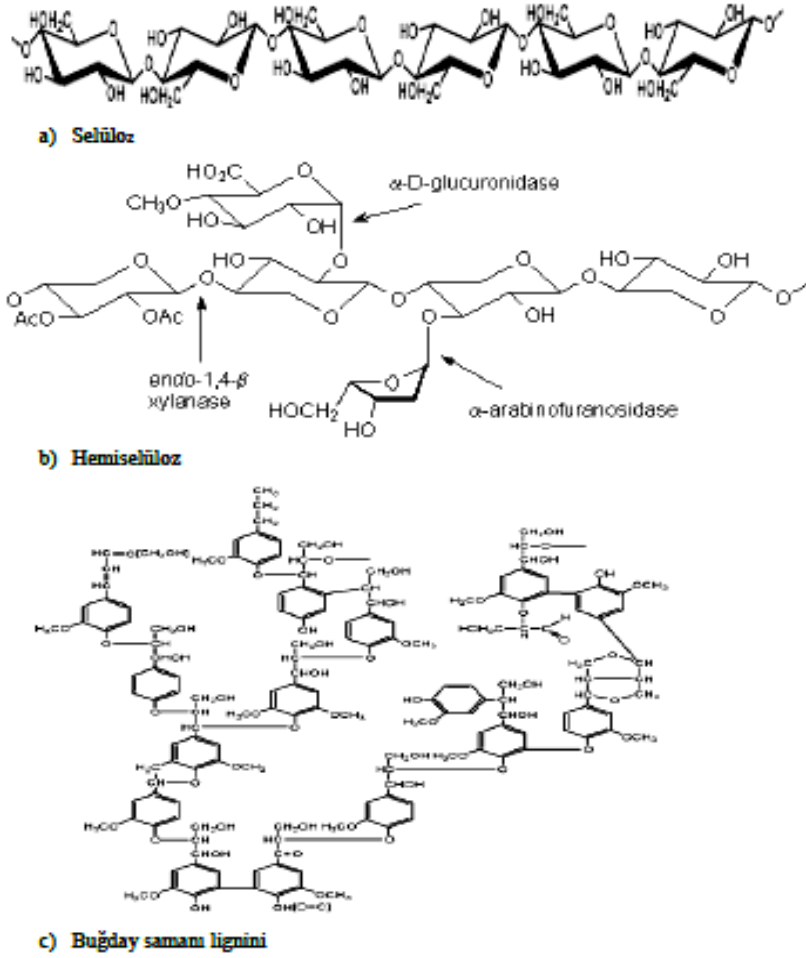
Geniş yapraklı yani sert ağaçların lif boyları daha kısadır ancak kağıda pürüzsüzlük, saydamsızlık ve donukluk gibi özellikler sağlamaktadırlar. Bu nedenle kâğıt endüstrisinde istenilen son ürünün özelliğine de bağlı olarak çam, ladin ve köknar gibi yumuşak ağaçlarla birlikte, sert ağaçlarda belli oranlarda kullanılmaktadır (USEPA 2002; Yorulmaz, 2014).

Kağıt üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılan, önemli materyallardan birisi olan odun, %50 oranında su ve %50 oranında da kullanılan ağacın tipine, türüne göre değişmekle birlikte, lignoselülozik maddelerden oluşan katı kısımdan meydana gelmektedir. Şekil 2.1’de odunun temel yapısı verilmektedir.



Şekil 2. 1 Odunun genel yapısı (Bilici 2014).

Katı olarak tanımlanan kısmın yaklaşık % 45’i selüloz liflerinden % 25’i şeker, nişasta gibi karbonhidratlardan oluşan hemiselülozlardan, % 25’i selüloz liflerinden sonra bitki dünyasında en fazla bulunan doğal polimer olan ve hücre çeperindeki esas görevi yapıştırıcı özelliğinden dolayı selüloz liflerini birarada tutmak olan ligninden, geriye kalan % 5’i diğer inorganik ve renk, koku veren ekstraktif organik maddelerden oluşmaktadır (Thompson ve ark. 2001; TÜBİTAK 2013). Şekil 2.2’de selüloz, hemiselüloz ve ligninin genel yapıları verilmektedir.



**Şekil 2. 2** Lignoselülozik maddelerdeki polimerlerin kimyasal yapıları (Kurtuluş 2010; Anonim 2014a).

Kağıt üretimindeki en önemli madde ladin, köknar, çam, kayın, kavak, okaliptüs gibi geniş ve iğne yapraklı ağaçların gövde ve dallarından, tütün, haşhaş, ayçiçeği, pamuk, saman, keten, kendir gibi yıllık bitkilerin sap, tohum ve yaprak kısımlarından elde edilen selülozdur (Yorulmaz 2014). Dünyada en fazla bulunan doğal polimer olan selüloz, aynı zamanda endüstriyel kullanım açısından da ekonomik değer taşıyan bir hammaddedir (Nemr ve ark 2016). Selüloz, bitkide lif halinde bulunan bir karbonhidrattır ve bitki hücrelerinin duvar dokularının temelini oluşturmaktadır. Bitkilerdeki karbonun yaklaşık % 40'ının kaynağı olan selüloz, bütün ot, ağaç vs. gibi bitkilerin temel yapı taşıdır. Selülozun en önemli görevi bitkilere sağlamlık, diklik ve destek sağlamaktır. Selüloz en fazla pamuk bitkisinde, en az ise morfolojik bakımdan daha az gelişme gösteren yosun ve alglerde bulunmaktadır (Şahin ve ark. 2007; Kurtuluş 2010). Çizelge 2.1'de selüloz kaynağı olarak kullanılan bazı hammaddelerin kimyasal içerikleri verilmektedir.

**Çizelge 2. 1.** Bazı bitkilerin kimyasal içerikleri (Şahin ve ark. 2007).

<b>Kaynak</b>	<b>Selüloz (%)</b>	<b>Hemiselüloz (%)</b>	<b>Lignin (%)</b>	<b>Ekstrakte Madde (%)</b>
Kayın	42	27	29	2
Çam	42	25	28	5
Gök nar	39	38	20	3
Abaca	63	8	20	1,6
Sisal	73	14	11	1,7

Kağıt üretim süreci temel olarak herbirinde çeşitli yöntemlerin kullanıldığı;

- Selülozun elde edilmesi,
- Hamur açmak için sırasıyla açma, temizleme, dövme, parçalama, öğütme işlemleri ve katkı maddelerinin eklenmesi,
- Kağıt karton üretiminde süzme, presleme ve kurutma işlemleri,
- Ürünlerin istenilen ölçülerde kesilerek veya bobinler halinde sarılarak ambalajlanması işlemlerinden oluşmaktadır (Yorulmaz 2014).

Genel olarak kağıt üretim sürecinde ilk aşamayı selülozik olmayan maddelerden selülozun ayrılması yani selülozun elde edilmesi aşaması oluşturmaktadır (Thompson ve ark. 2001). Bu aşamada ilk adım odunsu bitkiler için odun hazırlama olup, odunun kesilmesi, taşınması, kesilen odunun % 20-25 oranında serbest su içermesi için 10-15 gün sulu ortamda bekletilmesi, sulu ortamdan alınan odunlarda kabuklu olanların kabuğunun soyulması, kabuksuzların ise direkt olarak yongalama ünitesinde küçük parçalara ayrılması, saman, kendir, kamış gibi yıllık bitkilerin ise kesme makinelerinde küçük parçalara ayrılması elenmesi ve depolanması işlemlerinden oluşmaktadır (Oktay ve Şahiner 2007; Deliktaş 2011; Dumlu 2014). Bu işlemlerin ardından elde edilen ve cips denilen ufak parçalardan kağıt hamurunun elde edilmesi süreci başlamaktadır. Bu süreçte lignin ve hemiselülozun büyük kısmının hammaddeden alınması ve selüloz bakımından zengin kağıt hamurunun elde edilmesi sağlanmaktadır. Selüloz buna bağlı olarak da kağıt hamurunun elde edilmesinde, kullanılan hammaddeye de bağlı olarak mekanik, kimyasal ve bu iki yöntemin birleştirilmesiyle elde edilen yarı kimyasal metotlar kullanılmaktadır (Ali ve Sreekrishnan 2001). Selüloz üretimde genel olarak, yumuşak ağaçlar için mekanik yöntemler, sert ağaçlar için ise kimyasal yöntemler tercih edilmektedir (Karıncacıoğlu 2010).

Mekanik selüloz üretimi, odun matrisine uygulanan mekanik enerji yardımıyla liflerin birbirlerinden ayrılmasının sağlandığı ve kağıt hamuru kalitesi üzerinde % 90-95 oranında

etkisi olan bir yöntemdir. Bu yöntem kütüklerin döner bir öğütme taşından geçirilerek eş zamanlı olarak su ile işlendiği odun öğütme işlemi ve odun yongası liflerinin ezici merdaneler yardımıyla ayrıldığı mekanik ezme işlemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Villanueva ve Eder 2011; Dumlu 2014). Bu prosesin kullanımı, kağıt türleri açısından çıkan hamurun nispeten düşük kalitesi ve yüksek renk içeriği nedeniyle sınırlıdır. Çoğunlukla renk, kalıcılık ve dayanıklılık gibi özelliklerin daha az önemli olduğu gazete, katalog vs. gibi ucuz ve daha hacimli nihai kağıt ürünlerin üretiminde tercih edilmektedir. Mekanik kağıt hamuru üretiminde selüloz liflerinden ligninin yüksek verimle ayrılması sağlanamamaktadır (USEPA 2002; Pokhrel ve Viraraghavan 2004).

Kimyasal selüloz üretimi, ligninin kullanılabilir selüloz liflerinden ayrılması için odun yongalarının sulu bir çözeltide uygun kimyasallarla 160-200 °C sıcaklık ve 4-7 atü basınç altında pişirildiği, bir kağıt hamuru üretim prosesidir. Bu işlemler sırasında bitkideki selüloz liflerini birbirine bağlayan lignin ve diğer kimyasal maddelerin büyük bir kısmının çözeltiye geçmesi sağlanarak selüloz hamuru elde edilmektedir. Kimyasal kağıt hamuru üretimi, alkali ve asit olmak üzere iki ortamda gerçekleştirilmektedir. Alkali ortamda ilerleyen kraft (sülfat) prosesinde ağaç yongaları beyaz likör olarak tanımlanan NaOH ve N<sub>2</sub>S çözeltisinde yüksek sıcaklıkta pişirilmektedir. Hemen hemen her odun türüne uygulanabilen kraft prosesi kağıt hamuru üretiminde % 80 gibi oldukça yüksek bir oranda kullanılmaktadır. Proseste pişirme işleminin ardından elde edilen kahverengi renkli selüloz hamuru, yıkanarak temizlenmekte açığa çıkan çözeltiye de siyah likör denilmektedir. Yüksek pH değerlerinde gerçekleştirilen kraft prosesinde elde edilen selüloz hamuru koyu renkli olup, yüksek kalitede kağıt üretiminde kullanılabilmesi için ancak istenilen ürün standardına uygun bir ağartma prosesinden geçirilmesi gerekmektedir (USEPA 2002; Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Villanueva ve Eder 2011; OAİB 2014; Garg 2012; Dumlu 2014). Asidik ortamda gerçekleştirilen sülfat prosesinde ağaç yongalarının, ligninin çözünüp selüloz liflerinden ayrılması için H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> karışımı bir çözeltide pişirilmesi sağlanmaktadır. Kağıt hamuru üretiminde sülfat prosesi, kraft prosesine göre çok daha az kullanılan bir prosesdir (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Kağıt hamuru üretiminde kullanılan yöntemler ve oranları Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

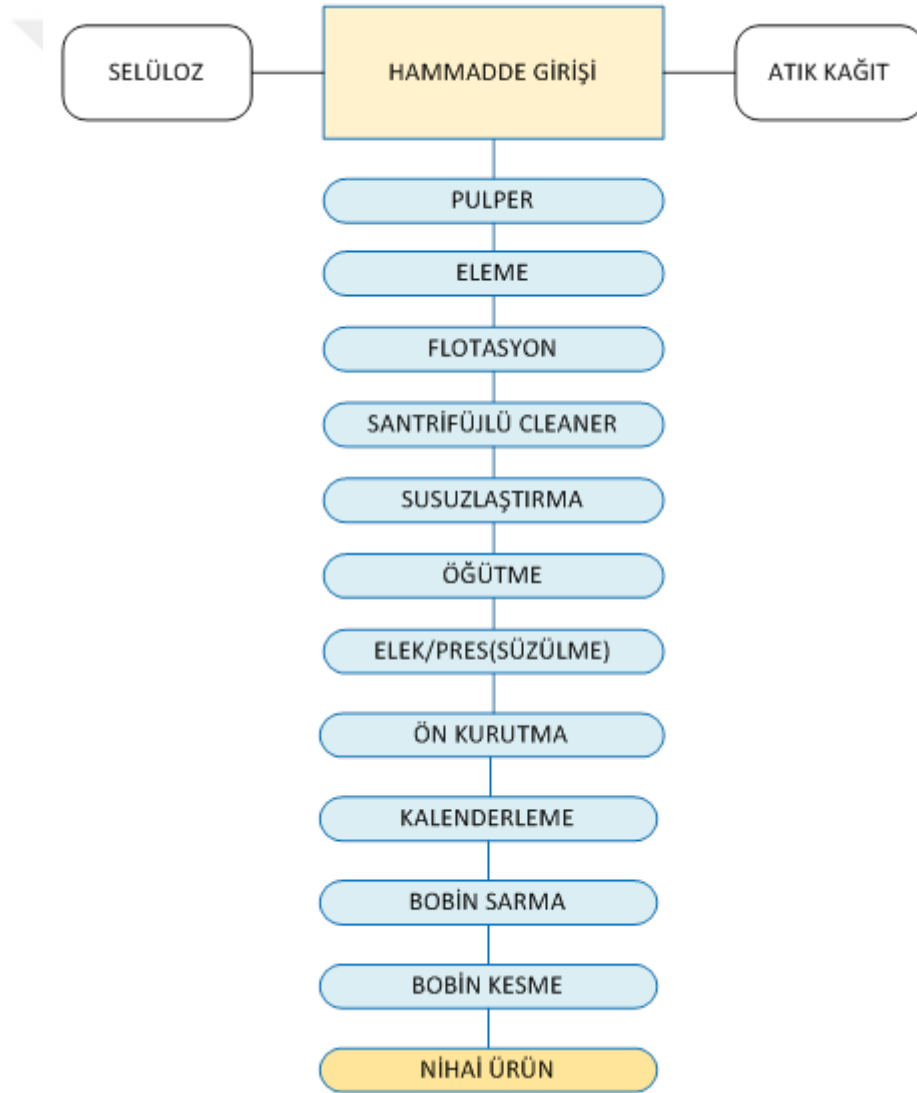
**Çizelge 2. 2.** Kağıt hamuru üretim yöntemleri (Villanueva ve Eder 2011).

Hamur Kaynakları	Hamur Türleri	Oranlar
Odun hamuru		% 97
	Kimyasal	% 69
	<i>Sülfat</i>	<i>Kimyasal Hamur üretiminin % 94'ü</i>
	<i>Süfit</i>	<i>Kimyasal Hamur üretiminin % 6'sı</i>
	Mekanik yada Yarı Kimyasal	% 28
Diğer hamurlar		% 3
Toplam kağıt hamuru		% 100

Son zamanlarda proseslerdeki teknik gelişmelere bağlı olarak çeşitli miktarlarda kimyasal madde ile, belirli basınç ve sıcaklık değerlerinin birlikte kullanıldığı kimyasal-mekanik ve termo-mekanik kağıt hamuru üretim yöntemleri de uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden kimyasal-mekanik üretim sürecinde ilk olarak odun yongaları, kimyasal maddelerle işlenmekte ardından selüloz liflerinin mekanik olarak ayrılması sağlanmaktadır. Kimyasal-mekanik hamurlaştırma prosesinde % 85-90 oranında verim alınmakta olup, mekanik prostesten çok daha dayanıklı hamur elde edilmektedir. Termo-mekanik kağıt hamuru üretiminde odun yongaları buhara ve kısa süreli basınca maruz bırakılarak işlenmektedir. Bu proses buhar sürecinde kullanılan kimyasallara bağlı olarak kimyasal-termomekanik hamurlaştırma yöntemi olarak da adlandırılmaktadır (USEPA 2002; Pokhrel ve Viraraghavan 2004).

Bu yöntemlerle üretilen selüloz hamuru, kurutucu ve metal tutuculardan geçirildikten sonra öğütücüde (rifayner) öğütülmektedir. Öğütülmüş selüloz hamuru yıkama eleklerinden geçirilip su ile yıkanarak içindeki organik, inorganik yabancı maddelerden ve pişmemiş kısımlardan ayrılarak temizlenmektedir. Bu işlemlerden sonra koyu renkli kağıt hamuruna istenilen saflıkta, parlaklıkta ve beyazlıkta nihai kağıt ürüne ulaşılması için klor, klordioksit, hidrojenperoksit, oksijen, ozon vs. gibi ağartıcılarla ağartma işlemi uygulanmaktadır. Söz konusu ağartma ajanlarının tek başına veya birlikte kullanıldıkları bu süreçte reçine asitleri, lignin ve fenoller klorlu toksik bileşiklere dönüşmektedir. Ağartma işlemi için kullanılan kimyasalların kağıt hamurundan uzaklaştırılması için çoğunlukla kostik soda olmak üzere alkali bir ekstraktın kullanıldığı alkali ekstraksiyon adımı uygulanmaktadır. Kağıt hamuru ayrıca kil, titanyum dioksit, kalsiyum karbonat gibi uygun dolgu maddeleri ve reçine, nişasta gibi hacim ajanları ile karıştırılmaktadır (Ali ve Sreekrishnan 2001; USEPA 2002).

Hazırlanan kağıt hamuru öncelikle yatay hamur teknelerinin sürekli dönen elek ve dağıtma kasalarında çok ince gözenekli süzgeçten geçirilerek süzülmekte ardından vakum yardımı ile % 20-25 kuruluğa kadar suyunu bırakması sağlanmaktadır. Eleğin üzerinde yaklaşık % 20'si elyaf, % 80'i su olan yaş bir kağıt tabakası kalmakta, sonrasında yer alan presleme sürecinde de hamurun suyunun alınması işlemi devam etmektedir. Elekten çıkan kağıt, önce preslerden sonrada hamur kurutma silindirlerinden geçirilerek % 93 kurulukta kağıt elde edilmekte, istenilen boyutlarda kesilerek veya bobin haline getirilerek ambalajlanıp satışa sunulmaktadır (Deliktaş 2011; Yorulmaz 2014). Şekil 2.3.'de kağıt üretimine ilişkin genel iş akım şeması verilmektedir.



Şekil 2. 3 Kağıt üretimi iş akım şeması (Şen 2003; Usta 2007).

Tüm bu yöntemlerle üretilen kağıt ve kağıt ürünlerinin kalitesi; kullanılan hammaddenin özellikleri, selüloz hamuru üretim yöntemi, üretim sürecinde kullanılan kimyasal maddeler ve kağıdın gramajı gibi nedenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kağıdın dayanıklılığı ise üretiminde kullanılan liflerin mukavemeti, uzunluğu ve uygulanan üretim yöntemi ile ilişkili olmaktadır (OAİB 2014). Üretim proseslerinde, kâğıt-karton alt gruplarının üretim teknolojilerine, kullanılan hammaddelere ve makine özelliklerine göre değişiklikler meydana gelmektedir (Bayraktar 2004).

## 2.2. Kağıt ve Kağıt Ürünleri

Kâğıtlar literatürde genel olarak, kültürel kâğıtlar ve endüstriyel kâğıtlar olmak üzere iki gruba ayrılmakta ve sıradan, orta, yüksek, kraft ve özel kalitede olmak üzere beş kalite sınıfında değerlendirilmektedir.

### Kültürel Kâğıtlar;

- Yazı Tabı Kâğıtları, kimyasal kağıt hamuru veya kimyasal ve mekanik kağıt hamurundan üretilen üzerine yazı yazmaya ve baskı yapmaya elverişli kâğıtlardır. Bu kâğıtlara kullanım amacına bağlı olarak kaplama işlemi uygulanmaktadır.
- Gazete Kâğıtları, yüksek oranda mekanik kağıt hamuru ile düşük oranda kimyasal kağıt hamurundan üretilen ve çoğunlukla gazete basımı için kullanılan kâğıtlardır.

### Endüstriyel Kâğıtlar;

- Sargılık Kâğıtlar, ambalaj malzemesi olarak selüloz, atık kâğıt ve mekanik kağıt hamurundan üretilen kâğıtlardır.
- Temizlik Kâğıtları, düşük gramajlı olarak selüloz, atık kâğıt ve az miktarda mekanik kağıt hamurundan üretilen kâğıtlardır.
- Kraft Torba Kâğıtları, beyazlatılmış ya da beyazlatılmamış kraft kağıt hamurundan üretilen dayanıklı ambalaj kâğıdıdır.
- Oluklu Mukavva Kâğıtları, bir veya daha fazla oluklu tabakanın alt ve/veya üst yüzeylerinin düz tabaka ile kaplanmasıyla elde edilen seperatör ve destekleyici olarak kullanılan şok ve basınca dayanıklı bir kağıt ambalaj ürünüdür.
- Kartonlar, yüksek gramajlı, kalın ve çok katlı olması nedeniyle farklı kalitede kağıt hamurlarından elde edilen kağıt tabakalarının, makinada birleştirilmesiyle elde edilen

ambalaj ürünleridir. Kartonlar hammaddesine ve kullanım amacına göre gri karton, krome karton, bristol-kuşe karton ve kaplık karton gibi farklı türlere ayrılmaktadır.

- Sigara ve İnce Özel Kâğıtlar, genellikle kendir, keten, jüt ve paçavra selülozdan üretilen, yüksek mukavemetli ve düşük gramajlı kâğıtlardır (Bayraktar 2004; Usta 2007; Villanueva ve Eder 2011).

Genel olarak kağıt ve kağıt ürünleri, gerek maliyetleri gerekse işlenme süreçlerinin nispeten daha kolay olması nedeniyle özellikle ambalaj sanayi açısından tercih edilmekte ve ambalaj maddesi olarak yoğun şekilde kullanılmaktadır. Ambalajlamada kullanılan maddeler, kağıt karton vs. gibi ürünü örten, saran ambalaj malzemeleri ve etiket, bant, ip vs. gibi ambalajı tamamlayan ambalaj yardımcı malzemeleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Kâğıt ve karton ambalaj şekillerini, sargılıklar ve sargılık kâğıtlardan üretilen kese kâğıdı, küçük torbalar, büyük ağır hizmet torbaları, katlanabilir veya katlanamaz karton veya mukavva kutular, etiketler, destek ve dolgu malzemeleri ve diğer katkı malzemeleri oluşturmaktadır. Ambalajın duruma göre kâğıtta belirli özelliklerin bulunması bu amaçla da kâğıtların çeşitli maddelerle işlenerek, kaplanması, mumlanarak veya parafinlenerek özelliklerinin değiştirilip geliştirilmesi gerekmektedir. Kâğıda dayalı ambalaj ürünleri, genel anlamda kâğıt ambalajlar, karton ambalajlar ve oluklu mukavva ambalajlar olarak üç grupta toplanabilmektedir.

Çeşitli maddelerle işlenerek, farklı şekillerde üretilebilen kağıt ambalajlar hafiflik, esneklik vs. gibi avantajlarına bağlı olarak gıda, tekstil, seramik, ilaç, kozmetik vs gibi pek çok sektör tarafından tercih edilen bir ambalaj malzemesidir. Kullanılacağı sektöre göre farklı görünüş ve dayanıklılığa sahip olarak üretilebilen bu ambalajlar, temel olarak sargılık kağıtlar, kraft torba kağıdı ve sigara kağıdı olarak üç başlık altında toplanmaktadır.

Karton ambalajlar dayanıklı, ucuz, parlak, hafif, farklı şekil ve boyutlarda üretilebilen bir ambalaj malzemesidir. Özellikle son dönemlerde teknolojik gelişmelere bağlı olarak neme karşı daha dirençli, kolay katlanabilir, ağartıcı kullanılmadan ve gıda ambalajı olarak kullanılmaya uygun üretilmeleri, ambalaj malzemesi olarak kullanım alanlarını arttırmaktadırlar.

Oluklu mukavva ambalajlar ürünlerin, eşyaların korunması ve paketlenmesi ihtiyacı ile ortaya çıkmış başta yaş meyve, sebze ve işlenmiş gıda olmak üzere kimya, tekstil, beyaz eşya vs. gibi yirmibeş sektör tarafından kullanılan bir ambalaj malzemesidir. Bu malzemenin

özellikleri cinslerine, üretimlerinde kullanılan kağıtlara ve yardımcı malzemeye bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir (Bayraktar 2004).

### 2.3. Kağıt Üretiminde Atık Kağıtların Yeri ve Önemi

Kâğıt üretim sürecinde odun ve yıllık bitkiler hammadde açısından temel kaynak konumundadır. Ancak kullanım ömrü çok kısa olan kağıt ürünler, buna bağlı olarak da atık kâğıtlar çok önemli bir hammadde potansiyeline sahiptir. Herhangi bir kullanım alanında, fonksiyonunu tamamlayarak kullanım dışı kalan kâğıt, karton ve mukavva gibi ürünleri tanımlamak için kullanılan atık kağıtlar, aynı zamanda ekonomik değeri yüksek, geri dönüştürülebilir, önemli bir ticari ürün sınıfını oluşturmaktadır. Birincil hammaddelerden elde edilen kağıtların üstün niteliklerine rağmen, bu kaynakların ülkemizde sınırlı olması, doğal kaynakların ve enerjinin korunması gibi çevresel faktörlerin yanısıra üretim maliyetlerinin fazla olması, atık kağıt yani ikincil lif kullanımını cazip hale getirmektedir. Atık kağıtların hammadde olarak üretim sürecinde yeniden kullanılmaları yaklaşık %15-20 oranındaki lif kaybından dolayı, çoğunlukla diğer hammaddelerle karıştırılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak gelişen teknoloji sonucu özellikle ambalaj kağıdı ve karton türlerinde, çok yüksek oranlarda atık kağıdın kullanıldığı ürünlerin sayısı gittikçe daha da artmaktadır (Demir 1995; Misman ve ark. 2008; OAİB 2014; Yorulmaz 2014). Kağıt üretiminde ikincil hammadde konumunda olan atık kağıtların, doğrudan doğruya kağıt sanayinde kullanılacak şekilde dergi, gazete kağıdı, oluklu mukavva gibi ürün grubu ve kalite farkına göre sınıflandırılarak toplanması ve toplanan miktarın artırılması, kağıt üretimi açısından büyük önem taşımaktadır (Villanueva ve Eder 2011; Zaimoğlu 2012). Geri dönüştürülmüş kağıt ürünlerinin kalitesini atık kağıtların kalitesi belirlemekte olup, türlerine uygun olarak toplanan, depolanan kağıtlar açma, mürekkep giderme, temizleme ve beyazlatma kademelerinden geçilerek çoğunlukla katma değeri yüksek benzer ürün sınıflarındaki kağıt türlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Buna karşılık herhangi bir ayırma işlemine tabi tutulmadan karışık toplanan atık kağıtlar, en yüksek kalitede liflerden üretilmiş ürünlerin atık formları bile olsa, daha çok katma değeri düşük olan gri karton, imitasyon kraft, şrenz fluting, testliner ve kroma karton gibi kağıt türlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Atık kağıt yönetiminde 50'den fazla kalite sınıfı tanımlanmış olup, kağıtların türlerine ve kalitelere göre toplanarak depolanması, bunları işleyecek sistemlere sahip olunabilmesi büyük önem taşımaktadır. Atık kağıt toplama oranı, halkın yoğunluğuna, kişi başına düşen kağıt tüketimine, ülke kağıt endüstrisinin talebine ve

hükümetlerin yasal önlemlerine bağlı olarak değişmektedir (Demir 1995; Misman ve ark. 2008; Villanueva ve Eder 2011).

Kağıt sanayi genel olarak üretimde kullanacağı selüloz ve odun hamurunun yaklaşık 3-5 katı kadar oduna ihtiyaç duymaktadır (Demir 1995). Selüloz üretimi başlı başına büyük bir organizasyondur. Fabrikanın kullanabileceği orman alanları, kütüklerin fabrikaya nakli ve işlenmesi büyük yatırımlar gerektirmektedir. Bu fabrikalar hammadde kaynaklarına yakın olmak için orman içine ve nehir kenarına kurulmakta, buna bağlı olarak da sanayi için büyük çalışma alanları ve yatırım bütçeleri ortaya çıkmaktadır. Üretimde hammadde olarak atık kağıdın kullanılması, fabrika için gerekli üretim alanını küçültmesinin yanısıra odundan selüloz üretimine göre çok daha az enerji gerektirmekte ve büyük ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır (Eroğlu 1993; Yakut 2012). Bunların yanısıra kağıt geri dönüşümü ile su kirliliği %35, hava kirliliği %75 oranında azaltılmakta ve birçok toksik kirleticinin açığa çıkması engellenmektedir. Selülozda olduğu gibi, atık kağıt kullanan fabrikalar da hammaddeye yakın olmak için çoğunlukla büyük şehirlerin kenarlarını tercih etmektedirler (Misman ve ark. 2008; Yakut 2012).

Kağıt ve kağıt ürünleri sanayinde uluslararası üreticiler ile yerel firmalar arasında üreticilerin atık kağıtları toplaması ve hammadde olarak yeniden üretime girmesini sağlaması noktasında uyum bulunmaktadır. Ulaşım maliyetleri sebebiyle yerel bir ürün olan kağıt ve kağıt ambalaj sanayi sermaye açısından giderek küresel bir sektör haline gelmektedir. Selülozdan nihai ürüne kadar bütünleşik olan küresel üreticiler, son yıllarda hem kendi aralarında birleşme, hem de daha küçük yerel kağıt üreticilerini satın alma veya ortak olma yoluna gitmektedir. Türkiye’de üretim alanında entegrasyon, atık kağıtların yeniden kullanımı aşaması ile başlamakta olup, henüz sınırlı boyutlardadır. Uluslararası üreticilerin Türkiye’de de yerli üreticileri satın alma veya ortak olma yolu ile sektöre katılımı söz konusu olmaktadır (İSO 2015). Kullanılmış kâğıtlar 5 temel grupta sınıflandırılabilir:

- Karışık atıklar,
- Oluklu ambalaj atıkları,
- Eski gazete kâğıtları,
- Selüloz alternatifi atıklar
- Yüksek vasıflı matbaa atıkları (Yakut 2012).

Kağıt geri dönüşüm süreci, büyük oranda kağıt üretim sürecine benzemektedir. Kağıt geri dönüşüm işlemleri, genellikle atık kağıtlar fabrikalara sınıflandırılmış ve balyalanmış halde getirildikleri için balyaların açılması ve küçük parçalara ayrılmaları ile başlamaktadır. Küçültme işlemlerinden sonra atık kağıtlar ıslatılmakta ve bulamaç halinde selüloz lifleri ayrıştırılarak tekrar kağıt hamuru haline getirilmektedir. Bu işlemler sırasında eş zamanlı olarak atık selüloz elyafındaki yapıştırıcı, dolgu maddesi, boya, metal sır, plastik gibi safsızlıkların ve mürekkebin bir kısmı giderilmektedir. Proseste farklı boyutlardaki yabancı maddelerin giderilmesi için farklı temizleme teknikleri kullanılmaktadır. Genel olarak atık kağıtların içerdiği ve geri dönüşüm prosesinde giderilmesi istenen maddeler, çoğunlukla elyafla benzer boyut ve yoğunlukta oldukları için boyut ve yoğunluğu esas alan ayırma yöntemleri, selüloz lifleri için yetersiz kalmakta ve yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde kağıt hamuru iyice öğütüldükten sonra içindeki büyük çaplı taş çakıl, kum, cam, metal gibi katı maddeler kum tutucu yardımıyla tutulmakta ve hamur sık aralıklı elekler arasından geçirilerek tutkal, çakıl gibi maddelerden arındırılmaktadır. Ortamdaki baskı boyları, yapışkan ve yabancı maddeler temizleme işlemi ile giderilmektedir. Eleme kademesinden gelen hamur bir plaka üzerine serilerek sıcak presler vasıtasıyla bastırılıp düzeltilmekte ve sıcak hava verilerek kurutulup, istenilen boyutlarda kesilerek, kağıt bobinleri haline getirilmektedir. Beyaz kağıt üretimi için hamurda bulunan mürekkebin giderilmesi proses açısından önem taşımaktadır. Mürekkebi alınmamış kağıt hamuru, esmer veya gri renktedir. Kağıtta bulunan mürekkebi çeşitli yöntemlerle yaklaşık %75 oranında giderebilmek mümkün olmaktadır. Modern tesislerde mürekkep gideriminde çoğunlukla yıkama ya da yüzdürme işlemleri kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerden yüzdürme daha etkili bir işlem olarak kabul edilmektedir (Mert 2008; Misman ve ark. 2008).

#### **2.4. Kağıt Sanayi**

Kağıt ve kağıt ürünleri sanayi genel olarak; kağıt hamuru, kağıt ve mukavva imalatı, kağıt hamuru imalatı, kağıt ve mukavva imalatı, kağıt ve mukavva ürünleri imalatı, oluklu kağıt ve mukavva imalatı ile kağıt ve mukavvadan yapılan muhafazaların imalatı, kağıttan yapılan ev eşyası, sıhhi malzemeler ve tuvalet malzemeleri imalatı, kağıt kırtasiye ürünleri imalatı, duvar kağıdı imalatı, kağıt ve mukavvadan diğer ürünlerin imalatı faaliyetlerini içeren geniş kapsamlı bir sanayi kolu olarak değerlendirilmektedir. Tüm bu faaliyetler temel olarak kağıt hamuru, kağıt ve dönüştürülmüş kağıt ürünleri imalatı olmak üzere üç faaliyet altında sınıflandırılmakta olup, üretim genellikle bir birim tarafından birden fazla faaliyet şeklinde

yürütülmektedir. Kağıt ve kağıt ürünleri üretim tesisleri kraft (sülfat) hamuru, sülfat hamuru, mekanik yöntemle yapılan kağıt hamuru ve gerek geri kazanılmış liflerden kağıt üretimi tesisleri, gerekse entegre olmayan kağıt üretimi tesisleri olarak sınıflandırılmaktadırlar. Burada kağıt hamuru üretimi, odundan selüloz liflerinin ayrıştırılması veya kullanılmış kağıdın hamurlaştırılması ve mürekkebinin alınması ile liflerin bağlarının güçlendirilmesi için çeşitli kimyasallarla karıştırılması işlemleridir. Kağıt imalatı, bu liflerin kağıt tabakalara dönüştürülmesi, dönüştürülmüş kağıt ürünleri ise çeşitli yöntemlerle kağıttan ve diğer materyallerden kağıt ürünlerin elde edilmesi işlemleri olarak genellenmektedir (EC 2001; AGED 2014).

Sanayileşmenin ve kültür faaliyetlerinin gelişimi, kağıdın basın-yayın faaliyetleri ile birlikte ambalaj sanayiinde de yaygın olarak kullanılması, kağıt tüketiminin hızlı bir şekilde artmasına buna bağlı olarak da kağıt sanayinin gelişmesine neden olmuştur (Ekinci 2013). Kağıt sanayi sermaye, teknoloji ve enerjinin ön planda olduğu orta-ağır sanayi dalı kategorisinde ve orta düşük teknoloji yoğunluklu sınıfında yer almaktadır. Bunun yanısıra kağıt sanayinin, kâğıdın yapımında kullanılan hammaddenin işlenmesinden son ürünün elde edilmesine kadar ki süreçte tanımlanan sektörlerin yanısıra, nihai ürünlerin kullanım alanlarına bağlı olarak farklı sektör gruplarını da içeren geniş bir sanayi kolu olduğu bilinmektedir. Kağıt sanayinde en yüksek üretim oluklu kağıt ve mukavva ile mamulleri alt sektöründe gerçekleşmektedir. İkinci büyük üretici alt sektör, kağıttan ev eşyası-sıhhi malzemeler-tuvalet malzemeleri sanayi olarak kabul edilmektedir (AGED 2014).

#### **2.4.1 Dünyada Kağıt Sanayi**

Tüm dünyada kağıt ve kağıt ürünleri sanayi, başta ülke ekonomilerinde meydana gelen büyüme ve daralma olmak üzere pek çok ekonomik faktörden etkilenmektedir. Dünyadaki en büyük kağıt üreticileri başta ABD olmak üzere Japonya, Kanada, Almanya, Finlandiya ve İsveç'dir. Yazı kağıdı üretiminde ise en büyük üretici ülke Kanada olup, bu ülkeyi ABD, Japonya, İsveç, Güney Kore ve Çin izlemektedir. Kapital yoğun bir sektör olarak kabul edilen kağıt sanayi, ulusal politikalarla bilinçli olarak teşvik edilmesi gereken ve ekonomik anlamda çok değişik etkilere maruz kalan bir sanayi koludur. Kağıt ve kağıt ürünleri dış ticaretinin büyük kısmı, gelişmiş ülkeler arasında yapılmaktadır. Kağıt ürünlerinin en büyük ihracatçı konumundaki ülkeler geniş orman kaynaklarına sahip olan Kanada, Finlandiya, İsveç gibi

lkeler ile Batı Avrupa lkeleri ve ABD'dir. İthalatçı konumundaki en büyük ülkeler ise ABD, Almanya, İngiltere, Fransa, İtalya ve Çin'dir (Usta 2007).

Dünya'da yıllık yaklaşık 390,7 milyon ton kağıt-karton üretimi yapılmakta olup, bu değer Türkiye'de 2,5 milyon ton olarak gerçekleşmektedir. Üretim miktarı ile dünya sıralamasında 25. sırada yer alan ülkemiz, yıllık yaklaşık 5,1 milyon ton kağıt-karton tüketimi ile dünya sıralamasında 16. sırada bulunmaktadır. Üretim ve tüketim miktarları açısından değerlendirildiğinde Türkiye'nin kağıt-karton ithal eden bir ülke olduğu açıkça görülmektedir (OAİB 2014).

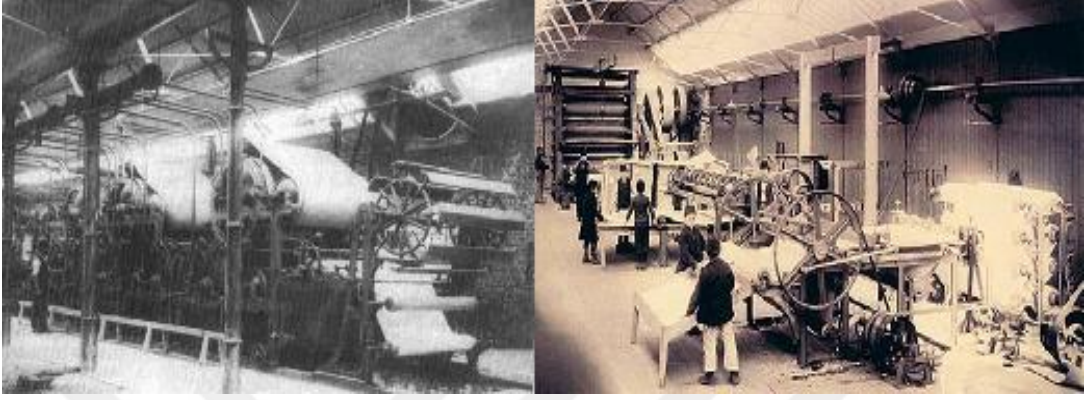
Dünya'da kağıt ve kağıt ürünleri sektöründe önümüzdeki dönemde üretim kapasitesi artışı beklenmektedir. Bu artışın büyük bölümünün ambalaj ve etiket kağıtları, ev ve temizlik kağıdı üretiminden kaynaklanacağı, yazı, baskı kağıtları, gazete kağıdı, diğer kağıt ve karton ürünlerinin üretiminde ise gerileme yaşanacağı öngörülmektedir (AGED 2014).

Dünya'da 2015 yılı verilerine göre geri dönüşüm kağıt ve ürünleri üretiminin 274 milyon tona ulaştığı görülmektedir. Atık kağıttan, kağıt ve ürünleri üretiminde ambalaj ve etiket kağıtları en yüksek üretim kapasitesine sahip alt sektörler olmaktadır. Bunları retim kapasiteleri ile yazı ve baskı kağıtları, gazete kağıdı takip etmektedir (İSO 2015).

#### **2.4.2. Türkiye'de Kağıt Sanayi**

Beykoz ve Hamidiye kağıt fabrikaları, Osmanlı döneminde kurulan ilk fabrikalar olmakla birlikte Türkiye'de, modern anlamda kağıt üretimi 1936 yılında İzmit'de kurulan kağıt fabrikasıyla başlamıştır (Ersnmez 2010). Şekil 2.4'de Beykoz ve Hamidiye kağıt fabrikaları gösterilmektedir. Ülkemizde kağıt sanayi oluklu mukavva, temizlik kağıtları ve kağıt-karton ambalaj alt kollarında yoğunlaşmaktadır. Bu alt sektörler başta oluklu mukavva olmak üzere üretim kapasitesi, üretim ve ihracat değerleri ile kağıt sanayinde nc konumdadır. Oluklu mukavva, kağıdın yüksek geri dönüşüm potansiyeli nedeniyle evre uyumu en yüksek ambalaj türü olarak kabul edilmektedir. Ülkemizde oluklu mukavva üretiminin önemli bir bölümü Marmara ve Ege bölgesinde yoğunlaşmıştır. Ancak hemen her ilde küçük-orta ölçekli üretim firmaları bulunmaktadır. Türkiye'de oluklu mukavva üretiminin %50'sinden fazlasını yedi firma grubu gerçekleştirmektedir. Genel olarak tüm dünyada hijyen, kolay depolama, düşük maliyet, kolay ve hızlı temin nedeniyle oluklu mukavva ambalaj ürünleri yüksek oranda tercih edilmektedir. Kağıt sektörü içinde üretim kapasitesi ve üretim açısından en hızlı büyüyen alt grubu, oluklu mukavva ambalaj ürünleri

oluşturmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde talep ve kapasite daha da hızlı büyümektedir. Türkiye’de oluklu mukavva sanayi, ileri üretim teknolojisi ve ürün kalitesi ile rekabetçi konumdadır. Avrupa’da Türkiye Almanya, İtalya, Fransa, İngiltere ve İspanya ardından 6. büyük üretim kapasiteye sahip ülke durumundadır.



**Şekil 2. 4.** Beykoz ve Hamidiye kağıt fabrikaları (Ender 2009; Ekinci 2013).

Temizlik kağıtları tuvalet kağıdı, kağıt havlu, peçete, mendil, kutu mendil gibi düşük gramajlı (14-40 gr/m<sup>2</sup>) krepli kağıtları kapsayan bir ürün grubunun genel adıdır. Türkiye temizlik kağıtları ürün grubunda, üretim kapasitesi açısından Avrupa’da 5. sırada yer almaktadır. ABD’de 24 kg, Avrupa Birliği’nde 16 kg, Türkiye’de ise 5,2 kg olan kişi başı yıllık temizlik kağıdı kullanımı, ülkemiz açısından önemli bir büyüme potansiyelini işaret etmektedir.

Türk kağıt sanayinde diğer bir lokomotif grup, kağıt-karton ambalaj alt sektörüdür. Kağıt hafif ve esnek bir ambalaj malzemesi olup gıda, tekstil, kozmetik, ilaç, cam vs. gibi pek çok sanayi dalı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Temel kağıt ambalaj ürünleri sargılık kağıtlar olup, bu kağıtların üretimleri genel olarak boyama, baskı, yapıştırma, sağlamlaştırma ve görünüm değiştirme işlemlerini içermektedir. Karton ambalajlar ise daha çok atık kağıtların geri dönüşümü sonucu elde edilen ve kağıt ambalajlara göre çok daha dayanıklı olan bir ambalaj türünü oluşturmaktadır. Bu ambalajların üretiminde hammadde boyama, kesme, etiketleme ve baskı gibi bir dizi işlem uygulanmaktadır. Türkiye’nin oldukça yüksek bir karton-kağıt ambalaj üretim kapasitesi bulunmaktadır. Bu sektöre ait üretim, daha çok Marmara ve Ege bölgesinde yoğunlaşmaktadır.

Ülkemizde kamu sektörünün kağıt üretiminde ana hammaddesini, başta odun olmak üzere sap, saman, göl kamışı, linter, kendir, atık kâğıt ve selüloz, özel sektörünkini ise sap,

saman, atık kâğıt ve ithal selüloz oluşturmaktadır. Gerek kuraklık gerekse kısa saplı buğday üretiminin yaygınlaşması nedeniyle zaman zaman yıllık bitki temini zorlaşmaktadır. Halen özel sektör hammadde ihtiyacının %11'ini, kamu sektörü ise %7'sini yıllık bitkilerden karşılamaktadır. Göl kamışı, Türkiye'de sadece Afyon-Çay ilçesinde kurulu bulunan SEKA A.Ş. işletmesinde kullanılmaktadır. Ülkemiz yıllık yaklaşık 100-150 bin ton göl kamışı potansiyeline sahip olmasına karşılık, nakliye maliyeti nedeniyle bunun ancak 30-40 bin tonunu kullanabilmektedir (AGED 2014).

Kağıt üretiminde gelişmiş ülkelerde odunun, kağıdın toplam üretim maliyeti içindeki payı %15-20, iken bu oran Türkiye'de %50-55 seviyelerinde gerçekleşmektedir. Ayrıca Türkiye'de orman envanterinin yaklaşık %70'i yakacağa ayrılmakta ve kağıtlık odun en düşük vasıflı orman ürünlerinden karşılanmaktadır. Devlet Orman İşletmelerince bakım kesimlerinden elde edilen düşük kaliteli odunlar kağıtlık odun olarak SEKA'ya gönderilmektedir. Bu odunlar çoğunlukla sağlıklı, çürük oldukları için bunlardan üretilen kağıdın kalitesini de düşürmektedirler. Son zamanlarda Türkiye'de kağıt sanayinin selüloz ihtiyacı artmakta, buna karşılık orman kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle selüloz üretimi azalmaktadır. Bu durum kağıt gibi önemli olan bir sanayi dalında hammadde açısından büyük oranda dışarıya bağımlılığa neden olmaktadır. Hammadde sorununun temel nedeni Türkiye'de kağıt geri dönüşümünün yetersiz olması, yani önemli bir hammadde kaynağı olan atık kağıdın değerlendirilememesidir (Usta 2007).

Kağıt-karton üretiminde önemli bir hammadde alternatifi olan atık kağıt kullanım oranı 2013 yılı verilerine göre Türkiye'de yaklaşık %50, Avrupa Birliği ülkelerinde yaklaşık %72 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Türkiye'de kağıt ve kağıt ürünleri sanayi henüz istenilen geri dönüşüm oranlarına ulaşamadığı için, atık kağıt kullanımının getirdiği maliyet ve rekabet avantajlarından yararlanamamaktadır (İSO 2015).

#### **2.4.2.1. Tekirdağ İlinde Kağıt Sanayi**

Tekirdağ İlinde kağıt üretimine 1981 yılında hammadde olarak atık kağıt kullanan bir fabrikanın kurulmasıyla başlanmıştır. Bu fabrikayı sırasıyla 1988, 1997, 2002 ve 2005 yıllarında kurulan diğer işletmeler takip etmiştir. İlde kağıt üretimi ciddi üretim kapasitesi ve teknolojik alt yapıya sahip tesisler tarafında sürdürülmektedir.

Günümüzde ilde bir tesisin selüloz kullanarak temizlik kağıdı ürettiği, dört tesisin de hammadde olarak atık kağıt kullanarak kağıt üretimi yaptığı toplam beş üretim tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerin toplam üretim miktarları yaklaşık 1.536.000 ton/yıl'dır. Üretim miktarının yıllık yaklaşık 1.386.000 tonu atık kağıt kullanan dört fabrika tarafından gerçekleştirilmektedir.

Müşteri taleplerine göre nihai ürünler çoğunlukla kağıt bobinler şeklinde olmaktadır. Özellikle atık kağıttan kağıt üretimi yapan tesislerde, isteğe bağlı olarak kağıt bobinler dilimlenip daha küçük parçalara ayrılarak satışa hazır hale getirilmekte ve sevk edilmektedirler. İlde bulunan fabrikalarda kağıtlara çeşitli kimyasal madde ilaveleri yapılarak daha parlak bir ürün olan kuşe kağıt da üretilmektedir. Ayrıca kağıt ürünlerin bir sonraki aşaması olan oluklu mukavvanın da üretildiği tesislerde, mukavva üzerine istenilen renk ve desenlerde baskı da yapılabilmektedir. Tamamen selülozdan temizlik kağıtları üretimi yapan tesis ise ürünlerini hem bobin ve dilimlenmiş şekilde hem de nihai tüketiciye ulaşacak şekilde paketlenmiş olarak satışa sunmaktadır (Demirci ve ark. 2005; Anonim 2012; Anonim 2015; Anonim 2016a; Anonim 2016b). Kağıt bobin, oluklu mukavva ve temizlik kağıdı örnekleri Şekil 2.5.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2. 5.** Kağıt bobin, oluklu mukavva ve temizlik kağıdı (Anonim 2014b; Anonim 2014c; Gülel 2015).

Tekirdağ İli genelinde üretilen kağıt bobinlerden, oluklu kağıt ve oluklu mukavva imalatı ile kağıt ve mukavvadadan yapılan ambalaj kutuları vs. imalatı yapan 29 adet işletme bulunmaktadır (UHTSGP 2016).

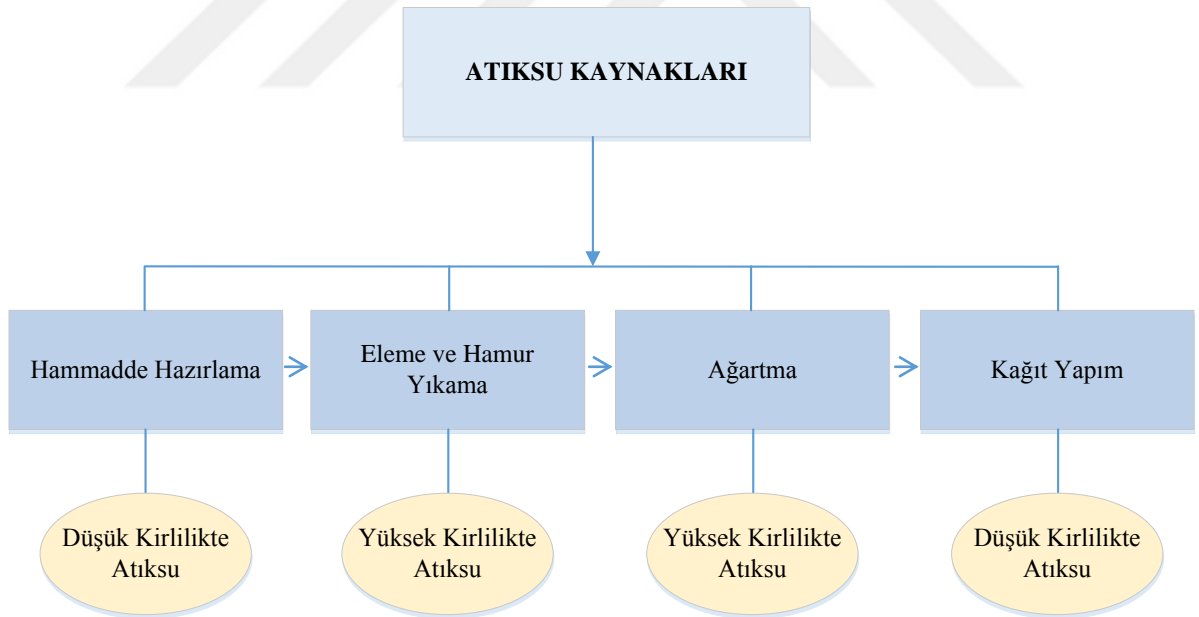
## 2.5. Kağıt Sanayi Atıksuları ve Arıtım Yöntemleri

Tüm dünyada nüfusun hızla artması, bu nüfusun karşılanması gereken ihtiyaçlarının, bunlara paralel olarak da endüstriyel faaliyetlerin artmasına neden olmaktadır. Sanayileşme hammadde ve doğal kaynakların hızla tüketilmesinden, toprak, hava, su kaynaklarının kirlenmesine ve tahrip edilmesine kadar pek çok çevresel sorundan doğrudan veya dolaylı olarak sorumlu kabul edilmektedir (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Bu anlamda petrol, çimento, deri, tekstil ve çelik üretiminin ardından kağıt hamuru ve kağıt üretimi kirlenici gazlar, katı atık ve atıksu açısından altıncı en büyük çevre kirliliğine neden olan endüstriyel faaliyettir (Ali ve Sreekrishnan 2001). Kağıt hamuru ve kağıt sanayi gerek gelişmiş gerekse gelişmekte olan ülkelerde en önemli sanayi kollarından birini oluşturmaktadır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Khansorthong ve Hunsom 2009). Çizelge 2.3.'de kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarından kaynaklanan potansiyel kirleniciler ve kirlenici sınıfları verilmektedir. Kağıt hamuru ve kağıt üretimi odun, kamış vs. gibi hammaddelerin hazırlanması, öğütülmesi, hamurlaştırılması, hamurun yıkanması, ağartılması, elenmesi işlemlerini içeren ardışık üniteler bütünüdür (Garg 2012; Chanworrawoot ve Hunsom 2012).

**Çizelge 2. 3.** Kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarındaki potansiyel kirleniciler (Ali ve Sreekrishnan 2001).

Kirleniciler	Kirlenici Kaynakları
Gazlar	Kötü kokulu gazlar; kraft hamuru ve geri kazanım proseslerinden kaynaklı H <sub>2</sub> S ve merkaptan, Kükürt oksitler, ısı geri kazanım fırınları ve kireç fırınlarından kaynaklı SO <sub>2</sub> ve SO <sub>3</sub>
Artık maddeler	AKM; renk veren elyaflar, kabukların soyulmasından kaynaklı maddeler, Çözünmemiş koloidal organik maddeler; hemiselüloz, şekerler, boyutlandırma maddeleri Renk içeren lignin bileşikler, Ağartma prosesinden kaynaklı klorlu bileşikler; lignin bileşikler çözünmemiş inorganikler, NaOH, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Partikül maddeler	Kömürle ve kabukla çalışan kazanlardan kaynaklı uçucu kül
Katı atıklar	Arıtma ve geri kazanım bölümünde oluşan çamurlar; kum, kabuk ve diğer proses atıkları

Kağıt ve kağıt hamuru sanayi, üretim sürecinin çoğu aşamasının büyük miktarlarda su ile gerçekleştirildiği, buna bağlı olarak da önemli miktarda atıksu üreten proseslerin başında gelmektedir. Proses için ton ürün başına kullanılan su miktarı literatürde 100-250 m<sup>3</sup> arasında verilmekte olup, hamurlaştırma ve ağartma işlemlerinde üretilen atıksu miktarı ton ürün başına 75-225 m<sup>3</sup> arasında değişmektedir (Ali ve Sreekrishnan 2001; Mansour ve ark. 2007; Sridhar ve ark. 2011). Genel olarak açığa çıkan atıksuyun miktarı ve kirlilik yükü hammadde kaynağına, üretim yöntemine, nihai ürüne ve prosesin verimine büyük oranda bağlılık göstermektedir. Bunun yanısıra proste kağıt veya kağıt ürünlerinin istenilen kalitede üretilmesi için prosesin bazı aşamalarında boyalar, kaplayıcı ve koruyucu maddeler olmak üzere çok çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Thompson ve ark. 2001; Sridhar ve ark. 2011). Buna bağlı olarak kağıt sanayi atıksularında kağıt üretiminin farklı aşamalarında kullanılan 250'den fazla kimyasal madde tanımlanmakta ve bu sanayiye ait atıksular su kaynakları üzerinde doğrudan toksik ve önemli bir kirletici kaynak olarak kabul edilmektedirler (Ali ve Sreekrishnan 2001; Zhuang ve ark. 2018). Kağıt üretiminde atıksu açığa çıkan üniteler Şekil 2.6.'da şematik olarak verilmektedir.



**Şekil 2. 6.** Kağıt üretiminde atıksu kaynakları (Garg 2012).

Genel olarak kağıt fabrikalarında hammadde hazırlama, kağıt hamurunun elde edilmesi, yıkama, eleme, ağartma işlemleri önemli birer atıksu kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ancak özellikle kağıt hamuru ve ağartma üniteleri gerek miktar, gerekse kirlilik yükleri açısından atıksu akışı içerisinde ayrıcalıklı konumda bulunmaktadır (Pokhrel ve

Viraraghavan 2004; Garg 2012). Bunun yanısıra üretilen kağıt hamurunun, kullanılan hammaddenin ağırlığının sadece % 40-45'ine karşılık geldiği gerçeği kağıt sanayi atıksularının organik kirletici yükünün değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır (Ali ve Sreekrishnan 2001). Kağıt üretiminin çeşitli aşamalarında oluşan atıksular Çizelge 2.4.'de belirtilmektedir.

**Çizelge 2. 4.** Üretim kademelerinde açığa çıkan atıksular (Ali ve Sreekrishnan 2001).

Proses Ünitesi	Atıksu Tipi
Digester	Siyah likör sızıntı suları ve soğutma suyu
Kağıt hamuru yıkama	Son yıkama/ağartılmamış yıkama suları
Santrifüj temizleyici	Elyaf ve kum içeren atıksular
Kağıt hamuru ağartma	- Yüksek pH'lı klorolignin ile kostik ekstraksiyonu, - Düşük pH'lı klorlama aşamasında oluşan atıksular
Kağıt makinesi	Beyaz su; elyaf, talk ve toz boya maddeleri içerir.
Kimyasal geri kazanım	Buharlaştırıcılarda siyah likör dökülmesi ile oluşan atıksular

Genel olarak kağıt üretiminde açığa çıkan atıksuyun karakteri çoğunlukla hammaddeye ve hamurlaştırmada kullanılan başta kimyasal, mekanik, yarı kimyasal olmak üzere üretim yöntemlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Garg 2012). Kağıt sanayi atıksuları odun, saman, çimen, bambu, kamış, saz gibi kullanılan selüloz kaynağına bağlı olarak lignin, karbonhidrat, ekstraktör gibi biyodegradasyona dirençli çeşitli bileşikler içermektedir. Bunun yanısıra kullanılan hamur prosesine bağlı olarak reçine asitleri, doymamış yağ asitleri, alkoller, taninler, klorlanmış reçine asitleri vs. gibi çeşitli kimyasallar atıksu akışına karışmaktadır. Özellikle kimyasal kağıt hamuru üretimi sırasında ton ürün başına yaklaşık 20-25 m<sup>3</sup> arasında açığa çıkan siyah likör lignoselülozik bileşikler, fenol, yüksek alkali ve yoğun renk içeriği ile karakterize edilmektedir. Kağıt ağartma ünitesinden çıkan atıksular çoğunlukla hamurun parlaklaştırması için kullanılan klorun organik maddelerle reaksiyonundan oluşan adsorplanabilir organik halojenürler (AOX) nedeniyle oldukça toksik ve kanserojen içerikli atıksulardır (Ali ve Sreekrishnan 2001; Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Garg 2012). Kağıt sanayinde birim ürün başına oluşan kirlilik değerleri Çizelge 2.5'de verilmektedir.

**Çizelge 2. 5.** Kağıt sanayinde kirlilik değerleri (Pokhrel ve Viraraghavan 2004).

Proses	Kirleticiler			
	(kg/ton)			(Pt-Co)
	AKM	BOİ	KOİ	Renk
Mürekkep giderme	-	11	54	-
Odun bölümü	3,75	1	-	2
Hamur	13,5	5	-	1,5
Ağartma	6	15,5	-	40
Kağıt makinesi	30,8	10,8	-	1,5

Kağıt sanayi atıksuları alıcı ortamda balçık ve köpük oluşumuna, termal kirliliğe, oluşturdukları renk problemleri ile estetik kayıplara neden olmalarının yanısıra gerek karasal gerekse sucul ekosisteminde toksisiteyi arttırarak bu ortamlardaki biyolojik çeşitliliğin ve hatta canlı hayatının sona ermesinden de sorumlu tutulabilmektedirler. Kamuoyunun bu kirliliğin sonuçları ile ilgili bilincinin artması, yasal düzenlemelerle ve denetimlerle bu atıksuların uygun şekilde arıtılmasını zorunlu kılmaktadır. (Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Khansorthong ve Hunsom 2009).

Kağıt üretim sürecinin hemen hemen her aşamasında farklı miktar ve türde kirleticiler üretilmektedir. Bu kirleticiler aynı zamanda prosesin performansının değerlendirilmesini sağlayan gösterge niteliğindedirler (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Günümüzde kağıt endüstrisinin çevresel etkilerinin detaylı şekilde araştırıldığı ve bu sektörün en önemli çevresel sorunlardan birisi olan su tüketiminin minimize edildiği çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle suyun proses içerisinde geri kazanılarak sürekli çevrildiği kapalı sistem teknolojileri geliştirilmesine yönelik çalışmalar, bu noktada sektörün geleceği için büyük önem taşımaktadır (Katal ve Pahlavanzadeh 2011).

Kağıt hamuru ve kağıt sanayi atıksuları biyodegradasyon indeksinin 0,4'den düşük olduğu, buna bağlı olarak da klasik biyolojik arıtma yöntemlerinin çoğunlukla yetersiz kaldığı atıksulardır. Bunun yanısıra kimyasal arıtım yöntemleri de ikincil kirlilik olarak tanımlanan fazla miktarda çamur oluşumu nedeniyle mesafeli yaklaşılan yöntemlerdir. Ancak kağıt sanayi atıksularının arıtımından sonuç alınması, klasik yöntemlerin adsorpsiyon, oksidasyon, membran prosesler, ultrafiltrasyon vs. gibi diğer yöntemlerle tamamlanarak kullanılmasıyla sağlanmaktadır (Kalyani ve ark. 2009; Soloman ve ark. 2009; Sridhar ve ark. 2011). Literatürde ağartma ünitesi atıksularının arıtımında kullanılan yöntemler ve giderim verimleri Çizelge 2.6'da verilmektedir.

**Çizelge 2. 6.** Ağartma ünitesinden kaynaklı atıksuların arıtım yöntemleri (Sridhar ve ark.2011).

Arıtım Yöntemleri	% Renk Giderimi	% KOİ Giderimi
Elektrokimyasal	90	90
İleri oksidasyon	66-72	-
Biyolojik arıtım	92-95	50
Kimyasal çöktürme	-	90
Ultrasonik ışınlama + Fenton benzeri oksidasyon	-	12
Foto-Fenton oksidasyonu	-	20
Elektro oksidasyon	-	28

Son yıllarda organik ve inorganik kirleticiler içeren çeşitli endüstriyel atıksuların arıtımında elektrokimyasal arıtım proseslerinin kullanımına ilgi artarak devam etmektedir. Literatürde elektrooksidasyon, elektroflotasyon, elektrokoagülasyon gibi elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin özellikle içme suyu, kentsel atıksu, sızıntı suyu, metal, yağ, tekstil sanayi atıksularının arıtımına uygunluğunun araştırıldığı çok çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Pouet ve Grasmick 1995; Tsai ve ark. 1997; Lai ve Lin 2003; Inan ve ark. 2004; Zhou ve ark. 2007). Bu elektrokimyasal arıtım yöntemleri arasında elektrokoagülasyon karmaşık kimyasal mekanizması, işletim özellikleri, çamur miktarı ve giderim verimi ile en dikkat çeken yöntem olarak kabul edilmektedir (Kalyani ve ark. 2009). Literatürde çeşitli çalışmalarda siyah likörün arıtımında kullanılan elektrokimyasal yöntemlerin giderim verimleri Çizelge 2.7’de verilmektedir.

**Çizelge 2. 7.** Siyah likör için elektrokimyasal arıtım verimleri (Sridhar ve ark. 2011).

Arıtım Yöntemleri	Atık Su	% Renk Giderimi	% KOİ Giderimi
Elektrokoagülasyon	Siyah likör	100	91
Elektrokoagülasyon	Siyah likör	92 (çelik elektrot) 84 (alüminyum elektrot)	95 (çelik elektrot) 89 (alüminyum elektrot)
Elektrokimyasal	Ağartılmamış kraft kağıt hamuru atıkları	84 (çelik elektrot) 98 (alüminyum elektrot)	82 (çelik elektrot) 67 (alüminyum elektrot)
Elektrokimyasal	Siyah likör	53–100	80–97,3
Elektrokoagülasyon	Siyah likör	99	98
Elektrokimyasal	Siyah likör	97	87
Elektrokoagülasyon	Siyah likör	70	70
Elektrokimyasal	Siyah likör	75	75

Ülkemizde yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının korunması ve uygun şekilde kullanımının sağlanması için 31.12.2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, kağıt sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarını proses faaliyetlerine göre 11 alt sektörde tanımlamıştır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ndeki alt sektörler ve deşarj standartlarına ait tablo numaraları Çizelge 2.8.’de verilmektedir.

**Çizelge 2. 8.** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde kağıt sanayi alt sektörleri (SKKY 2004).

<b>Sektör Sınıfı</b>	<b>Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğindeki Sektörü</b>
Tablo 13.1	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yarı selüloz üretimi)
Tablo 13.2	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Hurda kağıt, saman ve kağıttan ağartılmamış selüloz üretimi)
Tablo 13.3	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Ağartılmış selüloz üretimi)
Tablo 13.4	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Saf selüloz üretimi)
Tablo 13.5	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Nişasta katkısız kağıt)
Tablo 13.6	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Nişasta katkılı kağıt)
Tablo 13.7	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayi (Saf selülozdan elde edilen çok ince dokulu kağıt)
Tablo 13.8	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Yüzey kaplamalı, dolgulu kağıt)
Tablo 13.9	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (%5’den fazla odun lifleri ihtiva eden ancak kırpıntı kağıt yüzdesi yüksek olmayan kağıt)
Tablo 13.10	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Kırpıntı kağıttan imal edilen kağıt)
Tablo 13.11	Selüloz, Kağıt, Karton ve Benzeri Sanayii (Parşömen kağıdı)

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde tanımlanan 11 alt sektörden birisi olan hurda kağıttan kağıt üretim tesislerinin bağlı olduğu sektör sınıfına ait 13.2 tablo nolu alıcı ortam deşarj kriterleri Çizelge 2.9. gösterilmektedir.

**Çizelge 2. 9.** Hurda kağıttan kağıt üretimi deşarj standartları (SKKY 2004).

Parametreler	Anlık Numune	Kompozit Numune (24 saat)
Debi (m <sup>3</sup> /t)	-	150
KOİ (mg/L)	-	870
AKM (mg/L)	-	80
Çökebilir Katı Madde (mg/L)	4,5	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	8
(Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk (Pt-Co)	280	260

### 2.5.1. Kağıt Sanayi Atıksularının Arıtımında Kimyasal Koagülasyon Yöntemi

Kağıt ve kağıt hamuru sanayi atıksularında mumlar, steroller, yağ asitleri, tanen, lignin ve bunun türevleri gibi çok çeşitli toksik maddeler bulunmakta olup, gelişmekte olan ülkelerin çoğunda bu kirleticilerin gideriminde birincil arıtım olarak kimyasal koagülasyon prosesi uygulanmaktadır (Subramonian ve ark. 2014).

Kağıt ve kağıt hamuru sanayi atıksuları aynı zamanda yüksek oranda elyaf içermektedir. Bu durum, katı-sıvı faz ayrımını zorlaştırarak yüksek kalitede su elde edilmesini engellemektedir. Kimyasal koagülasyon yöntemi kolloidal madde miktarı yüksek olan bu tip atıksuların arıtılması için uygun bir teknik olup, yapılan araştırma ve uygulamalar atıksuyun kirlilik yükünü düşürdüğü ve kağıt hamuru üretiminden gelen elyafları gidererek, atıksu arıtımını sağladığını göstermektedir (Ahmad ve ark. 2008; Mukherjee ve ark. 2014).

Atıksu arıtımında kimyasal koagülasyon yönteminin tercih edilme sebepleri; uygulama kolaylığı, yüksek giderim verimi elde edilmesi, ekonomik verimliliği ve alternatif teknolojilere göre daha az enerji tüketimi şeklinde sıralanabilmektedir (Khouni ve ark. 2011; Borchate ve ark. 2014; Mousa ve Hadi 2016).

#### 2.5.1.1. Kimyasal Koagülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon terimleri ilk olarak, sudan bulanıklık gideriminde kullanılmıştır. M.Ö. 2000 yıllarda Mısır yazıtlarında, suların kaynatılarak, filtre edilerek veya çeşitli mineral ve bitkisel maddeler eklenerek arıtıldığı ifade edilmektedir. Zamanla fındık, patates nişasta gibi maddeler de sularda bulanıklık giderimi için etkin şekilde koagülant

madde olarak kullanılmıştır. Koagülasyon önceleri genellikle evlerde özel tüketim amaçlı olarak sulardaki bulanıklığın giderilmesi için kullanılmış, büyük sanayi tesislerinde kullanımına 19. yüzyılda başlanmıştır. Belediyeler tarafından koagülasyonun bir arıtma yöntemi olarak kullanımı 1881 yılında İngiltere'nin Salton kentine dayanmaktadır. 1885 yılından itibaren koagülasyon yaygın olarak kullanılan bir arıtma yöntemi haline gelmiştir (Bouck 1973).

Koagülasyon, su ve atıksularda askıda ve kolloidal formda stabil halde bulunan kirleticilerin kimyasal madde ilave edilerek çökebilir forma yani flok haline dönüşmesi işlemidir. Flokülasyon ise oluşan bu flokların uzun süreli karıştırma sonucunda daha büyük yumaklar haline gelmesi, çöktürme veya filtrasyon ile sudan ayrılma sürecidir (Bouck 1973; Eltem 2001; Özyonar ve Karagözoğlu 2011; Butler 2013; Kuokkanen 2016).

Kimyasal koagülasyon prosesi temel olarak üç aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşama koagülant ilavesi ile hızlı karıştırma, ikinci aşama yardımcı koagülant madde ilavesi ile yavaş karıştırma ve son aşama oluşan yumakların çökeltilmesi işlemleridir. Hızlı karıştırma işlemi ile koagülant maddenin suya hızlı ve homojen şekilde dağılması sağlanır. Bu işlem yaklaşık 15 sn–5 dk arasında oldukça kısa bir sürede tamamlanmaktadır. 200–300 rpm arasında gerçekleşen hızlı karıştırma işleminde sürecin uzaması, oluşan yumakların parçalanmasına sebep olabilmektedir. Yavaş karıştırma işlemi taneciklerin bir araya getirilip yumakların daha da büyük hale getirilmesi için yapılır. Karıştırma genellikle 15–45 dk arasında ve 20–120 rpm arasında gerçekleştirilmektedir. Oluşan yumakların çökerek uzaklaştırılması için çökeltim süresi 30–60 dakika arasındadır (Akanser 2010; Özyonar ve Karagözoğlu 2011). Bu proses yardımıyla daha hızlı flok oluşumu gerçekleştirilerek, kısa süreli çökeltme sonucunda daha yüksek bir oranda suyun arıtılması sağlanmaktadır (Borchate ve ark. 2014). Bu yöntem, mevcut atıksu arıtım yöntemlerinin çoğu ile birlikte kullanılabilir (Butler 2013).

Kimyasal koagülasyon işlemi atık su arıtımında kimyasal çöktürme ve susuzlaştırma gibi temel işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte içme suyu arıtımında bulanıklık ve sertlik gideriminde, endüstriyel ve evsel atık su arıtımında organik ve inorganik kirleticilerin, mikroorganizmaların, tat, renk, koku veren maddelerin, ağır metallerin ve spesifik kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır (Eltem 2001; Karcıoğlu 2009).

Koagülasyon işlemi ile kararlı halde bulunan kolloidlerin kararlılığının bozulması (destabilizasyon) amaçlanmaktadır (Eltem 2001). Bu şekilde stabiliteyi bozulan kolloidlerin biraraya gelmesi, hızla koagüle olması sağlanmaktadır (Bouck 1973; Kuokkanen 2016).

Kimyasal koagülasyon prosesi için gereken destabilizasyon işlemi dört farklı mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmaların birden fazlası, aynı zamanda flok oluşumuna da katkı sağlamaktadır. Bunlar çift tabakanın sıkıştırılmasıyla yüzey potansiyelinin azalması, kolloidler arasında köprü kurulması, adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu, çökelek içine hapsedir (Verma ve ark. 2012; Kuokkanen 2016).

-Çözeltiyeye zıt yüklü iyonların ilave edilmesi ile, tanecik etrafındaki çift tabakanın sıkışması böylelikle tanecikler arasındaki itme etkisinin azalması,

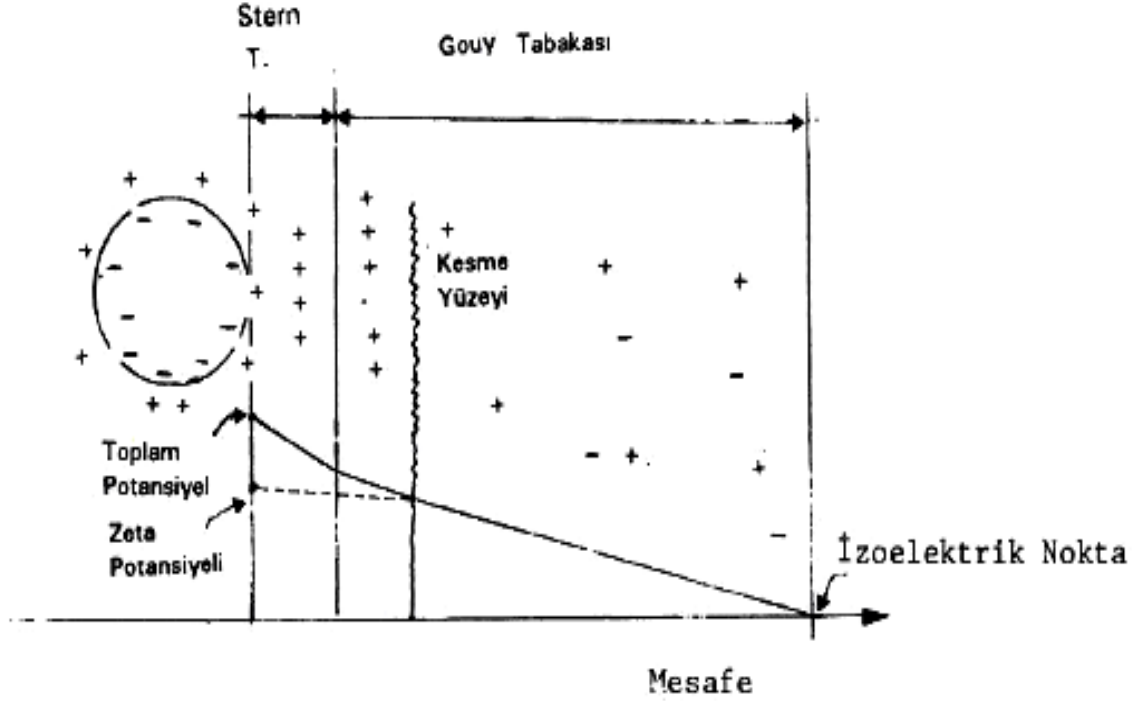
-Çözeltiyeye metal iyonlarının veya organik polimerlerin ilave edilmesi ile tanecik yüzeyindeki potansiyelin azalması,

-Yumaklaştırıcı maddelerin çözeltiyeye ilave edilmesi ile ortaya çıkan metal hidroksitlerin çökerken kolloidleri de bir ağ şeklinde sararak çöktürmesi,

-Organik polimerlerin kullanılması halinde uzun zincirli bu polimerlerin, kolloidlerin etrafını sararak bir köprü meydana getirmesi ve kolloidlerin destabilizasyonunu sağlaması.

Kolloidal tanecikler, buldukları sıvı içinde daima bir elektrik yüküne sahiptirler. Bu taneciklerin etrafında zıt yüklü iyonların oluşturduğu bir tabaka, onun da etrafında ikinci bir tabaka bulunmaktadır. Bu ikinci tabaka, suyun içine doğru genişlediğinden bu tabakaya “difüze tabaka” denilmektedir. Kolloidal maddenin yükü fazla ise etrafına fazla miktarda zıt yüklü iyon çekmekte ve tanecik zıt yüklü iyonlarla kaplanmaktadır. Bu ilk ve yoğun zıt yüklü iyonların bulunduğu tabakaya, sabit tabaka veya stern tabakası denilmektedir. Stern tabakasının dışında bir tabaka daha bulunmakta bu tabaka da Gouy Chapman Tabakası veya “Dağınık Tabaka” olarak adlandırılmaktadır. Bu iki tabaka birlikte “çift tabaka”yı oluşturmaktadır. Çift tabakada esas itibariyle kolloide zıt yüklü iyonlarla birlikte aynı işaretli iyonlar da bulunmaktadır. Ancak zıt yüklü iyonların sayıları tanecik yüzeyinden uzaklaştıkça azalmaktadır. Belli bir mesafede pozitif (+) ve negatif (-) yüklü iyonların sayıları eşit olup, bu noktaya izoelektrik nokta denilmektedir. Bu noktada potansiyel sıfırdır. Buradan tanecik yüzeyine gidildikçe anyon ve katyonlar arasındaki konsantrasyon farkı arttığından elektrostatik potansiyel de artmaktadır. Şekil 2.7.’de görülen kesme yüzeyindeki potansiyele

oldukça önemli bir parametre olan “Zeta Potansiyeli” denilmektedir. Bu yüzey, ayrılma düzlemini karakterize etmektedir. Hidrofobik kolloidlerde kesme yüzeyi, sabit tabakanın dış yüzüne çok yakındır (Eroğlu 2008).



Şekil 2. 7. Negatif yüklü bir kolloidin etrafındaki tabakalar (Eroğlu 2008).

Zeta Potansiyeli aynı zamanda Elektrokinetik Potansiyel olarak da tanımlanmaktadır. Kayma tabakası yüzeyi ile, çözeltinin elektrikçe nötral bölgesi arasındaki potansiyel farkı ifade etmektedir. Kullanılan sisteme dayalı olarak eğer Zeta Potansiyeli belli bir değerin altına düşerse, çekme kuvveti, itme kuvvetinden üstün gelir ve kolloidler biraraya toplanır. Her süspansiyon için özel olan Zeta Potansiyeli ölçülebilmekte ve süspansiyonun stabilitesi hakkında fikir verebilmektedir (Gönül 2000).

### 2.5.1.2. Kimyasal Koagülasyonu Etkileyen Faktörler

Koagülasyon sürecinin verimliliğini etkileyen faktörler şu şekilde ifade edilebilir;

- Ham suyun kalitesi, bulanıklığı
- Sudaki askıda katı madde, kolloid ve diğer kirleticilerin miktarı
- Suyun pH değeri

- Kimyasal koagülasyondaki bekleme süresi, karıştırma tipi, çöktürme bölümünün özellikleri
- Suyun sıcaklığı
- Suyun alkalitesi
- Sudaki iyonların özellikleri
- Koagülant tipi ve dozajı (Eroğlu 2008; Butler 2013; Kuokkanen 2016).

Koagülasyon prosesinde belirtilen faktörlerin optimizasyonu ile proses etkinliği sağlanabilmektedir (Verma ve ark. 2012; TÜBİTAK 2013).

pH, koagülant olarak metal tuzlarının kullanıldığı durumlarda metal hidroksit bileşiklerinin oluşumu üzerinde etkili olmaktadır. Bu nedenle de pH koagülasyon yönteminde araştırılan bir parametredir. Genel olarak, pH'ın alkali seviyelerden nötr seviyelere düşürülmesi bulanıklık, AKM ve KOİ gideriminde pozitif etkiye sahiptir (Ahmad ve ark. 2008; Eroğlu 2008). Koagülasyon sistemlerinde asidik veya bazik grupların varlığında, kolloidin yüzey yükü pH değişimlerinden etkilenmektedir. Organik polimerik flok oluşumu esnasında pH, polimerin aktivitesini ve mekanizmasını etkileyebilmektedir (Borchate ve ark. 2014).

Bu proseste optimum ve ekonomik koagülant madde dozajının belirlenmesi oldukça önemli bir aşamadır (Akanser 2010; Özyonar ve Karagözoğlu 2011). Koagülant dozajının belirlenmesi, su ve atıksuların arıtılması sırasında aşırı koagülant kullanımını buna bağlı olarak da aşırı çamur oluşumunu önlemek açısından büyük önem taşımaktadır (Verma ve ark. 2012; Subramonian ve ark. 2014). Arıtım sürecinde fazla miktarda kimyasal madde kullanımı aynı zamanda işletme maliyetini artıran bir faktördür (Sert 2006).

Kimyasal koagülasyon sistemlerinde karıştırma hızı ve süresi de proses üzerinde önemli birer parametredir. Yüksek karıştırma hızı oluşan flokların parçalanarak dağılmasına neden olmakta, bu flokların daha sonra yeniden biraraya gelmesi zorlaşmaktadır. Bu sebeple flok oluşumunu engellemeyecek veya flokların parçalanmasına neden olmayacak optimum bir karıştırma hızının belirlenmesi gerekmektedir.

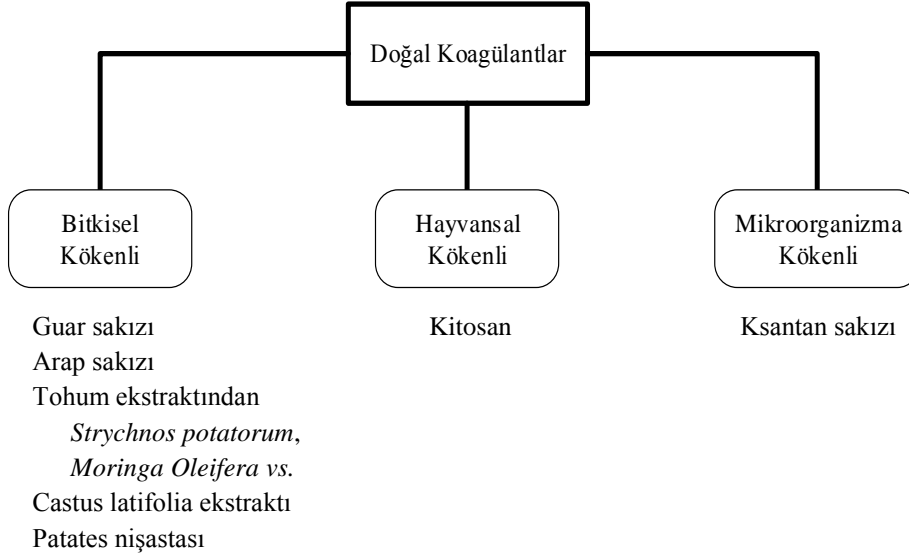
En uygun karıştırma süresi optimum flokülant dozajının elde edilebilmesi için gerekli olan süredir. Bu sürenin fazla tutulması flokülasyonu engelleyeceği gibi gereğinden az olması da flokülant maddenin süspansiyondaki tüm katılara ulaşma şansını azaltacağından flokülasyonu olumsuz yönde etkileyecektir (Ersoy 2003).

### 2.5.1.3. Kimyasal Koagülasyonda Kullanılan Maddeler

Koagülasyon prosesinde, kolloidal maddelerin biraraya gelerek toplanmasını sağlamak için "koagülant" olarak adlandırılan kimyasallar kullanılmaktadır (Bouck 1973). Koagülasyon prosesinde çok yüksek veya çok düşük pH, sıcaklık gibi arıtım şartları flokların dağılmasına, sedimentasyonun düşük olmasına neden olmaktadır. Bu şartlar altında koagülasyon işleminin etkinliğini arttırmak için, koagülantlara ilave olarak sentetik veya doğal kökenli yardımcı koagülant maddeler kullanılmaktadır (Verma ve ark. 2012). Bu maddeler flok yoğunluğunu ve boyutunu artırma yeteneğine sahiptirler. Bu sayede flokların çökerek sudan ayrılmaları daha hızlı ve verimli gerçekleşmektedir (Kuokkanen 2016). Flokülasyon sürecinde poliakrilamid ya da poliferik sülfat gibi kimyasal maddeler flokülant veya yardımcı koagülant olarak kullanılmaktadır (Butler ve ark. 2011; Butler 2013; Taa ve ark. 2016).

Koagülant olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları ile kireç/demir tuzlarının bu tür kombinasyonları kullanılmaktadır. Kimyasal koagülasyon prosesinin kimyasal maddeler gerektirmesi, bunlara bağlı olarak da ciddi miktarlarda çamur oluşturması ve bu çamurların bertaraf problemleri prosesin aynı zamanda en önemli dezavantajları olarak ifade edilmektedir (Sert 2006; Verma ve ark. 2012).

Söz konusu dezavantajlara dayanarak, doğal koagülant kullanımı, son zamanlarda yoğun ilgi çeken bir araştırma konusu haline gelmiştir. Doğal koagülantlar genellikle çevre ve halk sağlığı için risk oluşturmayan biyolojik olarak parçalanabilen, maliyeti düşük maddelerdir. Atıksu arıtımında kitosan, bitkisel tanin, Cassia javahikai tohum sakızı, okra sakızı gibi biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilen, toksik etkisi olmayan yenilenebilir koagülantlar olarak günümüzde yoğun şekilde çalışılmaktadır (Mukherjee ve ark. 2014). Doğal koagülantlar kaynaklarına bağlı olarak Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi üç kategoriye ayrılmaktadır (Verma ve ark. 2012).



**Şekil 2.8.** Doğal koagülanlar (Verma ve ark. 2012).

Kimyasal koagülasyon yönteminde prosesi hızlandırmak, daha büyük floklar elde etmek ve koagülant miktarını azaltmak için yardımcı koagülant maddeler de kullanılmaktadır. Bu maddelerin kendileri koagülant değildir ancak bir koagülant ile kullanıldıkları zaman, koagülasyon prosesine yardımcı olmaktadır.

### 2.5.2. Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile İlgili Literatür Çalışması

Subramonian ve arkadaşları (2014) tarafından selüloz ve kağıt sanayi üretiminden kaynaklı atıksuların kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Koagülant olarak PPME doğal tohum sakızının kullanıldığı ve pH değerinin 5, koagülant dozajının 0,75 g/L, karıştırma hızının 10 rpm ve karıştırma süresinin 10 dakika, çöktürme süresinin 1 dakika alındığı arıtım şartlarında % 36,2 KOİ % 86,9 AKM giderimi sağlanmıştır.

Ahmad ve arkadaşları (2008) tarafından selüloz ve kağıt fabrikasından kaynaklı atıksuların arıtımında kimyasal koagülasyon yönteminin verimi incelenmiştir. Koagülant olarak  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , yardımcı koagülant olarak PAM'ın kullanıldığı ve en uygun pH değerinin 6 olduğu çalışmada, atıksuya 200 rpm'de 2 dk hızlı karıştırma, 40 rpm'de 15 dk yavaş karıştırma ve 30 dk çöktürme uygulanmıştır. Bu arıtım şartları altında % 91,3 KOİ, %99,5 AKM ve % 99,9 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.

Rodrigues ve arkadaşları (2008) tarafından selüloz ve kağıt sanayinden kaynaklı atıksuların kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Koagülant olarak 80 mg/L

(FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O), yardımcı koagülant olarak 50 mg/L kitosanın kullanıldığı ve en uygun pH değerinin 6 olduğu çalışmada, atıksuya 120 rpm'de 30 sn hızlı karıştırma, 20 rpm'de 15 dk yavaş karıştırma ve 30 dk çöktürme uygulanmıştır. Optimize edilmiş bu deney koşullarında %85 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Kim (2016) tarafından kağıt sanayinden kaynaklı atıksuyunun kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Koagülant olarak 3689 mg/L (PAC) ve 39,9 mg/L c-PAM kullanıldığı ve en uygun pH değerinin 5,4 olduğu çalışmada % 35,3 KOİ ve % 77,5 AKM giderimi sağlanmıştır.

Kumar ve arkadaşları (2011) tarafından kağıt üretiminden kaynaklı atıksuların üç farklı koagülantın kullanıldığı kimyasal koagülasyon yöntemi arıtımı incelenmiştir. Koagülant olarak pH 5 değerinde 8 ml PAC'ın, pH 4 değerinde 5 g AlCl<sub>3</sub>, pH 6 değerinde 5 g CuSO<sub>4</sub>'ın kullanıldığı deneylerde sırasıyla % 84 KOİ, % 92 renk; % 74 KOİ, % 86 renk; % 76 KOİ ve % 78 renk giderimi elde edilmiştir.

### 3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM

#### 3.1. Elektrokimya

Kimyasal tepkimeler ile elektrik akımı arasındaki ilişki, Allesandro Volta tarafından 1793 yılında volta pili olarak da adlandırılan ve elektrik akımı üreten düzeneğin keşfedilmesi ile anlaşılmaya başlanmıştır. 1800 yılında William Nicholson ve Anthony Carlisle, volta pilini kaynak olarak kullanarak elektrik akımı ile suyu elementlerine yani oksijen ve hidrojene ayırtmışlardır. Bu çalışmalar elektroliz hakkında kimya tarihinin en önemli deneyleri olarak kabul edilmektedir. Daha sonra bir İngiliz kimyager ve fizikçi olan Humphry Davy elektrik akımı ile yani elektroliz yoluyla bileşikleri elementlerine ayırmaya çalışmış ve sodyum, baryum, magnezyum vs. metal olarak elde etmiştir. Söz konusu çalışmalar daha sonra Humphry Davy'in eski asistanı, Michael Faraday tarafından devam ettirilmiştir (Lower 1994).

Elektrik akımı ve kimyasal tepkimeler arasındaki nicel ilişki tam olarak ilk kez Michael Faraday tarafından ortaya koyulmuş ve 1832 yılında kendi adıyla anılan iki temel yasa ile elektroliz olayını tümüyle açıklamıştır (Erdik ve Sarıkaya 2002; Deliktaş 2011; Ghalwa ve ark. 2016).

*Birinci Faraday Yasası:* Elektrolit çözeltisinden geçen elektrik miktarı ile elektrotta serbest hale geçen madde miktarı arasındaki bağlantıyı vermektedir. Elektroliz sırasında elektrotlardan ayrılan madde miktarı, çözeltiden geçen elektrik yükü ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

$$\Delta m = \frac{ItM}{zF} \quad (3.1)$$

Burada; “ $\Delta m$ ” elektrotlardan ayrılan madde miktarını (g), “ $I$ ” akım şiddetini (A), “ $t$ ” elektroliz süresini (sn), “ $M$ ” anot metalinin moleküler ağırlığını (g) “ $z$ ” reaksiyonda transfer olan elektron sayısını, “ $F$ ” Faraday sayısını (96.500 C) ifade etmektedir (Zaied ve Bellakhal 2009).

*İkinci Faraday Yasası:* Belli bir elektrik akımının değişik elektrolitlerden geçmesiyle serbest hale geçen madde miktarını açıklamaktadır. Buna dayanarak bir maddenin bir eşdeğer gramının ayrışması için gerekli elektrik miktarı hesaplanmaktadır. Bu yasaya göre 1 ekivalent

sayıda maddenin ayrılması için 96.500 kulona ihtiyaç duyulmaktadır (Üneri 1988; Erdik ve Sarıkaya 2002; Özlü 2016).

Elektrik yükü SI birimi Coulomb (C) olup, “1 amper akımın 1 saniyede taşıdığı elektrik yükü birimi” olarak tanımlanır. Elektrik akımı elektronlar tarafından iletildiği için 1 mol elektronun taşıdığı yük yaklaşık 96.500 C ve bu miktar elektrik yükü “1 Faraday (F)” olarak tanımlanmaktadır (Alpaut 1978; Lower 1994; Yıldırım 2007; Song ve ark. 2017; Garcia-Segura ve ark. 2017).

Pratikte yapılan bazı elektroliz çalışmalarında deneysel olarak bulunan madde miktarı ile Faraday yasası ile hesaplanan madde miktarlarının birbirinden farklı olduğu görülebilmektedir. Bunun iki temel nedeni vardır.

- ✓ Elektrotlarda asıl reaksiyonun yanında başka reaksiyonlar da oluşabilmektedir. Bu durumda devreden geçen akımın bir kısmı bu reaksiyonlar için kullanıldığından, deneysel olarak bulunan madde miktarı hesaplanan miktardan daha az olmaktadır.
- ✓ Elektrotlarda toplanan madde miktarında kayıplar meydana gelebilmektedir. Devreden geçen akımın kısa devre veya kaçak yapması sonucu ısı enerjisine dönüşmesi de söz konusu olmakta bu olaylar elektrotlarda deneysel olarak ölçülen miktarın, teorik olarak hesaplanandan daha az olmasına sebep olmaktadır.

Bunlara bağlı olarak, elektrotlarda açığa çıkan gerçek madde miktarının, Faraday Yasasına göre teorik olarak elde edilmesi gereken madde miktarına oranı “akım verimi” olarak ifade edilmektedir (Yalçın ve Koç 1999).

Genel olarak elektrolit çözeltilerinin termodinamiği ve iletkenliği yanında kimyasal ve elektriksel enerjilerin birbirlerine dönüşümlerini de inceleyen bilim dalına elektrokimya denilmektedir. Başka bir deyişle elektrokimya, kimyasal tepkimelerle elektrik akımı arasındaki ilişkiyi inceleyen bilim dalıdır (Sarıkaya 2004; Alpaydın ve Şimşek 2014). Bütün kimyasal bağlar ve kimyasal tepkimeler temel olarak elektronlar ile açıklanmaktadır (Erdik ve Sarıkaya 2002; Yıldırım 2007). İyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren hücrelere kimyasal pil, iyonik tepkimelerle dışarıdan aldığı elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren hücrelere ise elektrolitik hücre adı verilmektedir (Sarıkaya 2004). Elektrokimyasal veriler yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin başlayışı, ilerleyişi ve tepkime sırasında açığa çıkan enerji hakkında bilgi vermektedir (Erdik ve Sarıkaya 2002; Deliktaş 2011).

Heterojen iyon transferi tepkimeleri olan elektrokimyasal tepkimelerde, redoks reaksiyonları olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının her ikisi de gerçekleşmektedir.

Elektrokimyasal tepkimeler genel olarak iki sınıfa ayrılmakta bazı elektrokimyasal tepkimeler kendiliğinden gerçekleşmektedir. Bu tip tepkimelerden faydalanılarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal piller yapılmıştır (Alpaydın ve Şimşek 2014). İstemsiz redoks reaksiyonlarının bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşmesi ancak reaksiyona dış kaynaktan enerji verilmesi ile mümkün olmaktadır. Bu tip redoks reaksiyonlarının dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülmesi olayına elektroliz denilmektedir (Erdik ve Sarıkaya 2002; Deliktaş 2011).

İyonlaşarak çözünen ve çözeltinin iletken hale gelmesine neden olan maddelere elektrolit denilmektedir (Sarıkaya 2004). Elektrolitler içerisinde elektriği en iyi ileten kuvvetli asitlerin sulu çözeltileridir. Çoğu metal oksitleri veya tuzları erimiş halde az veya çok iletkenidir (Alpaydın ve Şimşek 2014). Bir elektrokimyasal hücrede elektrik akımının verildiği, çözeltiliye batırılmış metal, grafit çubuklara elektrot adı verilmektedir. Her türlü elektrokimyasal pilde yükseltgenme yarı reaksiyonunun olduğu elektrota anot, indirgenme yarı reaksiyonunun olduğu elektrota da katot adı verilmektedir. Eğer inert elektrotlar kullanılmamışsa anot metalinde çözünme, katot metali üzerinde birikme gerçekleşmektedir (Deliktaş 2011). Ancak her iki durumda da işaretine bakılmaksızın anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacağı unutulmamalıdır. Kutup sözcüğü enerji alınan uç anlamına geldiğinden artı ve eksi kutup olarak sadece pillerde (galvanik hücrelerde) kullanılmaktadır (Alpaydın ve Şimşek 2014). Elektrokimyasal olarak gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları Çizelge 3.1. de gösterilmektedir.

**Çizelge 3. 1.** Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları (Özlü 2016).

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Elektron verir.</li><li>▪ Yükseltgenme gerçekleşir.</li><li>▪ Anodik çözünme (<math>Al \rightarrow Al^{+3} + 3 e^-</math>)</li><li>▪ Anyonlar anotta toplanır.</li><li>▪ Anodik bölge oluşur.</li><li>▪ Anot oksijen: <math>2H_2O + 4 e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+</math></li><li>▪ Klor var ise; <math>2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow</math></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Elektron alır.</li><li>▪ İndirgenme gerçekleşir.</li><li>▪ Katodik birikme (<math>Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu</math>)</li><li>▪ Katyonlar katotta toplanır.</li><li>▪ Katodik bölge oluşur.</li><li>▪ Katotta hidrojen: <math>2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-</math></li><li>▪ Gazın indirgenmesi: <math>O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O</math></li></ul>

Elektrokimyasal reaksiyonlar buna bağlı olarak da elektrokimya teknolojisi başta motorlu araçlarda kullanılan aküler, metallerin kaplanması ve piller olmak üzere pek çok alanda kullanılan bir teknolojidir (Deliktaş 2011; Alpaydın ve Şimşek 2014). Ancak son yıllarda elektrokimya teknolojisi metallerin geri kazanılmasında, su ve atıksu arıtım proseslerinde de kullanılmaya başlanmıştır.

Genel olarak atıksu arıtımında kullanılan klasik arıtım proseslerinin işletim maliyetlerinin yüksek olması, her atıksu tipi için istenilen giderim veriminin sağlanamaması ve uygulamadaki zorluklar araştırmacıları yeni arıtım yöntemleri geliştirilmeye itmiştir. Görülen ihtiyaç sonucunda geliştirilen elektrokimyasal arıtım yöntemleri, çeşitli kirleticileri içeren atıksuların arıtımında etkili olması sebebiyle son zamanlarda özellikle önem kazanmıştır (Soloman ve ark. 2009; Kalyani ve ark. 2009; Terrazas ve ark. 2010; Katal and Pahlavanzadeh 2011).

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin diğer arıtım yöntemlerine oranla bazı önemli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Basit araç-gereç kullanımı, düşük bakım maliyeti ve iş gücü gerektirmesi, iyi derecede renk ve koku gideriminin sağlanması, birçok kirleticinin birarada giderilmesi, kimyasal madde kullanımının az olması, en küçük koloidal taneciklerin etkin şekilde gideriminin sağlanabilmesi, çok az çamur oluşumu yöntemin avantajları olarak belirtilirken, elektrotların periyodik olarak değiştirilme gereksinimi, yüksek akım kullanıldığında elektrik maliyetinin artması yöntemin dezavantajları olarak kabul edilmektedir (İlhan ve ark. 2007; Ma ve ark. 2007; Hakizimana ve ark. 2017).

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri basit ve verimli bir yöntem olarak su ve atıksu arıtımında yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu arıtım yöntemleri içme suyu arıtımı, evsel atıksu, sızıntı suları, maden, tekstil, mezbaha, süt endüstrileri ve kağıt endüstrisi atıksuları gibi çeşitli atıksuların arıtımında uygulanmaktadır (Yıldırım 2007; Soloman ve ark. 2009; Tian ve ark. 2016; Yavuz ve Öğütveren 2018). Yapılan çalışmalar elektrokimyasal yöntemlerin atıksularda bulunan fenol, yağ, florür, boyar madde, ağır metal, kolloidal madde, bakteri ve virüslerin gideriminde etkili olduğunu göstermektedir (Akarsu 2014; Sahu ve ark. 2014; Rubi-Juarez ve ark. 2015).

### **3.2. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri**

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri başlığı altında çeşitli prosesler tanımlanmakla birlikte elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon en fazla kullanım alanı bulan arıtım yöntemlerini oluşturmaktadır. Bu sistemler ayrı ayrı uygulanabildikleri gibi birlikte de kullanılabilir. Elektrokimyasal proseslerde çoğunlukla birden fazla arıtım süreci eşzamanlı olarak meydana gelmektedir. Bu da söz konusu arıtım yöntemleri ile kısa sürede yüksek verim alınmasına imkan vermektedir (İlhan ve ark. 2007).

#### **3.2.1. Elektrooksidasyon Yöntemi**

Elektrooksidasyon prosesi son 20 yıl içerisinde olgunlaşan yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içinde reaktif türler arasındaki ara yüzeye transfer olmaktadır. Elektrokimyasal reaktör bir anot, katot, iletken çözelti ve güç kaynağından oluşmaktadır (Sert 2006). Katottaki yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyonda azalmaya neden olmakta, anottaki yük ise reaktif türlerden elektrota geçerek oksidasyon durumunu artırmaktadır. Oksidasyon durumundaki değişimler, türlerin kimyasal özellikleri ve formlarının değişmesine yol açmaktadır (Yıldırım 2007).

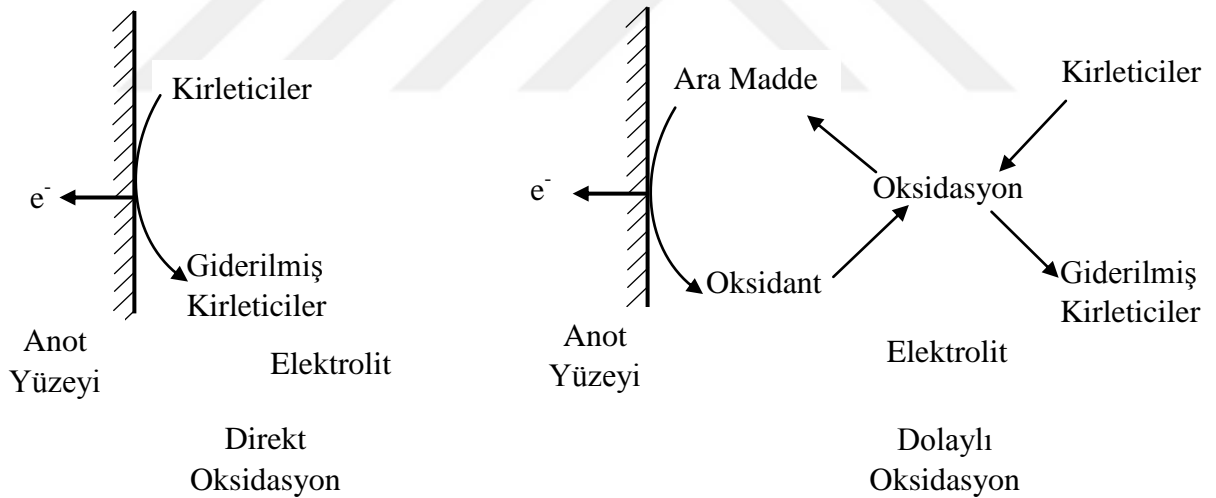
Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip, çözünmeyen elektrotların kullanılmasıyla istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılırken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir.

Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot, anottur. Bundan dolayı elektrooksidasyonda etkili olan parametrelerin başında anotun katalitik aktivitesi gelmektedir.

Ayrıca akım, sıcaklık, pH, organik bileşikler ve diğer oksidantların difüzyon hızı da proses açısından büyük önem taşımaktadır. Anot materyalinin potansiyeline bağlı olarak atıksuda bulunan klorür iyonları kloro dönüşmekte ve klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle organik bileşikleri doğrudan okside edebilmektedir (İlhan ve ark. 2007; Dimitrijević ve ark. 2013). Kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonu Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi iki farklı oksidasyon mekanizması ile gerçekleşmektedir;

- Anot yüzeyinde kirleticilerin tahrip olduğu direkt (anodik) oksidasyon,
- Oksidasyonu gerçekleştirmek için bir ara madde ( $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  vs.) kullanılarak elektrokimyasal olarak üretilen dolaylı oksidasyon.

Elektrooksidasyon sırasında, her iki oksidasyon mekanizması da birarada gerçekleşebilmektedir (Anglada ve ark. 2009).



**Şekil 3. 1.** Direkt ve dolaylı oksidasyon (Anglada ve ark. 2009).

Elektrooksidasyon, anot yüzeyinde üretilen hidroksil radikalleriyle direkt oksidasyon veya aşağıdaki reaksiyonlarla elektrotta klor, hipoklorit, hidrojen peroksit, ozon gibi oksidantların oluştuğu dolaylı oksidasyon şeklinde gelişmektedir (Särkkä ve ark. 2015).



Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon sırasında, anot yüzeyinde güçlü bir oksitleyici madde üretilmekte, sonrasında çözeltideki kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır. En yaygın elektrokimyasal oksidant, anot oksidasyonu ile oluşan klordur. Aktif klorun yaygın kullanımı, atıksularda klorür varlığından ve etkin eyleminden kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal olarak üretilen diğer yaygın oksidantlar ise hidrojen peroksit ve ozondur. Hidroksil kökleri üretmek için metal katalitik araçlar ( $\text{Ag}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  vs.) kullanılmaktadır. Bununla birlikte metal iyonlarının kullanılması sonucu atıksudaki ağır metal içeriği yükselmekte, bu durum da metalik türlerin geri kazanılması için çalışma gerektirmektedir (Anglada ve ark. 2009).

Direkt elektrokimyasal oksidasyon, sistemde kullanılan elektrotların yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu oksidasyonda kirleticilerin oksidasyon hızı genellikle düşüktür, ancak kullanılan anot materyalinin elektrokatalitik etkinliğine bağlı olarak değişebilmektedir. Bazı metal anotların (Pt, Pd vb.) ve metal oksit anotların ( $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir-TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  ve  $\text{Ru-TiO}_2$  gibi) proses esnasındaki elektrokatalitik etkinliği daha yüksektir, dolayısıyla diğer anotlara göre elektron transferi daha hızlı olmaktadır. Prosesin etkinliği kirleticinin kütle transfer oranından da etkilenmektedir. Bu mekanizmanın en büyük dezavantajı, elektrot yüzeyinde elektrokatalitik aktiviteyi engelleyen polimer tabakasının oluşmasıdır. Bu tabakanın oluşumu elektrot malzemesinin adsorpsiyon özelliklerine, organik maddelerin konsantrasyonuna ve özelliklerine bağlı olarak gerçekleşmektedir (Mandal ve ark. 2017; Yang ve Tang 2018).

Proseste organik yapıli kirleticilerin giderimi, oksidasyon reaksiyonları sonucu sağlanmaktadır (Köksal 2015). Organik kirleticilerin doğrudan oksidasyon hızı, anodun aktif noktalarına organik bileşiklerin difüzyon hızı ve uygulanan akım şiddeti yardımıyla anodun katalitik aktivitesine bağlı olarak değişmektedir (Fil ve ark. 2012). Dolaylı oksidasyon işlemi elektrot yüzeyinde veya yakınında değil, elektrotlar arasındaki su ortamında meydana gelmektedir. Burada organik maddelerin daha küçük bileşenlere parçalanması, direkt

oksidasyonda meydana gelen radikalların bozunması sonucunda oluşan birincil ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  gibi) ve ikincil ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi) oksidantların, su ortamına difüze olması ile gerçekleşmektedir. Bazı ara ürünler, anot yüzeyinde oksidasyon noktası olarak işlev görmektedir (Mandal ve ark 2017).

Dolaylı oksidasyonun etkinliği sıcaklığa, difüzyon oranına, seçilen elektrot malzemesine ve pH'a bağlıdır. Direkt oksidasyon, dolaylı oksidasyona kıyasla çözeltiliye kimyasal ilavesine ihtiyaç duymaması ve daha az kirlilik meydana getirmesi gibi bazı avantajlara sahiptir (Särkkä ve ark. 2015). Atıksu arıtımında elektrokimyasal oksidasyon proseslerinin geliştirilmesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiş, bu proseslerin etkili ve çok yönlü bir teknolojiye dayandığı kanıtlanmıştır.

Prosesin uygulanacağı atıksuyun verimlilik ve maliyet açısından uygun olması için, yüksek iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. İşletme maliyetleri, etkin ve kararlı elektrot malzemelerinin geliştirilememesi, elektrokimyasal oksidasyonun tam ölçekli uygulamalarında karşılaşılan en büyük engellerdir. Daha kaliteli ve uygun maliyetli elektrotların geliştirilmesi ile elektrokatalitik aktivitenin ve elektrokimyasal stabilitenin iyileştirilmesi sağlanabilmektedir (İlhan ve ark. 2007). Temel olarak, elektrokimyasal oksidasyonun elektrik tüketimine dayanan bir proses olması, fotovoltaik modüllerin bir güç kaynağı olarak kullanılması, işletme maliyetlerini düşürmenin olası bir yolu olarak öngörülmektedir (Anglada ve ark. 2009).

Elektrooksidasyon proseslerinde anot elektrot olarak grafit, Pt,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  ve birçok titanyum esaslı alaşım kullanılmaktadır (Ulusoy 2017). Etkili giderim sağlanması, çamur oluşumunun çok az olması ve işletme maliyetinin düşük olması sebepleriyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen ve özellikle küçük ölçekli tesisler için kullanımı uygun olan bir arıtım yöntemidir (Deliktaş 2011).

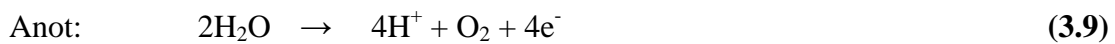
Elektrooksidasyon prosesleri, biyolojik parçalanma sürecinin bir ön işlem basamağını oluşturmaktadır. Çeşitli kombinasyonlarda, neredeyse tüm mevcut arıtma teknolojileriyle uygun şekilde kullanılan bu yöntem ile sigara, tekstil, deri, kağıt ve evsel atıksularının arıtımında özellikle dirençli kirleticilerin gideriminde verimli sonuçlar alınmaktadır (Anglada ve ark. 2009; Deliktaş 2011; Dimitrijević ve ark. 2013; Särkkä ve ark. 2015).

### 3.2.2. Elektroflotasyon Yöntemi

Elektroflotasyon yöntemi ilk olarak, 1904 yılında Elmore tarafından minerallerin geri kazanımı amacıyla kullanılmıştır. Ancak oluşum reaksiyonları aşağıda verilen atıksu arıtımında kullanımına, 1911 yılında ABD'de evsel atıksular ile başlanmıştır. Bunun yanısıra yöntem, özellikle Sovyetler Birliği'nde minerallerin zenginleştirilmesi sürecinde ince mineraller için bir geri kazanım prosesi olarak yaygın şekilde kullanılmaya devam edilmiştir (Alam 2016). Elektroflotasyon yönteminin özellikle koloidal kirleticilerin gideriminde ve rafineri, ipek, çelik sanayi atıksuları arıtımında çok etkili bir yöntem olduğu yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiş ancak bu tekniğin uygulanması çoğunlukla Rusya, Almanya, Japonya, İngiltere ve Almanya ile sınırlı kalmıştır (Raju ve Khangaonkar 1984).

Elektroflotasyon genellikle diğer elektrokimyasal arıtım süreçleriyle eş zamanlı olarak gelişen bir prosestir ve literatürde geçen klasik flotasyona benzemektedir. Bu yöntem atıksuda bulunan organik, inorganik koloidal partiküllerin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gaz kabarcıkları yardımıyla su yüzeyinde toplanması ve yüzeyden bir sıyırıcı yardımıyla uzaklaştırılması işlemidir (Yıldırım 2007; Butler 2013).

Flotasyon prosesi genel olarak kullanılan kabarcık oluşturma yöntemine bağlı olarak gelişen bir prosestir. Bu proseste arıtım mekanizması üretilen gaz kabarcıklarına dayanmakta olup, bu kabarcıkların özellikleri proses üzerinde belirleyici olmaktadır (Kyzas ve Matis 2016). Kabarcık boyutu elektrotların, yüzey geometrileri ve metal cinsine bağlı olarak kontrol edilebilmektedir. Kabarcıkların dağılım eğrisi akım yoğunluğu, sıcaklık, konsantrasyon ve pH gibi parametreler değiştirilerek oluşturulmaktadır. Klasik flotasyon yönteminde kullanılan gaz kabarcıklarının ortalama boyutu 0,9–2,0 mm arasında değişmekte olup, elektroflotasyon prosesinde gaz kabarcıklarının boyutu 8–15 µm gibi çok küçük değerlerde olmaktadır. Ancak oluşum reaksiyonları aşağıda verilen bu gaz kabarcıkları çok küçük boyutlarda olmalarına rağmen yüksek dispersiyon özelliğine sahiptir (Raju ve Khangaonkar 1984; Wang ve ark. 2006).



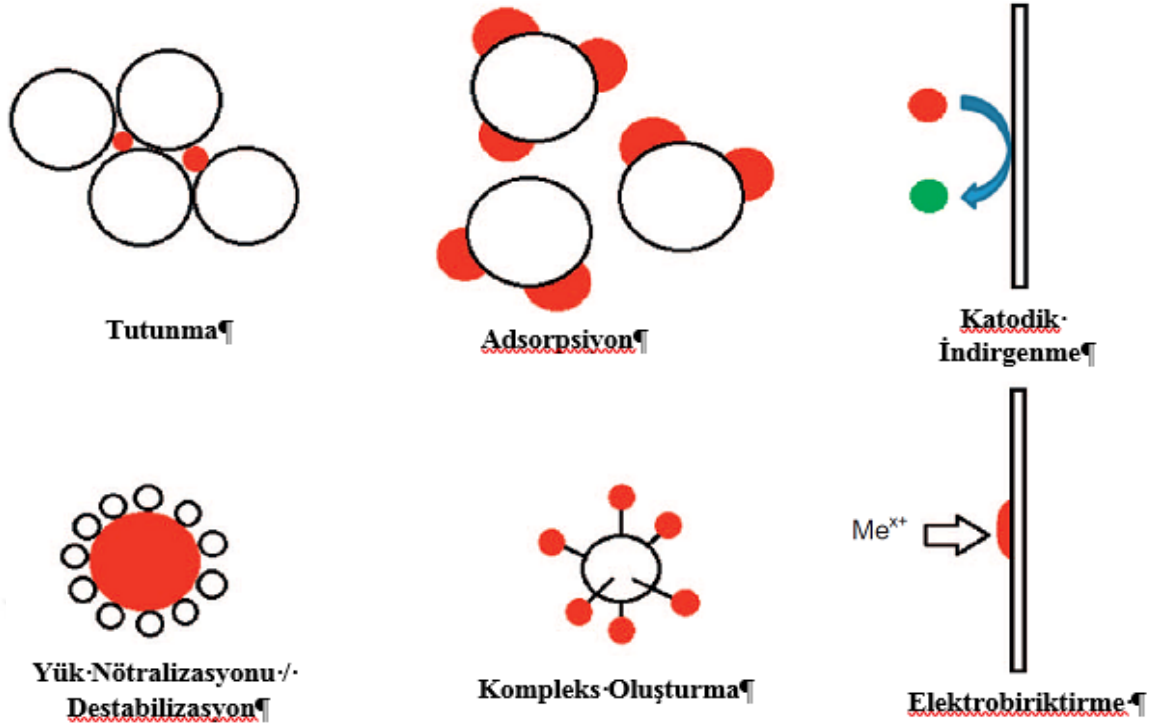
Elektroflotasyon prosesinde gaz kabarcıklarının optimum yoğunluğunu belirlemek amacıyla etkili parametreler üzerinde optimizasyon çalışmalarının yapılması büyük önem taşımaktadır. Genel olarak elektroflotasyon prosesinde akım, elektrot tipi, pH ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek sistem için optimum işletme şartları belirlenmektedir. Elektroflotasyon yöntemiyle atıksuların arıtımında düşük yoğunluklu maddelerin yanısıra askıda katı maddelerin giderimi de sağlanmakta ve özellikle KOİ gideriminde verimli sonuç alınmaktadır (İlhan ve ark. 2007).

Elektroflotasyon, emülsiyonların veya kolloidal parçacıkların sudan ayrılması için etkili ve hızlı bir yöntemdir. Geleneksel flotasyon ünitelerine göre daha az bakım ve işletme maliyeti bulunmaktadır (Hosny 1996). Bu yöntem ile teknolojik ve endüstriyel işlemler basitleşirken arıtma sistemleri için gereken alan da azaltılmaktadır. Elektroflotasyon yöntemi petrol, yağ, boya, tekstil, metal kaplama, kimya, kağıt ve kağıt hamuru sanayi atıksuları gibi çeşitli endüstriyel atıksuların arıtılmasında bir arıtım basamağı olarak kullanılabilir (Hosny 1996; Yıldırım 2007).

### **3.2.3. Elektrokoagülasyon Yöntemi**

Elektrokoagülasyon genel olarak kullanımı uzun geçmişe sahip bir arıtım yöntemidir. Bu yöntem ilk olarak 1889 yılında Londra'da kullanılmıştır (Vepsäläinen 2012). 1909 yılında ABD'de J.T. Harries tarafından elektrokoagülasyon yönteminin alüminyum ve demir elektrotlarla atıksu arıtımında kullanılabilmesi için patent alınmış ancak yöntemin kullanımı teknolojinin başarısına ve umut verici sonuçlarına rağmen yeterince gelişemeyerek sınırlı kalmıştır (Dohare ve Sisodia 2014). Gerçek anlamda kapsamlı elektrokoagülasyon çalışmaları ancak 20. yüzyılın ikinci yarısında ABD ve Sovyetler Birliği'nde gerçekleştirilme imkanı bulmuştur (Kuokkanen 2016).

Elektrokoagülasyon genel olarak birden fazla geleneksel arıtım sürecinin birlikte kullanıldığı bir arıtma yöntemidir. Proses bu anlamda su ve atıksu arıtımında, koagülasyon, flotasyon, oksidasyon, adsorpsiyon ve çöktürme prosesleri ile elektrokimyanın fonksiyon ve avantajlarını birleştirmektedir (Tian ve ark. 2016). Elektrokoagülasyon yönteminde kirletici gideriminde rol oynayan temel mekanizmalar Şekil 3.2.'de gösterilmektedir (Garcia-Segura ve ark. 2017).

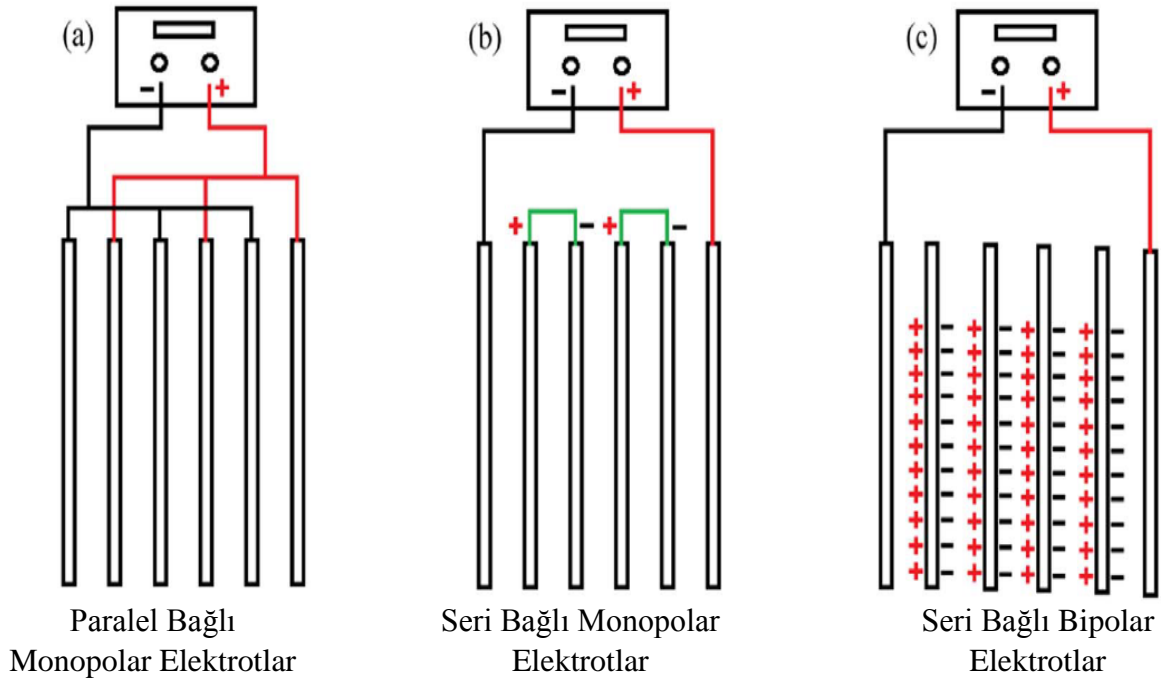


**Şekil 3. 2.** Kirletici giderim mekanizmaları (Garcia-Segura ve ark. 2017).

Elektrokoagülasyon yöntemi, üzerine çeşitli değerlendirmeler ve çalışmaların yapıldığı halen çok aktif bir araştırma alanıdır. Çalışmalar elektrot malzemeleri, arıtım şartları, reaktör tasarımı ve tekno-ekonomik analizler hakkında teorik ve uygulamaya yönelik yaklaşımları içermektedir (Hakizimana ve ark. 2017).

Elektrokimyasal reaksiyonlar atıksu şartlarından bağımsızdır ve elektrota bir akım sağlandığı sürece devam etmektedir (Uğurlu ve ark. 2008). Bu nedenle elektrokoagülasyon yöntemi farklı tür endüstriyel atıksular için uygulanabilen çok yönlü ve verimli bir arıtım prosesidir (Khandegar ve Saroha 2013; Ghanbari ve ark. 2014; Maitlo ve ark. 2018). Bu yöntemle atıksudan çok küçük kolloidal partiküller bile oluşan elektriksel alanla artan hareketleri nedeniyle etkin şekilde giderilmektedir (Anipsitakis ve Dionysiou 2004; Birgül 2006; Zhang ve ark. 2015).

Elektrokoagülasyon hücresi temel olarak bir anot, katot, elektrot adı verilen metal plaka çifti, bir iletken çözelti ve bir güç kaynağından oluşmaktadır (Sert 2006; Butler ve ark. 2011). Elektrokoagülasyon işlemi esnasında uygulanan akıma bağlı olarak anottan metal iyonları çözünmekte ve bu iyonlar ortamın pH'ına bağlı olarak yüksek kirletici giderme kapasitesine sahip metal hidroksit bileşiklerini oluşturmaktadır. Reaktörlerde sadece anotta elektrotlar çözünmesine rağmen genellikle anot ve katot olarak aynı metal tercih edilmektedir (Çamcıoğlu ve ark. 2015; Ghanbari ve Moradi 2015; Moradi ve ark. 2016; Khemila ve ark. 2018). Elektrokoagülasyon reaktörlerinde elektrotlar Şekil 3.3.'de verildiği gibi monopolar veya bipolar olarak bağlanabilmektedir (Song ve ark. 2017; Garcia-Segura ve ark. 2017).



**Şekil 3. 3.** Elektrokoagülasyon reaktörlerinde elektrot bağlantı şekilleri (Song ve ark. 2017; Garcia-Segura ve ark. 2017).

Genel olarak elektrokoagülasyon prosesi elektrotlara akım verilmesi sonucu katotta hidrojen gazının oluşumu, kirleticilerin destabilizasyonu ve flok oluşumu, koloidal yapıdaki kirleticilerin adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon, sedimentasyon ve flotasyon mekanizmaları ile giderimi, katot yüzeyinde organik safsızlıkların ve metal iyonlarının indirgenmesini sağlayan elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar olarak belirli adımlar ile

gerçekleşmektedir (Can ve ark. 2003; Al Aji ve ark. 2012; Özyonar ve Karagözoğlu 2012a; Akarsu 2014).

Elektrokoagülasyon prosesinin, atıksuların arıtılması esnasında ön plana çıkan avantajları ile kurulup işletilmesi aşamalarında karşılaşılan bazı dezavantajları bulunmaktadır. Klasik arıtım yöntemlerine göre daha etkili ve hızlı kirletici giderimi, aşırı değerler haricinde pH kontrolü gerektirmemesi, koagülant kullanımına gerek duymaması, çamur miktarının az olması bu nedenle suyun geri kazanım maliyetinin düşük olması, flokların büyük olması ve daha az bağlı su içermesi bu nedenle de filtrasyonla kolay ayrılması sistemin en önemli avantajlarıdır. Bununla birlikte proses sonrasında suda metal iyonu konsantrasyonunun artması, anotların periyodik olarak değiştirilme ihtiyacı, yüksek akım yoğunluğunda yüksek enerji maliyeti, elektrot yüzeyinde engelleyici bir katmanın oluşması, bu katmanın kalınlığının zamanla artarak elektron transferini engellemesi ve sistemin etkinliğini azaltması yöntemin en önemli dezavantajlarıdır (Etiégni ve ark. 2010; Dumlu 2014; Rubi-Juarez ve ark. 2015; Garcia-Segura ve ark. 2017; Hakizimana ve ark. 2017; Nandi ve Patel 2017; Omwene ve Koby 2018).

Elektrokoagülasyon prosesinin kullanıldığı çalışmalarda çoğunlukla Al ve Fe elektrotlar tercih edilmektedir (Ghalwa ve ark. 2016; Maitlo ve ark. 2018). Alüminyum elektrotların kullanıldığı proseslerde asit ve alkali şartlarda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Sridhar ve ark. 2014).

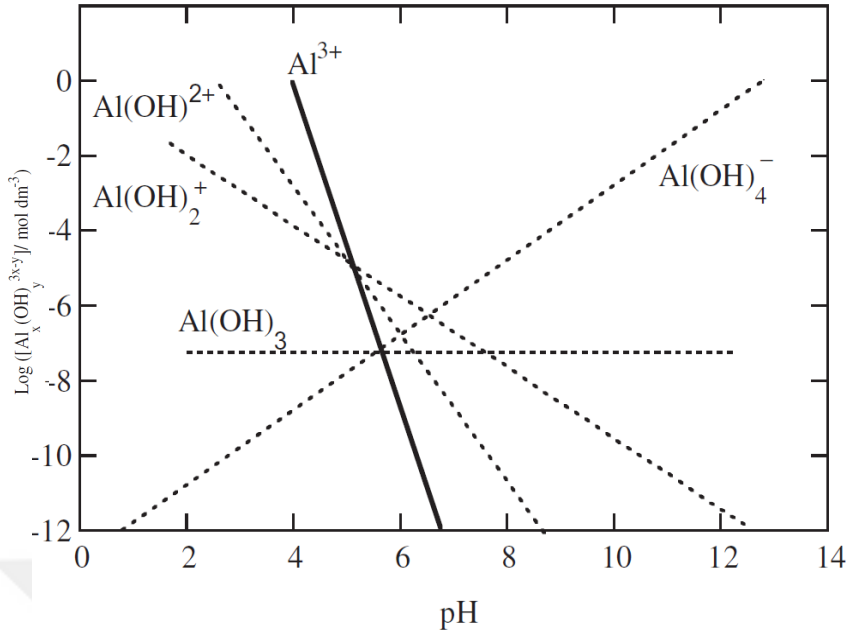
Asit şartlarında;



Alkali şartlarda;



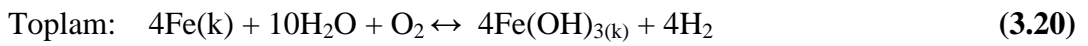
Alüminyum iyonlarının sulu ortamda pH'a bağlı olarak oluşturduğu hidroksit bileşikleri Şekil 3.4.'de verilmektedir (Garcia-Segura ve ark. 2017).



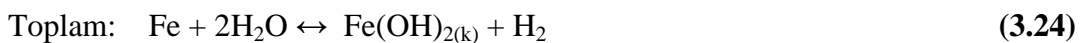
**Şekil 3. 4.** pH' a bağlı olarak alüminyum hidroksit bileşiklerinin oluşumu (Garcia-Segura ve ark. 2017).

Demir elektrotların kullanıldığı proseslerde  $\text{Fe(OH)}_n$  oluşumunda  $n=2$  ya da 3 olması durumuna göre iki metal hidroksit üretim mekanizması vardır (Zaied ve Bellakhal 2009).

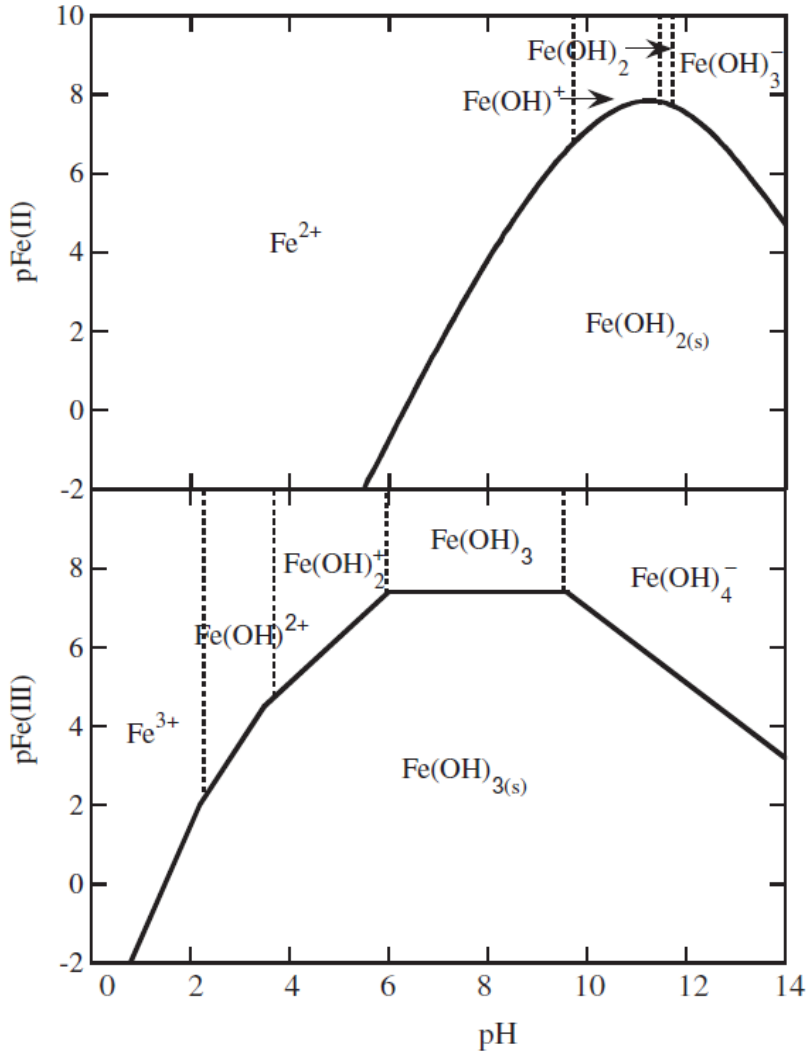
#### 1. Mekanizma



#### 2. Mekanizma



Demir iyonlarının sulu ortamda pH'a bağılı olarak oluşturduğu hidroksit bileşikleri Şekil 3.5.'de verilmektedir (Garcia-Segura ve ark. 2017).

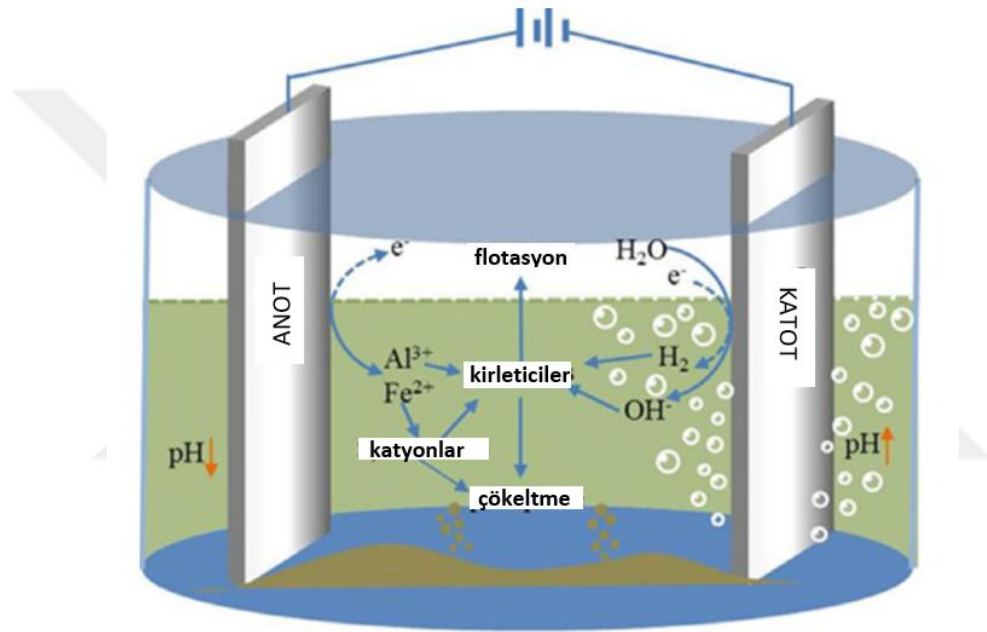


Şekil 3. 5. pH'a bağılı olarak demir hidroksit bileşiklerinin oluşumu (Garcia-Segura ve ark. 2017).

Oluşan alüminyum hidroksitlerin yük ve kararlılıkları sulu ortamın pH değerine bağılı olarak değişmektedir (Çamcıoğlu ve ark. 2015). Bu monomerik ve polimerik türler, çözünür organik bileşiklerin hızlı bir şekilde adsorbe edilmesi ve koloidal parçacıkların tutulması için

gerekli olan geniş yüzey alanlarına sahip,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  floklarının oluşumuna neden olmaktadır (Hakizimana ve ark. 2017). Bu floklar da ortamdan çökme ya da  $\text{H}_2$  flotasyonu ile kolayca giderilebilmektedir (Özyonar ve Karagözoğlu 2012b; TÜBİTAK 2013).

Endüstriyel atıksuların etkili düzeyde arıtımının sağlanabilmesi için, elektrokoagülasyon yöntemi ile çoğunlukla tamamlayıcı başka yöntemlerin birlikte kullanılması tavsiye edilmektedir (Yıldırım 2007). Elektrokoagülasyon prosesinin temel mekanizması Şekil 3.6.'da şematik olarak ifade edilmektedir (Song ve ark. 2017).



Şekil 3. 6. Elektrokoagülasyon prosesinin mekanizması (Song ve ark. 2017)

### 3.2.3.2. Elektrokimyasal Prosesleri Etkileyen Faktörler

#### pH

pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonlar üzerinde doğrudan etkili olduğu için büyük öneme sahiptir. Ayrıca meydana gelen reaksiyonlar sonucunda hem elektrooksidasyon prosesindeki hidroksil radikallerinin, hem de elektrokoagülasyon prosesindeki metal hidroksitlerin meydana gelmesinde birinci derecede etkilidir (Soloman ve ark. 2009). Belirli pH değerleri dışında koagülantlar oluşmayacağı gibi hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi de azalmaktadır.

Ayrıca meydana gelen reaksiyonlar sonucunda pH değişimi de söz konusudur. Elektrokodasyonun baskın olduğu durumlarda pH giderek düşerken, elektrokodasyon uygulamalarında pH'ın giderek arttığı gözlenmektedir (İlhan ve ark. 2007).

### **Akım Yoğunluğu**

Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemleri için çok önemlidir. Gereğinden fazla uygulanan akım yoğunluğu arıtım maliyetinin artması anlamına gelmektedir. Arıtım çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkilidir. Yüksek akım uygulandığında arıtım için gereken süre kısalmaktadır (İlhan ve ark. 2007). Akım yoğunluğu, üretilen koagülant miktarı ve gaz kabarcığı yoğunluğu üzerinde belirleyici olmakta, flokülasyon ve flotasyonu buna bağlı olarak da proses verimini etkilemektedir (Etiégni ve ark. 2010; Sridhar ve ark. 2011).

### **Destek Elektrolitler**

Elektrokodasyon yönteminde sisteme elektrolit eklenmesi, prosese iyonik destek sağlanması yani iletkenliğinin artırılması anlamına gelmekte bu da reaktördeki güç tüketiminin azalmasına neden olmaktadır. Sistemin iletkenliğini arttırmak için sodyum klorür, potasyum klorür, potasyum bromür, sodyum sülfat, sodyum nitrat ve sodyum karbonat gibi inert tuzlar ve halojenli tuzlar elektrolit olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Etiégni ve ark. 2010). Bunlar içinde ucuz ve kolay elde edilebilir olmasının yanısıra, elektrokimyasal olarak dezenfektan oluşumuna da olanak sağladığı için sodyum klorür en çok tercih edilen destek elektrolittir (Karabacakoğlu ve Tezakıl 2012; Maitlo ve ark. 2018).

### **Elektrot Materyali**

Elektrokodasyon prosesinde sonucu etkileyen en önemli parametrelerin başında elektrot materyalinin seçimi gelmektedir (Zaied ve Bellakhal 2009). Bu seçim elektrokimyasal arıtım türünü belirleyerek, kirlenici giderim verimini doğrudan etkilemektedir. Elektrokodasyon yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile birlikte ortamda çözünürken, elektrokodasyon prosesinde hidroksit radikallerini oluşturmakta ve herhangi bir çözünme gerçekleşmemektedir. Elektrokodasyon yönteminde demir ve alüminyum elektrotlar alternatiflerine göre kolay ulaşılabilir ve düşük maliyette oldukları için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Elektrokodasyonda bu elektrotların yerini titan, platin, rutenyum vb. gibi çözünmeyen elektrotlar almaktadır. Bunların yanısıra yapılan çalışmalar

farklı atıksular için farklı elektrot tiplerinin verimli sonuçlar verebileceğini ortaya koymaktadır.

### **Elektrotların Yerleşimi**

Elektrot malzemesinin seçiminin yanısıra elektrotların reaktör içerisinde yerleşiminin etkisi de araştırılan bir konudur. Genel olarak bir anot ve katottan oluşmasına rağmen elektrotlar farklı şekilde yerleştirildiğinde, farklı giderim verimleri sağlanabilmektedir (İlhan ve ark. 2007). Atıksudaki kirleticilerinin uzaklaştırılmasında elektrot mesafesinin etkisi üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda ortak görüş elektrotların birbirine çok yakın yerleştirilmesinin elektrotlar arasında birikmelere neden olacağı ve verimin azalacağı yönünde olmaktadır (Etiégni ve ark. 2010).

### **Arıtım Süresi**

Tüm arıtım proseslerinde olduğu gibi arıtım süresi, elektrokimyasal arıtım uygulamalarında da önem taşımaktadır (Karabacakoğlu ve Tezakıl 2012). Bu nedenle yapılacak çalışmalarda, en uygun arıtım süresinin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokoagülasyonda reaksiyon süresinin gerekenden kısa olması, yeterli koagülant oluşumunu sağlayamayacağı için verimin düşük olmasına, uzun olması ise işletme maliyetinin artmasının yanısıra arıtma veriminin de düşmesine neden olmaktadır. Bunun yanısıra farklı atıksular için optimum arıtım sürelerinin de farklı olabileceği unutulmamalıdır (İlhan ve ark. 2007). Ancak elektrokoagülasyon yönteminin, özellikle bazı parametreler için gerekli arıtım süresini kısalttığı kabul edilmektedir (Butler ve ark. 2011).

Bu parametrelerin dışında elektrokoagülasyon yönteminin verimini atıksuyun bileşimi, kirletici partiküllerin boyutu, etkin elektrot yüzey alanı da etkilemektedir. Belirtilen faktörler ile optimum çalışma şartlarının araştırılması yöntemin gelişimi ve uygulanabilirliği açısından önem kazanmaktadır (Akarsu 2014). Elektrokoagülasyon sürecini etkileyen faktörler Şekil 3.7.'de gösterilmektedir (Hakizimana ve ark. 2017).



Zaied ve Bellakhal (2009) tarafından kağıt hamuru üretiminden kaynaklanan siyah likörün elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılması incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı çalışmada, akım yoğunluğunun  $3,3 \text{ A/cm}^2$ , reaksiyon süresinin 50 dakika, pH değerinin 7 olduğu deney şartları altında % 55 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Zodi ve arkadaşları (2011) tarafından kağıt sanayi atıksularının Al ve Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılması incelenmiştir. İki elektrot için de pH değerinin 7,7 reaksiyon süresinin 80 dakika alındığı çalışmada, akım yoğunluğu Al elektrotlar için  $150 \text{ A/m}^2$ , Fe elektrotlar için  $100 \text{ A/m}^2$  olarak belirlenmiştir. Bu arıtım şartları altında Al elektrotlar için % 68, Fe elektrotlar için % 48 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

İrdemez ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon yöntemi ile atıksulardan fosfat gideriminde elektrolit türü ve konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elektrolit türü olarak sodyum klorür, potasyum klorür, sodyum nitrat ve sodyum sülfatın kullanıldığı çalışmada enerji tüketimi açısından sodyum sülfat, giderim verimi açısından sodyum klorür ve potasyum klorür en uygun elektrolit olarak belirlenmiştir.

Sridhar ve arkadaşları (2011) tarafından kağıt sanayi atıksularının alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtım şartları incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $15 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 30 dakika, pH değerinin 5 ve sodyum klorür konsantrasyonunun  $1 \text{ g/L}$  olduğu çalışma şartlarında % 68 KOİ ve % 80 renk giderim verimi sağlanmıştır.

Çamcıoğlu ve arkadaşları (2017) tarafından kağıt sanayi atıksularının alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $6,8 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 11 dakika, pH değerinin 5,82 olduğu deney şartlarında % 42 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Jaafarzadeh ve arkadaşları (2016) tarafından kağıt hamuru ve kağıt sanayisinden kaynaklı atıksuların demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $5,6 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 33 dakika, pH değerinin 6,38 olduğu deney şartlarında % 61 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Sharma (2014) tarafından kağıt hamuru ve kağıt sanayisinden kaynaklı atıksuların alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir.

Akım yoğunluğunun  $25 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 60 dakika, pH değerinin 7, karıştırma hızının 100 rpm olduğu ve destek elektrolit olarak 1 g/L sodyum klorürün kullanıldığı deney şartlarında % 89 KOİ ve % 92 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Thirugnanasambandham ve arkadaşları (2014) tarafından kağıt hamuru ve kağıt sanayisinden kaynaklı atıksuların çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $25 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 40 dakika, pH değerinin 7, karıştırma hızının 250 rpm ve sodyum klorür konsantrasyonunun 1 g/L olduğu deney şartlarında % 84 KOİ ve % 91 AKM giderim verimi elde edilmiştir.

Kalyani ve arkadaşları (2009) tarafından kağıt hamuru ve kağıt sanayisinden kaynaklı atıksuların demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $10 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 30 dakika, pH değerinin 7 ve sodyum klorür konsantrasyonunun 400 mg/L olduğu deney şartlarında % 54 KOİ ve %58 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Aghdam ve arkadaşları (2015) tarafından kağıt sanayisinden kaynaklanan atıksuların alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $10 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 60 dakika, pH değerinin 5 olduğu deney şartlarında % 85 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Lafi (2011) tarafından kağıt endüstrisinden kaynaklanan atıksuların çelik elektrotlarla elektrokimyasal olarak arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $60 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 30 dakika, pH değerinin 8 olduğu deney şartlarında % 84 KOİ ve % 82 AKM giderim verimi elde edilmiştir.

Shankar ve arkadaşları (2014) tarafından kağıt hamuru üretiminden kaynaklı atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $115 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 75 dakika, pH değerinin 7 olduğu deney şartlarında % 77 KOİ, % 99 renk ve % 78 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Al-Shannag ve arkadaşları (2012) tarafından kağıt hamuru ve kağıt sanayisinden kaynaklı atıksuların çelik elektrotlarla elektrokimyasal olarak arıtımı incelenmiştir. Akım yoğunluğunun  $60 \text{ A/cm}^2$ , çalışma süresinin 30 dakika, pH değerinin 7,5 olduğu deney şartlarında % 82 KOİ ve % 78 AKM giderim verimi elde edilmiştir.

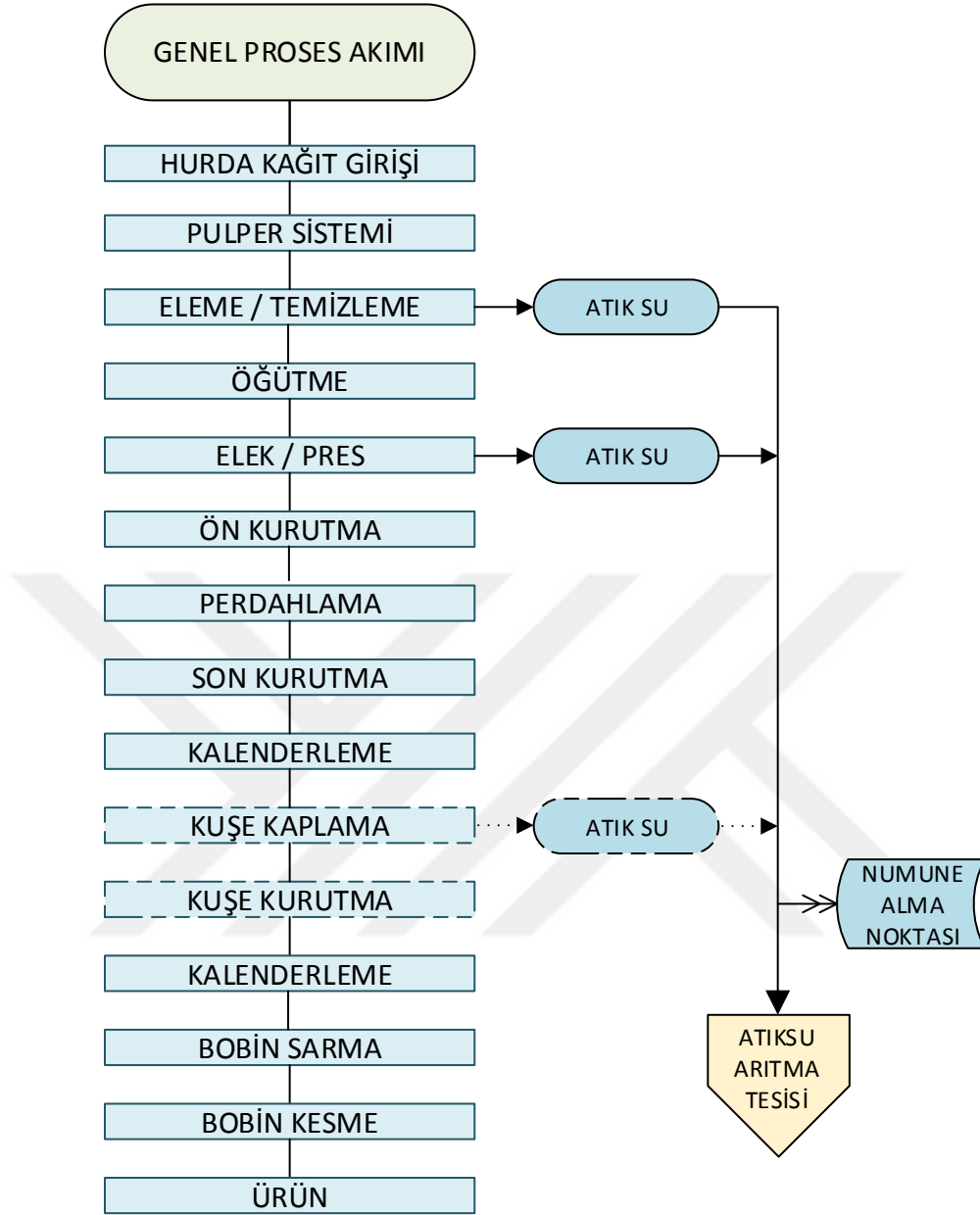
## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Prosesin Tanıtımı

Çalışmada kağıt sanayi atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin etkinliği incelenmiş ve iki koagülasyon yönteminin giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Deneyle, Tekirdağ İl sınırları içerisinde atık kağıttan çeşitli gramajda kuşeli ve kuşesiz karton üretimi konusunda faaliyet gösteren bir işletmenin temizleme, pres ve kuşe kaplama ünitelerinden açığa çıkan atıksular ile yürütülmüştür.

Hammadde olarak tamamen atık kağıdın kullanıldığı tesiste proses hamur hazırlama ünitesi, yaş kısım ünitesi, kurutma ünitesi, yüzey sıvama-kalenderleme ünitesi ile mal sarma, ebat-bobin kesme ve ambalajlama işlemlerinin yapıldığı ünite olmak üzere toplam beş aşamalı bir süreçten meydana gelmektedir.

Hamur hazırlama ünitesinde hammadde olarak gazete, oluklu mukavva vs. gibi kağıt türleri ve beyaz kağıtların kullanıldığı iki hat bulunmaktadır. Bu hatlardan pulperler atık kağıt ile beslenerek kağıt hamuru haline getirilmektedir. Kağıt hamur içerisinde farklı boyutlarda çeşitli yabancı maddeler bulunmakta ve bu maddeler sırasıyla kaba ayırma, yoğunluk farkından yararlanarak ayırma, kirlenici boyutuna duyarlı kademeli kaba ve ince eleme sistemlerinden geçirilerek hamurdan uzaklaştırılmaktadır. Mekanik temizleme işlemlerinin yanısıra hamurdan mürekkep giderimi de atık kağıt kullanan prosesler için önem taşımaktadır. Bu işlemlerin ardından hamur koyulaştırılarak deflaker ve refiner denilen öğütücülerden geçirilmekte ve elyafların açılması, fibrilleştirilmesi sağlanmaktadır. Hamur hazırlama ünitesinde hamura katyonik nişasta vs. gibi çeşitli yardımcı maddeler ilave edilmektedir. Şekil 4.1'de söz konusu tesisin, iş akım şeması verilmektedir.



**Şekil 4. 1.** Hurda kağıttan karton üretimi iş akım şeması

Yaş kısım ünitesi sırasıyla elek ve pres bölümlerinden oluşmaktadır. Kağıt hamuru, elek ünitesinde %1 kuru madde içerecek şekilde sulandırılmaktadır. Sulandırma işleminin ardından hamur, 6 farklı döner yuvarlak eleğe verilmekte ve yaklaşık % 12-15 oranında kuru madde içerecek şekilde suyunun süzülmesi ve birer kat yaş kağıt tabakası haline gelmesi sağlanmaktadır. Bu süreçte süzülmenin kolaylaştırılması için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Kağıt katları yaş halde iken üst üste yapıştırılarak belirli ağırlıkta kartonlar elde edilmektedir. Elek ünitesinin ardından pres ünitesine gelen yaş kartonlar, öncelikle iki

adet döner silindir arasından geçirilmekte, sonrasında ise %50 oranında kurutulmalarının sağlanması için kademeli olarak sularının alınacağı 3 ayrı pres gruba verilmektedirler.

Kurutma ünitesi, presleme işlemleri ile suyu tam olarak alınamayan kartonların kurutma silindirleri ile kademeli olarak % 90 oranında kurutulabildiği bölümdür. Kurutma silindirleri olarak adlandırılan bu silindirler içerilerine 130-170<sup>0</sup>C arasında değişen sıcaklıkta buhar verilerek yüzeyi ısıtılan ve belirli bir hızda dönen 1,5 m çapında 30 adet silindirden oluşmaktadır.

Yüzey sıvama-kalenderleme ünitesi, kartonların yüzeyinin baskı yapılacak şekilde düzelterek parlaklaştırıldığı bölümdür. Burda kaolin ve kalsit pigmentleri çeşitli bağlayıcılarla karıştırılarak kartonların yüzeyine sıvanmakta, böylelikle homojen kalınlık ve yüzey düzgünlüğü sağlanmaktadır. Bu işlemlerden sonra nihai kaliteye ulaşan kartonlar katlar halinde mal sarıcı adı verilen döner bir tambur üzerine sarılmaktadır. Kartonlar ebat ve bobin kesme makinalarında tabaka veya rulo halinde kesilerek ambalajlanmaktadır.

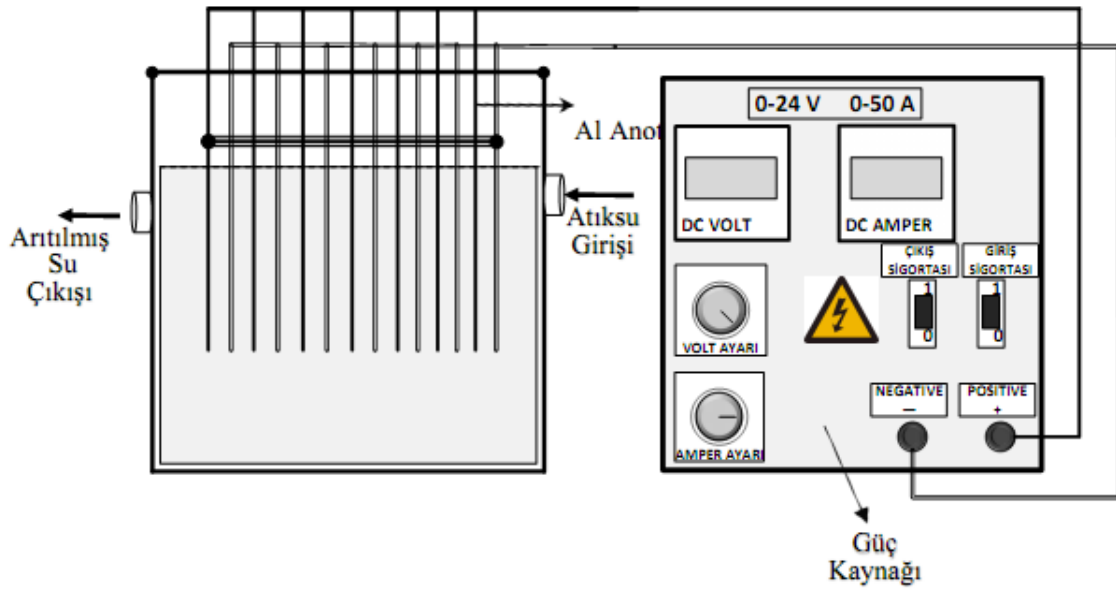
#### **4.2. Deneyin Yürütülüşü**

Kağıt sanayi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği incelendiği çalışma iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde anot olarak Al elektrotlar kullanılmış ve elektrokoagülasyon prosesinin verimi üzerinde etkili olan akım, pH ve elektrolit gibi parametreler açısından en uygun arıtım şartları belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, kağıt sanayi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla elektrokoagülasyon çalışmasında anot materyali olarak kullanılan metalinin tuzu koagülant olarak kullanılmış ve kimyasal koagülasyon prosesinin verimi üzerinde etkili olan pH ve koagülant miktarı gibi parametreler açısından en uygun arıtım şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Böylelikle kağıt sanayi atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin etkinliği belirlenmiştir. Bunun yanısıra temelde iki koagülasyon prosesi olan ancak sisteme koagülant kazandırılması noktasında farklılık gösteren elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin bu farklılıklarının verim üzerindeki etkileri ortaya konulmaya çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan kağıt sanayi atıksularının karakteristik özellikleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4. 1.** Kağıt sanayi atıksularının reaktör giriş değerleri

Parametre	Ham Atıksu Değerleri
KOİ (mg/L)	2350
pH	6,62
İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1480
Bulanıklık (NTU)	155
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	22,8

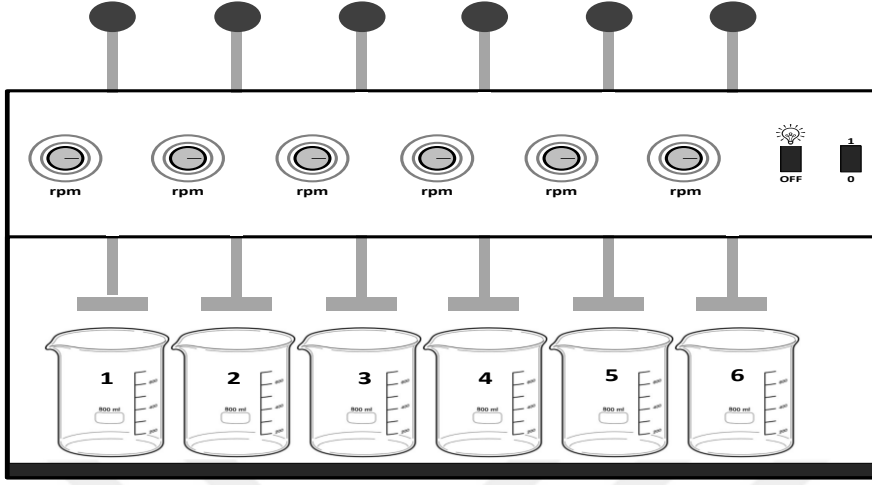
Arıtım çalışmalarında kullanılan elektrokoagülasyon reaktörü 2 mm kalınlığında paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün boyutları; 16 cm x 19 cm x 19 cm ve hacmi yaklaşık 3 L'dir. Reaktörde 2 mm kalınlığında 14 adet paralel plakadan oluşan Al elektrot grupları kullanılmıştır. Al elektrotların boyutları; 7,5 cm x 9 cm ve plakalar arasındaki mesafe 3 mm'dir. Elektrokoagülasyon ünitesinde 220 V giriş voltajlı, manuel voltaj ve amper kontrollü MERSAN marka güç kaynağı (MR-12) kullanılmıştır. Şekil 4.2'de kullanılan elektrokoagülasyon ünitesi şematik olarak verilmektedir.



**Şekil 4. 2.** Elektrokoagülasyon ünitesi

Kağıt sanayi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenirken, aynı zamanda kimyasal koagülasyon yöntemi ile de arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla elektrokoagülasyon çalışmasında elektrot materyali olarak kullanılan metalin tuzu olan kimyasal  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ , koagülasyon çalışmasında koagülant olarak kullanılmıştır.

Kimyasal koagülasyon deneyleri jar testi düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3’de kullanılan jar testi düzeneği şematik olarak verilmektedir.



Şekil 4. 3. Jar testi ünitesi

Çalışmada spektrofotometre (Aquamate Thermospectronic) yardımıyla 436, 525 ve 620 nm olmak üzere üç farklı dalga boyunda ölçümler yapılmıştır (Aouni ve ark. 2012; Akbaş 2014). Bu ölçümler sonucunda elde edilen absorbans değerlerinin toplamı renk olarak kabul edilmiştir. KOİ analizi Standart Metotlar’da verilen 5220 C “Close Reflux, Titrimetric Method” başlıklı metoda uygun olarak yapılmıştır (Standart Method 1995). Deneylerin yapılışında VELP marka jar testi ünitesi (FC-6S), Spectroquant marka termoreaktör (TR 620), NÜVE marka santrifüj (NF 400), HF Scientific marka bulanıklık ölçer (DRT-15CE), NÜVE marka etüv (FN 500), WTW marka pH-metre (pH 315i) ve yine WTW marka iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Cond 3210) kullanılmıştır.

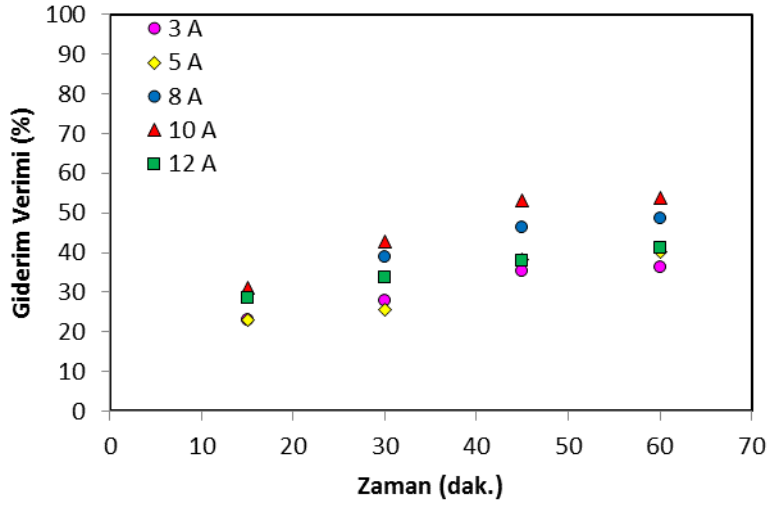
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

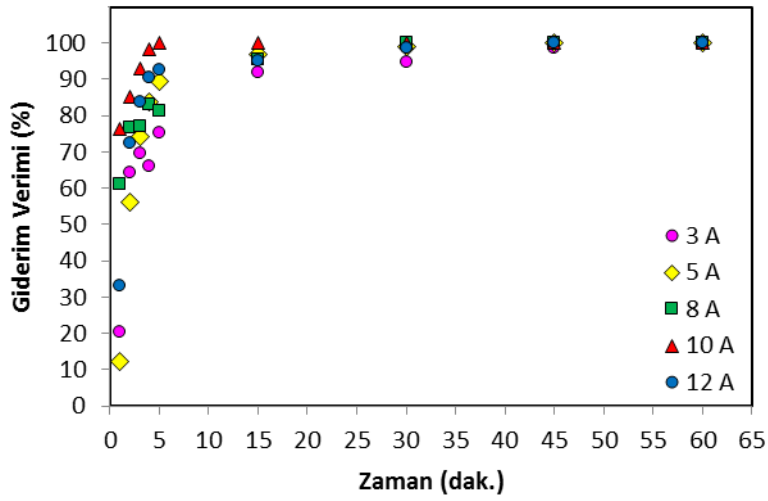
Çalışmanın ilk aşamasında, kağıt sanayi atıksularının anodun elektrolitik oksidasyonuna dayanan, elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde elektrotlar büyük önem taşımakta olup, anot materyali uygun malzemeden dikkatle seçilmesi gereken bir proses elemanıdır. Bu sistemlerde en çok kullanılan elektrot malzemelerinden birisi de yöntemdeki etkinliğini kanıtlamış olmasının yanısıra temini ekonomik ve kolay olan alüminyumdur (Chen ve ark. 2000; Fayad ve ark, 2017). Bu özelliklerine dayanılarak anot materyali olarak alüminyumun kullanıldığı çalışmada KOİ, renk, bulanıklık parametreleri izlenmiştir.

Elektrokoagülasyon, temel koagülasyon prosesine tükenebilir elektrotlar yardımıyla sistem içerisinde koagülantların kazandırıldığı karmaşık ve etkili bir arıtım mekanizmasıdır. Prosesin ilerleyişi çok çeşitli faktörlerden etkilenmekle birlikte, sözkonusu çalışmada yöntemin verimi bakımında önemli olan akım, pH ve elektrolit gibi parametreler açısından en uygun arıtma şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

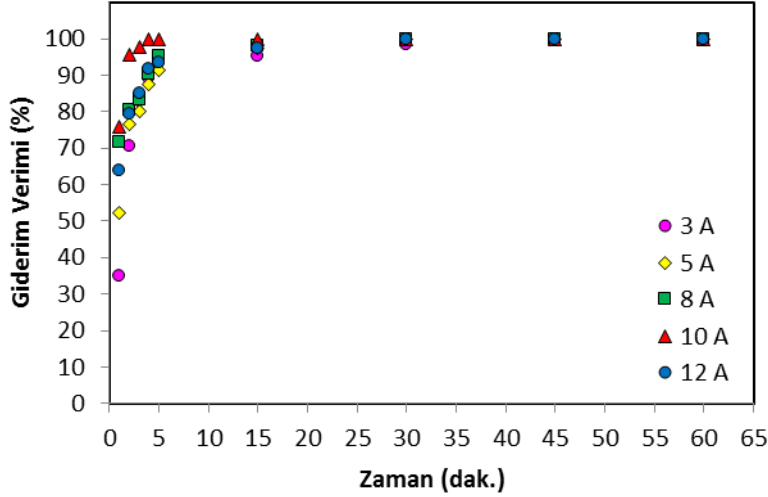
Kesikli çalışılan proseste ilk olarak en uygun akım değeri araştırılmıştır. Akım yoğunluğu tüm elektrokimyasal proseslerde arıtma verimini etkileyen önemli parametrelerden birisi olarak kabul edilmekte ve deneysel çalışmalarda dikkate alınmaktadır. Akım yoğunluğunun etkisinin araştırıldığı çalışmada 3-12 amper arasında 5 farklı akım değerinde giderim verimlerindeki değişim araştırılmıştır. Bu amaçla atıksuyun doğal pH'ı olan 6,62 ve oda sıcaklığında (21<sup>0</sup>C) 3, 5, 8, 10 ve 12 amper akım altında Al elektrotlar için en yüksek giderimin sağlandığı akım değeri, çalışma kapsamında optimum olarak kabul edilmiştir. KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin, uygulanan farklı akım değerlerine bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5.1-5.3'de verilmektedir.



Şekil 5. 1. KOİ gideriminde akımın etkisi



Şekil 5. 2. Renk gideriminde akımın etkisi



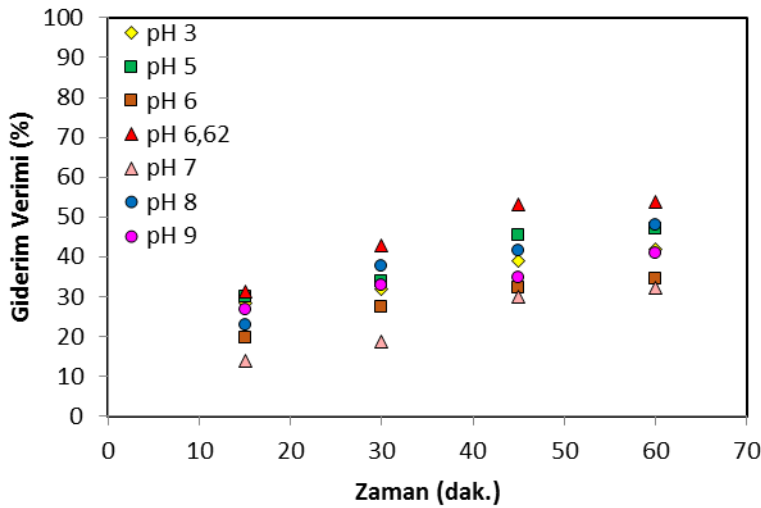
**Şekil 5.3.** Bulanıklık gideriminde akımın etkisi

Çalışmada uygulanan akıma bağlı olarak 60 dakikalık elektrokoagülasyon işlemi sonucunda KOİ giderim veriminin %40-54 arasında değiştiği, renk ve bulanıklık giderim veriminin ise %100 olarak gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.1-3). Sonuçlar incelendiğinde mevcut reaktör ve arıtım şartlarında optimum akım, KOİ için en yüksek giderim veriminin, renk ve bulanıklık için de en erken giderimin sağlandığı 10 A olarak belirlenmiştir.

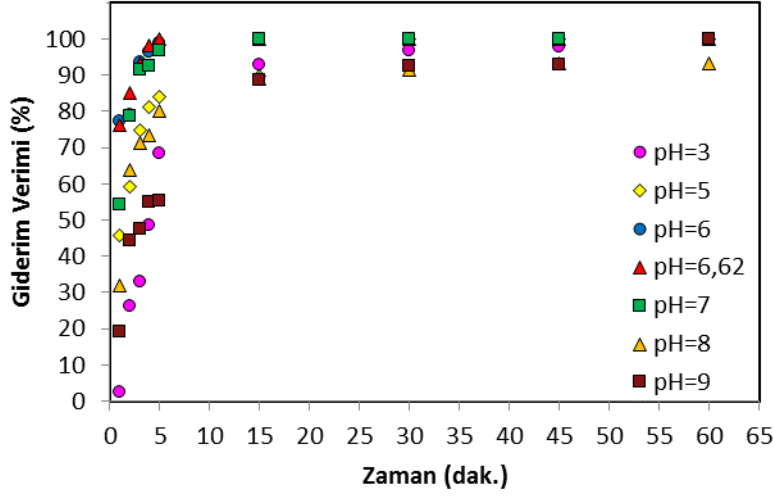
Elektrokoagülasyon yöntemi temel olarak uygulanan akıma bağlı olarak elektrotlardan ayrılan metal iyonlarına dayanmakta olan bir koagülasyon yöntemidir. Sistem için akım ya da akım ve anot alanına bağlı olarak hesaplanan akım yoğunluğu prosesdeki koagülant üretim hızının, miktarının, elektrolitik şartlara göre gaz kabarcıklarının üretim hızının, bu kabarcıkların boyutunun ve kirletici giderim sürecinde meydana gelen flokların boyutlarının belirlenmesinde etkin bir faktördür. Yapılan çalışmalar genel olarak tüm kirletici parametreler için belirli bir değere kadar akım yoğunluğu arttıkça giderim veriminin arttığını göstermektedir. Bu durum elektrokimyasal süreçleri açıklamak için kullanılan ve elektrotlardan ayrılarak serbest hale geçen madde miktarı ile çözüldüğüden geçen elektrik miktarının doğru orantılı olarak değiştiğini ifade eden 1. Faraday Yasası ile açıklanabilmektedir. Yüksek akım altında anodun çözünürlüğünün buna bağlı olarak da serbest hale geçen  $Al^{+3}$  iyonlarının artması, daha fazla alüminyum hidroksit veya polihidroksit floklarının oluşması anlamına gelmektedir. Proses sırasında oluşan bu floklar çözünen veya çözünmeyen kirleticileri adsorbe ederek veya nötralize ederek giderimlerini sağlamaktadır. Bunun yanı sıra elektrokimyasal proseslerde yüksek akım değerlerinin kullanılması arıtma

süresinin kısalmasını sağlamakta bu da gerekli reaktör hacminin azalmasına boyutların küçülmesine sebep olmaktadır. Ancak reaktör için çok yüksek değerlerin kullanılması gerek hızla üretilen gaz kabarcıklarının floklara zarar vererek, gerekse sistemin sıcaklığının artmasına bağlı olarak oluşan flokların dağılması ile giderim verimini düşürmektedir. Bunların yanısıra akımın artmasıyla enerji ihtiyacı ve arıtma maliyeti artmaktadır. Bu nedenle kullanılacak elektrokoagülasyon reaktörü ve arıtım şartları için en uygun akım değerinin belirlenmesi elektrokimyasal çalışmalar için başlangıç noktasını oluşturmaktadır (Chen ve ark. 2000; Den ve ark. 2016; Fayad ve ark. 2017).

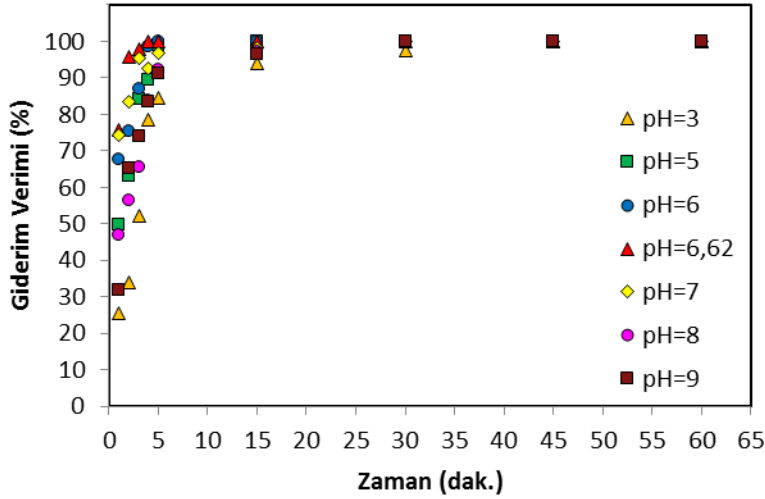
Elektrokimyasal proseslerin performansını etkileyen bir diğer önemli işletme parametresi de pH olarak kabul edilmektedir. pH'ın etkisinin ve en uygun pH değerinin araştırıldığı deneylerde, kağıt endüstrisi atıksularının 10 A akım ve oda sıcaklığında 3, 5, 6, 7, 8, 9 ve doğal pH'da, arıtılabilirliği incelenmiştir. Deneylerde atıksuyun pH'ı istenilen değerlere 0,1 N NaOH ve 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak ayarlanmıştır. KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin pH değerlerine bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5.4-5.6'da verilmektedir.



Şekil 5. 4. KOİ gideriminde pH'nın etkisi



Şekil 5.5. Renk gideriminde pH'nın etkisi



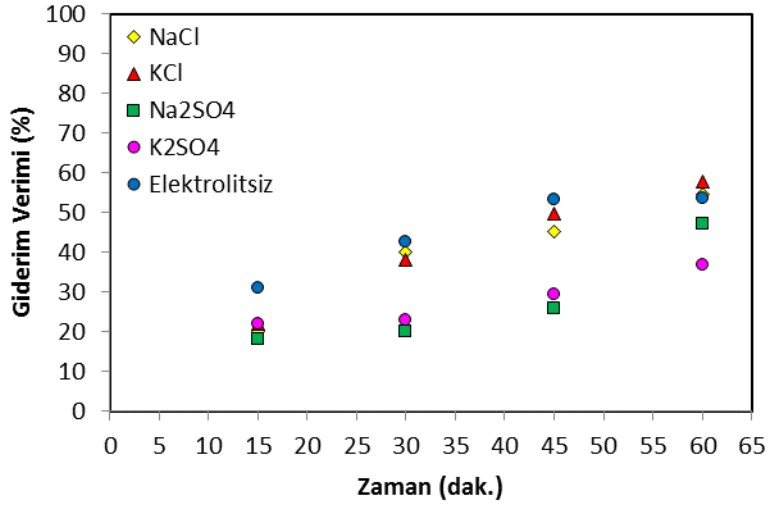
Şekil 5.6. Bulanıklık gideriminde pH'nın etkisi

Çalışılan pH değerleri için KOİ giderim veriminin %42-54, renk ve bulanıklık giderim veriminin ise %100 olarak gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 5.4-6). Optimum pH değeri KOİ için en yüksek giderim veriminin, renk ve bulanıklık için de ilk 5 dakikalık artırım süresinde %100 lük giderim veriminin elde edildiği atıksuyun doğal pH'ı 6,62 olarak belirlenmiştir.

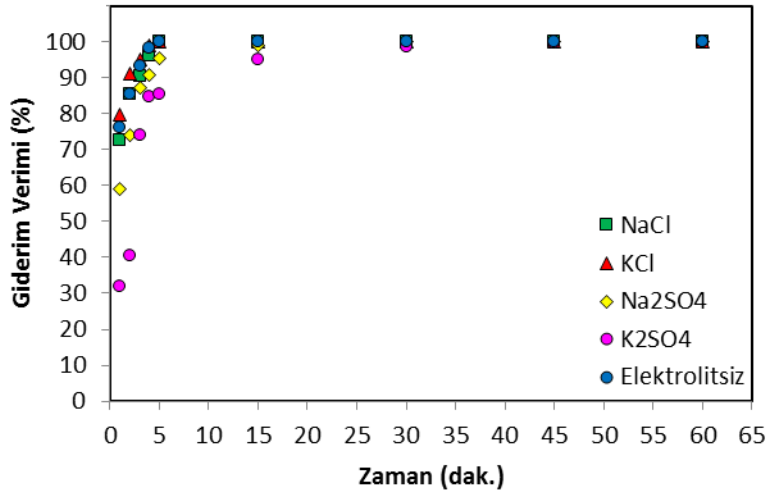
Elektrokoagülasyon prosesi koagülasyon için gerekli kimyasalların yerinde üretildiği bir arıtım prosesidir. Sistemde çözülmüş metal iyonları uygun pH aralıklarında çeşitli metal

hidroksit türlerini meydana getirmek için reaksiyona girmektedir. Bu metal hidroksit bileşikleri askıda partiküllerin koagülasyonunun yanısıra çözülmüş kirleticilerin adsorpsiyonundan da sorumlu olarak kabul edilmektedirler. Bu noktada pH koagülasyon, adsorpsiyon ve çökeltme gibi prosesin ilerleyişini etkileyecek söz konusu bileşiklerin oluşması üzerinde belirleyici olmaktadır. Elektrokoagülasyon reaktöründe alüminyum anotların kullanılması durumunda elektrot reaksiyonları ile anot ve katotta üretilen  $Al^{+3}$  ve  $OH^-$  iyonları çökeltme kinetiklerine bağlı olarak  $Al(OH)_3$ 'e dönüşecek çeşitli  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al(OH)_4^-$  gibi monomerik ve  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$  gibi polimerik türleri oluşturmak için reaksiyona girmektedirler. Yeni oluşan amorf  $Al(OH)_3$  temelli floklar, çözülmüş kirleticileri kolaylıkla adsorbe edecek, kolloidal partikülleri de hızla yakalayacak geniş yüzey alanına sahiptirler. Bu floklar su akışından çöktürme ve  $H_2$  flotasyonu ile kolaylıkla ayrılabilir. Elektrokoagülasyon ile yapılan çalışmalarda çoğunlukla çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde arıtma veriminin azaldığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde çökeltmenin olmaması buna bağlı olarak da verim düşmesi  $Al(OH)_3$ 'ün amfoterik davranışına bağlanmaktadır. Yüksek pH değerlerinde verimin azalması ise ortamda çözünürlüğü yüksek bir alüminyum hidroksit türü olan  $Al(OH)_4^-$  oluşumunun artması ile açıklanmaktadır (Zaied ve Bellakhal 2009; Sridhar ve ark. 2011; Katal ve Pahlavanzadeh 2011; Khemila ve ark. 2018; Omwene ve Koby 2018).

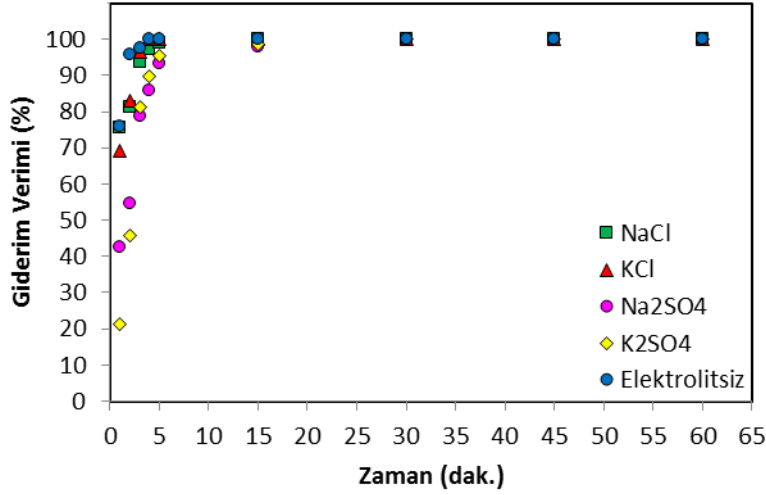
Akım ve pH değerlerinin belirlenmesinin ardından proses üzerinde elektrolit kullanımının etkisinin buna bağlı olarak da en uygun elektrolitin araştırıldığı deneyler yapılmıştır. NaCl, KCl,  $Na_2SO_4$  ve  $K_2SO_4$  olmak üzere 4 farklı elektrolitin 0,5 g/L lik konsantrasyonlarda kullanıldığı arıtım deneyleri oda sıcaklığında optimum akım ve optimum pH değerleri altında gerçekleştirilmiştir. KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin elektrolit kullanımına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5.7-5.9'da verilmektedir.



Şekil 5. 7. KOİ gideriminde elektrolit kullanımının etkisi



Şekil 5. 8. Renk gideriminde elektrolit kullanımının etkisi



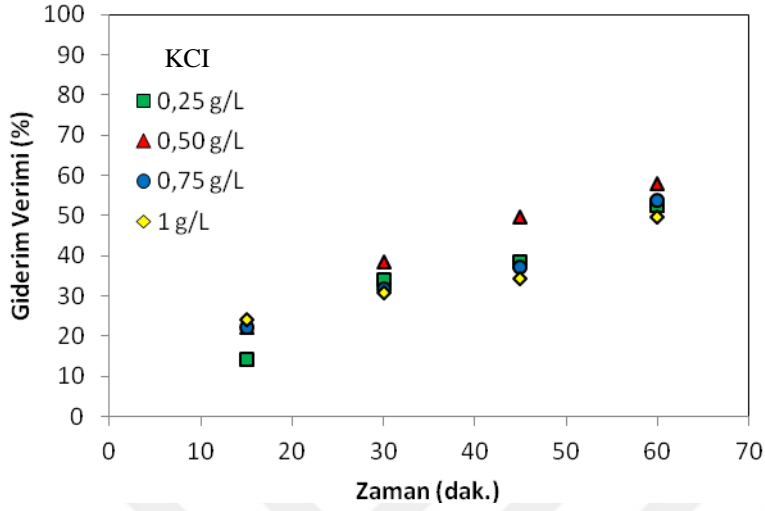
**Şekil 5. 9.** Bulanıklık gideriminde elektrolit kullanımının etkisi

Sodyum ve potasyum tuzlarının arıtma verimine etkisinin incelendiği deneylerde KOİ giderim verimi %37-58 arasında değişmekte olup, renk ve bulanıklık giderim verimi %100 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 5.7-5.9). Sonuçlar değerlendirildiğinde NaCl ve KCl kullanımının, giderim verimini arttırdığı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanımının ise herhangi bir elektrolitin kullanılmadığı deneylere göre verimi azalttığı görülmektedir.

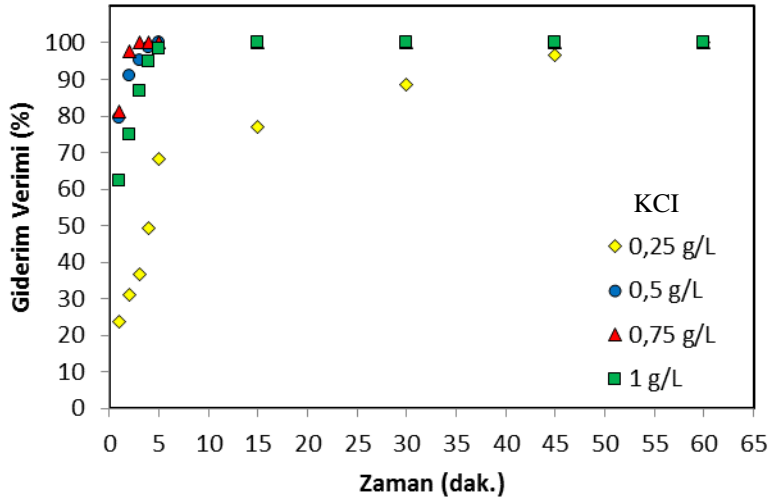
Elektrokimyasal arıtım proseslerinde ortamın iletkenliğini arttırmak için çeşitli destek elektrolitleri sisteme eklenmektedir. Çeşitli anyon ve katyonlardan oluşan bu destek elektrolitlerinin, metallerin çözünme hızı ve hücrenin enerji tüketimi üzerinde etkili oldukları bilinmektedir. Genel olarak aynı akım değeri için elektrokoagülasyon reaktörünün enerji tüketimi, iletkenlik ile ters orantılı olarak değişmektedir. Destek elektrolitleri arıtım verimi açısından değerlendirildiğinde ortamda klorlu bileşiklerin bulunmasının elektrokimyasal olarak güçlü oksidantların oluşmasına zemin hazırladığı için giderim verimini arttırdığı buna karşılık yüksek tuz konsantrasyonlarında SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının fazla miktarda bulunmasının ise giderimi olumsuz yönde etkilediği kabul edilmektedir (Song ve ark. 2007; Izquierdo ve ark. 2010; İrdemez ve ark. 2011; Sridhar ve ark. 2011; Maitlo ve ark. 2018).

Sisteme elektrolit ilavesinin etkisinin ve en uygun elektrolitin belirlendiği deneylere yine en uygun elektrolit miktarının belirlenmesi ile devam edilmiştir. Bu amaçla en yüksek giderim veriminin sağlandığı elektrolit reaktöre 0,25-0,5-0,75 ve 1 g/L olmak üzere 4 farklı konsantrasyonda eklenerek optimum elektrolit miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. KOİ, renk

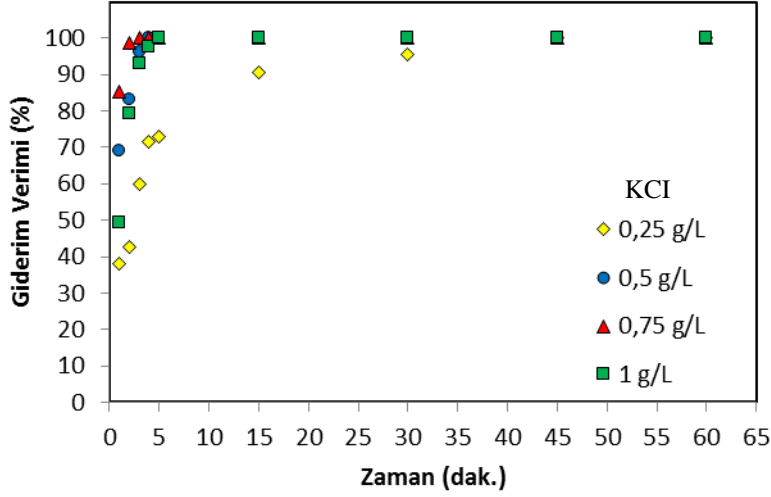
ve bulanıklık giderim verimlerinin elektrolit miktarına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5.10-5.12’de verilmektedir.



Şekil 5. 10. KOİ gideriminde elektrolit miktarının etkisi



Şekil 5. 11. Renk gideriminde elektrolit miktarının etkisi



**Şekil 5. 12.** Bulanıklık gideriminde elektrolit miktarının etkisi

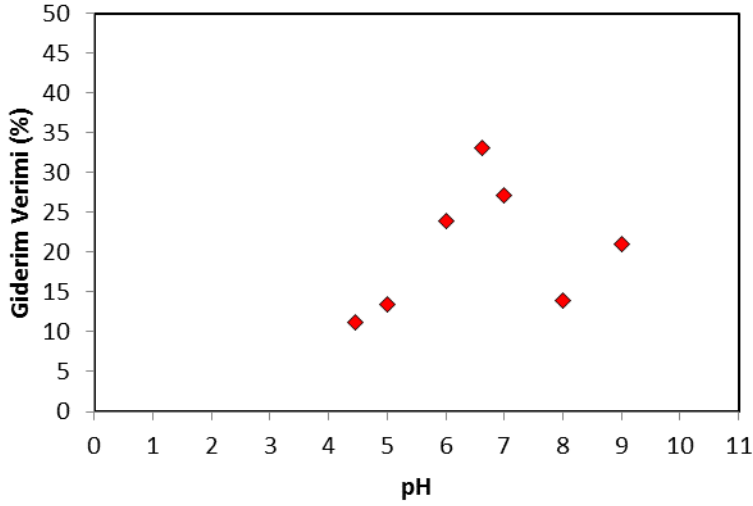
Söz konusu arıtım şartları için en uygun elektrolit türü ve miktarının belirlendiği çalışmada KOİ, renk ve bulanıklık gideriminde en yüksek veriminin elde edildiği KCl en uygun destek elektroliti ve yine en yüksek verimin sağlandığı 0,5 g/L optimum elektrolit konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir.

## 5.2. Kağıt Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

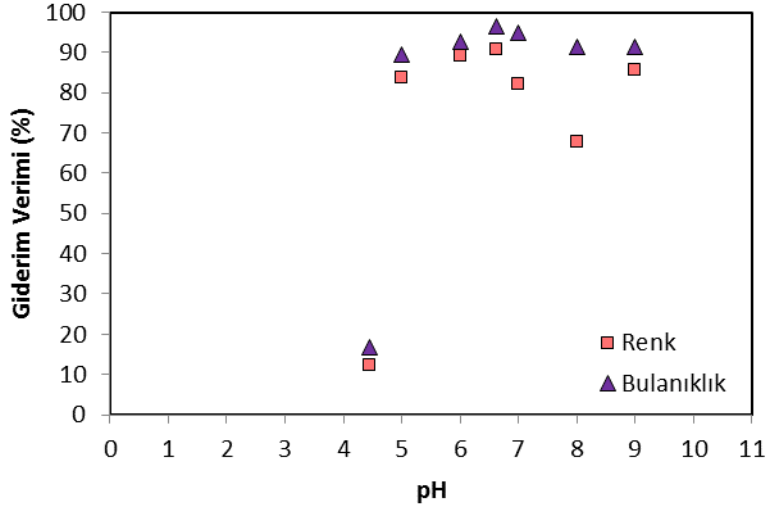
Çalışmanın ikinci aşamasında, kağıt sanayi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Kimyasal koagülasyon genel olarak sulardaki kolloidal formdaki kirleticilerin, kimyasal madde ilavesi ile çökebilen yapılara dönüştürülerek giderildiği geniş kullanım alanı bulan bir arıtma yöntemidir. Kimyasal koagülasyonda çoğunlukla alüminyum ve demir sülfat, klorür gibi metal tuzları kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada kağıt sanayi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında anot materyali olarak kullanılan metalin tuzu  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$  koagülant olarak sisteme eklenmiştir. Proses veriminin değerlendirildiği çalışma KOİ, renk ve bulanıklık parametreleri izlenerek gerçekleştirilmiştir.

Genel olarak kolloidlerin stabiliteilerinin bozulması işlemi olarak tanımlanan koagülasyon prosesinde pH ve koagülant miktarı, prosesin veriminin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Ahmad ve ark. 2008). Bu nedenle çalışmanın, kimyasal koagülasyonun

incelendiği ikinci aşamasında yöntemin verimi üzerinde belirleyici etkisi olan pH ve koagülant miktarı araştırılmış ve en uygun arıtma şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla jar testi düzeneğinde ilk olarak en uygun pH değerinin belirleneceği deneyler yapılmış ve kağıt endüstrisi atıksularının 4,45-5-6-6,62-7-8 ve 9 olmak üzere 7 farklı pH değerindeki arıtım verimleri araştırılmıştır. Deneylerde koagülant konsantrasyonu 1 g/L olarak belirlenmiş olup, atıksuyun başlangıç pH'ı istenilen değerlere 0,1 N NaOH ve 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak ayarlanmıştır. Çalışma kapsamında en yüksek giderim veriminin sağlandığı pH değerini, optimum olarak kabul edilmiştir. KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin pH değerlerine bağlı değişimini gösteren grafikler, şekil 5.13-5.14'de verilmektedir.



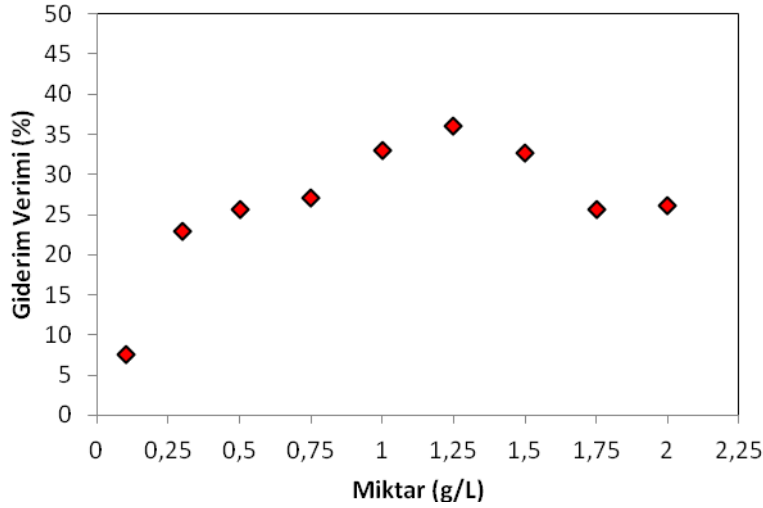
şekil 5. 13. KOİ gideriminde pH'nın etkisi



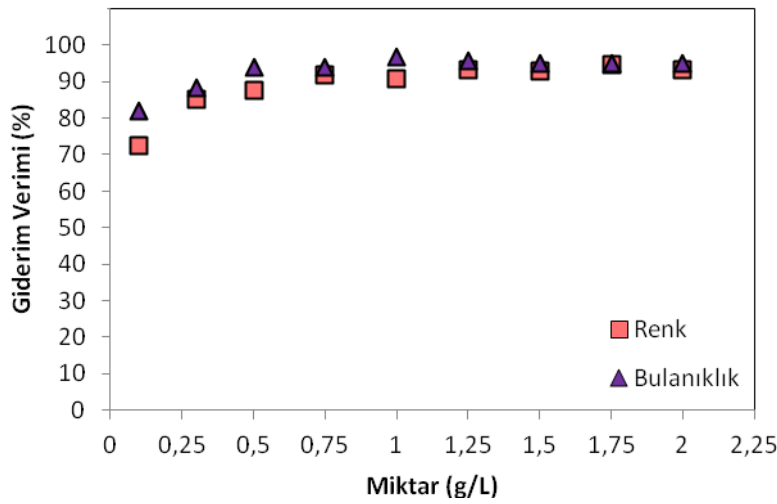
**Şekil 5. 14.** Renk ve bulanıklık gideriminde pH'nın etkisi

Çalışılan pH değerleri için KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin sırasıyla %11-33, %12-91 ve %17-97 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.13-5.14). Optimum pH değeri KOİ için en yüksek giderim veriminin, renk ve bulanıklık için de %91'in üzerinde giderimin elde edildiği 6,62 olarak belirlenmiştir.

Kimyasal koagülasyon proseslerinde pH değerinin dışında önemli işletme parametrelerinden birisi de koagülant miktarıdır. En uygun koagülant miktarının belirlenmesi amacıyla optimum pH değerinde yapılan deneylerde 0,1-0,3-0,5-0,75-1-1,25-1,5-1,75 ve 2 g/L olmak üzere 9 farklı  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  konsantrasyonları kullanılmıştır. KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin koagülant miktarına bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5.15-5.16'de verilmektedir.



**Şekil 5. 15.** KOİ gideriminde koagülant miktarının etkisi



**Şekil 5. 16.** Renk ve bulanıklık gideriminde koagülant miktarının etkisi

Koagülant miktarının arıtma verimine etkisinin araştırıldığı deneylerde KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimlerinin sırasıyla %8-36, %73-95 ve %82-97 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.15-5.16). Optimum koagülant konsantrasyonu KOİ için en yüksek giderim veriminin, renk ve bulanıklık için de %93'ün üzerinde giderimin elde edildiği 1,25 g/L olarak belirlenmiştir.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kâğıt genel olarak odun, jüt, kendir, kamış gibi yıllık bitkiler ve atık kâğıttan selüloz, odun hamuru, eski kâğıt hamuru üretilmesi ile bu ara ürünlerin çeşitli mekanik ve kimyasal işlemlerle mamule dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren prosesinin ürünüdür. Bu proses, hammaddeden kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik yollarla elde edilen hamurların dövme, kesme, saçaklandırma ve temizleme gibi işlemlere tabi tutularak dolgu ve şartlandırma maddeleri ilave edildikten sonra elek üzerinde kâğıt tabakası haline getirilmesi, kurutulması ve uygun ebatta kesilmesi işlemlerinden oluşmaktadır. Kâğıt üretimindeki en önemli madde ladin, köknar, çam, kayın, kavak, okalıptüs gibi geniş ve iğne yapraklı ağaçların gövde ve dallarından, tütün, haşhaş, ayçiçeği, pamuk, saman, keten, kendir gibi yıllık bitkilerin sap, tohum ve yapraklarından elde edilen selülozdur. Genel olarak kâğıt üretim sürecinde ilk aşamayı selülozik olmayan maddelerden selülozun ayrılması yani selülozun elde edilmesi aşaması oluşturmaktadır.

Kâğıt ve kâğıt hamuru sanayi, üretim sürecinin çoğu aşamasının büyük miktarlarda su ile gerçekleştirildiği buna bağlı olarak da önemli miktarda atıksu üreten proseslerin başında gelmektedir. Proses için ton ürün başına kullanılan su miktarı literatürde 100-250 m<sup>3</sup> arasında verilmekte olup, hamurlaştırma ve ağartma işlemlerinde üretilen atıksu miktarı ton ürün başına 75-225 m<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Genel olarak açığa çıkan atıksuyun miktarı ve kirlilik yükü hammadde kaynağına, üretim yöntemine, nihai ürüne ve prosesin verimine büyük oranda bağlılık göstermektedir. Bunun yanısıra proseste kâğıt veya kâğıt ürünlerinin istenilen kalitede üretilmesi için prosesin bazı aşamalarında boyalar, kaplayıcı ve koruyucu maddeler olmak üzere çok çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak kâğıt sanayi atıksularında kâğıt üretiminin farklı aşamalarında kullanılan 250'den fazla kimyasal madde tanımlanmakta ve bu sanayiye ait atıksular su kaynakları üzerinde doğrudan toksik ve önemli bir kirlenici kaynak olarak kabul edilmektedirler.

Kâğıt sanayi atıksuları alıcı ortamda balçık ve köpük oluşumuna, termal kirliliğe, oluşturdukları renk problemleri ile estetik kayıplara neden olmalarının yanısıra gerek karasal gerekse sucul ekosistemlerde toksisiteyi artırarak biyolojik çeşitliliğin ve hatta canlı hayatının sona ermesinden de sorumlu tutulabilmektedirler. Kamuoyunun bu kirliliğin sonuçları ile ilgili bilincinin artması, yasal düzenlemelerle ve denetimlerle bu atıksuların uygun şekilde arıtılmasını zorunlu hale getirmektedir. Kâğıt üretim sürecinin hemen hemen her aşamasında farklı miktar ve türde kirleniciler üretilmektedir. Bu kirleniciler aynı zamanda

prosesin performansının değerlendirilmesini sağlayan gösterge niteliğindedirler. Günümüzde kağıt sanayinin çevresel etkilerinin detaylı Şekilde araştırıldığı çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Son yıllarda organik ve inorganik kirleticiler içeren çeşitli endüstriyel atıksuların arıtımında elektrokimyasal arıtım proseslerinin kullanımına ilgi artarak devam etmektedir. Bu elektrokimyasal arıtım yöntemleri arasında elektrokoagülasyon kimyasal mekanizması, işletim özellikleri, oluşan çamur miktarı ve giderim verimi ile dikkat bir çeken yöntem olarak kabul edilmektedir.

Bu çalışmada kağıt sanayi atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin etkinliği incelenmiştir. Arıtım alıŐmaları hammadde olarak tamamen atık kağıt kullanarak çeşitli gramajda kuşeli ve kuşesiz karton üretimi yapan bir işletmenin temizleme, pres ve kuşe kaplama ünitelerinden açığa çıkan atıksular ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Genel olarak aynı temel mekanizmaya dayanan elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri arasındaki belirleyici fark, prosese koagülant kazandırılması noktasında ortaya çıkmaktadır. Elektrokoagülasyon, temel koagülasyon prosesine tükenebilir elektrotlar yardımıyla sistem içerisinde koagülantların kazandırıldığı karmaşık ve etkili bir arıtım mekanizmasıdır. Söz konusu çalışmada prosesin verimi üzerinde etkili akım, pH ve elektrolit gibi parametreler açısından en uygun arıtma Şartları belirlenmeye çalıŐılmıŐ ve arıtım Őartlarına bağlı olarak KOİ, renk ve bulanıklık giderim verimi değişimi incelenmiştir. Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda en uygun akım, pH, elektrolit ve elektrolit konsantrasyonu sırasıyla 10 A, 6,62 (doğal pH), KCl ve 0,5 g/L olarak belirlenmiştir. Bu Şartlar altında atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında %58 KOİ, %100 renk ve %100 bulanıklık giderimi sağlanmıştır.

Kimyasal koagülasyon sulardaki kolloidal formdaki kirleticilerin kimyasal madde ilavesi ile çökebilen yapılara dönüştürülerek giderildiği geniş kullanım alanı bulan bir arıtma yöntemidir. Çalışmanın ikinci aşamasında kimyasal koagülasyon prosesinin ilerleyişini belirleyen pH ve koagülant miktarının KOİ, renk ve bulanıklık giderimi açısından en uygun değerleri araştırılmıştır. Kimyasal koagülasyon deneyleri sonucunda en uygun pH ve koagülant konsantrasyonu sırasıyla 6,62 ve 1,25 g/L olarak belirlenmiş ve %36 KOİ, %93 renk ve %96 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde elektrokoagülasyon yönteminin kimyasal koagülasyona göre çok daha yüksek KOİ, renk ve bulanıklık giderimi elde edildiği görülmektedir. Söz konusu iki yöntem de aynı temel mekanizmaya dayanmakla birlikte, elektrokoagülasyon prosesinde ilave olarak oksidasyon ve flotasyon gibi arıtım süreçleri de devreye girmektedir. Bunların yanısıra elektrokoagülasyon yöntemi kimyasal koagülasyon, flotasyon, oksidasyon, adsorpsiyon gibi sistem içerisinde gerçekleşen tüm arıtım mekanizmalarını elektrokimyanın fonksiyon ve avantajları ile birleştirmektedir. Bunlara bağlı olarak da elektrokoagülasyon yöntemi ile daha yüksek giderim verimleri alınabilmektedir.



## 7. KAYNAKLAR

- Ahmad AL, Wong SS, Teng TT, Zuhairi A (2008). Improvement of Alum and PACl Coagulation by Polyacrylamides (PAMs) for the Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater. *Chemical Engineering Journal* (137): 510-517.
- Akanser A (2010). Sulardan Koagülasyon/Yumaklaştırma İşlemi ile Ağır Metal Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 16-21.
- Akarsu C (2014). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Endüstriyel Atıksu Arıtımı. Uluslararası Mühendislik ve Fen Bilimlerinde Yenilikçi Teknolojiler Sempozyumu. 7-9 Haziran 2013, Sakarya, 14-50.
- Akbaş H (2014). Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Renk Gideriminin İncelenmesi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Al Aji B, Yavuz Y, Koparal AS (2012). Electrocoagulation of Heavy Metals Containing Model Wastewater Using Monopolar Iron Electrodes. *Sep. Purif. Technol.* (86): 248–254.
- Alam R (2016). Fundamentals of Electro-Flotation and Electrophoresis and Applications in Oil Sand Tailings Management. Doctor of Thesis. School of Graduate and Postdoctoral Studies The University of Western Ontario London, Ontario, Canada, 12.
- Albayrak Ö (2017). Tekirdağ İl Çevre Durum Raporu. Tekirdağ Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü.
- Ali M, Sreekrishnan TR (2001). Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents: a Review. *Advances In Environmental Research* (5): 175-196.
- Alpaut O. (1978). Elektrokimya. Fizikokimya Cilt 3. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Alpaydın S, Şimşek A (2014). Genel Kimya. 9. Baskı Eğitim Yayınevi. Konya, 341-344.

- Al-Shannag M, Lafi W, Bani-Melhem K, Gharagheer F, Dhaimat O (2012). Reduction of COD and TSS from Paper Industries Wastewater Using Electro-Coagulation and Chemical Coagulation. *Separation Science and Technology* (47): 1–9.
- Anglada A, Urtiaga A, Ortiz I (2009). Contributions of Electrochemical Oxidation to Wastewater Treatment: Fundamentals and Review of Applications. *J Chem Technol Biotechnol* (84): 1747–1755.
- Anipsitakis GP, Dionysiou DD (2004). Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ. Sci. Technol.* (38): 3705-3712.
- Anonim (2012). <http://www.muratlikarton.com.tr/> (Erişim Tarihi, 09.12.2016).
- Anonim (2014a). One More Significant Cell Wall Component To Go: Hemicellulose. <http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood14.html> (Erişim tarihi, 30.11.2016).
- Anonim (2014b). Jumbo Bobin. <http://www.zambakkagit.com.tr/hammadde.html> (Erişim Tarihi, 31.03.2016)
- Anonim (2014c). Oluklu Mukavva. <http://www.argeendustri.com.tr/endustri/oluk.html> (Erişim Tarihi, 31.03.2016)
- Anonim (2015). [http://www.pehlivanoglukagit.com.tr/tr-TR/hakkimizda\\_s-24e26](http://www.pehlivanoglukagit.com.tr/tr-TR/hakkimizda_s-24e26) (Erişim Tarihi, 09.12.2016).
- Anonim (2016a). <http://www.modernkarton.com.tr/> (Erişim Tarihi, 09.12.2016).
- Anonim (2016b). <http://www.lilakagit.com/sirketimiz/hakkimizda/> (Erişim Tarihi, 09.12.2016).
- Aouni A, Fersi C, Cuartes-Urbe B, Bes-Pia A, Alcaina-Miranda M I, Dhabbi M (2012). Reactive Dyes Rejection and Textile Effluent Treatment Study Using Ultrafiltration and Nanofiltration Processes, *Desalination* (297): 87-96.
- AGED (2014). Kağıt ve Kağıt Ürünleri İmalat Sanayi–Sektör Raporu. Atık Kağıt ve Geri Dönüşümcüler Derneği, 43-60. İstanbul.

- Aghdam M, Kariminia HR, Safari S (2016). Removal of Lignin, COD and Color from Pulp and Paper Wastewater Using Electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment* (57): 9698-9704.
- Bayraktar F (2004). Kâğıda Dayalı Ambalaj Malzemeleri Sektör Araştırması. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş.-Araştırma Müdürlüğü SA-04-7-22, Ankara, 11-19.
- Bilici İ (2014). [http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici\\_12.04.2014\\_4E1P.pdf](http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici_12.04.2014_4E1P.pdf) (Erişim Tarihi, 30.11.2016).
- Birgöl A (2006). Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 56.
- Borchate SS, Kulkarni GS, Kore VS, Kore SV (2014). A Review on Applications of Coagulation-Flocculation and Ballast Flocculation for Water and Wastewater. *International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJJET)* (4): 216-223.
- Bouck DW (1973). The State-Of-The-Art of the Coagulation/Flocculation Process. Masters Thesis, University of Central Florida, 1-2.
- Butler E, Hung YT, Yeh RYL, Al Ahmad MS (2011). Review Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Open Access Water* (3): 495-525.
- Butler EB (2013). Electrochemical/Electroflotation Process for Dye Wastewater Treatment. Doctor Of Engineering At Cleveland State University Department of Civil and Environmental Engineering, 41-47.
- Çamcıoğlu Ş, Özyurt B, Hapoğlu H (2015). Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Kağıt Atık Suyu Arıtımında pH Kontrolü. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 16(2): 108.
- Çamcıoğlu Ş, Özyurt B, Hapoğlu H (2017). Effect of Process Control on Optimization of Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment by Electrocoagulation. *Process Safety and Environmental Protection* (111): 300-319.

- Can OT, Bayramoğlu M, Koby M (2003). Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* (42): 3391–3396.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (2013). Çorlu Kâğıt Fabrikası Kapasite Artışı Projesi., Tekirdağ, 12.
- Chanworrawoot K, Hunsom M (2012). Treatment of Wastewater from Pulp and Paper Mill Industry by Electrochemical Methods in Membrane Reactor. *Journal Of Environmental Management* (113): 399-406.
- Chen X, Chen G, Yue PL (2000). Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology* (19): 65-76.
- Deliktaş E (2011). Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro–Fenton Prosesi ile Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 5.
- Demir A (1995). Atık Kağıdın Geri Dönüşümü ve Ülke Ekonomisine Net Katkıları. *Ekoloji Çevre Dergisi* (15): 27.
- Demirci E, Aydemir B, Aydın S, Karabıyık Ö (2005). Kağıt Üretim Tesisi. Tekirdağ Valiliği Çevre ve Orman İl Müdürlüğü.
- Den C, Belo LP, Mission EG, Hinode H, Abella LC, Gaspillo PD (2016). Experimental Investigations of the Effects of Current Density During the Electrocoagulation of Bio-Treated Distillery Wastewater Using Aluminum-Aluminum Electrode Pair. Presented at the DLSU Research Congress 2016 De La Salle University, Manila, Philippines March 7-9 2016.
- Dimitrijević SB, Dimitrijević SP, Vuković MD (2013). Modern Water Treatment by Electrochemical Oxidation - A Review. 17. International Research/Expert Conference, Trends In The Development of Machinery and Associated Technology, 10-11 Eylül 2013, İstanbul, 281-284.
- Dohare ED ve Sisodia T (2014). Applications of Electrocoagulation in Treatment of Industrial Wastewater : A Review. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* (11): 379-386.

- Dumlu L (2014). Kağıt Endüstrisi Atıksularına Uygun Arıtma Teknolojilerinin Belirlenmesi ve Türkiye'deki Mevcut Durumun Analizi. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, 12-13.
- EC (2001). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) European Commission, 3-16.
- ECC (1993). Output of a Seminar on Energy Conservation in Paper and Pulp Industry. Handy Manual:Paper&Pulp Industry, The Energy Conservation Center, Japan.
- Ekinci EB (2013). Avrupa, Kâğıt ile Müslümanlar Sayesinde Tanıştı, Kâğıdın Hikâyesi. <http://www.ekrembugraekinci.com/makale.asp?id=467> (Erişim Tarihi, 31.03.2016).
- Eltem R (2001). Atıksular ve Arıtım. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No 172, İzmir, 86-89.
- Ender M (2009). Beykoz Kağıt Fabrikası. <http://www.eskieserler.com/Eski/Eserler/Egitim-Kurumu/1901/Beykoz-Kagit-Fabrikasi.asp?LID=TR&ID=1901> (Erişim Tarihi, 31.03.2016)
- Erdik E ve Sarıkaya Y (2002). Temel Üniversite Kimyası. Ankara Üniversitesi – Fen Fakültesi – Kimya Bölümü, Ankara, 643-654.
- Eroğlu V (1993). Atık Kağıt Kullanımının Çevresel Açından Önemi. I. Ulusal Kağıt Sempozyumu, 20-21 Kasım 1993, Kocaeli, 41-44.
- Eroğlu V (2008). Su Tasfiyesi. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 60-62.
- Ersönmez İ (2010). Kanola (brassica napus) Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi ile Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, 20.
- Ersoy B (2003). Mermer İşleme Tesisi Atık Su Arıtımında Kullanılan Flokülantların Tanıtımı. Türkiye IV. Mermer Sempozyumu, 18-19 Aralık 2003, Afyon, 449-462.

- Etiégni L, Senelwa K, Balozı BK, Ofosu-Asiedu K, Yıtambé A, Orıcho DO, Orori BO (2010). Treatment of Wastewater by Electrocoagulation Method and the Effect of Low Cost Supporting Electrolytes. Fluid Waste Disposal. Environmental Science, Engineering And Technology Series, Chapter 1, Editor: Canton KW, New York, 16-24.
- Fayad N, Yehya T, Audonnet F, Vial C (2017). Harvesting of Microalgae *Chlorella Vulgaris* Using Electro-Coagulation-Flocculation in The Batch Mode. Algal Research (25):1-11.
- Fil BA , Boncukcuoğlu R , Yılmaz AE , Bayar S (2012). Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksıdasyon Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(2): 29-36.
- Garcia-Seguraa S, Maria Eiband MSG, Meloa JV, Martínez-Huitlea CA (2017). Electrocoagulation and Advanced Electrocoagulation Processes: A General Review About the Fundamentals, Emerging Applications and its Association with Other Technologies. Journal of Electroanalytical Chemistry (801): 267-299.
- Garg A (2012). Wet Oxidation: A Promising Option for the Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater. The Institution of Engineers J. Inst. Eng. India Ser. A 93(2): 137-141.
- Ghalwa NMA, Musabeh AZ, Farahat NB (2016). Optimization of Electrocoagulation (EC) Process for the Purification of Water from 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Using Sacrificial Anodes. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology (5): 2760-2778.
- Ghanbari F, Moradi M, Eslami A, Emanjomeh M (2014). Electrocoagulation/Flotation of Textile Wastewater with Simultaneous Application of Aluminum and Iron as Anode. Environ. Process. (1): 447-457.
- Ghanbari F, Moradi M (2015). A Comparative Study of Electrocoagulation, Electrochemical Fenton, Electro-Fenton and Peroxi-Coagulation for Decolorization of Real Textile Wastewater: Electrical Energy Consumption and Biodegradability Improvement. J. Environ. Chem. Eng. (3): 499-506.

- Gönül N (2000). Yüzey Kimyası ve Kolloidler. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No 81: 42- 87.
- Gülel MH (2015). <http://www.haberler.com/lila-kagit-yeni-yatirimlarla-uretimini-yuzde-200-7491553-haberi/> (Erişim Tarihi, 31.03.2016).
- Hakizimana JN, Gourich B, Chafi M, Stiriba Y, Vial C, Drogui P, Naja J (2017). Electrocoagulation Process in Water Treatment: A Review of Electrocoagulation Modeling Approaches. *Desalination* (404): 1-21.
- Hosny AY (1996). Separating Oil from Oil-Water Emulsions by Electroflotation Technique. *Separations Technology* (6): 9-17.
- İlhan F, Kurt U, Apaydın Ö, Arslankaya E, Gönüllü MT (2007). Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. TÜRKAY 2007 AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 28-31 Mayıs 2007, İstanbul, 3-6.
- Inan H, Dimoglo A, Şimşek H, Karpuzcu M (2004). Olive Oil Mill Wastewater Treatment by Means of Electro-Coagulation. *Separation and Purification Technology* (36): 23-31.
- İrdemez Ş, Demircioğlu N, Tosunoğlu V (2011). The Effects of Supporting Electrolyte Type and Concentration on the Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Aluminum Plate Electrodes. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology* (2): 35-40.
- İSO (2015). Kâğıt, Kâğıt Ürünleri ve Basım Sanayi Raporu. İstanbul Sanayi Odası, (İSO Yayın No:2015/5), İstanbul.
- Izquierdo CJ, Canizares P, Rodrigo MA, Leclerc JP, Valentin G, Lopicque F (2010). Effect of the Nature of the Supporting Electrolyte on the Treatment of Soluble Oils by Electrocoagulation. *Desalination* (255): 1-20.
- Jaafarzadeh N, Omidinasab M, Ghanbari F (2016). Combined Electrocoagulation and UV-Based Sulfate Radical Oxidation Processes for Treatment of Pulp and Paper Wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* (102): 462-472.

- Kalyani PKS, Balasubramanian N, Srinivasakanna C (2009). Decolorization and COD Reduction of Paper Industrial Effluent Using Electro-Coagulation. *Chemical Engineering Journal* (151): 97-104.
- Karabacaköğlu B, Tezakıl F (2012). Oluklu Mukavva Kutu Üretimi Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtımı. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi* 14(1): 34-39.
- Karcıoğlu Z (2009). Endüstriyel Atıksulardan Kimyasal Koagülasyon Yöntemi İle Bor Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 24.
- Karıncacıoğlu M (2010). Kağıt ve Karton Üretimi İkinci Cilt – A Selüloza Giriş. Kağıt Fabrikaları Serisi – 7. İzmir, 6-15.
- Katal R, Pahlavanzadeh H (2011). Influence of Different Combinations of Aluminum and Iron Electrode on Electrocoagulation Efficiency: Application to the Treatment of Paper Mill Wastewater. *Desalination* (265): 199-205.
- Khandegar V, Saroha AK (2013). Electrocoagulation for The Treatment of Textile Industry Effluent - A Review. *J. Environ. Manage.* (128): 949-963.
- Khansorthonga S, Hunsom M (2009). Remediation Of Wastewater From Pulp and Paper Mill Industry by the Electrochemical Technique. *Chemical Engineering Journal* (151): 228-234.
- Khemila B, Merzouk B., Chouder A, Zidelkhir R, Leclerc JP, Lopicque F (2018). Removal of a Textile Dye Using Photovoltaic Electrocoagulation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*.(7):27-35.
- Khouni I, Marrot B, Moulin P, Amar RB (2011). Decolourization of the Reconstituted Textile Effluent by Different Process Treatments: Enzymatic Catalysis, Coagulation/Flocculation and Nanofiltration Processes. *Desalination* (268): 27-37.
- Kim SC (2016). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Application of Response Surface Method as an Experimental Design to Optimize Coagulation–Flocculation Process for Pre-Treating Paper Wastewater, 1-10.

- Köksal Z (2015). Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Sürekli Sistemde Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri ile Arıtımının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Başkanlığı, 21-24.
- Kumar P, Teng TT, Chand S, Wasewar KL (2011). Treatment of Paper and Pulp Mill Effluent by Coagulation. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering (5): 715-720.
- Kuokkanen V (2016). Utilization Of Electrocoagulation for Water and Wastewater Treatment and Nutrient Recovery. Techno-Economic Studies, Acta Universitatis Ouluensis, Finland, 22-25.
- Kurtuluş M (2010). Lignoselülozik Materyallerden Termokatalitik İşleme Suda Çözündürülen Polisakkaritlerin Moleküler Yapılarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 3.
- Kyzas GZ, Matis KA (2016). Electroflotation Process: A Review. Journal of Molecular Liquids (220): 657-664.
- Lafi WK (2011). Electro-Coagulation Treatment of Wastewater from Paper Industry. Recent Researches In Energy, Environment, Devices, Systems, Communications And Computers Conference, 8-10 March 2011, Venice/Italy, 61-69.
- Lai CL, Lin SH (2003). Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Wastewater from Semiconductor Fabrication. Chemical Engineering Journal (95): 205-211.
- Lower SK (1994). Electrochemistry. a Chem1 Supplement Text, Simon Fraser University Kanada. 2-3.
- Ma H, Wang B, Wang Y (2007). Application of Molybdenum and Phosphate Modified Kaolin in Electrochemical Treatment of Paper Mill Wastewater. Science Direct (145): 417-423.
- Maitlo HA, Kim JH, An BM, Park JY (2018). Effects of Supporting Electrolytes in Treatment of Arsenate-Containing Wastewater with Power Generation by Aluminumair Fuel Cell Electrocoagulation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. (57): 254-262.

- Mandal P, Dubey BK, Gupta AK (2017). Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management* (69): 250-273.
- Mansour LB, Ksentini I, Elleuch B (2007). Treatment of Wastewaters of Paper Industry by Coagulation–Electroflotation. *Desalination* (208): 34-41.
- Mert B (2008). Kağıt ve Karton Fabrikası Atık Suyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 1-7.
- Misman M, Alwi SRW, Manan ZA (2008). State-Of-The-Art for Paper Recycling. International Conference on Science and Technology (ICSTIE), Universiti Teknologi MARA, Pulau Pinang, Malaysia.
- Moradi M, Eslami A, Ghanbari F (2016). Direct Blue 71 Removal by Electrocoagulation Sludge Recycling in Photo-Fenton Process: Response Surface Modeling and Optimization. *Desalin. Water Treat.* (57): 4659-4670.
- Mousa KM, Hadi HJ (2016). Coagulation/Flocculation Process for Produced Water Treatment. *International Journal of Current Engineering and Technology* (6): 551-554.
- Mukherjee S, Mukhopadhyay S, Pariatamby A, Hashim MA, Sahu JN, Gupta BS (2014). A Comparative Study of Biopolymers and Alum in the Separation and Recovery of Pulp Fibres from Paper Mill Effluent by Flocculation. *Journal of Environmental Sciences* (26): 1851-1860.
- Nandi BK, Patel S (2017). Effects of Operational Parameters on the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solutions by Electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry*. (10):2961-2968.
- Nemr AE, Ragab S, Sikaily AE (2016). Testing Zinc Chloride as a New Catalyst for Direct Synthesis of Cellulose Di- And Tri-Acetate in a Solvent Free System Under Microwave Irradiation. *Carbohydrate Polymers* (151): 1058-1067.
- OAIİB (2014). Kağıt Karton Sektör Raporu 2014. Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, Ankara, 42–51.

- Oktay Y, Şahiner EB (2007). Kağıt Endüstrisinde Oluşabilecek Çevre Sorunları ve Çözüm Önerileri. 2. Çevre Sorunları Kongresi 16-18 Mayıs 2007, İstanbul.
- Omwene PI, Koby M (2018). Treatment of Domestic Wastewater Phosphate by Electrocoagulation using Fe and Al Electrodes: A Comparative Study. *Process Safety and Environmental Protection*. (116): 34-51.
- Özlü EB. (2016). Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının İleri Arıtım Yöntemleriyle Arıtılmasının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Özyonar F, Karagözoğlu B (2011). Mezbahane Atıksularından KOI, Yağ-Gres ve Bulanıklık Giderimi Üzerine Bir Çalışma: Kimyasal Koagülasyon Prosesiyle Ön Arıtımı. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 32(1): 3-4.
- Özyonar F, Karagözoğlu B (2012a). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Sayı:28, 30-31.
- Özyonar F, Karagözoğlu B (2012b). İçme Sularından Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Bulanıklığın Giderimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(1): 82-83.
- Pokhrel D, Viraraghavan T (2004). Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater-A Review. *Science of the Total Environment* (333): 37-58.
- Pouet MF, Grasmick A (1995). Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation. *Water Science and Technology* (31): 275-283.
- Raju GB, Khangaonkar PR (1984). Electroflotation-A Critical Review. *Transactions of The Indian Institute of Metals*. (37): 59-66.
- Rodrigues AC, Boroski M, Shimada NS, Garcia JC, Nozaki J, Hioka N (2008). Treatment of Paper Pulp and Paper Mill Wastewater by Coagulation–Flocculation Followed by Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (194): 1-10.

- Rubi-Juarez H, Barrera-Díaz C, Linares-Hernández I, Fall C, Bilyeu B (2015). A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Process for Carwash Wastewater Reclamation. *International Journal of Electrochemical Science* (10): 6754 – 6767.
- Şahin HT, Arslan MB, Cengiz M (2007). Lignoselülozik Maddelerin Asit Hidrolizi. IV. Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 31 Ekim-2 Kasım 2007, Gaziantep, 50.
- Sahu O, Mazumdar B, Chaudhari PK (2014). Treatment of Wastewater by Electrocoagulation – A Review. *Environ Sci Pollut Res* (21): 2397-2413.
- Sarıkaya Y (2004). Fizikokimya. Gazi Kitapevi, Ankara, 500-520.
- Särkkä H, Bhatnagar A, Sillanpää M (2015). Recent Developments of Electro-Oxidation in Water Treatment – A Review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (754): 46-56.
- Şen M (2003). Geri Dönüşümlü Karton Üretiminde Hamur Yapısındaki Lipidli Bileşenlerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, 11-14.
- Sert ND (2006). İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi ile Renk ve KOİ Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 16-22.
- Shankar R, Singh L, Mondal P, Chand S (2014). Removal of COD, TOC and Color from Pulp and Paper Industry Wastewater Through Electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment* (52):7711-7722.
- Sharma D (2014). Treatment of Pulp and Paper Effluent by Electrocoagulation. *International Journal of ChemTech Research* (6): 860-870.
- SKKY (2004). T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Resmi Gazete Sayısı: 25687.
- Soloman PA, Bashab CA, Velana M, Balasubramaniana N, Marimuthuc P (2009). Augmentation of Biodegradability of Pulp and Paper Industry Wastewater by Electrochemical Pre-Treatment and Optimization by RSM. *Separation and Purification Technology* (69): 109-117.

- Song P, Yang Z, Zeng G, Yang X, Xu H, Wang L, Xu R, Xiong W, Ahmad K (2017). Electrocoagulation Treatment of Arsenic in Wastewaters: A Comprehensive Review. *Chemical Engineering Journal* (317): 707-725.
- Song S, He Z, Qiu J, Xu L, Chen J (2007). Ozone Assisted Electrocoagulation for Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in Aqueous Solution: An Investigation of the Effect of Operational Parameters. *Separation and Purification Technology* (55): 238-245.
- Sridhar R, Sivakumar V, Prince Immanuel V, Prakash Maran J (2011). Treatment of Pulp and Paper Industry Bleaching Effluent By Electrocoagulant Process. *Journal of Hazardous Materials* (186): 1495-1502.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19<sup>th</sup> ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington DC., (1995).
- Subramonian W, Wu TY, Chai SP (2014). A Comprehensive Study On Coagulant Performance and Floccharacterization of Natural Cassia Obtusifolia Seed Gum in Treatment of Raw Pulp and Paper Mill Effluent. *Industrial Crops and Products* (61): 317-324.
- Taa N, Benyahya M, Chaouch M (2016). Using a Bio-Flocculent in the Process of Coagulation Flocculation for Optimizing the Chromium Removal from the Polluted Water. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5): 1581-1588.
- Tekirdağ Ticaret ve Sanayi Odası (2018). Tekirdağ Tarihi. [http://www.tekirdagtso.org.tr/Sayfalar/Tekirdag\\_Tarihi](http://www.tekirdagtso.org.tr/Sayfalar/Tekirdag_Tarihi), Erişim Tarihi; 09.01.2018.
- Terrazas E, Vázquez A, Briones R, Lázaro I, Rodríguez I (2010). EC Treatment for Reuse of Tissue Paper Wastewater: Aspects that Affect Energy Consumption. *Journal of Hazardous Materials*. (181): 809–816.
- Thirugnanasambandham K, Sivakumar V, Prakash Maran J (2014). Evaluation of an Electrocoagulation Process for the Treatment of Bagasse-Based Pulp and Paper Industry Wastewater. *Environmental Progress and Sustainable Energy* (34): 411-419.
- Thompson G, Swain J, Kay M, Forster CF (2001). The Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent: A Review. *Biosource Technology* (77): 275-286.

- Tian Y, He W, Zhu X, Yang W, Ren N, Logan BE (2016). Chemical Engineering Journal, Energy Efficient Electrocoagulation Using An Air-Breathing Cathode to Remove Nutrients from Wastewater. Chemical Engineering Journal (292): 308-314.
- Tsai CT, Lin ST, Shue YC, Su PL (1997). Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills. Water Research (31): 3073-3081.
- TÜBİTAK (2013). Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı, 109g083 nolu TÜBİTAK Kamag Projesi El Kitabı, 67-156, Ankara.
- TÜİK (2018). Türkiye İstatistik Kurumu. [www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?Istabid=1590](http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?Istabid=1590). (Erişim Tarihi, 09.01.2018).
- Uğurlu M, Gürses A, Doğar Ç, Yalçın M (2008). The Removal of Lignin and Phenol From Paper Mill Effluents by Electrocoagulation. Journal of Environmental Management (87): 420-428.
- Ulusoy E (2017). Metotreksat'ın Hibrit Elektrotlar Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Parçalanması ve Yan Ürünlerinin Tespiti. Yüksek Lisans Tezi. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 19.
- Üneri S (1988). Elektrokimya. Fen Fakültesi Yayınları No:138, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, 7.
- US EPA (2002). Profile of the Pulp and Paper Industry 2nd Edition. United States(US) Environmental Protection Agency(EPA) Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington DC, USA.
- Usta H (2007). Kağıt Sektörü Profil Araştırması. İstanbul Ticaret Odası, 4-32.
- UHTSGP (2016). Uzunköprü Haskova Tarımsal Sanayi Geliştirme Projesi. [www.uhabtsgp.com/resim/file/kagit.xls](http://www.uhabtsgp.com/resim/file/kagit.xls) (Erişim Tarihi, 09.12.2016).
- Vepsäläinen M (2012). Electrocoagulation in the Treatment of Industrial Waters and Wastewaters. Doctor of Thesis. LUT Faculty of Engineering Lappeenranta University of Technology, Finland, 26-27.

- Verma AK, Dash RR, Bhunia P (2012). A Review on Chemical Coagulation/Flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters. *Journal of Environmental Management* (93): 154-168.
- Villanueva A, Eder P (2011). End-Of-Waste Criteria for Waste Paper: Technical Proposals. *JRC Scientific and Technical Reports*, 11-13.
- Wang LK, Hung YT, Shamas NK (2006) *Advanced Physicochemical Treatment Process. Volume 4 Handbook of Enviromental Engineering*, 87, Tutawa-New Jersey.
- Yakut A (2012). Geri Dönüştürülebilir Kullanılmış Kağıttan Yeni Kağıt Üretiminin İrdelenmesi. *Tesisat Mühendisliği Dergisi Sayı 127*: 68-70.
- Yalçın H ve Koç T (1999). *Elektrokimya*. 1. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Yang B, Tang J (2018). Electrochemical Oxidation Treatment of Wastewater Using Activated Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*. (13): 1096-1104.
- Yavuz Y. Öğütveren ÜB. (2018). Treatment of Industrial Estate Wastewater by The Application of Electrocoagulation Process Using İron Electrodes. *Journal of Enviromental Management*. (207): 151-158.
- Yıldırım Ö (2007). Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 5-6.
- Yorulmaz H (2014). Doğu Marmara Bölgesi Kağıt Sanayi Sektör Raporu. Marka Doğu Marmara Kalkınma Ajansı-Bölge Planlama Serisi 16 – 23.
- Zaied M, Bellakhala N (2009). Electrocoagulation Treatment of Black Liquor from Paper Industry. *Journal of Hazardous Materials* (163): 995-1000.
- Zaimoğlu S (2012). Türkiye Kağıt ve Kağıt Ürünleri Sektör Meclisi-Sektör Raporu 2012. Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği, Ankara, 32.
- Zhang B-T, Zhang Y, Teng Y, Fan M (2015). Sulfate Radical and its Application in Decontamination Technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* (45):1756-1800.

- Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G (2007). Electro-Fenton Method for the Removal of Methyl Red in an Efficient Electrochemical System. *Separation and Purification Technology* (57): 380-387.
- Zhuang H, Guo J, Hong X (2018). Advanced Treatment of Paper-Making Wastewater Using Catalytic Ozonation with Waste Rice Straw-Derived Activated Carbon-Supported Manganese Oxides as a Novel and Efficient Catalyst. *Pol. J. Environ. Stud.* (27):451-457.
- Zodi S, Louvet JN, Michon C, Potier O, Pons MN, Lopicque F, Leclerc JP (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.

## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kayseri’de doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimlerini Kayseri’de tamamladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü lisans programını bitirmesinin ardından 2009 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına başladı.

