

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN
ELEKTROKOAGÜLSYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI**

Seher TOPAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Aralık , 2015**

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1101F006 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seher TOPAL'ın "Kağıt Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtımı" başlıklı tezi 25/12/2015 tarihinde jüri tarafından değerlendirilerek " Anadolu Üniversitesi Lisanüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvan-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye(Tez Danışmanı)	Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN
Üye	Prof. Dr. Funda ATEŞ
Üye	Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Seher TOPAL

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık, 2015

Danışman : Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

Bu çalışmada kağıt endüstrisi atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile direk deşarj edilebilir kaliteye kadar arıtılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda deneysel çalışmalar üç farklı bölümde yürütülmüştür. Birinci bölümde demir disk türbin tipi karıştırıcı anot ve demir silindirik katot kullanılarak akım yoğunluğu, destek elektrolit derişimi, pH, hidrojen peroksit derişimi, karıştırma hızı ve elektrot maddesinin Kimyasal Oksijen İstemi (KOİ) giderimi ve enerji tüketimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda kağıt endüstrisi atıksuyu %92,6 giderim verimi ile arıtılarak KOİ derişimi 1220mg/L'den 90 mg/L'ye değerine düşürülmüştür. Çalışmada ayrıca demir içeriği yüksek (%80 Fe₂O₃) elektrokoagülasyon çamuru biyokütleden hızlı piroliz yöntemiyle yakıt elde edilmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde kağıt endüstrisi atıksuyu birinci bölümde kullanılan reaktör ile aynı tasarıma sahip ancak alüminyum malzemedenden oluşan anot ve katot kullanılarak pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit derişimi, karıştırma hızı ve elektrot maddesinin KOİ giderimi ve enerji tüketimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda atıksu %98 giderim verimi ile arıtılarak KOİ derişimi 1220 mg/L'den 27,6 mg/L'ye değerine düşürülmüştür. Alüminyum içeriği açısından zengin olan çamur değerlendirilmek üzere polimer üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Çalışmanın üçüncü bölümünde ise aynı tasarıma sahip demir elektrotlar ve kağıt sanayi atıksuyu kullanılarak Elektro-Fenton giderimine pH'ın, akım yoğunluğunun ve H₂O₂ derişiminin enerji tüketimi ve giderim verimi üzerine etkisi araştırılmış ve %81 arıtım verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler Elektrokoagülasyon, Elektro-Fenton, KOİ, Piroliz, Polimer.

ABSTRACT
TREATMENT OF PAPER INDUSTRY WASTEWATER BY
ELECTROCOAGULATION

Seher TOPAL

Department of Environmental Engineering
Anadolu University, Graduate School of Sciences, December, 2015

Supervisor: Prof.Dr. Ümran TEZCAN ÜN

In this study, it is aimed to reach national discharge standards of paper industry wastewater treatment by electrocoagulation method. For this purpose the experimental studies were carried out in three parts. The effect of several parameters, such as supporting electrolyte concentration, current density, pH, agitation speed, H₂O₂ concentration and type of electrode material on COD removal efficiency and energy consumption were determined with using iron flat blade disc turbine type anodes and cylindrical iron cathode. The best treatment efficiency was observed initial COD of 1220 mg/L being reduced to 90 mg/L resulting in overall removal efficiency of 92.6%. Also, the high iron content (%80 Fe₂O₃) sludge produced during electrocoagulation was characterized and used as a catalyst in the catalytic pyrolysis of a bio-oil process for producing bio-oil. In second part of the experiments, the effect of several parameters, such as supporting electrolyte concentration, current density, pH, agitation speed, H₂O₂ concentration and type of electrode material on COD removal efficiency and energy consumption were determined with using same design aluminum anodes and aluminum cathode which is made of aluminum. The best treatment efficiency was observed initial COD of 1220 mg/L being reduced to 27,6 mg/L resulting in overall removal efficiency of 98%. The sludge produced during the electrocoagulation was characterized and used as an aluminum source to produce polymer composites because of their high aluminum oxide content. In third part of the experiments, electro penton of paper wastewater was studied using same electrodes which is made of iron. The effects of initial pH, current density and concentration of H₂O₂ on COD removal efficiency were determined. The removal efficiency of 81 % were obtained and the electrical energy consumptions were also evaluated.

Keywords : Electrocoagulation, Electro-Fenton, COD, Prolysis, Polymer.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında, birikimleri ve deneyimleriyle bu çalışmayı gerçekleştirmemde büyük katkısı bulunan, bilimsel desteklerinin yanı sıra hiçbir zaman için benden manevi desteklerini esirgemeyen danışman hocam **Sn. Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'e**

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem ve babama en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

SEHER TOPAL

Aralık 2015

25/12/2015

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Seher TOPAL

(imza)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMİZLİK KAĞIDI ENDÜSTRİSİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	3
2.1. Temizlik Kağıdı Üretimi.....	3
2.2. Temizlik Kağıdı Endüstrisinin Çevresel Etkileri.....	4
3. TEMİZLİK KAĞIDI ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN ATIKSUYUN ARITIM TEKNOLOJİLERİ.....	6
3.1. Fiziksel Arıtım.....	6
3.2. Biyolojik Arıtım.....	6
3.3. Elektrokimyasal Arıtım.....	7
3.3.1. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri.....	12
3.3.1.1. Elektroyüzdürme (Elektroflotasyon)	13
3.3.1.2. Elektroyükseltgeme (Elektrooksidasyon)	13
3.3.1.3. Elektrobirikim.....	14
3.3.1.4. Elektrokimyasal pıhtılaştırma (Elektrokoagülasyon)..	15
3.3.1.5. Elektro fenton.....	17
4. KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN DEMİR VE ALÜMİNYUM ELEKTROTLAR KULLANILARAK ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI.....	20
4.1 DeneySEL Çalışmalar.....	21
4.1.1. Atıksu.....	21

4.1.1.1	Atıksu deşarj kriterleri.....	21
4.1.2.	Elektrokoagülasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği deneysel düzenek.....	21
4.1.3.	Analiz.....	23
4.2.	Demir Elektrotlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	25
4.2.1.	Destek elektrolit derişimin etkisi.....	25
4.2.2.	Akım yoğunluğunun etkisi.....	28
4.2.3.	Başlangıç pH'ının etkisi.....	31
4.2.4.	Karıştırma hızının etkisi.....	33
4.2.5.	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) derişiminin etkisi.....	36
4.2.6.	Elektrot maddesinin etkisi.....	39
4.2.7.	Kağıt endüstrisi atıksuyunun demir elektrotlar ile arıtımı sonucu oluşan çamurun değerlendirilmesi.....	41
4.2.7.1.	Biyokütle ve katalizörün hazırlanması.....	41
4.2.7.2.	Piroliz deney düzeneği.....	42
4.2.7.3.	Piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar.....	43
4.3.	Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	43
4.3.1.	pH değişiminin etkisi.....	44
4.3.2.	Akım yoğunluğunun etkisi.....	46
4.3.3.	Destek elektrolit derişimin etkisi.....	49
4.3.4.	Karıştırma hızının etkisi.....	52
4.3.5.	Elektrot maddesinin etkisinin belirlenmesi.....	54
4.3.6.	Kağıt endüstrisi atıksuyunun alüminyum elektrotlar ile arıtımı sonucu oluşan çamurun değerlendirilmesi.....	56
4.4.	Kağıt Endüstrisi Atıksuyunun Elektro Fenton Yöntemi ile Arıtımı....	62
4.4.1.	Başlangıç pH'ının etkisi.....	62
4.4.2.	Akım yoğunluğunun etkisi.....	64
4.4.3.	H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	65

	<u>Sayfa</u>
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKÇA.....	73
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1.	Bazı Elektrokimyasal Yöntemlerde Meydana Gelen Tepkimeler...8
Çizelge 4.1.	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları 26
Çizelge 4.2.	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçlar..... 26
Çizelge 4.3.	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 26
Çizelge 4.4.	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit derişimi = 0,1 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 27
Çizelge 4.5.	$i = 5 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 29
Çizelge 4.6.	$i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 29
Çizelge 4.7.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek elektrolit derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 29
Çizelge 4.8.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 31
Çizelge 4.9.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 5$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişim = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 32
Çizelge 4.10.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları..... 32

Çizelge 4.11.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	34
Çizelge 4.12.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, Karıştırma Hızı = 150 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişim = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	34
Çizelge 4.13.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, 0,03 M Destek Elektrolit (Na_2SO_4), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, 0,05 M H_2O_2 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	37
Çizelge 4.14.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, 0,03 M Destek Elektrolit (Na_2SO_4), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, 0,1 M H_2O_2 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	37
Çizelge 4.15.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, 0,03 M Destek Elektrolit (Na_2SO_4), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, 0,2 M H_2O_2 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	37
Çizelge 4.16.	$i = 30 \text{ mA/cm}^2$, 0,03 M Na_2SO_4 , $\text{pH} = 7,4$ (orijinal), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, Alüminyum Reaktör İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	39
Çizelge 4.17.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, destek elektrolit derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	44
Çizelge 4.18.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,4$, karıştırma hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	44
Çizelge 4.19.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 5$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	45
Çizelge 4.20.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	45

Çizelge 4.21.	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	47
Çizelge 4.22.	$i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	47
Çizelge 4.23.	$i = 25 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	47
Çizelge 4.24.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,1 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	49
Çizelge 4.25.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	50
Çizelge 4.26.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,005 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	50
Çizelge 4.27.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	50
Çizelge 4.28.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	52
Çizelge 4.29.	$i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 75 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları.....	53
Çizelge 4.30.	Demir rektör ile elde edilen deneysel sonuçlar. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 50 devir/dak. , Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M.....	54
Çizelge 4.31.	Polipropilenin Fiziksel Özellikleri.....	56
Çizelge 4.32.	Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1.	Elektroliz Sisteminin Ana Bileşenleri ve Özelliği.....	9
Şekil 3.2.	Elektrot Yüzeyi ile Çözelti Arasında Gerçekleşen Tepkimeler.....	10
Şekil 3.3.	Elektroliz Sürecine Etki Eden Faktörler.....	10
Şekil 3.4.	Elektrokimyasal Pıhtılaştırmada Gerçekleşen Etkileşimler.....	16
Şekil 4.1.	DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Anot ve Katot.....	22
Şekil 4.2.	Deney Düzenegi.....	23
Şekil 4.3.	Destek Elektrolit - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)	27
Şekil 4.4.	Destek Elektrolit - % KOİ giderim ilişkisi (Demir Elektrot)	27
Şekil 4.5.	Destek Elektrolit - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Demir Elektrot).....	28
Şekil 4.6.	Akım Yoğunluğu - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)	30
Şekil 4.7.	Akım Yoğunluğu - % KOİ Giderim İlişkisi (Demir Elektrot)	30
Şekil 4.8.	Akım Yoğunluğu - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Demir Elektrot)	31
Şekil 4.9.	pH - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)	32
Şekil 4.10.	pH - % KOİ Giderim İlişkisi (Demir Elektrot)	33
Şekil 4.11.	pH - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Demir Elektrot)	33
Şekil 4.12.	Karıştırma Hızı - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)	35
Şekil 4.13.	Karıştırma Hızı - %KOİ Giderim İlişkisi (Demir Elektrot)	35
Şekil 4.14.	Karıştırma Hızı - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Demir Elektrot)	36
Şekil 4.15.	H ₂ O ₂ - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)	38
Şekil 4.16.	H ₂ O ₂ - % KOİ Giderimi İlişkisi (Demir Elektrot)	38
Şekil 4.17.	H ₂ O ₂ - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Demir Elektrot)	39
Şekil 4.18.	Farklı Reaktör Tipleri - KOİ (mg/L) İlişkisi.....	40
Şekil 4.19.	Farklı Reaktör Tipleri - % KOİ Giderim İlişkisi.....	40
Şekil 4.20.	Farklı Reaktör Tipleri - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi.....	41
Şekil 4.21.	XRD Sonuçları.....	42
Şekil 4.22.	Katalizörlü veya Katalizörsüz ve Basınçlı ve 1 Bar Basınçta; Pirroliz ile Elde Edilen Bio-Oil Ürün Dağılımı.....	43
Şekil 4.23.	pH - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	45

Şekil 4.24.	pH - % KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	46
Şekil 4.25.	pH - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	46
Şekil 4.26.	Akım Yoğunluğu - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	48
Şekil 4.27.	Akım Yoğunluğu - % KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	48
Şekil 4.28.	Akım Yoğunluğu - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	49
Şekil 4.29.	Destek Elektrolit Derişimi - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	51
Şekil 4.30.	Destek Elektrolit Derişimi - % KOİ Giderim İlişkisi(Alüminyum Elektrot)	51
Şekil 4.31.	Destek Elektrolit Derişimi - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişki (Alüminyum Elektrot)	52
Şekil 4.32.	Karıştırma Hızı - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	53
Şekil 4.33.	Karıştırma Hızı -% KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)	53
Şekil 4.34.	Karıştırma Hızı Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişki (Alüminyum Elektrot)	54
Şekil 4.35.	Farklı Reaktör Tipleri - KOİ (mg/L) İlişkisi.....	55
Şekil 4.36.	Farklı Reaktör Tipleri - % KOİ Giderim İlişkisi.....	55
Şekil 4.37.	Farklı Reaktör Tipleri - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi.....	56
Şekil 4.38.	Kompozitlerin %0,2 Gerinimdeki Gerilim Değerleri.....	60
Şekil 4.39.	Kompozitlerin Çekme Modülü Değerleri.....	61
Şekil 4.40.	Kompozitlerin Çekme Dayanımı Değerleri.....	61
Şekil 4.41.	Kompozitlerin Kopmada Uzama Değerleri.....	62
Şekil 4.42.	Elektro-Fenton Prosesinde pH- % KOİ Giderim İlişkisi.....	63
Şekil 4.43.	Elektro-Fenton Prosesinde pH - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi.....	64
Şekil 4.44.	Elektro-Fenton Prosesinde Akım Yoğunluğu- % KOİ Giderim İlişkisi.....	64
Şekil 4.45.	Elektro-Fenton Prosesinde Akım Yoğunluğu - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkisi.....	65

Şekil 4.46.	Elektro-Fenton Prosesinde H ₂ O ₂ Derişimi - % KOİ Giderim İlişkişi.....	65
Şekil 4.47.	Elektro-Fenton Prosesinde H ₂ O ₂ Derişimi - Enerji Tüketimi (kWh/m ³) İlişkişi.....	66

GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Görsel 4.1. Mikro Compounder Cihazı.....	58
Görsel 4.2. Mikro Enjeksiyon Cihazı.....	58
Görsel 4.3. Numunelerin Görünümü.....	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

φ	: Akım Verimi
i	: Akım Yoğunluğu
I	: Amper
%	: Yüzde
e^-	: Elektron
S	: Siemens
$n\bar{e}$: Tepkimede Aktarılan Elektron Sayısı
$^{\circ}C$: Santigrat Derece
n	: Tanecik sayısı
t	: Zaman

KISALTMALAR

BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İstemi
C	: Derişim
C_0	: Başlangıç Derişimi
İK-S	: İki kutuplu Seri
KOİ	: Kimyasal Oksijen İstemi
EP	: Elektrokimyasal Pıhtılaştırma

EPY	: Elektrokimyasal Pıhtılaştırma /Yüzdürme
EY	: Elektro Yüzdürme
F	: Faraday Sabiti
PVC	: Polivinil klorür
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TK-P	: Tek Kutuplu Paralel

1. GİRİŞ

Dünya oluşumundan bugüne su miktarının artmamasına rağmen insanoğlunun suya olan ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Sosyal ve ekonomik faaliyetlerin sürmesi büyük ölçüde temiz ve yeterli su arzına sahip olmaya bağlıdır. Su kaynaklarının geliştirilmesi ekonomik üretkenlik ve sosyal refaha doğrudan katkı yapmaktadır. Öte yandan, nüfusunda hızla artması birçok ülkede su sıkıntısının yaşanmasına neden olmaktadır.

Gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme çok büyük ve giderek çözülmesi zorlaşan bir su kirliliği problemini de beraberinde getirmektedir. Doğadaki ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyebilecek ve diğer faydalı kullanımlarını engelleyecek bu durumun önüne geçebilmek için atıksuları uzaklaştırmadan önce arıtma zorunluluğu doğmuştur.

Atıksular alıcı ortama direk verildiklerinde, alıcı ortamdaki su kalitesini düşürerek birçok çevre sorununa neden olmaktadır. Bundan dolayı, günümüzde geleneksel arıtım yöntemlerinin yanı sıra farklı arıtım yöntemleri üzerinde de çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Bu arıtım yöntemlerinden biri de elektrokimyasal arıtım yöntemleridir. Son yıllarda küçük ölçekli elektrokimyasal işlemler su arıtım endüstrisinde etkili bir teknoloji olarak yer bulmaya başlamıştır.

Kültürel ve sanayi alanındaki yeri ile insanların uzun yıllardır kullandığı ihtiyaç maddelerinden biri olan kağıdın üretiminde su kullanımının oldukça fazla olması atıksuyun yeniden kullanımı ve geri kazanımını gündeme getirmiştir. Temizlik kağıdı olarak adlandırılan hijyen amaçlı kullanılan kağıtlar ise kağıt endüstrisinin önemli dallarındandır. Kağıt sanayi atıklarının üretim işlemlerinin bir sonucu olarak organik içerikli olmaları nedeniyle BOİ, KOİ, AKM, N ve P gibi parametreler temel kontrol parametreleri olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde artık atık kavramı ortadan kalkmakta yerine geri dönüştürülebilir, geri kazanılabilir madde kavramları geçmektedir. Atıkların yeniden geri dönüşüm halkasına katılması, çevrenin doğanın dengesinin korunabilmesi ve doğaya verilen zararın minimuma indirilmesi açısından son derece önemlidir.

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan elektrokoagülasyon yöntemi ile su ve atıksu arıtımı demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Elektrokoagülasyon süreci sonucunda oluşan çamur kullanılan malzemenin cinsine göre metal açısından oldukça zengindir. Günümüzde

gelişmekte olan faaliyet alanlarından biri olan malzeme teknolojisinde metal, ahşap, cam doğal elyaf gibi geleneksel malzemelerin yerini sentetik polimerler ve kompozitler almıştır. Bu proseslerde metallerin polimer dolgu malzemesi olarak kullanılmasından dolayı elektrokoagülasyon prosesi sırasında oluşan metalce zengin içerikli çamur sentetik polimer üretim sürecinde kullanılabilirliği değerlendirilecektir. Ayrıca geleneksel enerji kaynaklarının giderek tükenmesi ve çevre kirliliğinin artması yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Biyokütleden elde edilen yakıtlar fosil yakıtlara alternatif teşkil etmiştir. Biyokütleden piroliz prosesi yakıt elde edilmesinde metal ve türevlerinin katalizör olarak kullanılmasından dolayı demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon süreci sonunda oluşan demirce zengin ve çamurun piroliz sürecinde katalizör olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

Bu çalışma ile kağıt sanayi ayıksuyunun direk deşarj edilebilir şekilde arıtımı gerçekleştirilirken süreç sonunda elde edilen çamurun farklı endüstri kollarında değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

2. TEMİZLİK KAĞIDI ENDÜSTRİSİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Kâğıt, bitkisel selülozun mekanik veya kimyasal yollarla liflendirilmesiyle veya atık kağıtların ve paçavraların yeniden liflendirilmesi ile elde edilen hamurlardan üretilen, üzerine baskı yapmaya elverişli tabakadır. Kağıt çeşitleri oluklu mukavva kâğıtları, kartonlar, yazı ve tabı kâğıtları, gazete kâğıtları ,kraft torba kâğıdı, sargılık, temizlik kâğıtları, sigara kâğıdı olarak sınıflandırılmıştır. Bu kapsamda temizlik kağıdı toplam kağıt üretiminin % 6'lık kısmında yer almaktadır [1].

Temizlik kağıdı düşük gramajlı (14-40 gr/m²) krepli kağıtlara verilen genel bir tanımdır. Temizlik kağıdını oluşturan başlıca ürün grupları; tuvalet kağıdı, kağıt havlu, peçete, mendil, kutu mendil olarak ifade edilebilir.

Gramajı düşük, kuru krepleme ile yapılan (bazen yaş krepli ya da krepsiz) tuvalet kağıdı, kağıt havlu, mendil, peçete gibi kağıt çeşitleri “tissue” olarak ifade eder. Düşük gramajından dolayı temizlik kağıtları birkaç tabakadan üretilir. Son yıllarda kağıt üretim teknolojisinde yaşanan yeni teknolojik gelişmeler, bu ürün gruplarına ıslak mendil ve ıslak tuvalet kağıdı gibi yeni çeşitlerin eklenmesine neden olmuştur. Islak mendiller; “bebek temizleme mendilleri” ile “el, yüz ve makyaj temizliğinde kullanılan cep tipi paket ıslak mendil” olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır[2].

Türkiye, yılda 1,5 milyon ton kağıt üretmektedir[1]. Türkiye'nin 2011 yılı temizlik kağıdı üretimi 461.936 tondur.

Tuvalet kağıdının dünya üretimi, yılda 35 milyar rulo dolayındadır. Dünya nüfusu ortalama 6 milyar kişi olarak alınırsa, kişi başına dünya ortalaması 6 rulo dolayındadır. Bu verilere göre; Türkiye 4 rulo olan yıllık kişi başı tüketimle dünya ortalamasının altında kalmaktadır[2].

2.1. Temizlik Kağıdı Üretimi

Ana maddesi selüloz kâğıt endüstrisinin içeren iki aşamada ele alınabilir. İlk aşama selüloz eldesiyken ikinci aşama selülozdan kâğıt ve kâğıt ürünlerinin üretimidir. Her iki aşamasında entegre tesislerde gerçekleştiği mevcuttur. Ancak hazır kâğıt hamuru (selüloz) veya atık kâğıt kullanılarak kağıt üreten tesislerde oldukça yaygındır[1].

Temizlik kağıdı üretiminde hammadde olarak %100 kimyasal beyazlatılmış selüloz kullanılabilir gibi; atık kağıtlar da mürekkebi giderilmek suretiyle (DIP) kullanılabilir. Ayrıca, matbaa atığı, kenar kırıntıları da selüloz ile karıştırılmak suretiyle kullanılabilir. Bu hammaddeler tek başına ya da karışım olarak su ile açılarak hamur haline getirilir. Yapılacak kağıt cinsine göre (mendil, yüz temizlik kağıdı, tuvalet kağıdı, havlu, peçete gibi) istenilen derecede öğütülerek harman yapılır. Temizleme ve eleme kademelerinden geçirilerek kağıt makinesine gönderilir. Kağıt makinesi, elek, pres ve kurutma kısımlarından oluşur. Kağıt kurutma silindiri üzerine yapışarak hareket ederken içten verilen buharla ısınır, dıştan sıcak hava verilir ve kağıttan çıkan su buharı emilerek dışarı atılır. Silindir yüzeyine yapışık kağıt yüzeyden bir raspa ile kazınarak ayrılır. Bu esnada kağıt kreplenmiş de olur. Silindirden ayrılan kağıt ürün sarıcıya sarılır. Silindir hızı ile ürün sarıcı hızı arasında istenilen krep oranına göre hız farkı yaratılır. Örneğin; %20 krepli 17 gr/m² tuvalet kağıdı üretimi yapılacak ve makine hızı 1.300 m/dk ise; ürün sarıcı hızı $1.300 \times 0,80 = 1.040$ m/dk ya ayarlanmalıdır. Bu şekilde ürün sarıcıya sarılan kağıt %20 krepli olacaktır. Ürün sarıcıdan sonra kağıt bobin makinesinde istenilen kat sayısı ve bobin ebatlarına uygun şekilde kesilir ve sarılır. Bu bobinler konverting makinelerinde istenilen nihai ürüne dönüştürülür, ambalajlanır ve tüketici hizmetine sunulur.

Temizlik kağıdı üretim makinesi, kağıdın üretiminde önemli rol oynamaktadır. Elek eni 3 m ve daha düşük makineler Batı Avrupa, Asya ve Latin Amerika'da bulunmaktadır. Kuzey Amerika'daki makinelerin çoğu ile Avrupa'daki en son makinelerin enleri 3-5,90 m arasındadır. Türkiye'deki temizlik kağıdı makineleri ise 2,45-5,90 m arasında elek enine sahiptir [2].

2.2. Temizlik Kağıdı Endüstrisinin Çevresel Etkileri

Temizlik Kağıdı Endüstrisinin çevresel etkileri, atıksu, katı atıklar ve emisyon olmak üzere üç ana başlık halinde incelenebilir. Kağıt sanayi ve özellikle temizlik kağıdı üretimimin bütün süreçlerinde çok büyük miktarlarda su tüketilmektedir[3].

Kağıt hamuru hazırlama atık suları siyah su, kağıt yapma kısmı atıksuları ise "beyaz su" olarak adlandırılır [1]. Siyah su olarak adlandırılan kağıt hamur suyu %50 lignin içerdiği için çevresel etkileri oldukça yüksektir[4]. Kağıt hamuru atıksuları pisirme, yıkama, ağartma, kalınlaştırma elyaflarını ayırma işlemlerinde gelir[5]. Bu

atıklar sülfite sıvısı, ince hamur, ağartma için kullanılan kimyasal maddeler, merkaptanlar, sodyum sülfite, karbonat, hidroksiller, kağıt, kazein, kil, mürekkep, boyalar, yağ-gres ve elyaflar içermektedir. Siyah su olarak adlandırılan prosten kaynaklı atıksuyun organik içeriği çok yüksek olması sebebiyle KOİ değerleri çok yüksektir[6]. Kağıt yapımında meydana gelen kirliliğin büyük kısmı kağıt hamuru hazırlama proseslerinden oluşur.

Kağıt makinası atıkları ise eleklerden, duşlardan, kağıt makinasından, karıştırma tanklarından geçen sulardan oluşur. Kağıt yapımında çeşitli dolgu maddeleri kullanıldığından bunlarda atıksulara karışmaktadır. Kağıt makinesi atıksularına “beyaz su” denir. Kağıt hamuru yapan tesislerde çözünmüş, biyokimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde içeriği yüksek atıklar oluşur[1].Kağıt üretiminde yaklaşık 60 m³su/ton kağıt kullanılır.

Temizlik kağıdı üretiminde kaynaklanan atıksuyun özellikleri yüksek miktarda organik madde içermesidir. Bu nedenle BOİ, KOİ AKM, P, yağ asitleri, bulanıklık, lignin ve türevleri gibi parametreler temel kontrol parametreleri olarak kullanılmaktadır[7].

Kağıt sanayi atıklarının arıtılmasında aktif çamur ve mekanik havalandırmalı havuzlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak lignin, reçine vb. zor ayrışan maddelerin proste ortaya çıkması biyolojik arıtmada sorunlar yaratmaktadır. Özellikle kuvvetli atıksuların arıtılmasında havalı sistemlerin getirdiği yüksek işletme maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla anaerobik sistemlerin de kullanılması cazip hale gelmektedir .

Temizlik kağıdı üretiminin hava kirliliği açısından da etkileri mevcuttur. Üretim sırasında ince ve kaba partiküller, azotoksitler, kükürtoksitler indirgenmiş kükürt gazları ve uçucu organik bileşikler oluşmaktadır. Kağıt endüstrisinde oluşan hava kirliticilerinin kontrolü ve önlenmesi için bir çok yöntem vardır. Bunlardan partiküller torba filtrelerle, kükürt oksitler desülfirizasyon ile giderilebilirler[1].

Temizlik kağıdı üretiminde katı atıklar da oluşmaktadır. Bu atıklar kabuk, taş, çakıl, kum kıymık, iri odun parçaları, yonga veya elyaf döküntüleri olarak sayılabilir. Katı atık niteliğindeki bu ürünlerin bir kısmı toplanarak başka sanayi alanlarında değerlendirilebilir. Kıymık, iri odun parçaları hammadde olarak, çamur atıklar ise susuzlaştırma işlemlerinden sonra depolama sahalarına gönderilir.

3. TEMİZLİK KAĞIDI ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN ATIKSUYUN ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Kağıt endüstrisi, en fazla atıksu üreten endüstriler arasındadır ve oluşan atıksuyun özellikleri üretilen kağıdın tipine ve kalitesine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak kağıt sanayi atıksuları yüksek organik kirliliğe ve yüksek askıda katı madde derişimlerine sahip atıksular oldukları için çoğunlukla biyolojik arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak, içlerindeki zor parçalanabilir maddeler nedeniyle biyolojik yöntemle arıtılmalarında zorluk yaşanmaktadır. Bu durumda kimyasal arıtma, kimyasal oksidasyon, anaerobik arıtma gibi alternatifler gündeme gelmektedir.

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtılması için genellikle fiziksel arıtma işlemlerinden sonra kimyasal ve biyolojik arıtma gelmektedir. Ancak uygulanan arıtma işlemleri sonucunda büyük hacimlerde arıtma çamuru ve özellikle de kimyasal arıtma çamuru oluşmaktadır [8].

3.1. Fiziksel Arıtım

Atıksu içindeki kirleticilerin kimyasal yapılarının bozulma veya parçalanma gibi değişimlere uğramadan fiziksel olarak giderilmesi işlemine fiziksel arıtım adı verilir. Filtrasyon ve adsorpsiyon en çok tercih edilen fiziksel arıtım prosesleridir.

Filtrasyon fiziksel bir sıvı katı ayırma işlemidir. Sıvı veya gaz içerisinde bulunan kirleticiler parçacıkların filtre içerisindeki dolgu malzemesinden geçerek arıtılmasıdır. Adsorpsiyon ise Atom, iyon, ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması olayına adsorpsiyon denmektedir [9].

3.2. Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtım atık suyun içinde bulunan askıda veya çözülmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebilen biyolojik yumaklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak havaya kaçan sabit inorganik bileşiklere dönüşmesidir. Biyolojik arıtımın esası organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için yer alan biyolojik yumaklaştırma ve mineralleştirme süreçlerinin kontrolü ile çevrede ve en uygun

koşullarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki tepkimelerinin hızlandırılarak daha kısa bir sürede, güvenli ortamda gerçekleştirilmeleri sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılırlar [10].

3.3. Elektrokimyasal Arıtım

Kimyasal tepkimeler elektrik enerjisi üretiminde veya elektrik enerjisi kimyasal değişimlerin gerçekleşmesinde kullanılabilir. Genel olarak ifade etmek gerekirse; kimyasal ve elektrik enerjisinin birbirine dönüşümünün ve aralarındaki bağlantıların incelenmesi elektrokimyanın konusudur [11].

Biyolojik ve kimyasal yöntemlerle yapılan arıtım seçeneklerinde önemli düzeyde çamur oluşumu problem yaratmaktadır. Buna karşılık elektrokimyasal arıtımda böyle bir sorun yoktur, yüksek arıtım verimine sahiptir ve ekonomiktir. Elektrokimyasal süreçler; organik kirleticileri tamamen N_2 , CO_2 gibi gaz şekline dönüştürmektedir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri endüstriyel atıksuların arıtılmasında geniş bir araştırma konusu oluşturmasına rağmen, endüstriyel sistemlerde uygulanması pek yaygınlaşmamıştır [12].

Elektroliz işlemi sırasında devreden geçirilen elektrik miktarı (Q) ile elektroliz nedeniyle oluşan kimyasal maddeler arasındaki bağıntı, Faraday Yasası olarak bilinmektedir

Faradayın 1. yasası: Bir elektrolitik hücrede elektrotlarda oluşan (uzaklaştırılan) madde miktarları, hücreden geçen elektrik yükü miktarı ile doğru orantılıdır.

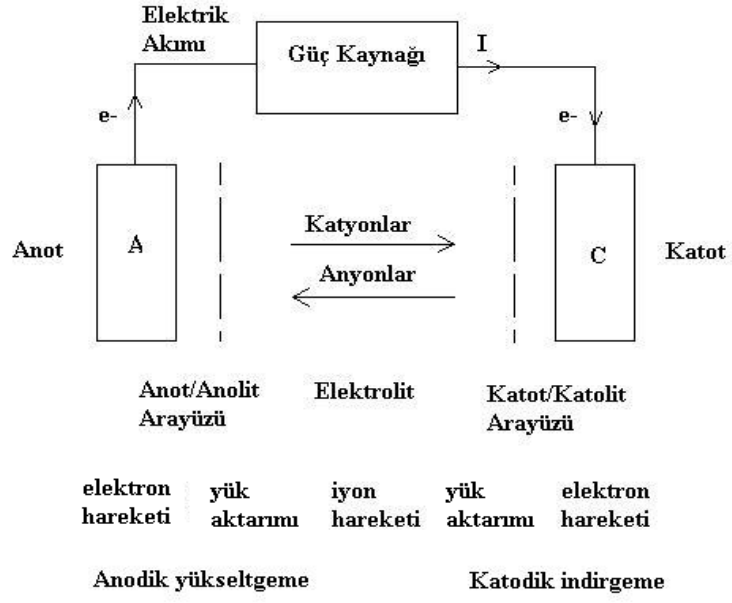
Faradayın 2. yasası: Seri halde bağlı farklı elektrolitler içeren elektroliz hücrelerinden geçen belirli miktarda elektrik yükü için her bir maddenin kimyasal eşdeğerlikleri ile doğru orantılı miktarda madde oluşur.

Elektrokimyasal tepkimeler, bir elektrot ile bir elektrolit ara yüzeyinde yük aktarımına neden olan çok evreli tepkimelerdir [13].

Çizelge 3.1. Bazı Elektrokimyasal Yöntemlerde Meydana Gelen Tepkimeler [11]

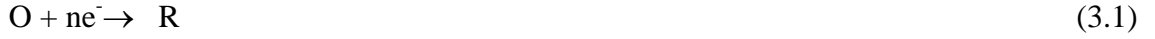
Yöntem	Ana elektrot tepkimeleri	Sıvı fazdaki tepkimeler
Elektro-fenton	$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2$	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH^{-}$ $RH + OH^{-} \rightarrow ROH + \frac{1}{2} H_2$
Seçici olmayan doğrudan yükseltgenme	$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(OH^{-}) + H^{+} + e^{-}$	$nMO_x(OH^{-}) + R \rightarrow n/2 CO_2 + 2e^{-} + 2H^{+} + nMO_x$
Seçici doğrudan yükseltgenme	$nMO_x(OH^{-}) \rightarrow MO_{x+1} + H^{+} + e^{-}$	$R + MO_{x+1} \rightarrow RO + MO_x$
Dolaylı oksijen yükseltgenmesi	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow H_2O_2$	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^{-} + H + e^{-}$
Dolaylı klor yükseltgenmesi	$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H + Cl^{-}$
Dolaylı gümüş yükseltgenmesi	$Ag(I) \rightarrow Ag(II) + e^{-}$	$Ag(II) + NO_3^{-} \rightarrow Ag(NO_3^{-})$ $nAg(NO_3)^{+} + R \rightarrow n Ag(I) + mCO_2 + nHNO_3$
Elektrobirikim	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	
Doğrudan indirgenme	$NO_3^{-} + H_2O + 5e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + 6 OH^{-}$ $NO_2 + 2H_2O + 3e^{-} \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + 4OH^{-}$	

Bir elektrokimyasal sistemde minimum bileşenler; bir anot, bir katot, elektrotlar arasında iyonik bir bağlantı (bir elektrolit) ve elektrotlara olan elektrik bağlantısı (dış elektrik devresi)'dir. Elektrokimyasal hücredeki elektriksel akım; dış elektrik devredeki akım ve anottan katoda doğru olan elektron akımı şeklindedir. Hücredeki akım geçişi, elektrotta elektronlarla, elektrolitte anyonların anoda katyonların ise katoda doğru kütle taşımasını ile gerçekleşir (Şekil 3.1). Bu nedenle elektrokimyasal sistemlerde girenlerin ürünlere dönüşmesi için yeterli hızda ve oranda maddenin elektrot yüzeyine taşımasını gereklidir [11].



Şekil 3.1. Elektroliz Sisteminin Ana Bileşenleri ve Özelliği [14]

Çözelti içindeki O türü bir veya birden fazla elektron kazanarak R türü haline dönüşür (Şekil 3.1).



Bu tepkime üç adımda gerçekleşir. İlk adım çözeltilen elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımı,

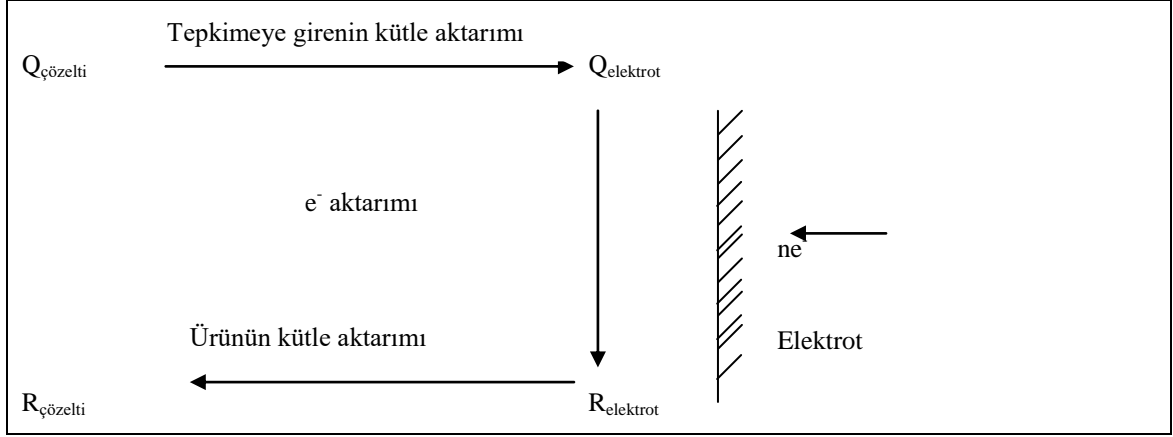


İkinci adım elektrot yüzeyinde yük aktarımı,



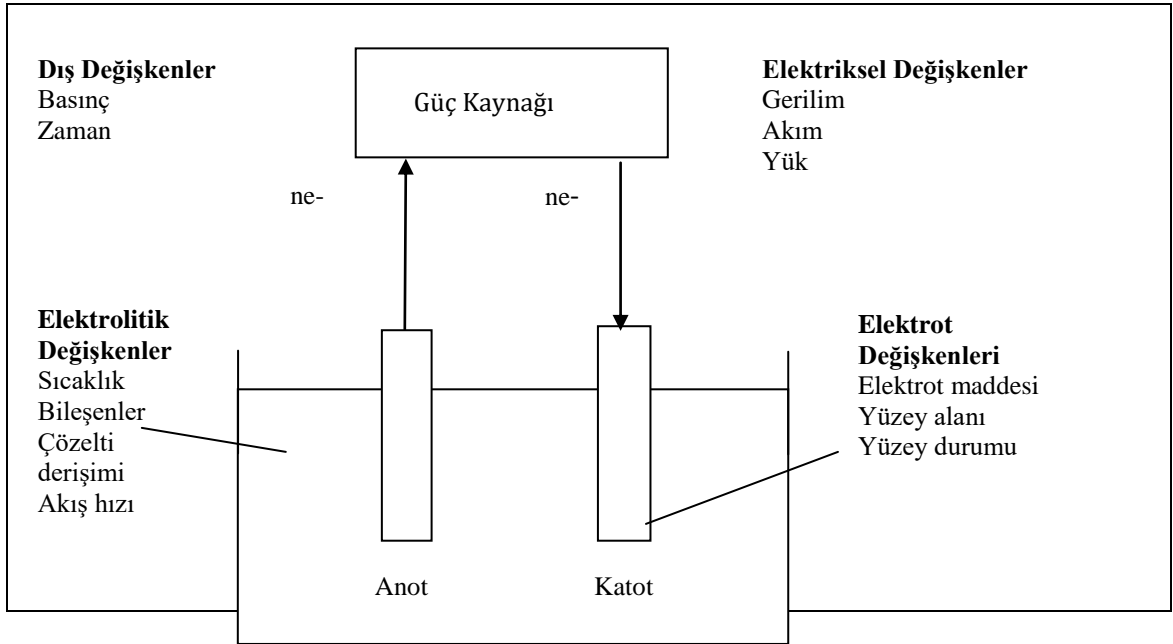
Son adım elektrot yüzeyinden çözeltiliye kütle aktarımıdır.





Şekil 3.2. Elektrot Yüzeyi ile Çözelti Arasında Gerçekleşen Tepkimeler [11]

Bu tepkimelerden en yavaş olanı tüm süreç için hız belirleyici basamaktır. Elektrokimyasal süreçlerin hızını belirlemek için tüm elektron ve kütle taşınımının ele alınması gereklidir. Elektrokimyasal süreçlerde önemli olan diğer adımlar ise; elektrot yüzeyindeki faz oluşumu, kimyasal tepkimeler ve elektrot yüzeyindeki adsorpsiyondur. Elektroliz sürecine etki eden faktörler Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Elektroliz Sürecine Etki Eden Faktörler [14]

Elektroliz işleminde kütle taşınımı için difüzyon, taşınım ve elektriksel göç önem taşımaktadır.

Difüzyon, derişim farkıyla türlerin hareketidir. Derişim eşit olana kadar daha seyreltik ortama doğru geçişin nedeni fiziksel süreçtir. Taşınım, dışsal mekanik kuvvetlerin etkisiyle türlerin hareketidir. Elektriksel göç ise, gerilim farkı etkisiyle yüklü türlerin hareketidir [15].

Bir elektrokimyasal reaktörün işletilmesinde aşağıdaki durumlar göz önüne alınmalıdır [11].

- İşletme için uygunluk ve güvenilirlik
- Düşük işletme ve ilk yatırım maliyeti
- Kontrollü ve düzenli elektrot gerilimi
- Kontrollü ve düzenli akım yoğunluğu
- Kontrollü ve yüksek kütle aktarımı
- Kontrollü hidrodinamik
- Az basınç düşüşleri
- Hacim başına yüksek aktif elektrot alanı
- Düşük hücre gerilimi
- Gaz oluşumu kolaylığı
- Reaktör bileşenleri için sağlam malzeme seçimi
- Tıkanma problemlerinin önlenmesi
- Yeterli ısı aktarımı
- Yeterli karışma
- Basit boyutlandırılabilme
- Düşük yer ihtiyacı
- Uzun süre kullanım imkanı ve bakım kolaylığı
- Kontrol ve otomasyonda kolaylık
- Tüm süreçler için uyum

Hücre Bileşenleri

Elektroliz için en önemli bileşenler; elektrot malzemesi, ayırıcılar, elektrolit, elektrolitik dağıtıcılar, türbülans artırıcılar ve yalıtım malzemeleridir. Bu bileşenler için temel, kimyasal madde ve elektrolitik ortamda mekanik kararlılığın sağlanmasıdır [12].

Elektrot malzemesi

Elektrot seçiminde, önemli ölçüt katot için yüksek hidrojen aşırı gerilimi, anot için yüksek oksijen aşırı gerilimidir. Bütün elektrokimyasal süreçler için katot olarak

karbon/PTFE, bakır, çelik ve/veya demir kullanılmakla birlikte Pt ve Ti kaplamalı IrO₂ veya RuO₂ de deneysel çalışmalarda iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [16].

Destek elektrolit

Elektrolit içinde yükün daha kolay taşınmasını sağlayabilmek için destek elektrolite gerek duyulabilir. Bir destek elektrolit birçok rolü üstlenmiştir.

- Elektriksel göç yolu ile iyon taşınımını sağlar
- Elektrotlar arasında gerilim düşüşü sağlar
- Aşırı destek elektrolit dozajı durumlarında tepkimeye giren ve ürünlerin etkinlik katsayılarının yaklaşık olarak eşit olmasını sağlar
- Elektriksel çift tabaka yapısını sağlamlaştırır
- Elektroaktif türler için uygun örgü ve kalıcı bir ortam sağlar
- Kararlı sıcaklık ortamı yaratır
- pH ve bileşenlerin kararlılığını sağlar
- Elektrolitik hareket ile elektrot yüzeyine veya elektrot yüzeyinden

Çözeltiyeye kütle taşınımını kolaylaştırır [12].

3.3.1. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri

Elektrokimyasal atıksu arıtımı, Elektrokimya ve Elektrokimya Mühendisliği'nin temel ilkelerinin kullanıldığı arıtım yöntemidir. Bu nedenle hem elektrokimyasal atıksu arıtım tekniklerinin hem de elektrokimyasal tekniklerin iyi bilinerek bir araya getirilmesi gerekmektedir [17].

Günümüzde elektrokimyasal yöntemler pahalıdır ancak diğer teknolojilere kıyasla daha az yer ihtiyacı gerektiren etkili yöntemlerdir. Zor ayrışan kirletici grupları içeren atıksuların arıtımda elektrokimyasal teknolojiler vazgeçilmez yöntemlerdir [11].

Elektrokimyasal reaktörler modern toplumlarda hayati derecede önemli rol oynamaktadır. Günlük yaşamda elektriğin geniş ölçüde kullanılması ve yeni teknolojilerin uygulanmasındaki artış elektrokimyasal reaktörlerin sayısı, tip ve uygulamalarında da son derece büyük artışa neden olmuştur. Öyle ki, 1900'lerden önce sadece Galvanik pillerde kullanım olanağı bulan elektrokimyasal reaktörler, günümüzde metal ve kimyasal madde üretimi, taşınabilir kimyasal güç kaynakları, metal kaplama, korozyon kontrolü, çevresel amaçlı arıtım, saflaştırma, sensörler ve tıbbi cihazlar gibi değişik amaçlarda kullanılmaya başlanmıştır [18].

Elektrokimyasal yöntemlerden birkaçı elektroyüzdürme, elektroyükseltgeme, elektrobirikim, elektrokimyasal pıhtılaştırma yöntemleridir.

3.3.1.1. Elektroyüzdürme (Elektroflotasyon)

Bu yöntemde elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde elektrotlarda oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloitlere yapışarak sıvı yüzeyine taşımaktadır. Yüzeydeki köpük, köpük ayırıcılar vasıtasıyla alınabilmektedir. Temelde suyun elektrolizinden üretilen hidrojen ve oksijen gazlarının küçük hava kabarcığı şeklinde su kitlesinin yüzeyine doğru hareketi sırasında kirleticilerin de yüzmesini sağlayan bir süreçtir [11].

Elektroyüzdürme yöntemi, endüstriyel atıksuların arıtımı yanında evsel atıksuların arıtımda da kullanılmaya başlanmıştır. Atıksu arıtımda ön arıtım veya ikincil arıtım, evsel suyun arıtımda ise üçüncül arıtım birimi olarak kullanılabilir [19].

3.3.1.2. Elektroyükseltgeme (Elektrooksidasyon)

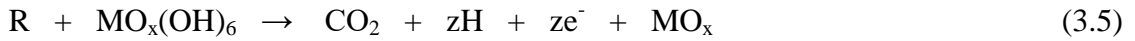
Atıksuyun arıtımı için elektrokimyasal yükseltgeme çalışmaları 19. yüzyıla kadar gitmektedir. Bu teknolojinin yaygın olarak araştırmaları 1970'lerin sonlarında başlamıştır. Son yirmi yıl boyunca araştırma çalışmaları farklı elektrotlarda farklı kirletici türlerinin yükseltgenmesi, elektrot malzemelerin elektrokimyasal kararlılıkları ve elektrokatalitik faaliyetlerinin gelişimi, süreç verimini etkileyen faktörlerin araştırılması ve kirleticilerin parçalanma kinetiği ve mekanizmasının araştırılmasına odaklanmıştır [20].

Dolaylı Elektroyükseltgeme Süreci: Kirleticilerin elektrokimyasal yükseltgenmesi farklı yollarla olabilir. Anodik olarak oluşan klor ve hipoklorit kullanımıyla kirleticilerin yok edilmesi en bilinenidir [20].

Bu yöntem, tipik olarak 3 g/L'den büyük yüksek klor derişiminde birçok organik ve inorganik kirleticiyi etkili bir şekilde yükseltgeyebilmektedir [20].

Tehlikeli atıkların arıtımında kullanılan diğer bir yöntem ise, aracı olarak ifade edilen metal iyonlarının anot yüzeyinde kararlı oldukları düşük değerlikten aktif oldukları yüksek değerliğe geçerek organik kirleticilere doğrudan etki etmesidir. Ayrıca geri döngü ile anot yüzeyinden araçlar tekrar oluşturulabilir. Tipik araçlar olarak Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} ve Ni^{2+} sayılabilir. Bu yöntem genellikle asidik ortamda işletilir [12].

Doğrudan Elektroyükseltgeme Süreci: Bu süreç elektrot yüzeyinde elektron alışverişi ile gerçekleşir. Kirleticilerin elektrokimyasal yükseltgenmesi fiziksel olarak soğurulmuş “aktif oksijen” (soğurulmuş hidroksil kökleri, OH) ile doğrudan anot yüzeyinde gerçekleşir. Bu süreç genellikle anodik yükseltgeme veya doğrudan yükseltgeme olarak ifade edilir. OH radikalleri organik bileşiklerin (R), tamamen yanmasını sağlar ve kimyasal olarak soğurulmuş “aktif oksijen“ (MO_{x+1}), seçici yükseltgeme ürünleri oluşumuna katılır.



Anodik yükseltgemedeki, katoda oksijen beslemesi veya atıksuya büyük oranda kimyasal madde ekleme gibi sorunlar yoktur. Anot maddesi olarak; Ti/Ru², Ti/Pt-Lr, karbon elyaf, MnO₂, Pt-karbon siyahı, gözenekli karbon keçe, paslanmaz çelik kullanılmaktadır [10].

3.3.1.3. *Elektrobirikim*

Atıksularda metallerin geri kazanımında kullanılmaktadır. Bu yöntemde katotta gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir.



Elektrobirikimde en yaygın kullanılan reaktör tipi; plaka ve çerçeve hücreler, dönen hücreler ve üç boyutlu hücrelerdir.

Anot malzemesi olarak çelik, kaplama malzemesi olarak da titanyum üzerine gözenekli metal oksit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu yöntem daha çok metal yüzeyi kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır. Metallerin elektrolitik geri kazanımı iki adımda gerçekleşmektedir; ağır metallerin toplanması ve toplanan metallerin sıyrılmasıdır. Seyreltik atıksularda metal derişikleştirmede iyon değişimi kullanılabilir. Yüksek derişimlere ulaşmak için, metal yüzeyi kaplama endüstrisi gibi geri kazanım sistemi doğrudan uygulanabilir. Maden endüstrisinde de altın gibi değerli metallerin üretiminde elektrokimyasal metal geri kazanım sistemleri uygulanmaktadır [12].

3.3.1.4. *Elektrokimyasal pıhtılaştırma (Elektrokoagülasyon)*

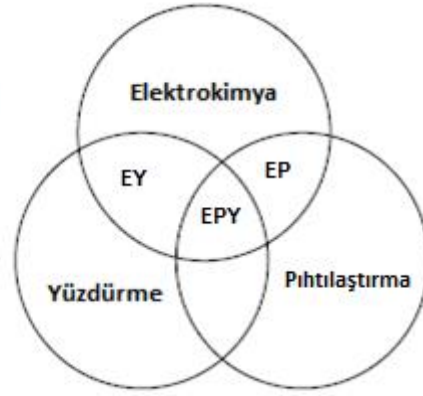
Pıhtılaştırma, çok küçük katı taneciklerin asıltısındaki yüklü parçacıkların karşı iyonlarla karşılıklı çarpışmasıyla nötralleşmesi olması ve takiben çökelerek toplanması olayıdır. Pıhtılaştırıcı olarak uygun kimyasal bileşiklerdir. Alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir bileşiktir. Pıhtılaştırma, öncelikle durgun elektrik kuvvetleri dengeleyerek taneciklerin birbirine yaklaşıp bir arada kalmasına izin verecek net yüzey yükünü meydana getirir. Yüzey yükünün azalması zıt yüke sahip olan elektrolitlerin varlığıyla elektriksel çift katmanın itici potansiyelinin azalmasının sonucudur [21].

Elektrokimyasal pıhtılaştırma, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle arıtılacak atıksu içerisinde metal hidroksit yumaklarının oluşturulması sürecidir[22].

Elektrokimyasal pıhtılaştırma (EP) sürecinde, uygun anot malzemesinin elektrolitik yükseltgenmesi ile pıhtılaştırıcı oluşur. Bu süreçte yüklü iyon çeşitleri (metal veya diğerleri) oluşmuş metal hidroksit yumaklarıyla veya zıt yüke sahip iyonlarla, bu yüklü iyon türlerinin tepkimeye girmesiyle artırılır. EP teknolojisi metal tuzları veya polimerlerin kullanımı ve polielektrolit eklenerek kararlı emülsiyon ve asıltıları kırmak için bir seçenek sunar. Bu teknoloji yüksek derecede yüklenmiş polimerik metal hidroksit türleri girişimi ile su ortamından metalleri, çok küçük dağılmış katıları ve tanecikleri, suda çözünmüş inorganik kirleticileri arıtır. Bu tür polimerik metal hidroksitler toplanmayı veya yumaklaştırmayı kolaylaştırmak için askıda katı ve yağ damlacıklarındaki durgun elektrik yükleri nötralleştirir bunlar su ortamından ayrılır [21].

Elektrokimyasal pıhtılaştırma sudan kirleticileri arındırmak için etkileşimli olarak hareket eden birçok mekanizmanın olduğu karışık bir sistemdir [19].EP'deki etkileşimler Şekil 3.4'de görülebilir.

EP: Elektrokimyasal pıhtılaştırma
EY: Elektro yüzdürme
EPY: Elektrokimyasal pıhtılaştırma/yüzdürme



Şekil 3.4. Elektrokimyasal Pıhtılaştırmada Gerçekleşen Etkileşimler [23]

EP, su arıtımında etkili ve başarılı bir yöntemdir. Bu yöntemde, anot olarak kullanılan demir veya alüminyum elektrotlar çözünerek çözeltiliye Al^{3+} , Fe^{2+} , ve Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksit iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitleri oluşturmaktadır. Anotta metal iyonları oluşurken, katotta hidrojen gazı açığa çıkar[12].

Al^{3+} veya Fe^{2+} iyonları, parçacıkların yumaklaştırılması için çok verimli pıhtılaştırıcılarıdır. Alüminyum, genellikle su arıtımı, demir ise atıksu arıtımı için kullanılır [20]. Bu elektrotlar; ucuz, temini kolay ve üstelik etkisi kanıtlanmış elektrotlardır.

Elektrokimyasal Pıhtılaştırmanın Olumlu Yönleri

- EP basit bir donanım gerektirir ve çalışma esnasında karşılaşılabilecek çoğu sorunların çözümü, işletim esnekliği sayesinde daha kolaydır.
- EP ile arıtılan atıksu renksiz, kokusuz, temiz ve tatmin edici özelliklere sahiptir.
- EP sonucu oluşan çamur hızlı olarak çökebilen ve kolayca susuzlaştırılabilen bir çamurdur. Çünkü bu çamur temel olarak metal oksitlerinden ve hidroksitlerinden oluşmuştur. Ayrıca EP yöntemi az çamur üreten bir tekniktir.
- EP sonucu oluşan yumaklar daha büyük olmaları ve daha az bağlı su içermeleri dışında kimyasal yumaklarla benzerlik taşımaktadır. Ayrıca EP sonucu oluşan yumakların aside daha dirençli ve daha kararlı olmalarından dolayı süzülerek daha hızlı ayrılabilirler.

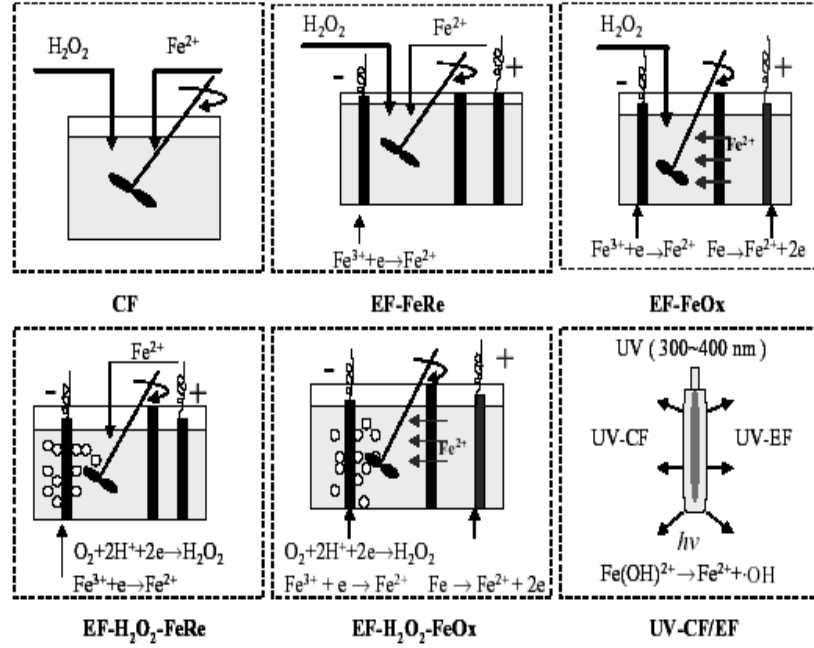
- Kimyasal arıtmalarla karşılaştırıldığında EP daha az toplam çözünmüş katıya sahip bir çıkış suyu sağlar. Eğer bu su tekrar kullanılacaksa, düşük toplam çözünmüş katı miktarı daha düşük bir geri kazanım maliyeti sağlar.
- EP süreci, en küçük koloidal maddelerin sudan uzaklaştırılmasında da çok avantajlıdır. Çünkü uygulanan elektrik ile koloidal parçacıkların daha hızlı hareket etmeleri sağlanır. Böylelikle pıhtılaştırma süreci kolaylaşır.
- EP sürecinde kimyasal maddelerin kullanılmamasından dolayı; artık kimyasalların nötrleştirilmesi ve pıhtılaştırılması esnasında eklenmesi gereken yüksek derişimlerdeki kimyasal maddelerin neden olabileceği ikincil kirlenme sorunlarıyla karşılaşmaz.
- Elektroliz esnasında oluşacak gaz kabarcıkları, kirleticinin çözeltinin üst katmanlarına taşınmasını sağlar. Böylelikle kirleticinin sudan uzaklaştırılması ve toplanması daha kolaylaşır.
- EP hücresindeki elektrolitik süreçler, elektrikle kontrol edildiğinden ve sabit parçalara sahip olduğundan dolayı daha az bakım gerektirirler.
- EP tekniği, elektriğin bulunmadığı kırsal bölgelerde de, kurulacak olan bir güneş paneli ile kullanılabilir [21].

Elektrokimyasal Pıhtılaştırmanın Olumsuz Yönleri

- Atıksuya daldırılan çözünebilir elektrotlar, yükseltgenme sonucu zamanla çözündüklerinden belirli aralıklarla değiştirilmelidir.
- Elektrik kullanımı birçok yerde pahalı olabilmektedir.
- Katotta oluşabilecek geçirimsiz bir oksit film tabakası, EP biriminin veriminin düşmesine neden olur.
- Yüksek iletkenliğe sahip bir atıksu gerekmektedir.
- Bazı durumlarda jelimsi hidroksitler çözünme eğilimi gösterebilirler [21].

3.3.1.5. Elektro fenton

Fenton reaksiyonu ilk olarak 1894 yılında H.J.Fenton tarafından bulunmuştur. Bu tarihten 40 yıl sonra (1934) Haber-Weiss mekanizması ile Fenton reaksiyonundaki baskın oksidant türün hidroksil radikali (OH) olduğu ortaya konmuştur. Fenton reaksiyonunun genel ifadesi, M bir geçiş metali (Fe, Mn, Cu, Cr) olmak üzere aşağıdaki gibidir [24].



Şekil 3.5. Fenton Oksidasyon Proses Çeşitleri

Elektrokimyaya dayalı yeni bir ileri oksidasyon yöntemi olan elektro fentonda oksijenle doyurulmuş ve elektrokimyasal işlem sürecinde katotdan sürekli oksijen geçirilen ve Fe^{2+} içeren sulu çözeltide H_2O_2 ve takiben OH radikalleri üretimi anında gerçekleşir. Aynı ortamda bulunan kirletici dayanıklı organikler OH radikalleri ile reaksiyonlara girerek parçalanır ve işlem süresi yeterli olursa giderek mineralize olurlar[25].

Fenton reaksiyonu elektron alış verişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkar. $\bullet OH$ radikali üretimi ise, demir iyonlarının çözünür yapıda olduğu, düşük pH ve indirgen şartlarda mümkün olabilmektedir. Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, en hızlı reaksiyonları verirler. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin direkt olarak organik maddelerle tepkime vermesi istenir.

Hidroksil radikali, flor gazından (F_2) sonra gelen en kuvvetli oksitleyici özelliği taşımaktadır[25].

Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk giderildiği gibi adsorbe olabilir maddeler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında

öktürülebilmektedir. KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur[26].

Proses floklasma işlemini de içerdđiđi için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olmakta ve çamur problemi ortaya çıkarmaktadır[26]. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise işletme maliyetidir [27].

4. KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN DEMİR VE ALÜMİNYUM ELEKTROTLAR KULLANILARAK ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Bu çalışmada elektrokimyasal yöntemlerden biri olan elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak kağıt endüstrisi atıksuyu arıtılmıştır. Elektrokimyasal arıtımı etkileyen çeşitli işletme parametrelerinin arıtım verimi üzerine etkileri özel olarak tasarlanmış elektrokimyasal elektrotlar kullanılarak araştırılmıştır.

DeneySEL çalışmalar iki başlık altında yürütülmüştür. DeneySEL çalışmanın ilk aşamasında demir elektrotlar kullanılarak çeşitli işletme parametrelerinin arıtım üzerindeki etkileri belirlenmiştir. DeneySEL çalışmaların ikinci aşamasında ise demir elektrotlar ile aynı boyutlara ve şekle sahip alüminyum elektrotlar kullanılarak işletme parametrelerinin etkileri belirlenmiştir. Her bir elektrot maddesi kullanılarak deneySEL çalışmalar ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve çeşitli işletme parametrelerinin etkileri o elektrot malzemesi için araştırılmıştır.

Demir elektrotlar kullanılarak oluşturulan deneySEL düzenek ile yapılan deneySEL çalışmalarda arıtımı etkileyen akım yoğunluğu (5mA/cm^2 , 10mA/cm^2 , 20mA/cm^2 , 30mA/cm^2), destek elektrolit derişimi (0M, 0,03M, 0,05M ve 0,1M Na_2SO_4), pH (orijinal pH, pH=3, pH=5 ve pH=9), hidrojen peroksit derişimi (0,05M, 0,1M ve 0,2M) ve karıştırma hızı (50 devir/dak, 100 devir/dak, 150 devir/dak) gibi çeşitli işletme parametreleri incelenmiştir.

Alüminyum elektrotlar kullanılarak oluşturulan deneySEL düzenek kullanılarak yapılan deneySEL çalışmalarda da akım yoğunluğu (10mA/cm^2 , 15mA/cm^2 , 20mA/cm^2 , 25mA/cm^2), destek elektrolit derişimi (0,005M, 0,01M 0,05M ve 0,1 M Na_2SO_4), pH (7,4 (orijinal pH), 3, 5, 9), karıştırma hızı (50 devir/dak., 75 devir/dak., 100 devir/dak.) ve destek elektrolit tipi (NaCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 ve NaNO_3) gibi çeşitli işletme parametreleri incelenerek bu parametrelerin giderim verimleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

4.1. Deneysel Çalışmalar

4.1.1. Atıksu

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere atıksu İzmit sanayi bölgesinde temizlik kağıdı üretimi gerçekleştiren bir fabrikadan temin edilmiştir. Örnekleme üretimin hattından gelen atıksuyun arıtma tesisine girmeden önce girişten yapılmıştır. Spesifik bir kokuya, sarı ve yeşil arası bir renge sahip olan atıksu alındıktan sonra buzdolabında tutulmuştur. Yapılan analizler sonucu atıksuyun Kimyasal Oksijen İstemi (KOİ) 1200 mg/L ve pH'ı 7,4 olarak bulunmuştur.

Çalışmada gerekli olduğu durumda pH ayarlaması için 0,1 M H₂SO₄ ve/veya 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Numunelerin hazırlanması ve KOİ tayini için gümüş sülfat (Ag₂SO₄), potasyum bikromat (K₂CrO₇), demir(II)amonyum sülfat (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂) çözeltileri ve ferroin belirteci kullanılmıştır.

4.1.1.1. Atıksu deşarj kriterleri

Ülkemizde atıksularının alıcı ortama deşarj kriterleri Su Kirliliği Yönetmeliği kapsamında belirlenmiştir. İlgili mevzuatta üretim çeşidine göre oluşan atıksuyun deşarj kriterleri değişkenlik göstermektedir.

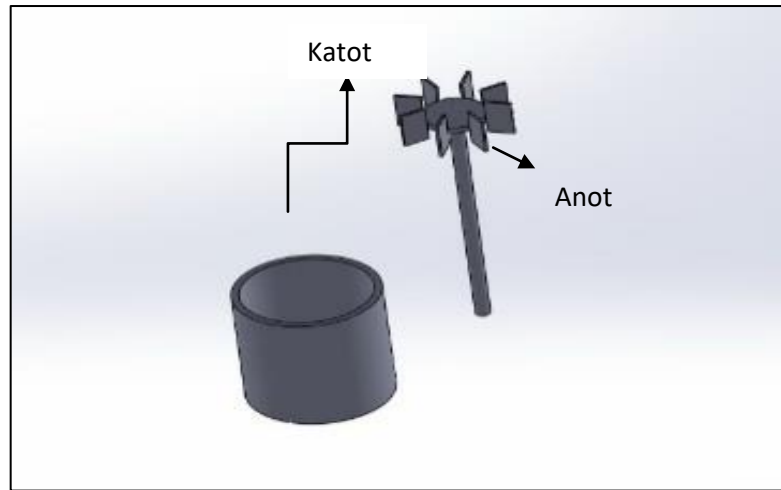
Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu selülözden elde edilen çok ince dokulu kağıtlar olarak adlandırılmaktadır. Bu kapsamda atıksuyun Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ulusal deşarj değeri 120 mg/L'dir.

4.1.2. Elektrokoagülasyon çalışmalarının gerçekleştirildiği deneysel düzenek

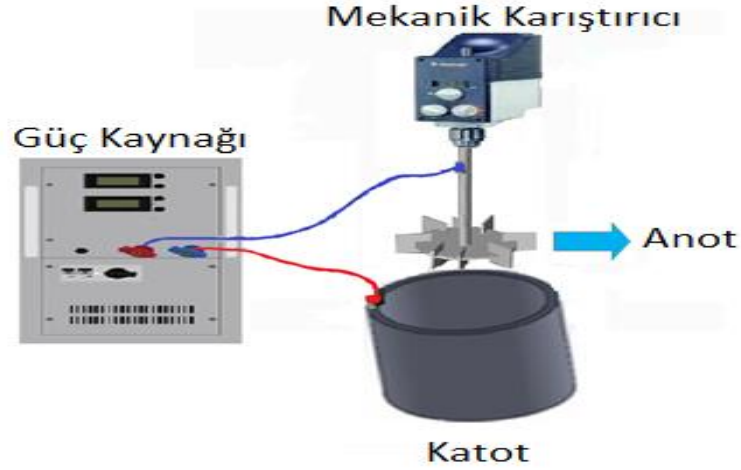
Deneysel çalışmalar 10 cm yüksekliğinde ve 8,2 cm çapında alüminyum ve demir reaktörler kullanılarak kesikli işletim ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda elektrokoagülasyon ile ilgili literatürde bulunmayan özel bir tasarım kullanılmıştır. Şekil 4.1'den de görüleceği gibi silindirik reaktör katot olarak kullanılmıştır. Anot ise 8 bıçaktan oluşan disk türbin tipi karıştırıcıdır. Her bir bıçağın boyutları 1.8cm x 3cm'dir. Türbin tipi karıştırıcı aynı zamanda güç kaynağına

bağlanarak anot görevini de üstlenmektedir. Karıştırıcı olan anot silindirik katot içerisindeki atıksuya daldırılarak anot görevi üstlenirken aynı zamanda atıksuyun karışmasını ve çözünen iyonlarının atıksu içerisinde dağılmasını da sağlamaktadır. Böylece türbin tipi karıştırıcı flok oluşumunu da desteklemektedir. Deneysel düzenek Şekil 4.2’de görülebilir. Demir elektrotlar ile gerçekleştirilen deneysel çalışmada demirden oluşan silindirik katot ve demirden yapılmış disk türbin tipi anot kullanılırken, alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda ise silindirik alüminyum katot ve alüminyumdan yapılmış disk türbin tipi anot kullanılmıştır. Her iki deneysel düzende kullanılan anot ve katot aynı boyut ve şekle sahip olmasına rağmen biri alüminyum malzemesinden oluşurken diğeri demirden oluşmuştur.

Her bir deney öncesinde deneysel çalışmalar başlamadan önce reaktör içerisine 500 mL atıksu konulmakta, atıksuyun pH’ı istenilen değere ayarlanmakta, çözelti iletkenliğini arttırmak için destek elektrolit olarak Na_2SO_4 eklenmektedir. Anot, katot bölmesinin içerisindeki atıksuya daldırılmakta ve güç kaynağı (Statron, Tip 2257) ile anot ve katot bağlantıları yapılmaktadır. Karıştırıcı ve güç kaynağı açılarak deney başlatılmaktadır. Deney süresince pH, gerilim, sıcaklık izlenmektedir. Ancak pH kontrolü yapılmamaktadır. Her 15 dakikada bir örnek alınarak örneklerde KOİ analizi yapılmıştır.



Şekil 4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Anot ve Katot



Şekil 4.2. Deney Düzenegi

4.1.3. Analiz

Elektrokoagülasyon deneyi süresince belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde; pH, iletkenlik, sıcaklık ve KOİ derişimleri belirlenmiştir. Alınan numuneler mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntünün KOİ derişimleri Hach marka bozundurucuda iki saat beklettikten sonra titrimetrik yöntemle(standart metotla 5220 no'lu yöntem kullanılarak) ölçölmüştür [28]. pH ve sıcaklık Orion marka pH metreyle, iletkenlik ise İnolab marka iletkenlik ölçer yardımıyla ölçölmüştür. Tüm analizler tekrarlı yapılmıştır. Gerekli olduğu durumda ise elektrokoagülasyon deneyi tekrar edilmiştir.

Elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamurun kimyasal kompozisyonu, X-ray fluorescence spektrometre (XRF) (RIGAKU, Rix 2000) kullanılarak belirlenmiştir. Çamurda bulunan kimyasalların fazları ise X-ray diffraktometre (XRD) (RIGAKU, D/Max-IIIC) (Ni-filtered, Cu Ka radiation with a goniometer speed of 1_/s) ile belirlenmiştir.

4.1.4. Deney sonuçlarının hesaplanmasında kullanılan eşitlikler

Deneysel çalışmaların sonuçlarının hesaplanmasında aşğıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

KOİ hesaplanması

$$\text{KOİ (mg/L)} = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (4.1)$$

C: Standardizasyon değeri

V₁: Kör için harcanan DAS hacmi

V₂: Örneğin titrasyon hacmi

V₀: İlk örnek hacmi

Yüzde giderim

$$\% \text{Giderim} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

C₀:Başlangıç KOİ derişimi

C:t anındaki KOİ derişimi

Enerji tüketimi

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin uygulanabilirliği ve rekabet edebilirliği açısından elektrik enerjisi tüketim değerleri önem taşımaktadır. Elektrik enerjisi tüketim değerleri (EEC) eşitlik (4.3) kullanılarak kWh/m³ olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Enerji tüketimi [kWh/m}^3] = \frac{V \times I \times t}{V_{\text{çözelti}}} \quad (4.3)$$

I: Akım (Amper)

V: Gerilim (Volt)

V_{çözelti}: Çözelti hacmi (m³)

t: zaman (s)

4.2. Demir Elektrotlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmalar; kâğıt üretiminden kaynaklanan atıksuyunun elektrokoagülasyon (elektrokimyasal pıhtılaştırma) yöntemi ile arıtımı kesikli ve karıştırmalı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda arıtımı etkileyen akım yoğunluğu (5mA/cm^2 , 10mA/cm^2 , 20mA/cm^2 , 30mA/cm^2), destek elektrolit derişimi (0M, 0,03M, 0,05M ve 0,1M Na_2SO_4), pH (orijinal pH, pH=3, pH=5 ve pH=9), hidrojen peroksit derişimi (0,05M, 0,1M ve 0,2M) ve karıştırma hızı (50 devir/dakika, 100 devir/dakika, 150 devir/dakika) gibi çeşitli işletme parametreleri denenmiştir. Aynı zamanda demir reaktörde elde edilen en iyi sonuçlar yüzey alanı ve şekli aynı olan alüminyum reaktör ile de yapılmıştır. İşlem gören atıksu hacmi tüm deneysel çalışmalarda 500 mL'dir.

4.2.1. Destek elektrolit derişimin etkisi

Elektrokoagülasyon prosesi çözelti iletkenliğinden etkilenen heterojen iyon transfer tepkimelerinden oluşmaktadır. Çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal proseslerde akım verimini etkilediği gibi aynı zamanda sistemin tükettiği gerilimi de dolayısıyla enerji tüketimini de etkilemektedir. Genellikle destek elektrolit atıksuya çözeltinin iletkenliğini arttırmak ve elektrik tüketimin azaltmak için eklenmektedir. Bu çalışmada destek elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. 10mA/cm^2 akım yoğunluğunda, karıştırma hızı 100 devir/dakika, ve pH 7,4(atıksuyun orijinal pH'ı) olduğunda 0,03, 0,05 ve 0,1 M Na_2SO_4 derişiminin enerji tüketimi, KOİ derişimi ve yüzde giderim üstündeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1., 4.2., 4.3. ve 4.4' de, zamanla değişimleri ise Şekil 4.3., 4.4. ve 4.5' de gösterilmiştir.

Şekil 4.3 ve 4.4'den de görüleceği gibi Na_2SO_4 derişiminin 0 M' dan 0.03 M artması ile KOİ giderim verimi %53'den %75'e artmıştır. Bu sonuç Na_2SO_4 varlığının iyon transferini iyileştirdiğini göstermektedir. Ancak Na_2SO_4 derişiminin 0,03M'dan 0,1 M'a artması pasifizasyon tabakasının artması nedeniyle giderimi daha da yükseltmemiştir.

Na_2SO_4 derişiminin artması Şekil 4.5'den de görüleceği gibi elektrik enerjisi tüketimini azaltmaktadır. Elektrik enerjisi tüketimi 0.1 M Na_2SO_4 kullanımı ile 178kWh/m^3 'den 15kWh/m^3 'e düşmüştür. Na_2SO_4 varlığının giderimi olumsuz etkilerken

elektrik enerji tüketimini düşürmesi nedeniyle ilerleyen deneyler için 0,03 M Na₂SO₄ derişimi seçilmiştir.

Çizelge 4.1. $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	Ph	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,5	7,4	3,6	6,5	1220	0	0
15	19,4	10,44	3,9	5,6	400	67	1,56
30	19,7	11,29	4,6	4,79	360	70	4,94
45	19,8	11,25	4,7	3,71	320	73	10,21
60	19,8	11,59	5,1	2,4	300	75	17,15

Çizelge 4.2. $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

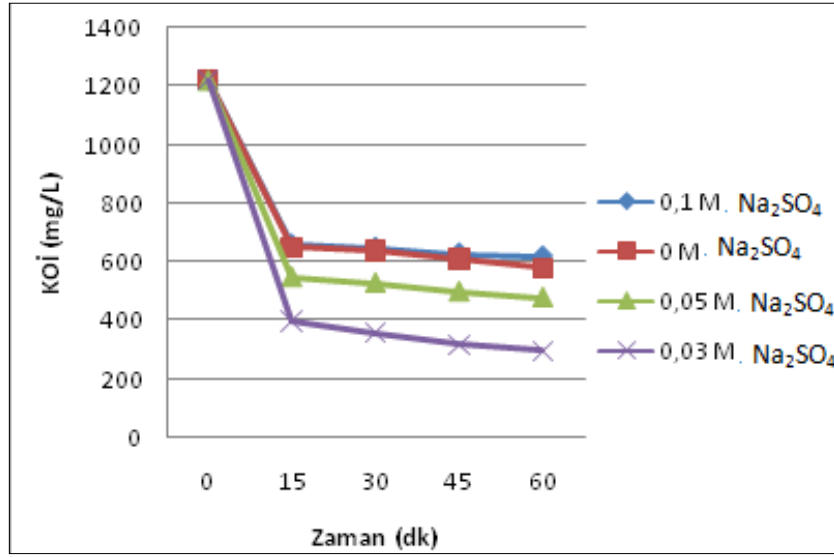
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16,2	7,4	3,3	8	1220	0	0
15	20,5	8,89	3,5	7,1	630	56	2,535
30	21,7	9,92	3,9	6,5	580	57	8,515
45	21,9	11,75	4,6	6,1	540	60	17,68
60	22,8	11,91	5,1	5,5	510	61	30,94

Çizelge 4.3. $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

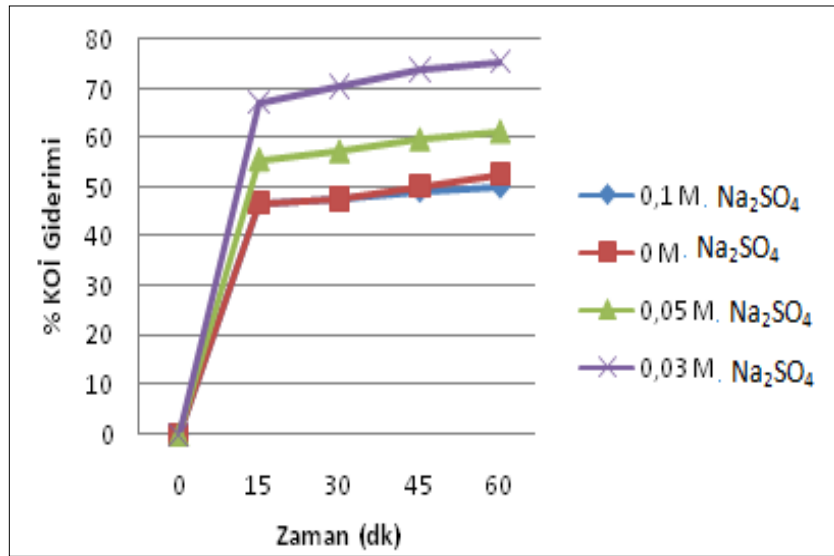
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16,4	7,4	13,2	5,16	1220	0	0
15	20,1	7,51	24,3	4,7	650	47	15,795
30	25	7,77	25,7	4,5	640	48	49,21
45	26,8	8,21	27,2	3,5	610	50	102,25
60	27,5	9,65	29,1	3,5	580	53	177,91

Çizelge 4.4. $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit derişimi = 0,1 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

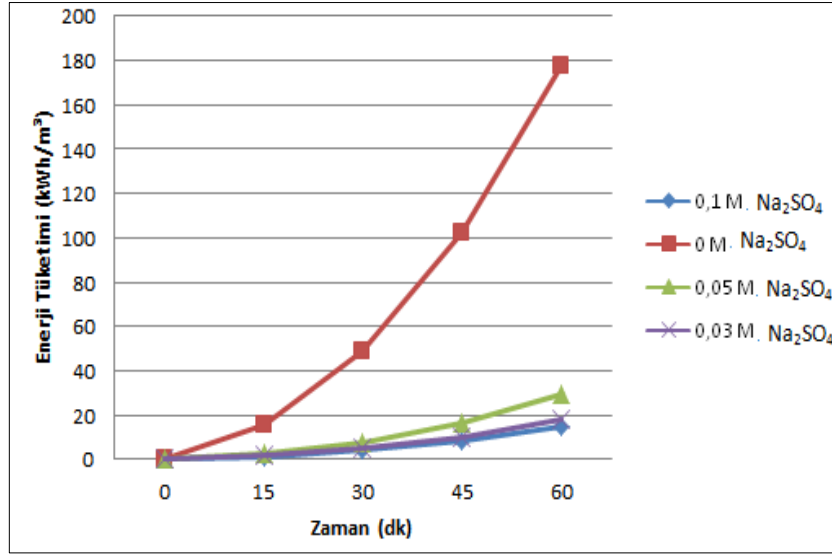
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	9,5	7,4	1,9	12,6	1220	0	0
15	12,7	8,61	2	9,2	660	46	1,3
30	13,9	9,13	2,1	8,7	650	48	4,03
45	14,5	10,65	2,4	7,5	630	49	8,71
60	16,9	11,9	2,4	6,5	620	50	14,95



Şekil 4.3. Destek Elektrolit - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.4. Destek Elektrolit - % KOİ giderim ilişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.5. Destek Elektrolit - Enerji Tüketimi (kWh/m^3) İlişkisi (Demir Elektrot)

4.2.2. Akım yoğunluğunun etkisi

Birim elektrot alanına uygulanan akım olarak tanımlanan akım yoğunluğu elektrokoagülasyon prosesinde performansını etkileyen, koagülant dozajını belirleyen önemli bir parametredir. Akım yoğunluğunun etkisi farklı akım yoğunluklarında (5-10-20-30 mA/cm^2) 0.03 M Na_2SO_4 ve pH 7.4'de belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5., 4.6. ve 4.7'de verilmiştir. 10 mA/cm^2 ile yapılan deney sonuçları 4.2.1. Bölümü'nde Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Farklı akım yoğunluklarının KOİ derişimine, yüzde giderime ve enerji tüketimine etkilerinin zamanla değişimi de Şekil 4.6., 4.7 ve 4.8'de gösterilmektedir.

Şekil 4.6 ve 4.7'den de görüleceği gibi akım yoğunluğunun artması ile giderimde de ilk 15 dakikada önemli bir artış elde edilmiştir. Proseste zaman ilerledikçe demir hidroksit miktarı artmakta ve sonuçta flok oluşumu da artmaktadır. 60 dakikalık elektrokoagülasyon sonucunda 5, 10, 20 and 30 mA/cm^2 akım yoğunlukları için sırasıyla %65, %75, %80 ve %84 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

Artan akım yoğunluğu ile KOİ giderimi de artmasına rağmen Şekil 4.8'den de görüleceği gibi enerji tüketimi de artmıştır. Bu nedenle optimum akım yoğunluğu seçilirken yüksek giderim verimi istenirken aynı zamanda düşük enerji tüketimi de sağlanmalıdır. Ancak bu çalışmada direk deşarj edilebilir atıksu elde etmek amaçlandığı için bundan sonraki deneyler 15 dakikada 11.5 kWh/m^3 enerji tüketimiyle %84 arıtım verimi sağlayan 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda devam etmiştir.

Çizelge 4.5. $i = 5 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

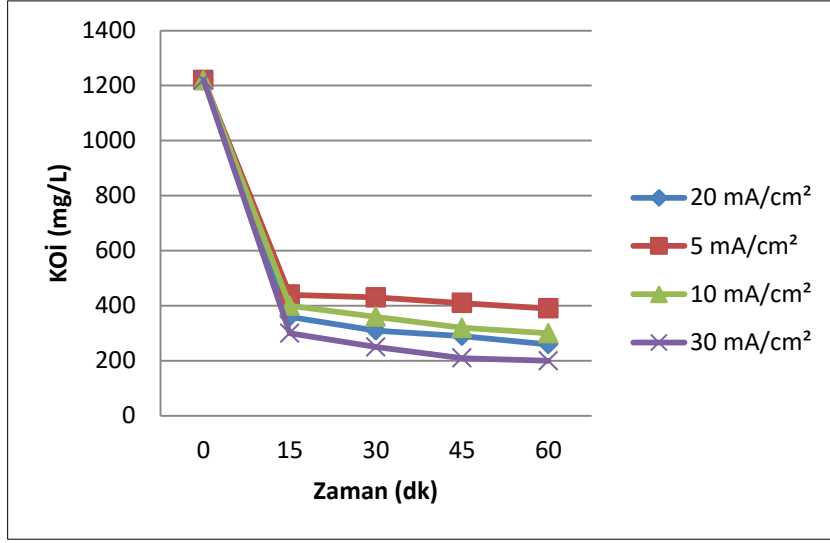
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	8,7	7,4	3,3	3,7	1220	0	0
15	14,4	8,1	3,7	3,3	451	63	1,295
30	16,4	9,49	3,9	2,7	439	64	4,025
45	17,5	11,25	4,9	2,2	433	64,5	9,17
60	18	11,56	5,1	1,9	427	65	16,31

Çizelge 4.6. $i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

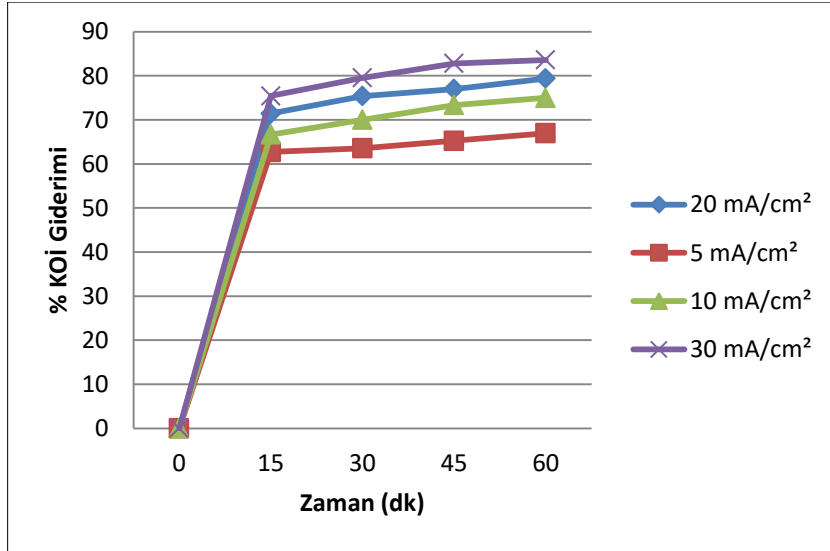
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	13,3	7,4	4,9	5,2	1220	0	0
15	20,3	10,13	4,9	5,05	360	71	6,37
30	23,4	11,24	5,8	4,9	310	75	21,45
45	24,3	11,93	5,9	4,1	290	77	44,46
60	25,5	10,96	7,3	3,5	260	80	82,42

Çizelge 4.7. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, destek elektrolit derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

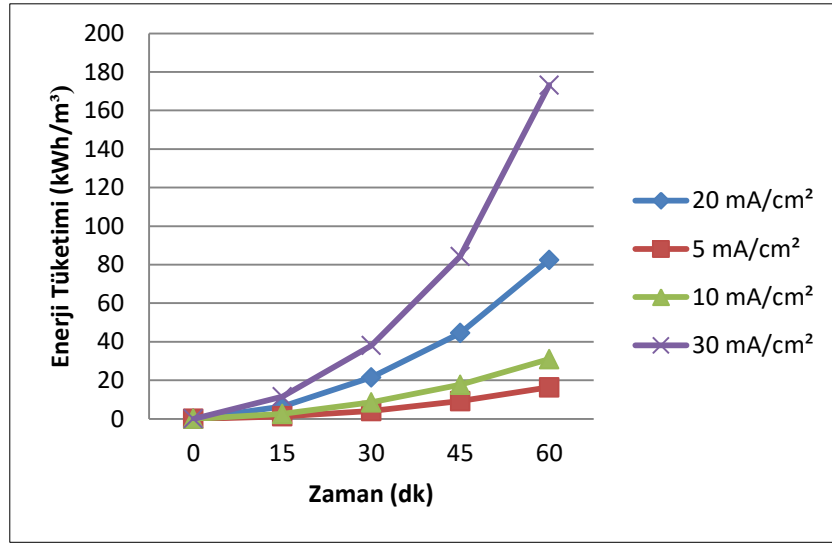
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	8,1	7,4	5,3	6,1	1220	0	0
15	25,6	11,21	5,9	4,5	300	75	11,505
30	29,7	11,56	6,8	3,3	250	79	38,025
45	33,8	11,77	7,9	3,1	210	82	84,24
60	35,6	12,1	11,4	2,9	200	84	173,16



Şekil 4.6. Akım Yoğunluğu - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.7. Akım Yoğunluğu - % KOİ Giderim İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.8. Akım Yoğunluğu - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi (Demir Elektrot)

4.2.3. Başlangıç pH'nın etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinde tepkimeler pH'a bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ortam pH'ı proseste ortaya çıkan ara ürünleri ve tepkimeleri belirler. Bu çalışmada pH'nın etkisi 30 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 0,03 M Na₂SO₄ derişiminde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8. 4.9 ve 4.10 ve Şekil 4.9., 4.10 ve 4.11'de verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği gibi pH 3'den 7,4'e yükseldiğinde giderim verimi de artmaktadır. pH'nın 9'a yükselmesi ise giderim verimini düşürmüştür. En iyi giderim atıksuyun kendi pH'ı olan 7,4'de elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 9$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

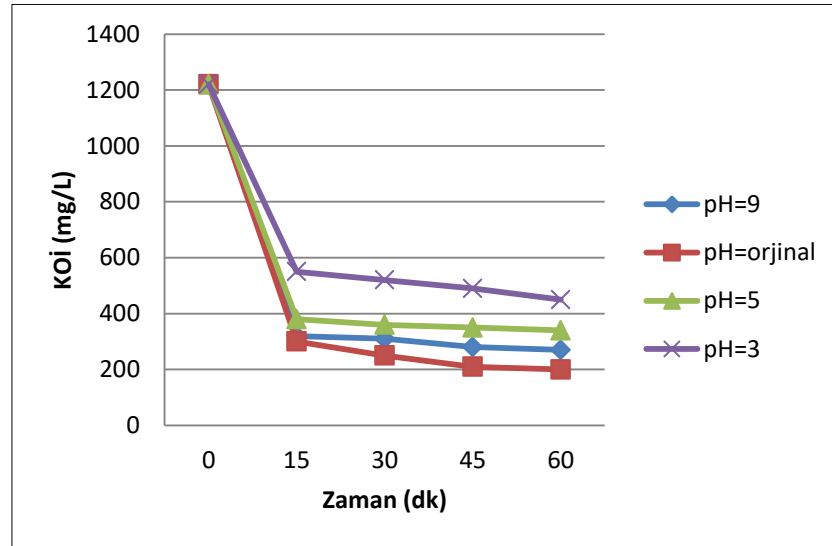
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m³)
0	12,7	9	7,3	7,4	1220	0	0
15	21,4	9,45	7,4	6,9	320	74	14,43
30	26,8	12,04	7,6	5,7	310	75	44,07
45	32,2	12,15	8,7	4,9	280	77	94,97
60	34,3	12,3	11,3	4,1	270	78	183,105

Çizelge 4.9. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 5$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişim = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

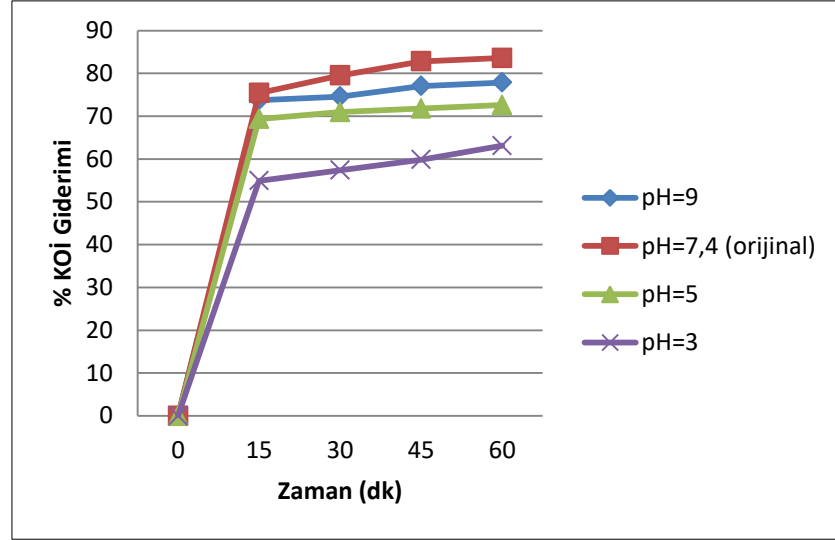
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16,1	5	7	4,8	1220	0	0
15	23,8	8,25	7,1	4,5	380	70	13,845
30	26,2	10,66	7,2	4,5	360	71	41,925
45	27,1	11,27	7,8	4,2	350	72	87,555
60	28,3	11,8	8,1	3,8	340	73	150,735

Çizelge 4.10. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

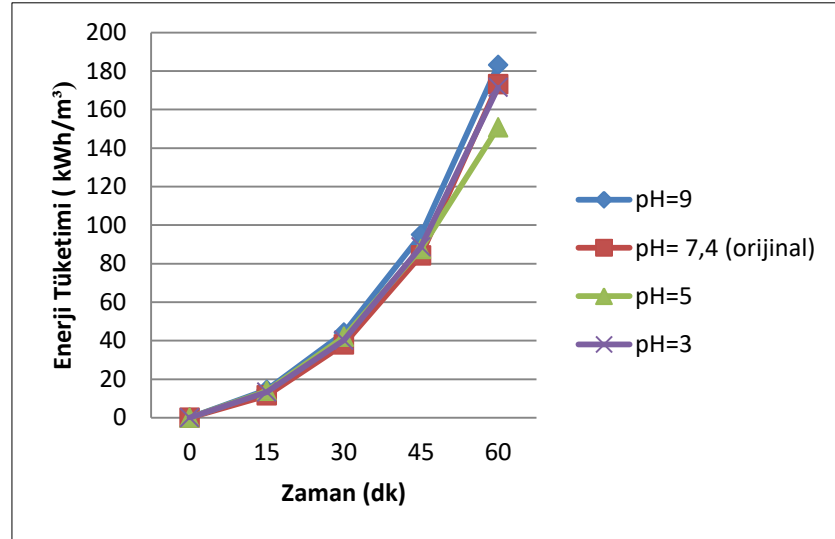
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	13,2	3	6,7	4,5	1220	0	0
15	21,5	5,27	6,8	4,4	550	55	13,26
30	24,8	6,55	6,9	4,3	520	57	40,17
45	26	6,61	8,3	3,8	490	60	88,725
60	27,6	6,94	10,6	3,6	450	63	171,405



Şekil 4.9. pH - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.10. pH - % KOİ Giderim İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.11. pH - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi (Demir Elektrot)

4.2.4. Karıştırma hızının etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinde metal hidroksitler partikülleri stabilize ederek partiküllerin birbirini elektrostatik itme kuvvetlerini azaltmaktadır. Proseste karıştırma yapılarak partiküller Van der Waal's kuvvetlerinin etkin olduğu mesafeye getirilir ve çözünen iyonun homojen dağılımı sağlanır. Bu çalışmada karıştırma hızının etkisi 30 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0,03 M Na₂SO₄ ilavesi ile ve pH 7,4'de 50, 100, 150 devir/dakika karıştırma hızları kullanılarak incelenmiştir. Belirtilen karıştırma hızları için deneysel sonuçlar Çizelge 4.11.ve 4.12.' de verilirken KOİ giderimleri Şekil 4.12., 4.13 ve 4.14'de verilmiştir. En iyi KOİ giderim verimi 50 devir/dakika olan karıştırma

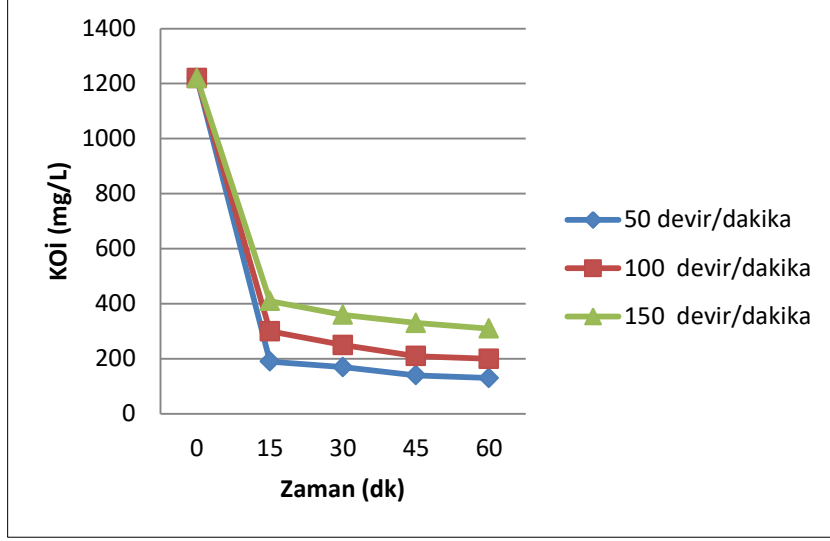
hızında elde edilmiştir. Karıştırma hızı 50devir/dakika'dan 150 devir/dakika'ya çıktığı zaman KOİ giderim verimi %88,5'dan %75'e düşmüştür. Artan karıştırma hızı ile flokların birbirine çarparak yeniden dağılmaları sonucunda giderim azalmıştır.

Çizelge 4.11. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişimi = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

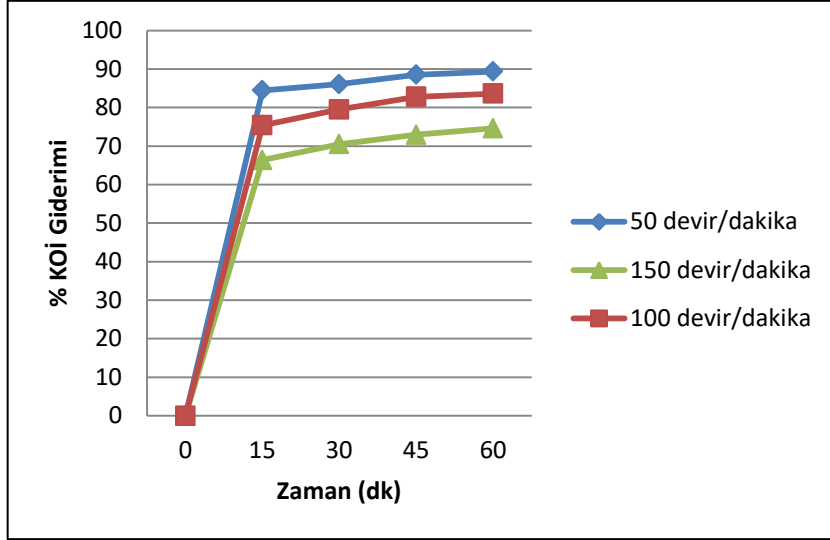
Zaman (dk)	Sıcaklık	pH	Gerilim	İletkenlik	KOİ	KOİ Giderimi	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
	(°C)		(V)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	
0	13,2	7,4	7,4	6,3	1220	0	0
15	23,7	8,85	7,8	4,4	190	84	15,21
30	26	10,56	8,6	4,3	170	86	48,75
45	30	11,7	8,9	3,9	140	88	100,82
60	32,2	12,16	11,8	3,5	130	89	192,86

Çizelge 4.12. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, Karıştırma Hızı = 150 devir/dakika, Destek Elektrolit Derişim = 0,03 M Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

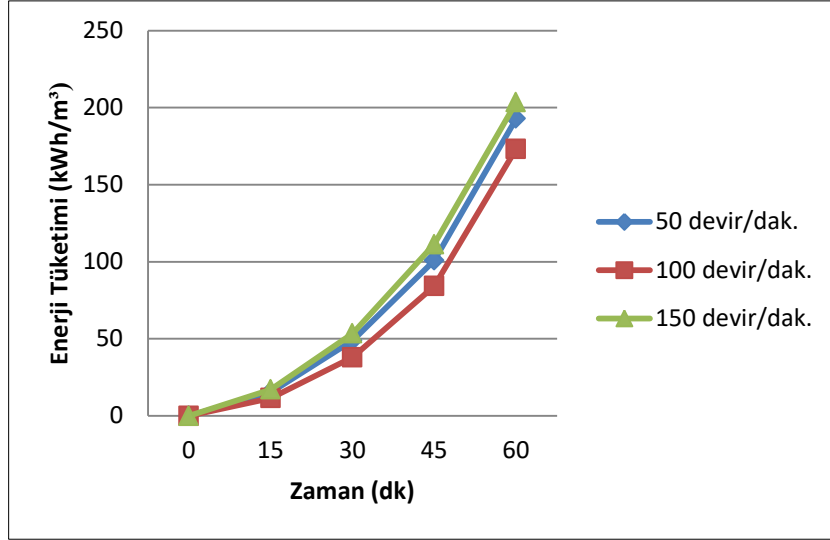
Zaman (dk)	Sıcaklık	pH	Gerilim	İletkenlik	KOİ	KOİ Giderimi	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
	(°C)		(V)	(mS/cm)	(mg/L)	(%)	
0	11,3	7,4	1,8	4,7	1220	0	0
15	26,2	11,09	8,2	4,5	410	66	17,16
30	29,1	11,63	8,8	4,1	360	70	53,43
45	31,5	11,66	9,3	3,8	330	73	111,35
60	32,2	11,75	9,9	2,7	310	75	203,39



Şekil 4.12. Karıştırma Hızı - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.13. Karıştırma Hızı - %KOİ Giderim İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.14. Karıştırma Hızı - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi (Demir Elektrot)

4.2.5. Hidrojen peroksit (H₂O₂) derişiminin etkisi

Çeşitli tipteki atıksuların arıtımında kullanılan Fenton yükseltgenmesi tepkimelerinde ferröz ve ferrik iyonları hidrojen peroksitle tepkimeye girerek seçici olmayan güçlü yükseltgeyici hidroksil radikallerini ($\bullet\text{OH}$) oluşturur.



Fenton yükseltgeyici ajanlar organik bileşikleri ekzotermik olarak parçalayarak karbondioksit ve suya yükseltger. Bu çalışmada demir anot çözünerek Fe^{2+} iyonunu ortama salarken H_2O_2 sisteme dışarıdan eklenmiştir. Deneyin başlamasından hemen önce 0,05 M, 0,1M ve 0,2 M H_2O_2 derişimlerinde atıksuya eklenmiş ve deney başlatılmıştır. 30 mA/cm² akım yoğunluğu, 50 devir/dakika karıştırma hızında, 0,03 M Na_2SO_4 ilavesi ile ve Fenton tepkimelerinin gerçekleştiği pH 3’de yapılan deneyler ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13-4.15 ve Şekil 4.15-4.17’de verilmiştir. Artan H_2O_2 derişiminin KOİ giderim veriminin artmasına sebep olduğu görülmüştür. 0.05, 0.1 ve 0.2 M H_2O_2 eklenmesi ile sırasıyla %89.3, %90.2 ve %92.6 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Daha önceki sonuçlarda da görüldüğü gibi H_2O_2 eklenmeden maksimum %88,5 giderim elde edilirken elektro-Fenton tepkimeleri ile giderim %93’e yükselmiştir.

Yapılan deneysel çalışmanın sonucunda başlangıçta 1220 mg/L KOİ derişimine sahip atıksu 30 mA/cm², 0.03 M Na_2SO_4 , pH: 3, 50 devir/dakika karıştırma hızında ve 0.2 M H_2O_2 eklenmesi ile 90 mg/L KOİ derişim değerine indirilmiştir. Sonuç olarak

elektrokoagülasyon yöntemi ve elektro-Fenton prosesi kullanılarak direkt deşarj edilebilir bir atıksu elde edilmiştir.

Çizelge 4.13. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$, $0,03 \text{ M}$ Destek Elektrolit (Na_2SO_4), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, $0,05 \text{ M}$ H_2O_2 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

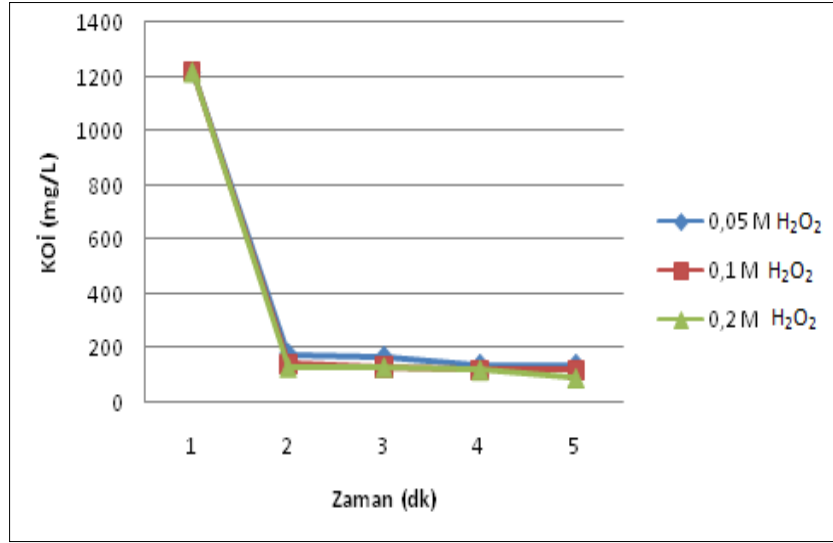
Zaman (dk)	Sıcaklık	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
	(°C)						
0	11,5	3	7,1	5,2	1220	0	0
15	23,6	6,52	7,1	4,1	180	85	13,84
30	30,2	8,83	8,1	2,9	170	86	45,44
45	33	10,66	8,5	2,3	140	89	95,16
60	34,6	11,45	11	1,7	140	89	180,96

Çizelge 4.14. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$, $0,03 \text{ M}$ Destek Elektrolit (Na_2SO_4), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, $0,1 \text{ M}$ H_2O_2 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

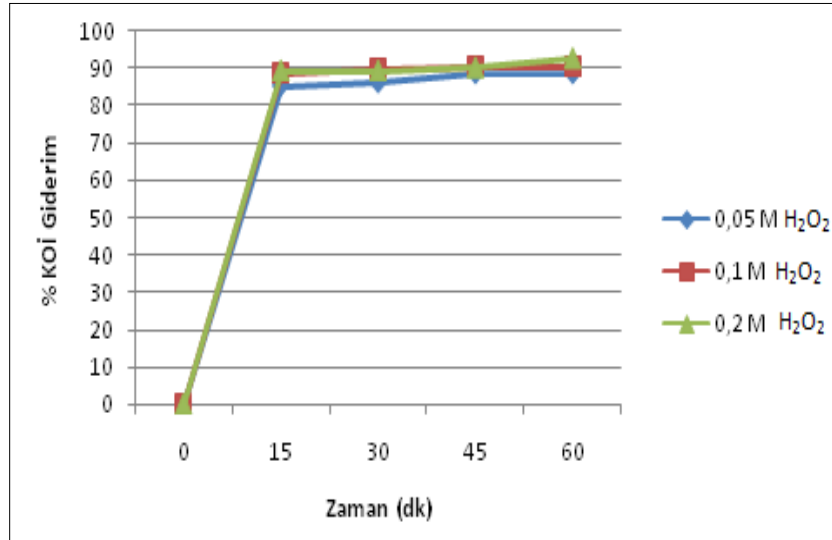
Zaman (dk)	Sıcaklık	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
	(°C)						
0	16,2	3	7,4	8	1220	0	0
15	30,5	5,92	7,8	5,2	140	88	15,21
30	32,3	8,21	8	4,2	130	89	46,41
45	35,1	8,56	8,1	2	120	90	93,795
60	36,4	10,23	10,7	2	120	90	177,26

Çizelge 4.15. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$, $0,03 \text{ M}$ Destek Elektrolit (Na_2SO_4), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, $0,2 \text{ M}$ H_2O_2 Demir Elektrot ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

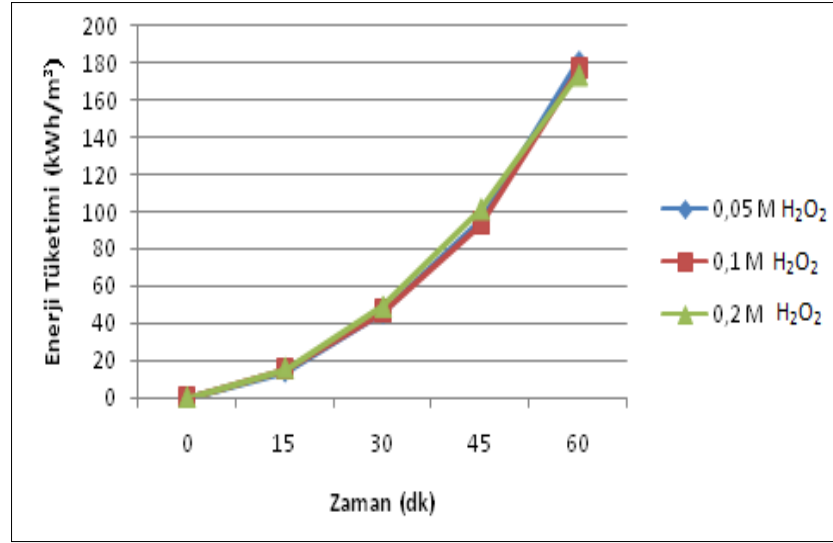
Zaman (dk)	Sıcaklık	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
	(°C)						
0	16	3	7	5,1	1220	0	0
15	29,5	5,08	8,1	4,2	130	89	15,795
30	33,3	6,15	8,5	4,15	130	89	48,95
45	34,8	7,83	9	3,2	120	90	101,595
60	35,9	10,13	9,3	1,7	90	93	174,14



Şekil 4.15. H₂O₂ - KOİ (mg/L) İlişkisi (Demir Elektrot)



Şekil 4.16. H₂O₂ - % KOİ Giderimi İlişkisi (Demir Elektrot)



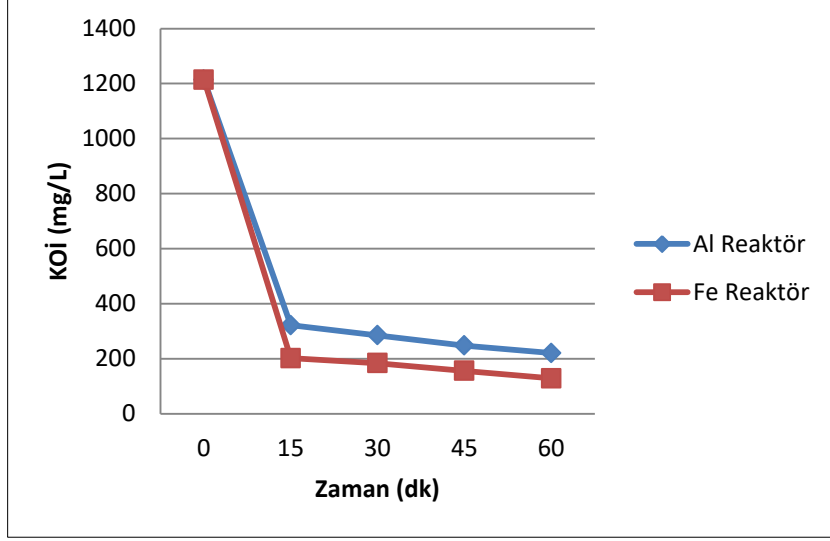
Şekil 4.17. H₂O₂ - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi (Demir Elektrot)

4.2.6. Elektrot maddesinin etkisi

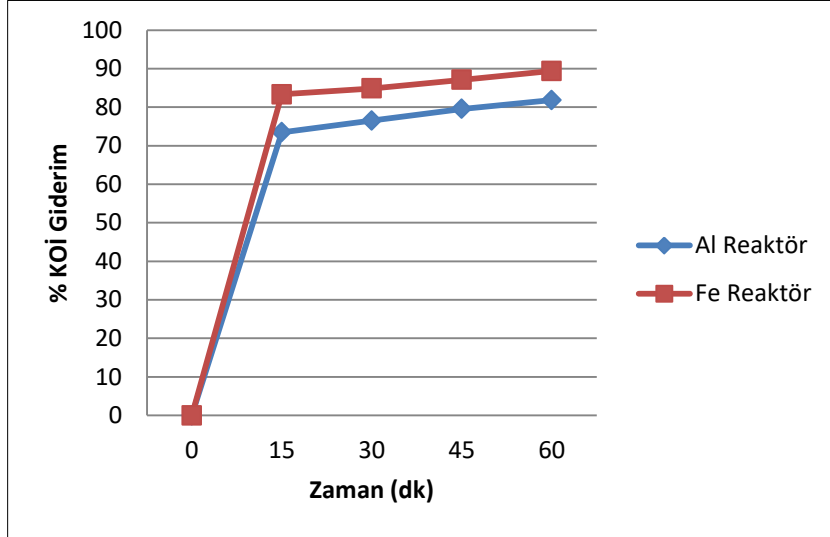
Elektrot maddesinin etkisi aynı boyut ve şekle sahip demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar 30 mA/cm² akım yoğunluğunda, 50 devir/dakika karıştırma hızında, orijinal pH'da (7,4) ve 0,03 M Na₂SO₄ kullanarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11 (demir elektrot için) ve 4.16'da (alüminyum elektrot için) ve Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de görülmektedir. Sonuçlardan görüleceği gibi demir elektrot ile yapılan deneylerden daha düşük enerji tüketim değerleri ile daha yüksek KOİ giderim değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.16. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $0,03 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 7,4$ (orijinal), Karıştırma Hızı = 50 devir/dakika, Alüminyum Reaktör İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

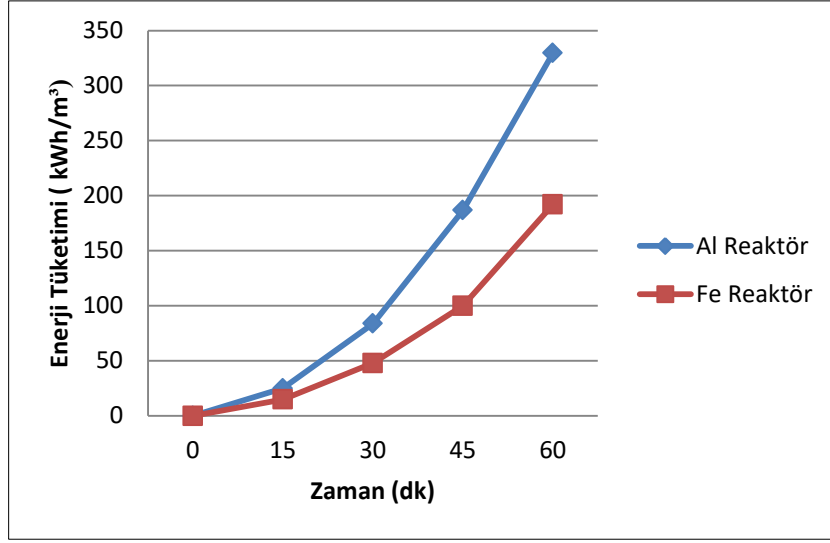
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	14,7	7,4	10,5	2,8	1220	0	0
15	20,3	8,79	12,8	2,1	322	73	24,96
30	25,4	9,82	15,1	1,9	285	77	83,85
45	27,2	10,47	17,6	1,3	248	80	186,81
60	29,8	10,15	18,3	1,2	220,8	82	329,55



Şekil 4.18. Farklı Reaktör Tipleri - KOİ (mg/L) İlişkisi



Şekil 4.19. Farklı Reaktör Tipleri - % KOİ Giderim İlişkisi



Şekil 4.20. Farklı Reaktör Tipleri - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi

4.2.7. Kağıt endüstrisi atıksuyunun demir elektrotlar ile arıtımı sonucu oluşan çamurun değerlendirilmesi

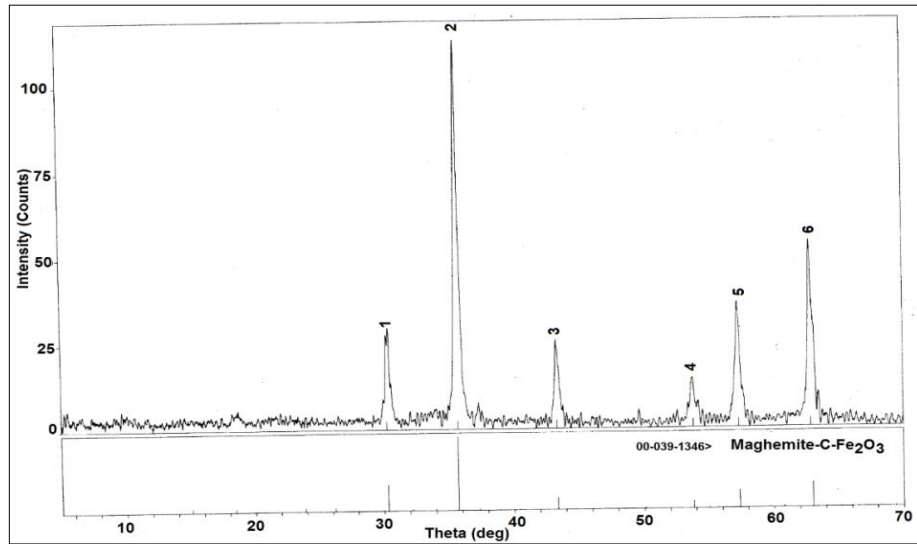
Elektrokoagülasyon yöntemi ile temizlik kâğıdı üretiminden kaynaklanan atıksuyun arıtımını sonucunda metelce zengin atık çamur oluşmaktadır. Çalışmanın bu kısmında atık olarak oluşan elektrokoagülasyon çamurunun piroliz işlemi katalizör olarak değerlendirilebilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda demir içeren atık çamur hızlı piroliz işlemi katalizör olarak kullanılmış, oluşan ürün dağılımı ve yüzdesel bileşimin değişimi izlenmiştir.

4.2.7.1. Biyokütle ve katalizörün hazırlanması

Çalışmada İstanbul'da bir şirketten temin edilen kanola küspesi biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Kanola küspesi $0.425 < D_p < 0.85$ mm parçacık boyutuna sahip olacak şekilde öğütülmüştür. Kağıt üretiminden kaynaklanan atıksuyun elektrokoagülasyonu sonucunda oluşan çamurun 6 saat 450 °C de kalsine edildikten sonra hızlı ve basınçlı piroliz işlemi katalizör olarak değerlendirilebilirliği araştırılmıştır.

4.2.7.2. Piroliz deney düzeneği

Piroliz deneyleri 8 mm'lik çapa sahip 90 cm boyunda sabit yataklı bir reaktörde 500 °C piroliz sıcaklığında ve farklı basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada demir içeren aktif çamur katalizör olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.21'de elde edilen çamurun XRD görüntüsü verilmiştir. 3 gr biyokütle ağırlıkça biyokütlenin %5 ve %10 oranında katalizör ile karıştırılmıştır. Katalizör reaktörün alt kısmına, biyokütle ise katalizör yatağının yaklaşık 5 cm üzerine yerleştirilerek piroliz deneyleri yürütülmüştür. Deneysel çalışmada basınç azot gazı ile sağlanmıştır. Gerekli parametreler reaktör üzerindeki panelden ayarlandıktan sonra güç kaynağı açılarak deney başlatılmıştır. Reaksiyon zamanı 3 dakikadır. Piroliz işlemi sonucunda oluşan sıvı ürün treplerde toplanarak geri kazanılmıştır. Gaz ürün atmosfere verilmiş, reaktörde kalan katı ürün (char) ise tartılarak verimi hesaplanmıştır. Elde edilen sıvı ürün analizi için GC/MS cihazında yapılarak basınçlı ve basınçsız ortamda katalizörün ürün dağılımına etkisi araştırılmıştır. GC/MS, GC (Gaz Kromatografi) ve MS (Kütle Spektrometresi) ünitelerinin beraber çalıştığı yapı analizi ve miktar tayininde kullanılan cihazdır. Cihaz GC ve GC/MS ünitesi olarak kullanılabilir. GC/MS, gaz kromatografi kolonunda ayrılan maddelerin teşhisi, tayini ve yapı analizi için yaygın olarak kullanılır.

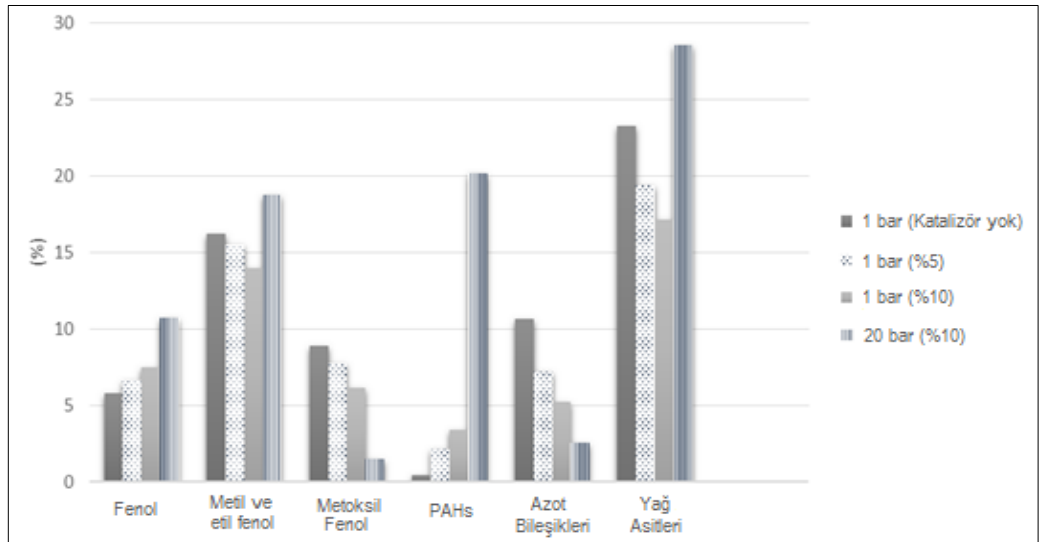


Şekil 4.21. XRD Sonuçları

XRF sonuçlarına göre ise aktif çamur bileşen ve yüzdeleri şu şekildedir: Fe₂O₃ (%80.12), Al₂O₃ (%0.19), MnO (%0.38), SiO₂ (%0.59), and CaO (%0.91).

4.2.7.3. Piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar

Katalizörlü veya katalizörsüz ve basınçlı ve 1 bar basınçta; piroliz ile elde edilen bio-oil ürün dağılımı Şekil 4.22’de verilmektedir. Kanola biyokütle örneği ile 1 bar basınçta ve katalizörsüz ortamda elde edilen en önemli ürünler: fenol, metil ve etil fenoller, metoksi fenoller, azotlu bileşenler, yağ asitleri ve PAH’lardır. 1 barda katalizörlü ve katalizörsüz verileri karşılaştırıldığında; katalizör kullanımı ile fenolün ve PAH bileşenlerinin arttığını, metil, etil ve metoksi fenollerin ve azotlu bileşenlerin ise azaldığı saptanmıştır. Katalizörlü ortamda 1 bar ve 20 bar verileri değerlendirildiğinde ise fenol, metil ve etil fenoller, PAH bileşenleri, yağ asitleri artmış, azotlu bileşenler ve metoksi fenoller ise azalmıştır.



Şekil 4.22. Katalizörlü veya Katalizörsüz ve Basınçlı ve 1 Bar Basınçta; Piroliz Ile Elde Edilen Bio-Oil Ürün Dağılımı

4.3. Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmalar alüminyum reaktör için farklı akım yoğunluklarında (10 mA/cm^2 , 15 mA/cm^2 , 20 mA/cm^2 , 25 mA/cm^2), farklı destek elektrolit derişimlerinde (0M, 0,005M, 0,01M 0,05M ve 0,1 M Na_2SO_4), farklı pH değerlerinde (orijinal pH, pH=3, pH=5 ve pH=9), farklı karıştırma hızlarında (50 devir/dak., 75 devir/dak., 100 devir/dak.) ve farklı destek elektrolit tipleri (NaCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 ve NaNO_3) kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Deneysel düzeneği, deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, kullanılan yardımcı araçlar ve tayin yöntemi 4. Bölüm’de açıklanmıştır.

4.3.1. pH değişiminin etkisi

Atıksuyun başlangıç pH’ları 3, 5, orijinal (7,4) ve 9 şeklinde ayarlanarak yapılan deneyler sonucu her bir pH için elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.17- 4.20’ de ve Şekil 4.23-4.25’de verilmiştir. En yüksek KOİ giderimi Şekil 4.23 ve Şekil 4.25d’den de görüleceği gibi pH 3 civarında bulunmuştur. Arıtılan atıksu hacmi başına enerji tüketimi bütün değerlerde yaklaşık aynı olmasından dolayı optimum değer pH 3 olarak kabul edilmiştir. pH 3 ’de KOİ derişimi 184 mg/L, KOİ giderim verimi % 85 ve enerji tüketimi 49,92 kWh/m³ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.17. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 9$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	21,3	9	2,9	5,7	1220	0	0
15	25,4	10,39	3,3	5,5	331,2	73	3,22
30	30,5	10,54	3,3	5	312,8	74	9,66
45	32,5	10,47	3,4	3,4	285,2	77	19,6
60	34,4	10,45	5,9	3,2	285,2	77	42,61

Çizelge 4.18. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 7,4$, karıştırma hızı = 100 devir/dak., Destek eElektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

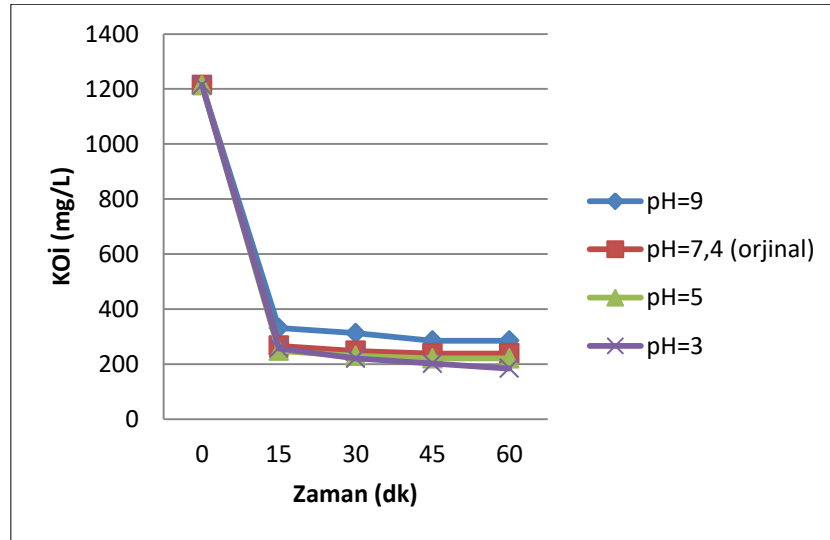
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	17,8	7,4	2,9	5,7	1220	0	0
15	21,8	9,6	3,3	5,5	266,8	78	3,12
30	23,3	10,1	3,3	5	248,4	80	9,36
45	24,3	10,3	3,4	3,4	239,2	81	19,89
60	25,2	10,35	5,9	3,2	239,2	81	42,61

Çizelge 4.19. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 5$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

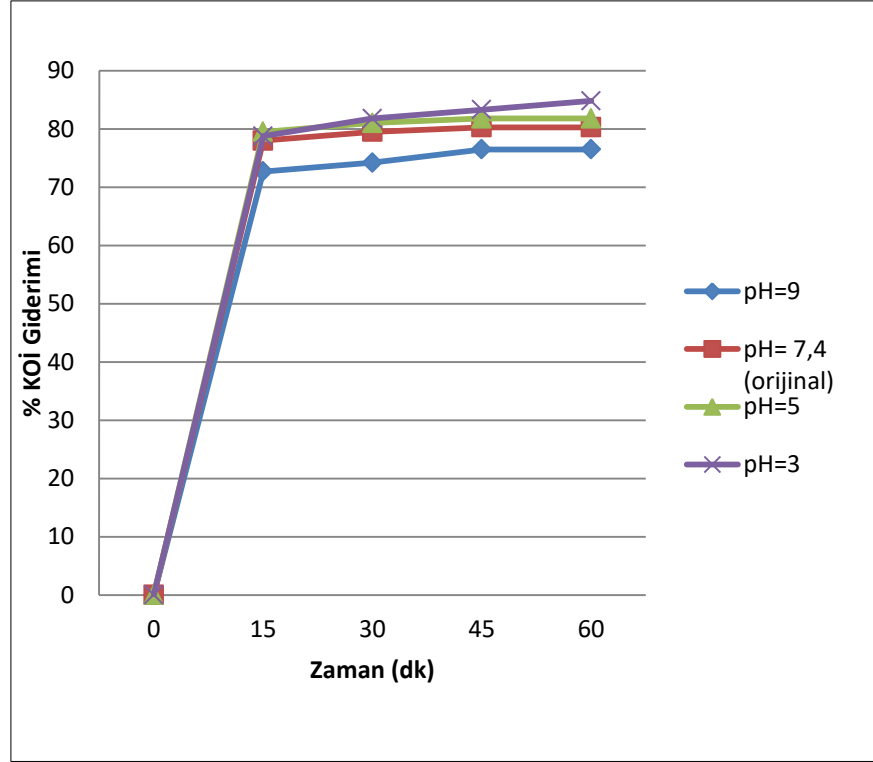
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,5	5	3	8,4	1220	0	0
15	22,4	7,1	3,4	7,1	248,4	80	3,32
30	23,7	7	3,6	6,6	230	81	10,34
45	24,5	8,69	3,6	4,4	220,8	82	20,87
60	25	9,99	4,1	3,6	220,8	82	36,86

Çizelge 4.20. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$, Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

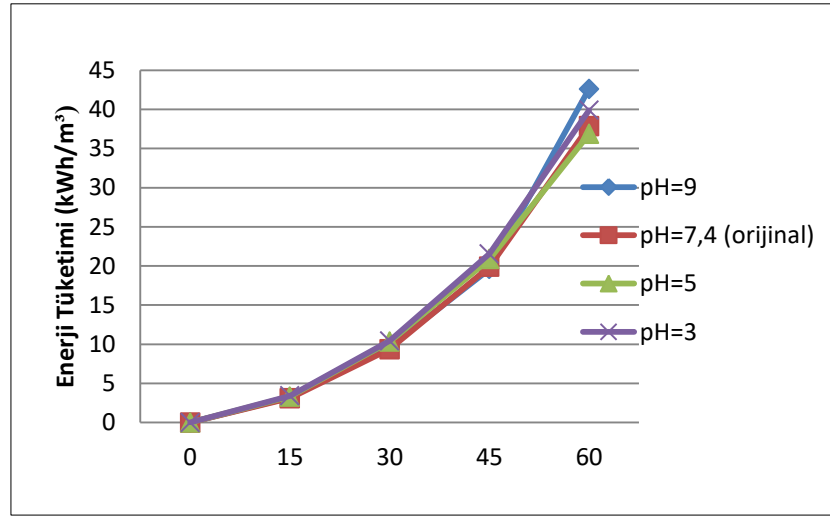
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,1	3	3,5	6,1	1220	0	0
15	22,8	5,66	3,7	5,1	257,6	79	3,6
30	24,3	6,8	4,8	4,4	220,8	82	12,96
45	25,2	7,72	5,3	3,8	202,4	83	28,47
60	28,4	8,53	5,5	3,6	184	85	49,92



Şekil 4.23. pH - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.24. pH - % KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.25. pH - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)

4.3.2. Akım yoğunluğunun etkisi

60 dakika boyunca her 15 dakikada bir alınan örneklerde ham atıksudaki KOİ giderimi incelenmiştir. Farklı akım yoğunluklarında (10-15-20-25 mA/cm²) harcanan enerji miktarları da hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.20.-4.23.'te verilmiştir. Farklı akım yoğunluklarının KOİ derişimine, yüzde giderime ve enerji tüketimine

etkilerinin zamanla değişimi de Şekil 4.26.-4.28.'de gösterilmektedir. Akım yoğunluğu ile kirlenici giderim verimleri doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar, akım yoğunluğunun giderim veriminde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ancak akım yoğunluğunun artmasının olumsuz yönlerinden birisi elektrik tüketiminin artması ve maliyetlerin yükselmesidir. Bu nedenle optimum akım yoğunluğu 15 mA/cm² olarak kabul edilmiş ve deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Çizelge 4.21. $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel alışmaların Sonuçları

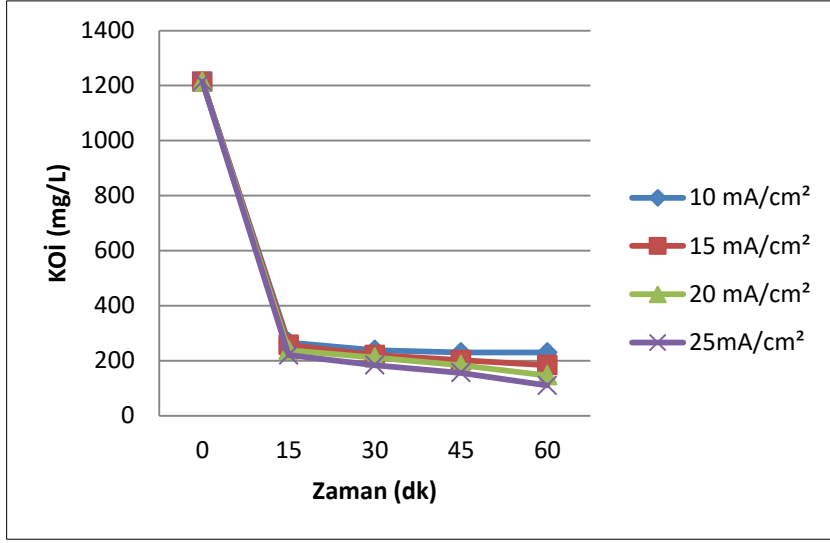
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	14,7	3	2,7	5,8	1220	0	0
15	19,8	6,01	3	5,7	266,8	78	1,95
30	21,3	7,08	3,6	5,1	239,2	80	6,63
45	22,1	8	3,7	4,2	230	81	13,85
60	21,6	8,26	5,6	3,2	230	81	28,41

Çizelge 4.22. $i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel alışmaların Sonuçları

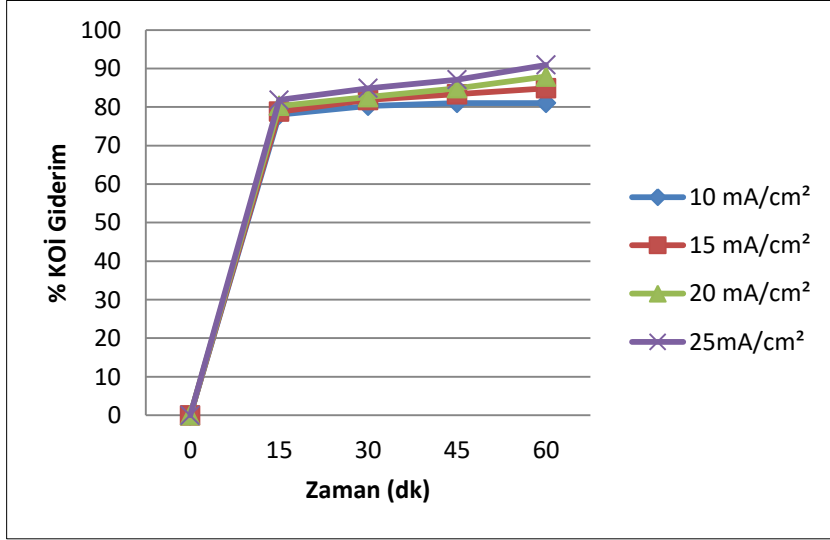
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16,4	3	4,1	5,7	1220	0	0
15	22,4	6,23	4,2	4,2	239,2	80	5,46
30	24,6	7	4,3	4,2	211,6	83	16,64
45	25,2	8,61	5,1	3,9	184	85	36,53
60	26	9,45	6	3,7	147,2	88	67,73

Çizelge 4.23. $i = 25 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,05 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel alışmaların Sonuçları

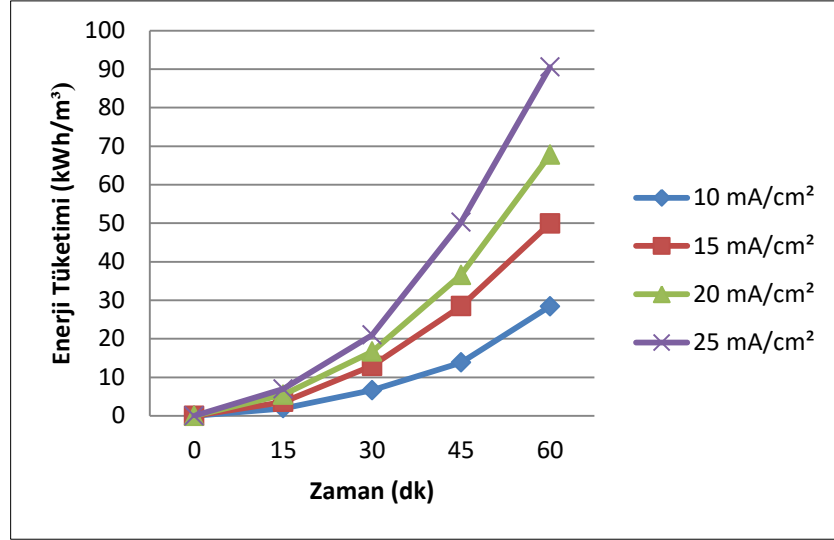
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16,2	3	4,2	6,1	1220	0	0
15	22,4	6,12	4,3	5,3	220,8	82	6,99
30	26,5	7,56	4,3	4,9	184	85	20,96
45	27,3	9,14	6	3,7	156,4	87	50,21
60	28,1	9,34	6,2	3,2	110,4	91	90,51



Şekil 4.26. Akım Yoğunluğu - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.27. Akım Yoğunluğu - % KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.28. Akım Yoğunluğu - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)

4.3.3. Destek elektrolit derişimin etkisi

15 mA/cm² akım yoğunluğunda, karıştırma hızı 100 devir/dak., ve pH 3 olduğunda 0, 0,1, 0,05, 0,01, ve 0,005 M Na₂SO₄ derişiminin enerji tüketimi, KOİ derişimi ve yüzde giderim üstündeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20 ve 4.24-4.27' de, zamanla değişimleri ise Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31' da gösterilmiştir. Destek elektrolit derişimi, suya iyon kazandırmak ve elektrik iletkenliğinin artmasını sağlamak açısından gereklidir. Eklenen destek elektrolit derişimi arttıkça iletkenlik artar, gerilim düşer ancak bununla birlikte harcanan kimyasal madde miktarı sebebiyle maliyetler yükselebilir. Bu yüzden en uygun miktar önem kazanmaktadır. Bu nedenle ideal Na₂SO₄ derişimi 0,01 M olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.24. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,1 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16	3	3,5	12,7	1220	0	0
15	21	7,27	3,5	12,2	257,6	79	3,41
30	23	7,46	3,6	11,7	239,2	80	10,43
45	23,9	8,48	3,8	10,9	220,8	82	21,55
60	24,2	8,61	4,7	10,7	202,4	83	39,88

Çizelge 4.25. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

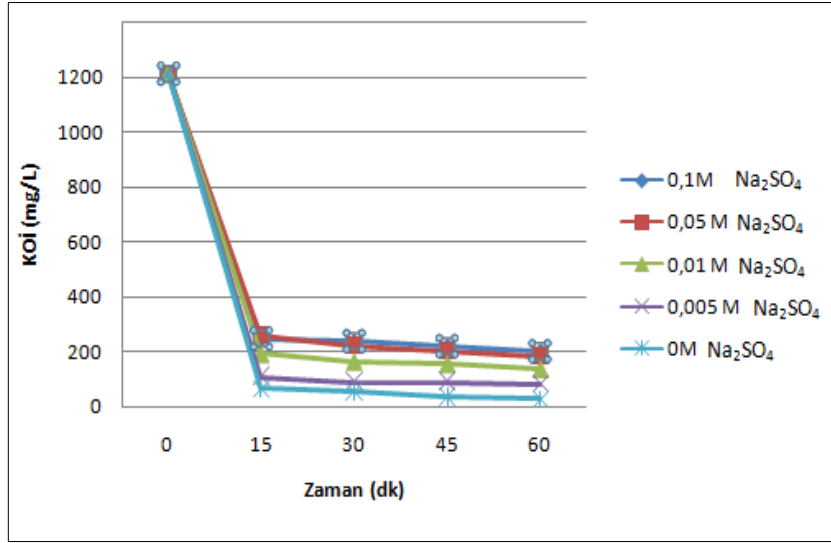
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,2	3	7,6	2,7	1220	0	0
15	22,4	8,42	7,9	2,6	193,2	84	7,7
30	24,9	8,93	7,9	2,3	165,6	86	23,11
45	25,8	9,36	8,8	2,2	156,4	87	48,85
60	27,1	9,97	10,7	2,1	138	88	90,58

Çizelge 4.26. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,005 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

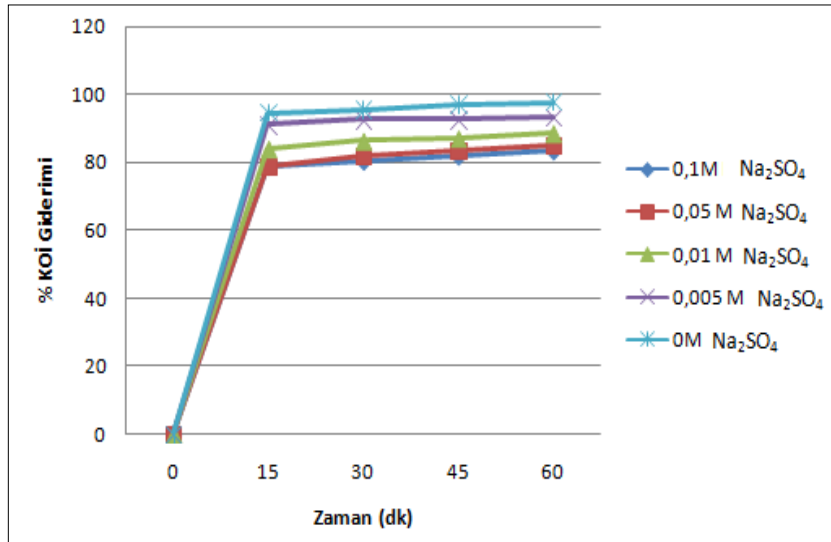
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	16,3	3	8,4	2,1	1220	0	0
15	24,2	5,76	11,6	1,3	110,4	91	11,31
30	27,3	7	12,7	1	92	92	36,08
45	29,6	7,86	15,9	1	92	92	82,58
60	32,3	9,31	20,1	0,9	82,8	93	160,97

Çizelge 4.27. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 100 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

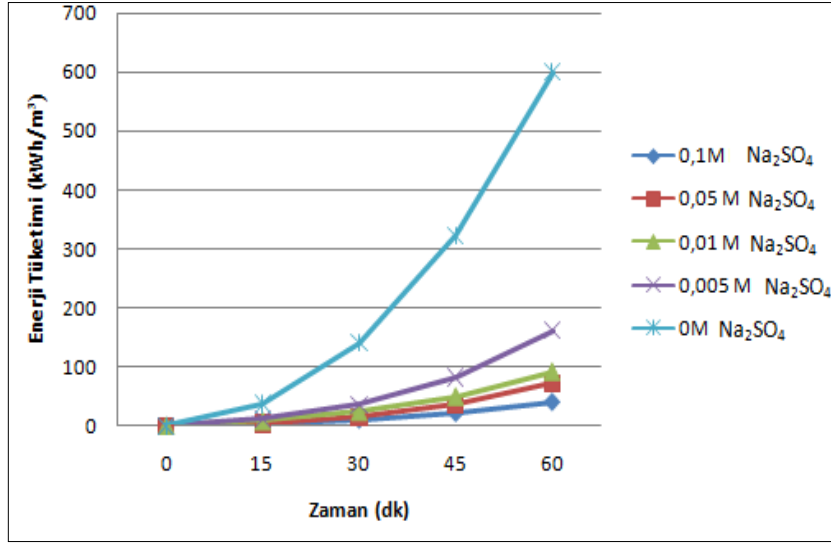
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	12,7	3	16,8	0,5	1220	0	0
15	32,2	5,22	38,2	0,3	64,4	94	37,25
30	43,7	5,87	53,2	0,3	55,2	95	140,99
45	53	6,41	62,4	0,2	36,8	97	323,51
60	57	7,31	71	0,2	27,6	98	600,41



Şekil 4.29. Destek Elektrolit Derişimi - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.30. Destek Elektrolit Derişimi - % KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.31. Destek Elektrolit Derişimi - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişki (Alüminyum Elektrot)

4.3.4. Karıştırma hızının etkisi

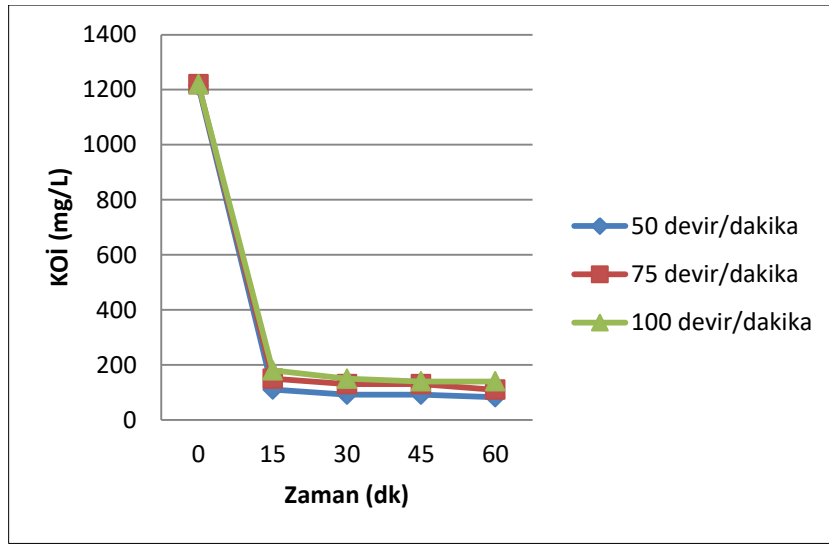
15 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,01 M Na₂SO₄ ilavesi ile ve pH 3'de 50, 75, 100 devir/dak. karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve etkileri incelenmiştir. Belirtilen karıştırma hızları için deneysel sonuçlar Çizelge 4.25., 4.29. ve 4.30.'da ve Şekil 4.32.-4.34.'de verilmiştir. Karıştırma hızı, tepkimeye girenlerin temasını, yük aktarımını ve flok oluşumunu sağlaması açısından önem taşımaktadır. Düşük karıştırma hızlarında yük ve kütle aktarımı düşük kalırken artan karıştırma hızlarında ise oluşan flokların yeniden dağılmasına neden olabilir. En iyi KOİ giderim verimi Şekil 4.31'de de görüldüğü gibi 50 devir/dak. olan karıştırma hızında tespit edilmiştir.

Çizelge 4.28. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 50 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

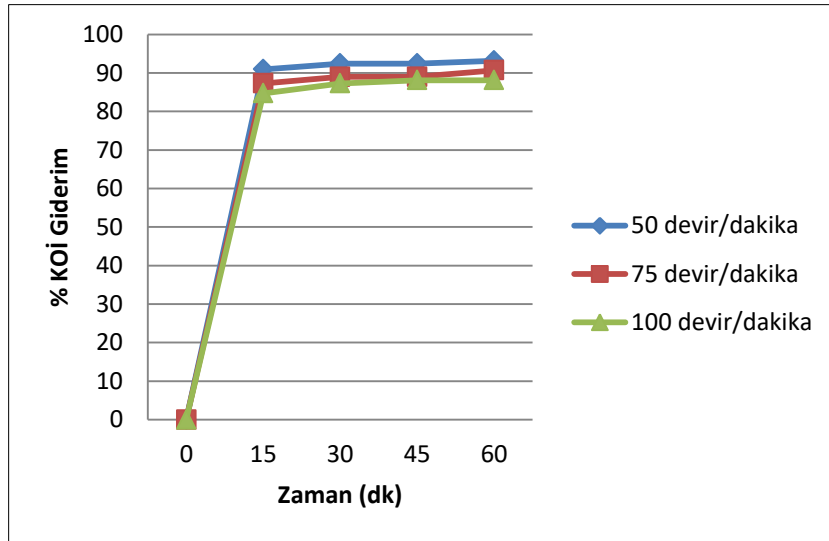
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,2	3	7,6	2,7	1220	0	0
15	22,4	8,42	8,1	2,6	110,4	91	7,89
30	24,9	8,93	8,5	2,3	92	91	24,27
45	25,8	9,36	8,8	2,2	92	92	50,21
60	27,1	9,97	11,6	2,1	82,8	93	95,45

Çizelge 4.29. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $pH = 3$ Karıştırma Hızı = 75 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M Alüminyum Elektrot İle Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

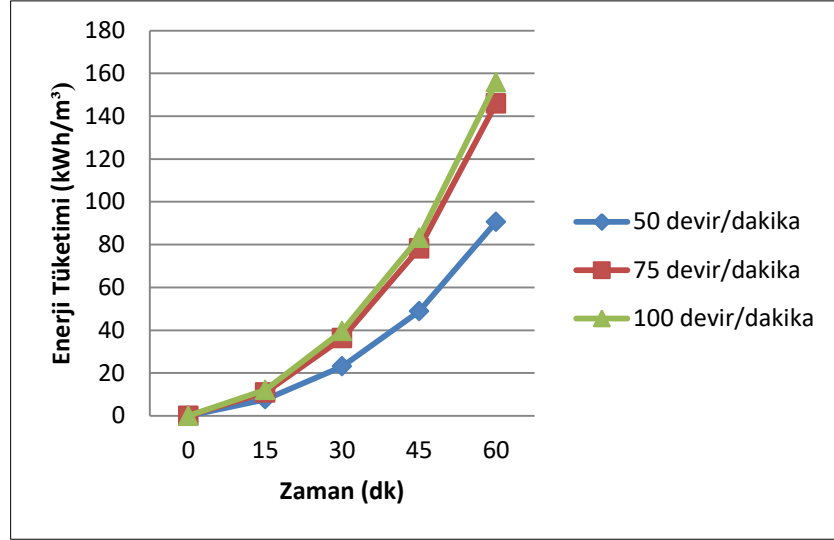
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	17,9	3	6,5	2,5	1220	0	0
15	28,4	7,61	6,8	2,2	150	87	6,63
30	28,5	8,47	7,5	1,7	130	89	21,25
45	31,8	8,63	7,9	1,7	130	89	44,36
60	36,7	9,35	8,8	1,4	110	91	78,68



Şekil 4.32. Karıştırma Hızı - KOİ (mg/L) İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



Şekil 4.33. Karıştırma Hızı - % KOİ Giderim İlişkisi (Alüminyum Elektrot)



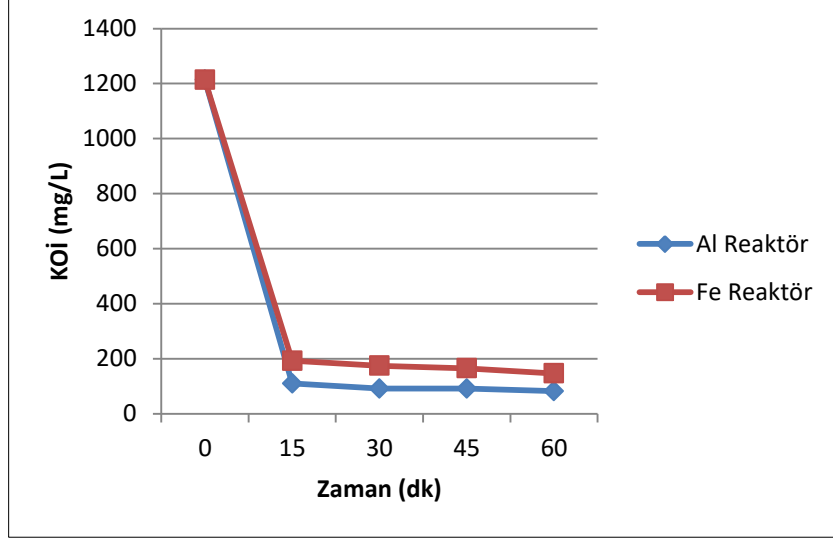
Şekil 4.34. Karıştırma Hızı Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişki (Alüminyum Elektrot)

4.3.5. Elektrot maddesinin etkisinin belirlenmesi

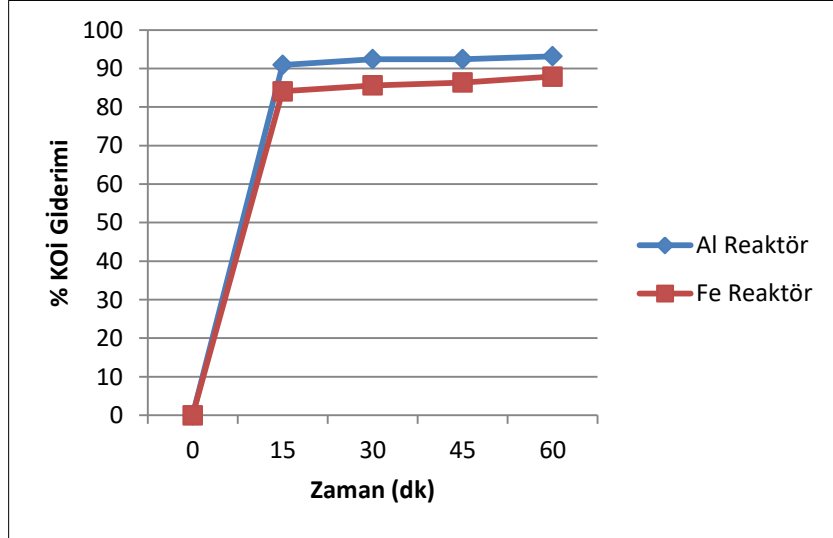
Kağıt endüstrisi atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında elektrot maddesinin etkisi 15 mA/cm² akım yoğunluğunda, 50 devir/dak. karıştırma hızında, pH=3'te ve 0,01 M Na₂SO₄ kullanılarak araştırılmıştır. Aynı yüzey alana ve şekle sahip alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.28 ve 4.30'da ve Şekil 4.35.- 4.37'de verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi alüminyum reaktör kullanılarak en yüksek giderim elde edilmiştir.

Çizelge 4.30. Demir rektör ile elde edilen deneysel sonuçlar. $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 3$ Karıştırma Hızı = 50 devir/dak., Destek Elektrolit Derişimi = 0,01 M

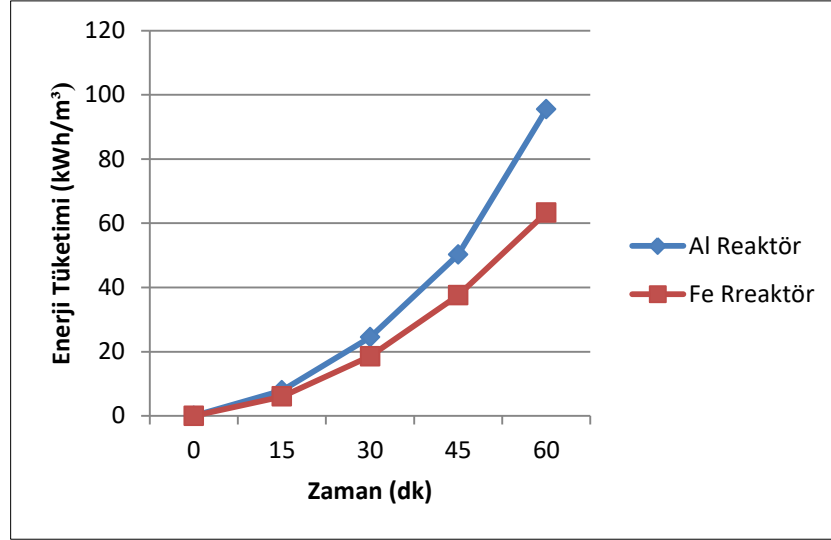
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	15,3	3	4,6	3,1	1220	0	0
15	19,5	4,93	6,2	2	193,2	84	6,04
30	21,9	5,27	6,4	2	174,8	85	18,52
45	22,3	5,47	6,5	1,9	165,6	86	37,54
60	22,7	5,88	6,6	1,9	147,2	88	63,28



Şekil 4.35. Farklı Reaktör Tipleri - KOİ (mg/L) İlişkisi



Şekil 4.36. Farklı Reaktör Tipleri - % KOİ Giderim İlişkisi



Şekil 4.37. Farklı Reaktör Tipleri - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi

4.3.7. Kağıt endüstrisi atıksuyunun alüminyum elektrotlar ile arıtımı sonucu oluşan çamurun değerlendirilmesi

Kağıt endüstrisi atıksuyunun alüminyum elektrotlar kullanarak arıtımı sonucu oluşan atık çamur zengin alüminyum oksit içeriğine sahiptir. Çalışmanın bu bölümünde atık çamur polimer üretiminde alüminyum oksit kaynağı olarak değerlendirilmiştir.

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kovalent bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler[29]. Günümüzde polimerlerin birçok kullanım alanı vardır. Polimerlerin, pencerelerde kullanılan PVC'den teflon tavaya kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Malzeme teknolojisinin gelişmesiyle kompozitler geleneksel polimerlerin yerine almaya başlamıştır. Polipropilen dünyada ticari olarak en yaygın kullanıma sahip polimerlerden biridir [30].Çizelge 4.31'de polipropilenin fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.31. Polipropilenin Fiziksel Özellikleri [30]

Özellikler	Değer
Erime Sıcaklığı (°C)	160-170
Erime Isısı (cal/g)	21
Yoğunluk (g/cm ³)	0,90-0,929
Özgül ısı (cal/g°C)	0,46
Bozunma Sıcaklığı (°C)	380-410
Nem Tutma(%)	0,1

Yüksek işlenebilirlik ve düşük üretim maliyeti, dayanımı, diğer polimerlere oranla yüksek erime noktası sertliği gibi avantajları nedeniyle, polipropilen (PP) bir çok alanda kullanım alanı bulur. Çocuk oyuncakları, plastik şişe etiketleri, beyaz eşya kaplamaları, yalıtkan malzemeler, temizleme mendilleri, uçak yapımında kullanılan malzemeler polipropilenden üretilir[31].

Polipropilen (PP) işlenmesi ve pratik uygulamalarda kullanılabilir bir malzemedir. Ayrıca düşük bir maliyete sahip olduğu için sanayi ve günlük yaşamda yaygın olarak kullanılır. Polipropilen mekanik özellikleri geliştirmek ve maliyeti azaltmak için ahşap, un talk, mika cam boncuklar kalsiyum karbonat (CaCO_3) gibi, organik veya inorganik parçacıklar ile doldurulur. Ayrıca polipropilen matrisli kompozit malzemeler üretmek için ise alüminyum oksit, demir, metal tozlar ilave edilir [32].

Polimeri kullanışlı bir şekilde biçimlendirmek için kullanılan teknikler polimerin özelliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Polipropilen gibi termoplastik polimerler için kullanılan tekniklerden bir tanesi ekstrüzyondur.

Ekstruderler basit olarak katı polimer parçalarını bir kaba göndermek için eritilen sarmal vidalı sistemlerdir. Amaç yüksek hızda homojen bir eriyik elde etmektir.

Plastik enjeksiyon yönteminde ise enjeksiyon makinasına bağlanan kalıbın içine sıvı plastik püskürtülerek, kalıp doldurulur ve belli bir zaman içerisinde plastik parça dışarıya çıkarılır.

Genel olarak, polimerik malzemelerin işlenmesi ve şekillendirme süreci malzemenin eritilmesi, akış ve katılaşmadır. Polimerik malzeme işleme sırasında genellikle erimiş halde bulunur [32].

Bu kapsamda nemi alınmış ve öğütülmüş atık çamur tozları ile bir polimer çeşidi olan polipropilenle belirli derişimlerde oluşturulan kompozit numuneler hazırlanmıştır. Çalışmanın bu bölümünde kağıt sanayi atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtmını sonucunda oluşan atık çamur kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Kompozitler, polipropilen içerisine değişik oranlarda (% 0, 5, 10, 15, 20) atık çamur katılarak üretilmiştir. Hazırlanan örnekler ekstruder yardımıyla karıştırılmış ve enjeksiyon kalıplama tekniği ile şekillendirilmiştir. Hazırlanan örneklerin çekme testi ile mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Hazırlanan kompozit numuneler 170°C sıcaklıkta ve 100devir/dakika de Görsel 4.1'de görülen. DSM XPLORE mikro compounder cihazı ile karıştırılmıştır. Kompozitler Görsel 4.2'de görülen DSM XPLORE mikro enjeksiyon cihazı kullanılarak 180°C

sıcaklıkta ve 8 bar kalıplama basıncı ile şekillendirilmiştir. Hazırlanan numuneler Görsel 4.3’de görülmektedir. Hazırlanan numuneler ISO-527 5-2A standartlarına göre hazırlanmıştır. Numunelere çekme testi deneyi yapılmıştır.

Polimerlerin fiziksel performansları genellikle gerilim-gerinim (stress-strain) özelliklerini tanımlayan çekme testi ile saptanır. Test, özel şekilde hazırlanmış bir polimer örneğinin kontrollü bir hızla kopuncaya kadar gerdirilmesine dayanır. Amaç ise çekme modülünün, akma dayanımının, kopma dayanımının ve çekmede uzama değerlerini belirlemektir.



Görsel 4.1. Mikro Compounder Cihazı



Görsel 4.2. Mikro Enjeksiyon Cihazı



Görsel 4.3. Numunelerin Görünümü

Çizelge 4.32. Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları

% Çamur Miktarı	% 0,2 Gerinimdeki Gerilim (MPa)	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekmede Uzama (%)
0	20,43±3,22	1391,89±292,94	37,31±2,93	390,21±16,99
5	24,14±4,44	1715,48±164,53	39,67±0,93	227,70±0
10	19,53±0	1758,46±108,30	36,74±2,61	23,81±7,00
15	20,43±7,60	1836,07±0	40,38±0,14	19,83±7,37
20	27,68±1,84	1599,75±202,24	37,46±1,74	16,68±090

Şekil 4.38-4.41’de bu değerler grafiksel olarak gösterilmiştir. Malzemenin belirli bir akma göstermemesi durumunda genelde %0,2’lik plastik uzamaya karşı gelen çekme gerilmesi akma sınır veya akma dayanımı olarak adlandırılır. Akma dayanımı ise uygulanan çekme kuvvetinin yaklaşık olarak sabit kalmasına karşın plastik şekil değiştirmenin önemli ölçüde arttığı ve çekme diyagramının düzgünlük gösterdiği kısma karşı gelen gerilme değeridir. Yapılan çalışmada çamur miktarı arttıkça akma dayanımı artmaktadır. Yani % 0,2’lik gerinimdeki gerilim değeri artmaktadır. Kompozit numunelerdeki akma dayanımının artması olumlu bir gelişmedir. Mühendislik hesaplamalarında güvenlik faktörü olarak hesaplanan bu parametrenin çamur miktarına göre artıyor olması malzemenin kalıcı değişikliğe uğramadan dayanabileceği kuvvetin artması olarak değerlendirilir.

Çekme modülü, malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Birim uzama başına gerilme olarak ifade edilir. Çekme dayanımı ise bir malzemenin taşıyabileceği maksimum gerilim miktarıdır. Çekme dayanımı ve çekme modülü değerlerinde ise düşük çamur yüzdelerinde artma gözlenirken yüksek çamur yüzdelerinde gözlenmiştir. Çamurun içerdiği alüminyum oksit partikülleri polimere

göre dayanımı daha yüksek olduğundan dolayı çekme modülü değerlerinin alüminyum oksit değerleri ile birlikte artması beklenen bir sonuçtur. Ancak yüksek alüminyum oksit modül değerlerindeki azalma aglomerasyondan kaynaklanmaktadır. Çok küçük partikülleri matris içerisinde dağıtmak zor olduğu için bunlar kompozit içerisinde büyük partiküller (aglomerasyon) gibi davranmaktadırlar. Hatta homojen dağılım göstermiş olsalar bile yüksek oranlarda kullanılan dolgu maddeleri kırılabilirliğe ve düşük mukavemete yol açmaktadırlar. [33]

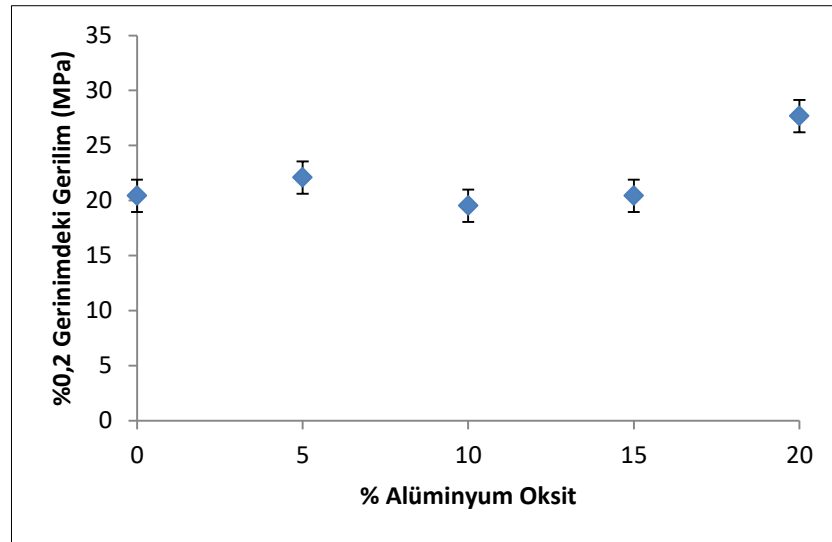
Yüzde Kopma Uzaması çekme numunesinin boyunda meydana gelen en yüksek yüzde plastik uzama oranı olarak tanımlanır. Çekme deneyinde tabii tutulan numunenin kopan kısımların bir araya getirilmesi ile son boy ölçülür ve boyda meydana gelen uzam $\Delta L = L_f - L_0$ ile bulunur. Burada ΔL , ilk ve son uzunluk arasındaki farktır.

$$\% \text{ Uzama} = (L_f - L_0) / L_0 \quad (4.4)$$

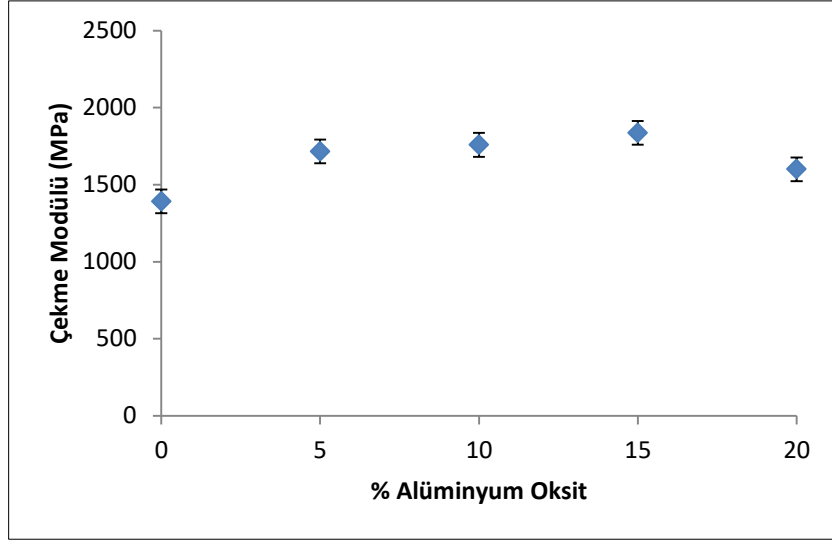
L_0 = ilk uzunluk

L_f = son uzunluk

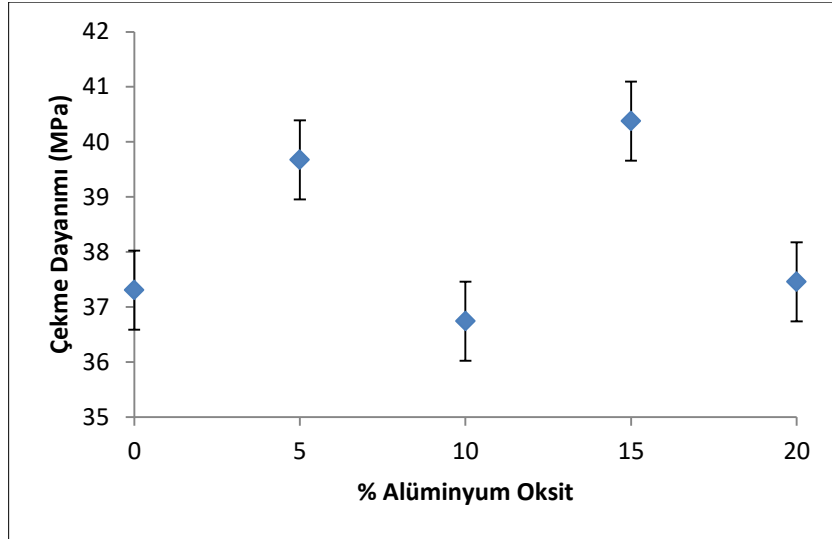
Değerler incelendiğinde en büyük değişikliğin çekmede uzamada olduğu görülmektedir. Elastik bir yapıya sahip olan PP'nin elastikiyeti alüminyum oksit eklenmesi ile önemli ölçüde azalmıştır. Polimerler genel olarak esnek, sünek ve gevrek davranış gösterirler. Metaller ise daha kırılabilir davranış göstermektedir. Bu nedenle çamur yüzdesinin artmasıyla yüzde kopma uzamasının azalması beklenen bir sonuçtur.



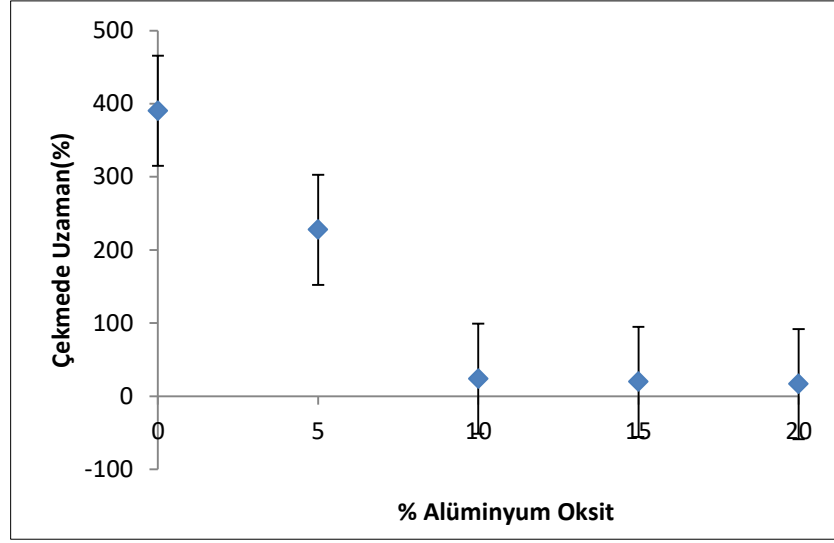
Şekil 4.38. Kompozitlerin %0,2 Gerinimdeki Gerilim Değerleri



Şekil 4.39. Kompozitlerin Çekme Modülü Değerleri



Şekil 4.40. Kompozitlerin Çekme Dayanımı Değerleri



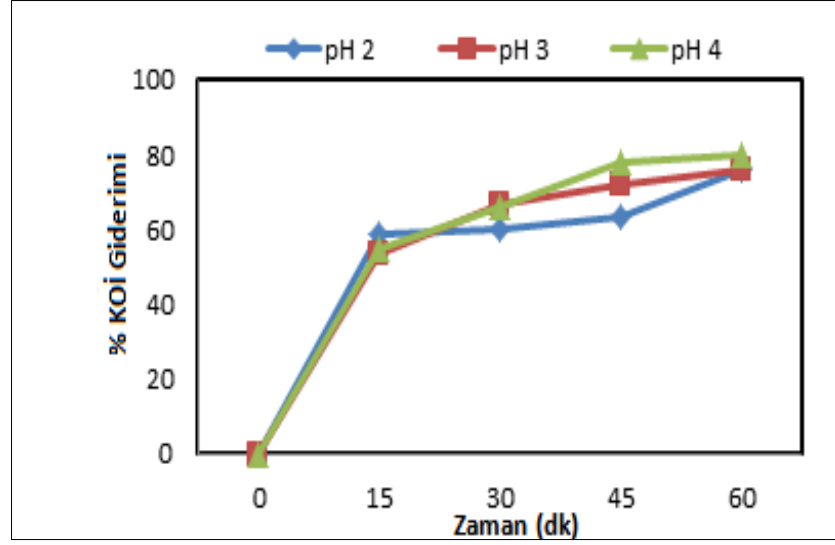
Şekil 4.41. Kompozitlerin Kopmada Uzama Değerleri

4.4. Kağıt Endüstrisi Atıksuyunun Elektro Fenton Yöntemi ile Arıtımı

Kağıt Endüstrisi atıksuyu Bölüm 4.1.2’de özellikleri belirtilen demir reaktör kullanılarak elektro-fentonyöntemi ile arıtılmıştır. Çalışmada, başlangıç pH’ı, akım yoğunluğu, H₂O₂ konsantrasyonunun enerji tüketimi ve giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Giderim verimi (%) ve enerji tüketimi (kWh/m³) hesaplamaları Bölüm 4.1.4’de belirtilmiştir. Çalışmada kullanılan atıksu 1220 mg/L KOİ ve pH 7,4 özelliklerine sahiptir.

4.4.1. Başlangıç pH’ının etkisi

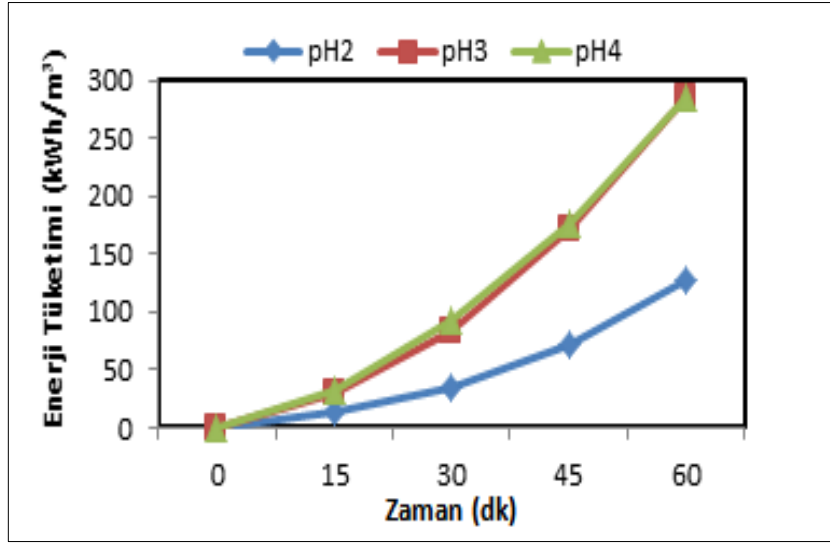
pH, Elektro-fenton proseslerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Çünkü pH, çözeltiliye salınan demir iyonlarının türünü değiştirebilir (Fe⁺²-Fe⁺³) ve üretilen hidroksil radikallerinin oksidasyon yeteneğine karşı etkilidir. Atık suyunun başlangıç pH değeri 4N H₂SO₄ ile ayarlanmıştır. Bilindiği üzere, Elektro-fenton prosesi daha düşük pH değerlerinde daha etkili olarak gerçekleşir. Bu sebeple, deneyler asidik pH değerlerinde yürütülmüştür. Bütün deneylerde, pH değerleri gözlenerek not edilmiş fakat müdahale edilmemiştir. Şekil 4.42.’den de görüleceği gibi 2, 3, 4 başlangıç pH değerleri için giderim verimleri sırasıyla %76, %76 ve %80’dir. Bu değerler, 0.1M H₂O₂ ilavesi, 20 mA/cm² akım yoğunluğunda 60 dakika sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 4.42. Elektro-Fenton Prosesinde pH- % KOİ Giderim İlişkisi
($i=20 \text{ mA/cm}^2, \text{CH}_2\text{O}_2=0,1 \text{ M}$)

Düşük pH değerlerinde, $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_5)]^{2+}$ demir kompleksi yerine, peroksik ile daha yavaş tepkimeye giren $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ demir kompleksi oluşur. Ek olarak, yüksek H^+ iyon konsantrasyonu, hidrojen peroksit çözünerek daha kararlı bir form olan $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ oksonyum iyonu açığa çıkartır.

Şekil 4.43.'de görülebileceği gibi, pH 2, 3 ve 4 için enerji tüketim değerleri sırasıyla 127, 284, 285 kWh/m^3 'tür. pH değerindeki düşüş çözeltinin içindeki iyonların artması sebebiyle iletkenliğin de artışına sebep olur. Bu sebeple iletkenliğin artması, elektronların taşınma kapasitesinin artması ve daha düşük enerjiye ihtiyaç duyulması anlamına gelir. Daha düşük enerji tüketimi gözlemlendiği için, bir sonraki deneyler için pH 2 değeri seçilerek devam edilmiştir.

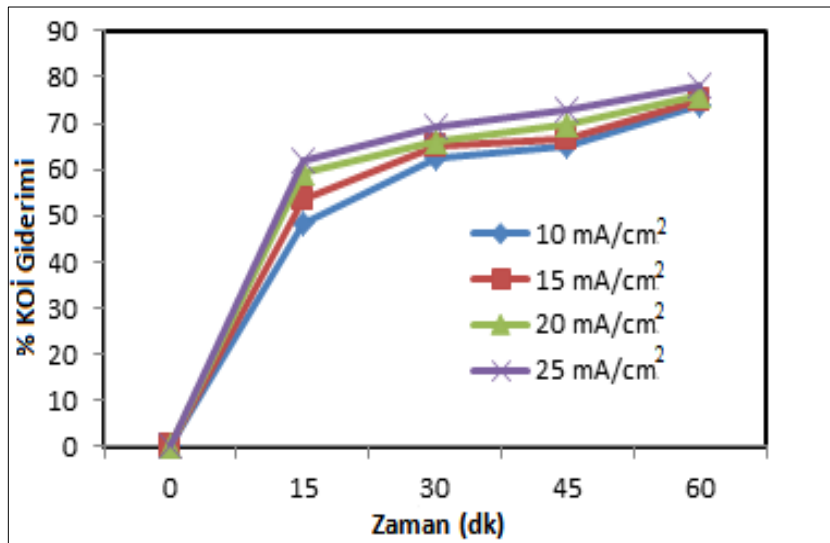


Şekil 4.43. Elektro-Fenton Prosesinde pH - Enerji Tüketimi (kWh/m^3) İlişkisi ($i=20 \text{ mA/cm}^2, CH_2O_2=0,1M$)

4.4.2. Akım yoğunluğunun etkisi

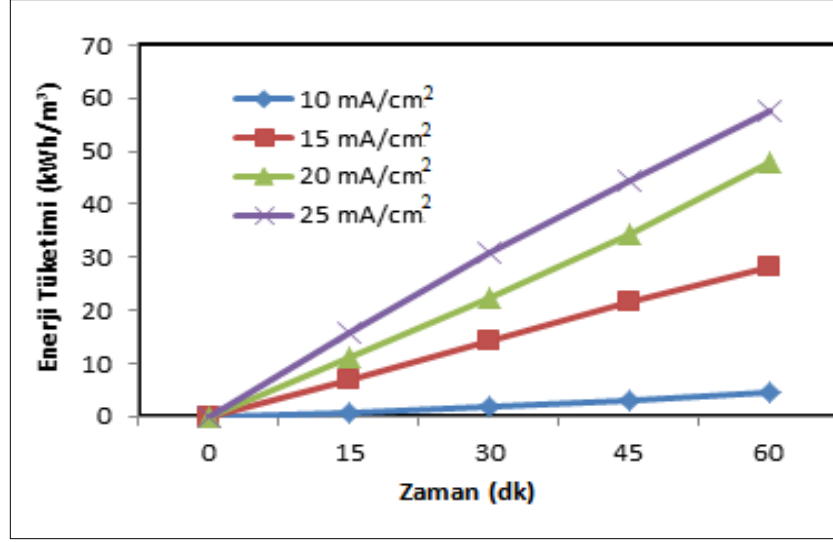
Akım yoğunluğu genel olarak elektrokimyasal süreçlerde önemli bir role sahiptir. Faraday Kanunu'na göre, elektrot vasıtasıyla anottan salınan okside edici demir miktarı, artan akım ile artmaktadır. Bu yüzden, demir iyonları daha çok kompleks oluşturarak KOİ değerini düşürme olasılığına sahiptir.

Şekil 4.44.'de görülebileceği gibi, 10, 15, 20, 25 mA/cm^2 akım yoğunlukları için giderim verimleri sırasıyla %74, %75, %76 ve %78'dir.



Şekil 4.44. Elektro-Fenton Prosesinde Akım Yoğunluğu- % KOİ Giderim İlişkisi ($pH=2, CH_2O_2=0,1$)

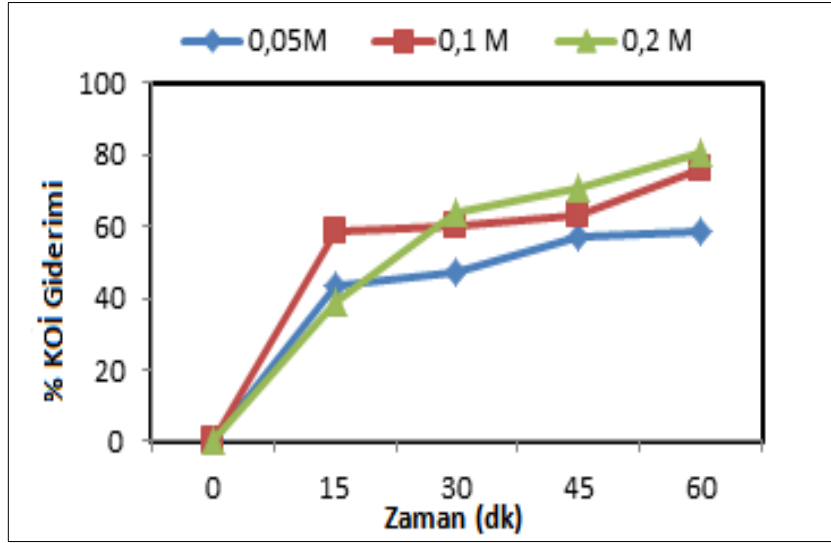
Enerji tüketimi, uygulanan akıma bağlıdır. Artan akım değeri enerji tüketiminde artışa sebep olur. Şekil 4.45.'de görüleceği gibi, 10, 15, 20, 25 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri için gözlenen enerji tüketimleri sırasıyla; 5, 28, 48, 58 kWh/m³ 'dür.



Şekil 4.45. Elektro-Fenton Prosesinde Akım Yoğunluğu - Enerji Tüketimi (kWh/m³) İlişkisi
(pH=2, C_{H₂O₂}=0,1)

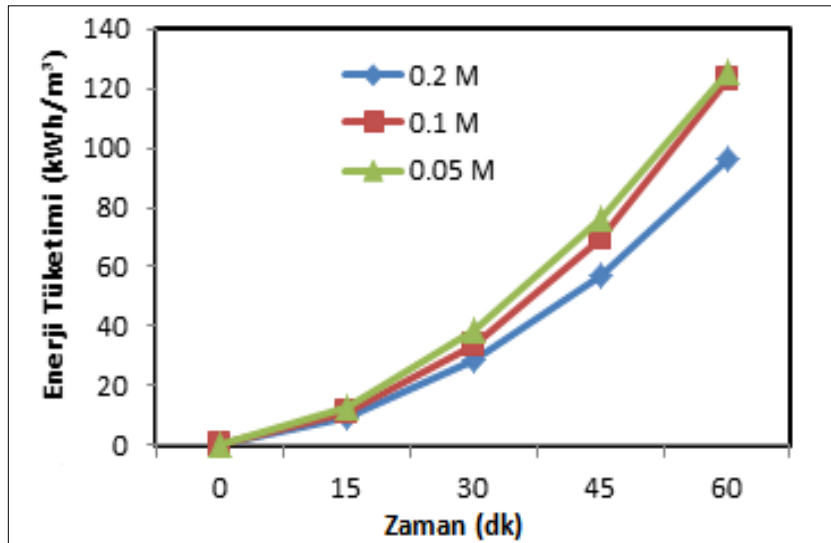
4.4.3. H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

İlave edilen H₂O₂ miktarı, KOİ giderimi için önemli olan diğer parametrelerden birisidir. Artan H₂O₂ ilavesi ile kompleks oluşturacak hidroksil radikalleri de artar. 0.05, 0.1, 0.2 M H₂O₂ ilavesiyle elde edilen giderim verimleri sırasıyla %60, %76 ve %81 olarak gözlenmiştir. Şekil 4.46.'da sonuçlar rahatlıkla görülebilmekte ve artan H₂O₂ miktarı ile arıtım veriminin de arttığı söylenebilmektedir.



Şekil 4.46. Elektro-Fenton Prosesinde H_2O_2 Derişimi - % KOİ Giderim İlişkisi ($pH=2$, $i=20 \text{ mA/cm}^2$)

Şekil 4.47.'de görüldüğü gibi 60 dakikalık elektro-fenton süreci sonunda 0.05, 0.1 and 0.2 M H_2O_2 ilavesi için, 126, 123, and 96 kWh/m^3 enerji tüketim değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.47. Elektro-Fenton Prosesinde H_2O_2 Derişimi - Enerji Tüketimi (kWh/m^3) İlişkisi ($pH=2$, $i=20 \text{ mA/cm}^2$)

5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak kesikli demir ve alüminyum reaktörde, pedallı karıştırma sistemi ile kağıt endüstrisi atıksularındaki organik kirlilik giderimi amaçlanmış, bu amaç doğrultusunda pH, akış hızı, akım yoğunluğu ve destek elektrolit derişimi gibi çeşitli işletme parametreleri denenerek yöntemin verimi incelenmiştir.

Akım yoğunluğu ile kirletici giderim verimleri doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar, akım yoğunluğunun giderim verimi üzerinde etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ancak akım yoğunluğunun artması ile elektrik tüketimi de artmıştır.

Elektrokoagülasyonda en önemli proses parametrelerinden birisi atıksuyun pH değeridir. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Çözelti pH'na bağlı olarak elektrolitik olarak çözünen metal iyonları (Al^{+3} , Fe^{+2} gibi) farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksit türleri oluştururlar [21]. Ayrıca, pH'daki değişim partiküllerin yüzey yükünü değiştirmekte ve bu da çözelti içerisinde dağılmış halde bulunan organik maddelerin giderimini etkilemektedir. Demir ve alüminyum reaktörde optimum pH değerleri farklılık göstermiştir. Demir reaktör için optimum pH 7,4 (orijinal), alüminyum da ise pH 3 olarak belirlenmiştir.

Arıtım süreci boyunca reaktörde karışma yapılarak anot ve katot tepkimw ürünlerinin çözeltiliye karışması ve yük dağılımının da homojen olması sağlanmıştır. Ancak çok hızlı karıştırma hızlarında oluşan flokların parçalanmasına neden olunmaktadır.

Destek elektrolit derişimi, suya iyon kazandırmak ve elektriksel iletkenliği artmasını sağlamak açısından gereklidir. Eklenen destek elektrolit derişimi arttıkça iletkenlik artar, gerilim düşer. Ancak artan destek elektrolit miktarı elektrot yüzeyinde pasivizasyona neden olmaktadır. Bu yüzden en uygun miktar önem kazanmaktadır. Ayrıca oluşan yumakları parçalamaması bakımından atıksuyun sıcaklığının belirli değerler arasında tutulması gerekir.

Demir reaktör ile yapılan deneysel çalışmalarda ek olarak belirli elektro-fenton tepkimeleri kullanılarak başlangıç pH'ı, akım yoğunluğu, H_2O_2 konsantrasyonunun enerji tüketimi ve giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır .

Yapılan deneysel çalışmalarda oluşan atık çamurların değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda alüminyum reaktörde oluşan çamur proplilene ilave edilerek ekztrüzyon yöntemi ile numuneler elde edilmiştir. Bu numuneler çekme testine tabi tutularak değerlendirilmiştir. Demir reaktör kullanılarak yapılan deneyler sonucu oluşan çamur ise pirolizde katalizör olarak kullanılmıştır.

Demir Reaktör ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

Destek Elektrolit Derişiminin Etkisi

Elektrokimyasal süreçlerde, genellikle seyreltik ve elektriksel iletkenliği düşük atıksuların arıtımı için destek elektrolit kullanımı son derece yaygındır. Yüksek iletkenlikle çözeltide bulunan katyonların ve anyonların daha kolay hareketi sağlanarak düşük gerilim uygulanması olanaklı kılınmaktadır. Kolay temin edilebilen, ucuz ve etkin olmasından dolayı yapılan deneysel çalışmaların tamamında Na₂SO₄ kullanılmıştır.

10 mA/cm² akım yoğunluğunda, karıştırma hızı 100 devir/dakika, ve pH 7,4(atıksuyun orijinal pH'ı) olduğunda 0,03, 0,05 ve 0,1 M Na₂SO₄ derişiminin enerji tüketimi, KOİ derişimi ve yüzde giderim üstündeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç KOİ değeri 1220 mg/L olan atıksuyun sırayla KOİ değerleri 300 mg/L, 630 mg/L 580 mg/L ve 620 mg/L dir. Şekil 4 Yüzde KOİ giderim verimleri ise %75, %61, %53 ve %50 olarak bulunmuştur. Bu sonuç Na₂SO₄ varlığının iyon transferini iyileştirdiğini göstermektedir. Ancak Na₂SO₄ derişiminin 0,03M'dan 0,1 M'a artması pasifizasyon tabakasının artması nedeniyle giderimi daha da yükseltmemiştir.

Destek elektrolit derişimi düşük olan durumlarda yüksek hücre gerilimi çekildiğinden maliyet artmaktadır ve ısınma yoluyla enerji kaybı olduğundan birim giderim başına enerji verimi düşmektedir.

Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi farklı akım yoğunluklarında (5-10-20-30 mA/cm²), karıştırma hızı 100 devir/dakika 0.03 M Na₂SO₄ ve pH 7.4'de incelenmiştir. Başlangıç KOİ değeri 1220 mg/L olan atıksuyun sırayla (5-10-20 ve 30 mA/cm²) 427 mg/L, 300 mg/L, 260 mg/L ve 200 mg/L olarak tespit edilmiştir. KOİ değerleri Deneyler sonucunda KOİ giderim yüzdeleri sırasıyla %65, %75,%80 ve %84 olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal süreçler elektron aktarımıyla gerçekleştiğinden akım yoğunluğu ile birlikte giderimin artması beklenen bir durumdur. Akım yoğunluğundaki artışla birlikte enerji tüketimleri de artış göstermiştir.

Başlangıç pH Değerinin Etkisi

30 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 0,03 M Na₂SO₄ derişimde ve 100 devir/dakikada pH 3, pH 5, orijinal pH (7,4), pH 9 değerlerinde çalışılarak farklı pH değerlerinin etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Deneyler sonucunda KOİ giderim yüzdeleri sırasıyla %63, %73, %84 ve %78; KOİ değerleri ise 490 mg/L, 340 mg/L, 200 mg/L ve 270 mg/L olarak bulunmuştur. Yapılan deneylerde en iyi giderimin orijinal pH değerinde elde edildiği gözlemlenmiştir.

Karıştırma Hızının Etkisi

30 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,03 M Na₂SO₄ ilavesi ve pH 7,1'de 50, 100 ve 150 devir/dak. karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda KOİ giderim yüzdeleri sırasıyla %89, %84 ve %75 ve KOİ derişimleri 130 mg/L, 200 mg/L ve 310 mg/L olarak bulunmuştur. En iyi KOİ giderim verimi 50 devir/dakika olan karıştırma hızında belirlenmiştir.

H₂O₂ Derişiminin Etkisi

Fenton yükseltgeyici ajanlar organik bileşikleri ekzotermik olarak parçalayarak karbondioksit ve suya yükseltger. Bu çalışmada demir anot çözünerek Fe²⁺ iyonunu ortama salarken H₂O₂ sisteme dışarıdan eklenmiştir. Deneyin başlamasından hemen önce 0,05 M, 0,1M ve 0,2 M H₂O₂ derişimlerinde atıksuya eklenmiş ve deney başlatılmıştır. 30 mA/cm² akım yoğunluğu, 50 devir/dakika karıştırma hızında, 0,03 M Na₂SO₄ ilavesi ile ve Fenton tepkimelerinin gerçekleştiği pH 3'deneysel çalışmalar gerçekleşmiştir. Deneyler sonucunda KOİ giderim yüzdeleri sırasıyla %89, %90 ve %93 olarak KOİ derişimleri ise 140 mg/L, 120 mg/L ve 90 mg/L olarak bulunmuştur. H₂O₂ derişiminin artmasıyla yüzde giderim veriminin artması beklenen bir sonuçtur.

Elektrot Maddesinin Etkisi

Demir reaktörün en iyi koşullarında alüminyum reaktör ile de deneyler yapılmıştır. 30 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 0,03 M Na₂SO₄ derişimde ve 50 devir/dakikada ve orijinal pH (7,4) değerinde demir reaktör ile yüzde KOİ giderimi 130 mg/L ile %89 olarak bulunurken alüminyum reaktör ile 220 mg/L ile %82 bulunmuştur.

Sonuç olarak 1220 mg/L KOİ değerine sahip kağıt endüstrisinden kaynaklı atıksuyun literatürde bulunmayan 8 pedallı anota sahip demir reaktör kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ değerini ulusal desarj standardı olan 120 mg/L değerinin altına (90 mg/L) indirebildiği görülmüştür.

Alüminyum Reaktör ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

Başlangıç pH Değerinin Etkisi

15 mA/cm² akım yoğunluğunda pH 3, pH 5, orijinal pH (7,4), pH 9 değerlerinde çalışılarak farklı pH değerlerinin etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Alüminyum reaktör ile yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç KOİ değeri 1220 mg/L olan atıksu kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen KOİ derişimleri sırasıyla 184 mg/L, 220 mg/L, 239 mg/L ve 285 mg/L ;KOİ giderim yüzdeleri ise % 85, %82, %81 ve %77 olarak bulunmuştur .Yapılan deneylerde en iyi KOİ giderim veriminin pH 3 değerinde elde edildiği gözlemlenmiştir.

Akım Yoğunluğunun Etkisi

10, 15, 20, 25 mA/cm² akım yoğunlukları denenmiş ve KOİ derişimleri sırasıyla, 230 mg/L, 184 mg/L,147 mg/L ve 1140 mg/L; KOİ giderim yüzdeleri ise %81, %85, %88 ve %91olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal süreçler elektron aktarımıyla gerçekleştiğinden akım yoğunluğu ile birlikte giderimin artması beklenen bir durumdur. Akım yoğunluğundaki artışla birlikte enerji tüketimleri de artış göstermiştir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte KOİ giderim yüzdesi artmaktadır. Ancak bununla birlikte elektrik tüketiminden kaynaklı maliyet arttığı deneysel çalışmalara KOİ derişimini 1220 mg/L'den 220 mg/L'ye düşüren 15 mA/cm² değeri ile deva edilmiştir.

Destek Elektrolit Derişiminin Etkisi

15 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 3 değerinde 0, 0,005, 0,01, 0,05 ve 0,1 M Na₂SO₄ derişimleri kullanılarak destek elektrolit derişiminin etkisi incelenmeye çalışılmıştır. 15 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH 3 değerinde KOİ giderim yüzdeleri sırasıyla %98, %93, %88, %85 ve %83 olarak bulunurken başlangıç KOİ derişimi olan 1220 mg/L'den sırayla 27,6 mg/L, 82,8 mg/L, 138 mg/L, 184 mg/L ve 202 mg/L değerlerine düştüğü tespit edilmiştir. Destek elektrolit eklendiğinde giderimin azalması akademik çalışmalarda gözlenen bir etkidir. Destek elektrolit ilavesi enerji tüketimini düşürmek için önemlidir. Bu nedenle optimum değer 0,01 M Na₂SO₄ olarak tespit edilmiş ve çalışmalara devam edilmiştir.

Karıştırma Hızının Etkisi

15 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,01 M Na₂SO₄ ilavesi ve pH 3'de 50, 75 ve 100 devir/dak. karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve etkileri incelenmiştir. Deneyler sonucunda KOİ giderim yüzdeleri 50 devir/dak.'da KOİ derişimi 82,8 mg/L'ye

düşerken KOİ giderim verimi %93; 75 devir/dak.'da KOİ derişimi 110 mg/L'ye düşerken KOİ giderim verimi %91 ve 100 devir/dak.'da KOİ derişimi 138 mg/L'ye düşerken KOİ giderim verimi %88 olarak bulunmuştur. En iyi KOİ giderim verimi 50 devir/dakika olan karıştırma hızında belirlenmiştir.

Elektrot Maddesinin Etkisi

Alüminyum reaktörün en iyi koşullarında demir reaktör ile de deneyler yapılmıştır. 15 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 0,01 M Na₂SO₄ derişimde ve 50 devir/dakikada ve pH 3 değerinde alüminyum reaktör ile yüzde KOİ giderimi %93 bulunurken demir reaktör ile %88 bulunmuştur.

Sonuç olarak 1220 mg/L KOİ değerine sahip kağıt endüstrisinden kaynaklı atıksuyun literatürde bulunmayan 8 pedallı anota sahip alüminyum reaktör kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ değerini ulusal desarj standardı olan 120 mg/L değerinin altına (27,6 mg/L) indirebildiği görülmüştür.

Elektro-Fenton Yöntemi ile Yapılan Deneysel Çalışmaların Sonuçları

Demir Reaktör ile elektro-fenton sürecinin KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Demir elektrotlu Elektro-fenton prosesi kağıt atıksuyundan KOİ giderimi için uygundur ve kullanılabilir. Artan akım yoğunluğu giderim verimini artırır fakat aynı zamanda fazla enerji tüketimine de yol açar.1220 mg/L olan başlangıç KOİ değeri; pH 2'de, 20 mA/cm² ve 0.2M H₂O₂ ilavesi ile %81 verim ile 228 mg/L değerine indirilmiştir. Sonuç olarak literatürde bulunmayan 8 pedallı anota sahip demir reaktörün kağıt endüstrisi atık suyundan KOİ giderimi başarıyla gerçekleştirmiştir ve bu dizayndaki reaktör başarıyla arıtım için kullanılabilceği görülmüştür.

Atık Çamurların Değerlendirilmesi

Kağıt sanayi atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ giderimi sonucunda oluşan atık çamurların değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda demir elektrot kullanılan deneyler sonucu oluşan atık çamur hızlı piroliz işleminde katalizör olarak kullanılmıştır.

Şekil 4.22'de katalizör kullanılarak ve kullanılmayarak basınçlı ve 1 bar basınçta elde edilen bio-oilürün dağılımı verilmektedir. Bar basınç altında katalizör kullanılan ve kullanılmayarak yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında katalizör kullanımı ile fenolün ve PAH bileşenlerinin arttığını, metil, etil ve metoksi fenollerin ve azotlu

bileşenlerin ise azaldığı saptanmıştır. Katalizörlü ortamda 1 bar ve 20 bar verileri değerlendirildiğinde ise fenol, metil ve etil fenoller, PAH bileşenleri, yağ asitleri artmış, azotlu bileşenler ve metoksi fenoller ise azalmıştır.

Alüminyum reaktör ile yapılan elektrokoagülasyon sonucunda alüminyum içeriği açısından zengin olan çamur değerlendirilmek üzere polimer üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Alüminyum içerikli elektrokoagülasyon çamuru çeşitli oranlarda kompozite katılmış ve bir dizi işlem sonucunda polipropilen matrisli kompozit malzeme üretilmiştir. Elde edilen örneklerdeki katkı maddesinin etkisini belirlemek üzere çekme gerilimi, kopma dayanımı ve çekmede uzama değerleri belirlenmiştir.

Değerler incelendiğinde elastik bir yapıya sahip olan PP'nin elastikiyeti alüminyum oksit eklenmesi ile önemli ölçüde azalmıştır. Polimerler genel olarak esne, sünek ve gevrek davranış gösterirler. Metaller ise daha kırılğan davranış göstermektedir. Bu nedenle çamur yüzdesinin artmasıyla yüzde kopma uzamasının azalması beklenen bir sonuçtur.

Sonuç olarak, elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtım sonucunda metal içeriği açısından zengin olan çamurların piroliz prosesinde katalizör olarak kullanılabileceği ve polipropilene ilavesi ile de polipropilenin özelliklerinde değişime neden olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Oktay Y. ve Şahiner E.B. (2010). Kağıt Endüstrisinde Olusabilecek Çevre Sorunları ve Çözüm Önerileri. Erzurum. Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [2] Sakarya, S. (2012). *Temizlik Kağıdı Sektör Raporu*. Ankara. Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri.
- [3] Terrazas, E., Vazquez, A., Briones, R., Lazaro, I. and Rodriguez I.(2010). EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption. *Journal of Hazardous Materials* , 181, 809–816.
- [4] Zaied, M. and Bellakhal, N. (2009). Electrocoagulation Treatment of Black Liquor from Paper Industry. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 995-1000.
- [5]Jamil, T.S., Ghaly, M.Y., El-Seesy, I.E., Souaya, E.R. and Nasr, R.A. (2011). A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of Hazardous Materials*,185, 353–358.
- [6] Wang, B., Kong W. Anf Ma, H. (2007). Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*,146, 295–301.
- [7] Wong, S.S., Teng, T.T., Ahmad, A.L., Zuhairi, A. and Najafpour, G. (2006). Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials* ,B135, 378–388.
- [8] Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi. (2005). *Arıtma çamurlarının işlenmesi* (4.Baskı). İzmir.
- [9] Gümüş, D. (2009). *Bir Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Süperkritik Su Oksidasyonuyla Arıtımı*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [10] Öztürk, İ., Timur, H., and Koşkan, U., (2005), Atık su Arıtımının Esasları, Çevre ve Orman Bakanlığı,Ankara,459s.
- [11] Türkoğlu, B. (2006). *Bitkisel yağ üretimi teknolojileri ve rafinasyon atıksularının elektrokimyasal arıtımı*. Yayınlanmamış Lisans Tezi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi.
- [12] Altay, Ü. (2004). *Zeytinyağı atıksularının arıtımında elektrokimyasal yükseltgemenin kullanılması*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir, Anadolu Üniversitesi.
- [13] Soydan, A. B. ve Saraç A. S. (1998). *Genel üniversite kimyası ve modern uygulamaları*. İstanbul, Seç Yayın Dağıtım.

- [14] Walsh, F. C. (1993). *A first course in electrochemical engineering*, Electrosynthesis Company Inc., The Environmental Consultancy. İngiltere. 13-63, 76-83.
- [15] Pletcher, D.(1991) *A first course in electrochemistry*, Electrosynthesis Company .Inc., The Environmental Consultancy, 189-197.
- [16] Francesco, M. D. ve Costamagra, P. (2002). On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, *Journal of Cleaner Production*. 1-2.
- [17]Gürel, C. (2006). *Tekstil atıksularından boyar maddelerin elektrokimyasal yükseltgeme ile giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir, Anadolu Üniversitesi.
- [18] Yavuz, Y. (1998). *Tekstil atıksularından boyar maddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi*,Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi.
- [19] İnan, H., Şimşek, H., Karpuzcu, M. ve Dimoglo, A. (2002). Elektrokimyasal yöntemler ile zeytinyağı endüstrisi karasuyunun arıtılabilirliği. 1. *Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, Balıkesir, s. 167-178.
- [20] Chen, G. (2004). Electrochemical Technologies in wastewater treatment. *Separation Purification Technology* , 11, 27-28.
- [21] Mollah, A. M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Material*, 29-40.
- [22] Holt, P., Barton, G., Mitchell, C. (1999). Electrocoagulation As A Wastewater Treatment. *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*, Victoria,1-6.
- [23] Emamjomeh, M. M., Sivakumar, M.. (2009). Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Flotation Processes. *Journal of Environmental Management*,. 90, 1663–1679.
- [24] Kurt, U. (2007). *Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*. Doktora Tezi, İstanbul Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [25] Yüksel, E. (2009). *Elektrofenton Yöntemiyle Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtılması*. Doktora Tezi. Sakarya, Sakarya Üniversitesi.
- [26] Yaşar, S. (2009). *Azo Boyarmadde İçeren Tekstil Atık Sularının Aerobik/Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktörde Membran Filtreyle Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.

- [27] Ayşegül, F. (2007). *Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon ile Giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [28] Franson, M.A.H., *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition*, American Public Health Association Washington, A.B.D., 1998.
- [29] Kazancı A., (2011) *Polimer Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Adana, Çukurova Üniversitesi.
- [30] Calundann, G. and Jaffe, M. (1982). *Welch Conf. on Chemical Research, XXVI, Synthetic Polymers*. Houston. Texas.
- [31] Gao, J., Song, D., and Xiaogang L. (2014). Evaluation of aging behavior polypropylene in natural environment by principal component analysis. *Building and Environment*, 60, 131-137.
- [32] Liang, J. Z. (2008) Effects of extrusion conditions on die-swell behavior of polypropylene/diatomite composite melts. *Polym. Test.* 27, 936-940.
- [33] Gerçel F. (2008). *İletken Polimer-Seramik Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi. Eskişehir, Anadolu Üniversitesi.

