

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ MEMBRAN
FİLTASYONU VE OLUŞAN MEMBRAN
KONSANTRELERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESİ/
ULTRAFİLTASYON HİBRİT SİSTEMİ İLE ARITIMI**

UMUR ALKAN AKBACAK

KOCAELİ 2018

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

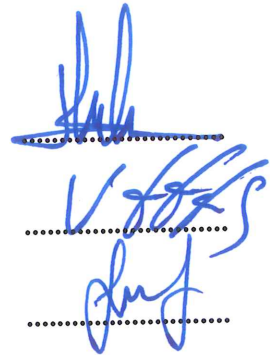
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ MEMBRAN
FİLTASYONU VE OLUŞAN MEMBRAN
KONSANTRELERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESİ/
ULTRAFİLTASYON HİBRİT SİSTEMİ İLE ARITIMI**

UMUR ALKAN AKBACAK

Doç.Dr. Esra CAN DOĞAN
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof.Dr. Sevil VELİ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Berna KIRIL MERT
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 11.06.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 113Y369 numaralı “Yoğun Su Tüketilen Endüstrilerde Bütünleşik İleri Oksidasyon/Membran Filtrasyon Sistemi İle Su Geri Kazanımı Ve Konsantrasyon Yönetimi” başlıklı TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiş deneysel çalışmalardan elde edilmiş sonuçlardan üretilmiş olup; desteklerinden ötürü TÜBİTAK’a,

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her zaman destek olup beni proje kapsamında asistanlar arasına alarak bilgisi ve tecrübesiyle yol gösteren değerli danışman hocam Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümü öğretim üyesi sayın Doç.Dr. Esra CAN DOĞAN’a,

Parçası olduğum projenin hayata geçmesinde bilgi ve fikirleriyle destek olup tezimin oluşmasına vesile olan Gebze Teknik Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof.Dr. Coşkun AYDINER’e,

Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen ve güzel bir çalışma ortamının oluşmasına yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Arş.Gör. Ali Oğuzhan NARCI’ya, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Arş.Gör. Elif DURNA’ya, Ödül KILIÇOĞLU’na,

Hayatımın her aşamasında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü fedakarlığı yapıp sonsuz sevgileriyle her zaman yanımda olan annem Ümran AKBACAK’a ve babam İbrahim AKBACAK’a teşekkür ediyorum.

Mayıs-2018

Umur Alkan AKBACAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLOLAR DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	2
1.1. Kâğıt Üretim Prosesi	2
1.2. Kâğıt Endüstrisinde Su Kullanımı ve Temini	3
1.3. Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	4
1.4. Kâğıt Endüstrisi Atıksuları Arıtım Yöntemleri.....	6
1.4.1. Fizikokimyasal arıtım yöntemleri	6
1.4.2. Biyolojik arıtım yöntemleri.....	7
1.4.3. İleri arıtım yöntemleri	8
1.4.3.1. İleri oksidasyon	8
1.4.3.2. Membran filtrasyon.....	9
1.4.3.3. Geri kazanım yöntemleri.....	14
1.5. Kâğıt Endüstrisi Atık Suyu İçin Literatürde Uygulanan Arıtım Yöntemleri Örnekleri	14
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	17
2.1. Kâğıt Atıksuyu Karakterizasyonu	17
2.2. Deneysel Çalışma Düzenekleri	19
2.3. Malzeme	22
2.4. Analitik Yöntemler.....	23
2.5. Teknik Performans	24
2.6. Kesikli ve Sürekli Deneylerde İşletim Şartları.....	25
2.7. Deneysel.Prosedür.....	26
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR	27
3.1. Uygun NFgevşek/NFsıkı Kombinasyonunun Belirlenmesi Ve Konsantre Üretimi	27
3.1.1. NFgevşek membranın tespiti	27
3.1.2. NFsıkı membranın tespiti.....	30
3.1.3. Uzun süreli NFgevşek/NFsıkı membran deneyleri ve konsantre üretimi.....	33
3.2. Hibrit İOP/Batık UF Sistem ile Arıtım Deneyleri	36
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	43
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	46
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kâğıt sektöründe üretim akış şeması.....	3
Şekil 1.2. Kâğıt üretiminde temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler	4
Şekil 1.3. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri	6
Şekil 1.4. Membran akımlarının şematik gösterimi	10
Şekil 1.5. Mikrofiltrasyon (MF) membran.....	11
Şekil 1.6. Ultrafiltrasyon (UF) membran	12
Şekil 1.7. Nanofiltrasyon (NF) membranlar	13
Şekil 1.8. Ozmos ve ters ozmos arasındaki ilişki.....	13
Şekil 1.9. Ters osmoz (RO/TO) membranlar	14
Şekil 2.1. Kesikli işletim membran ünitesi	19
Şekil 2.2. Sürekli işletimli çapraz akış membran ünitesi	21
Şekil 2.3. (a) UV lambalarla donatılmış kesikli İOP/batık UF hibrit reaktörü, (b) batık UF membran modülün yakından görünümü.....	22
Şekil 3.1. NFgevşek membranlara ait akı değerleri	28
Şekil 3.2. NFgevşek membranlara ait filtrasyon performansları	29
Şekil 3.3. NFsıkı membranlarına ait süzüntü akı değerleri	31
Şekil 3.4. NFsıkı membranlarına ait filtrasyon performansları.....	33
Şekil 3.5. (a) NFgevşek (MPF36) ve (b) NFsıkı (ESNA) membranların süzüntü akıları.....	36
Şekil 3.6. Karışık konsantrelerin İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtımında UF membranlara ait süzüntü akıları	37
Şekil 3.7. KOİ-H ₂ O ₂ ilişki grafiği.....	40

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Membran teknolojilerinin sürücü kuvvete göre sınıflandırılması.....	10
Tablo 1.2. Basınç altında çalışan membran sistemlerinin özellikleri	10
Tablo 2.1. Kâğıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu.....	18
Tablo 2.2. Kâğıt endüstrisi atıksularının proseste kullanımı için uygun olan literatür değerleri	19
Tablo 2.3. Kesikli, tezgâh üstü İOP/UF sistemin fiziki yapısı.....	21
Tablo 2.4. Deneylerde kullanılan NF, UF membranlarının genel özellikleri	23
Tablo 2.5. İOP/batık UF hibrit reaktörleri optimum işletme şartları	25
Tablo 3.1. Kesikli sistemde NFgevşek membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri.....	28
Tablo 3.2. NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri.....	31
Tablo 3.3. NFgevşek ve NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen su kalite analiz sonuçları	35
Tablo 3.4. MPF-36/ESNA konsantre karışımı karakterizasyonu.....	37
Tablo 3.6. İOP/batık UF hibrit prosesinin genel performansı.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ei	: İletkenlik, (mS/cm)
Iş	: Işık Şiddeti, (cd)
J	: Akı (LMH)
T	: Sıcaklık, (°C)
t	: Süre, (dk)
v _H	: Hava Akış Hızı, (L/dak)
v _{SC}	: Membrandan Su Çekim Hızı, (rpm)

Kısaltmalar

AKM	: Askıda Katı Madde
AOX	: Adsorplanabilen Organik Halojenler
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	: Mikrofiltrasyon
MWCO	: En Son Tutulan Molekül Ağırlığı
NF	: Nanofiltrasyon
TÇK	: Toplam Çözünmüş Katı
TO	: Ters Osmoz
TOK	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
UVA-365	: Ultraviyole A
UVC-254	: Ultraviyole C
VRF	: Hacim Azaltma Faktörü

KÂĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ MEMBRAN FİLTRASYONU VE OLUŞAN MEMBRAN KONSANTRELERİNİN İLERİ OKSİDASYON PROSESİ/ULTRAFİLTRASYON HİBRİT SİSTEMİ İLE ARITIMI

ÖZET

Bu tez çalışması dahilinde laboratuvar ortamında membran prosesleri ve yenilikçi hibrit ileri oksidasyon/batık ultrafiltrasyon prosesi ile arıtımı gerçekleştirilen kâğıt endüstrisi atıksuyunun çıkış suyu akısı ve organik madde giderim verimi gibi parametreler üzerinden değerlendirilmesi yapılmıştır.

Çalışmada yürütülecek hibrit ileri oksidasyon/batık ultrafiltrasyon prosesinden önce farklı türde nanofiltrasyon membranlar (MPF-36, NP010, CK3001, NFG, ESNA, DS5DK, NF270, NP030) kullanılarak ph 10, 12 bar işletme basıncı ve 300 dev/dk kesikli işletim şartlarında en uygun NFgevşek membranın %61 TOK, %76,9 KOİ giderim verimi ile MPF-36, ardından ph 10, 20 bar işletme basıncı ve 300 dev/dk şartlarında en uygun NFsıkı membranın %93,9 TOK, %94,2 KOİ giderim verimi ile ESNA olarak bulunması sonucunda en uygun NFgevşek/NFsıkı membran kombinasyonunun MPF-36/ESNA kombinasyonu olduğu görülmüştür. Aynı işletim şartları dahilinde yenilikçi hibrit İOP/batık UF sistemde kullanmak üzere konsantre üretimi için MPF-36/ESNA kombinasyonu ile sürekli deneyler yürütülmüştür. Oluşan konsantre karışımın arıtılması için hibrit İOP/batık UF sisteminde 2 farklı ultrafiltrasyon membran (UH050, UP020) kullanılmıştır ve reaktörde Fenton/UH050, Foto-Fenton (UVC-254/UH050) ve Foto-Fenton (UVA-365/UP020) olmak üzere 3 farklı hibrit proses ile deneyler yürütülmüştür. Bütün şartlar göz önüne alındığında UVC-254/UH050 hibrit prosesinin, üç proses arasında en iyi performansı verdiği tespit edilmiştir. Çıkış suyu kalite değerlerinin değerlendirilmesi, yeniden kullanım suyu kalite değer parametreleri üzerinden yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, yoğun su tüketimi olan kâğıt endüstrisi gibi endüstrilerde, uygun işletme şartlarının tespit edilip bütünleşik membran sistemi kullanılarak kalite standartları bakımından iyi, etkili, yüksek oranda su geri kazanımı yapılabildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon, Kâğıt Endüstrisi Atıksuları, Membran Prosesler, Su Geri Kazanımı.

MEMBRANE FILTRATION OF PAPER INDUSTRY WASTEWATER AND TREATMENT OF MEMBRANE CONCENTRATIONS WITH ADVANCED OXIDATION PROCESS/ ULTRAFILTRATION HYBRIDE SYSTEM

ABSTRACT

In this thesis, wastewater of paper industry that is treated with the help of membrane processes and advanced hybrid oxidation/ submerged ultrafiltration in laboratory has been evaluated among parameters such as wastewater flow and efficiency of organic materials' removal.

In this study, different varies of nanofiltration membranes (MPF36, NP010, CK3001, NFG, ESNA, DS5DK, NF270, NP030) are used before hybride advanced oxidation/submerged ultrafiltration process, and according to suitable pH 10, 12 bar operational pressure and 300 cycle per minute discrete operational conditions, for the most suitable membrane of NFloose membrane (MPF36), removal efficiency of TOC is %61 and removal efficiency of COD is %76,9, then according to suitable pH 10, 20 bar operational pressure and 300 cycle per minute discrete operational conditions, MPF 36/ ESNA combination is the most suitable NF/loose and tight combination after gained removal efficiency of %93,9 TOC and %94,2 COD with NFtight ESNA membrane. Under the same conditions of operation, renewing hybride AOP/submerged UF system to be used, experiments are maintained continuously with MPF36/ESNA combination for the concentrated production. To enhance the concentrated production, two various ultrafiltration membranes (UH050/UP020) are used in hybride IOP/submeregnd UF system, and in this reaction such three different tubes as Fenton/ UH020, Photo-fenton(UVC-254/UH050) and Photo-Fenton (UVA-365/UP020) are used. When all conditions are considered, UVC 254/UH050 hybride process is the most suitable of all three processes. Waste water evaluation is done over parameters of quality evaluation of reuse waste water.

When data that were attained after experimental studies for the thesis are taken into consideration, effective and high-quality water was regained in a high portion by using integrated membrane system after having decided about suitable management conditions for such industries, in which high water consumption is required, as paper industry in regard of quality standards.

Keywords: Advanced Oxidation, Paper Industry Wastewater, Membrane Processes, Water Reuse.

GİRİŞ

Kâğıt endüstrilerinin çevresel açıdan önemli duruma gelmesindeki asıl neden, kâğıt üretimi yapılırken kullanılan su miktarının yüksek olması ve aynı zamanda atıksularının biyolojik olarak ayrışması zor olan kirleticileri barındırmasıdır. Kâğıt endüstrisinde susuzlaştırma, eleme ve yıkama işlemleri ile birlikte lignin, karbonhidrat ve çeşitli tipte ayrıştırıcılar, endüstrinin ana ham maddesi olan odunun hamur haline getirilmesi sırasında atık suya geçmektedir. Bu bileşikler genellikle biyolojik ayrışabilirliği oldukça düşük bileşikler olarak sınıflandırılırlar. Bununla birlikte, yapılan proses uygulamasının türüne bağlı olarak su ortamlarına reçineler, doymamış yağ asitleri, uçucu organikler, inorganik klorlu bileşikler ve sülfür gibi birçok toksisitesi yüksek bileşik de verilmektedir. Özet olarak bu gibi endüstrilerden çıkmakta olan atık sular, özellikle alıcı ortamlarda önemli kirlilik problemlerine neden olmaktadır (Camcıoğlu, 2015).

Ülkemizde kişi başına su tüketimi yıllık olarak 1650-1700 m³ civarında olmakla birlikte, 2050 yılında dünya nüfusunun 2/3'ünün yaşıyor olacağı 66 ülkede, şiddetli su sıkıntısının olacağı belirtilerek küresel su krizinin işaretleri Birleşmiş Milletler Dünya Su konseyi (UNCWW) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi kuruluşlar tarafından verilmektedir. Kültür, sanat, sanayi gibi hayatın neredeyse her alanında ihtiyaç duyulup kullanılan kâğıdın üretim aşamasında su kullanımının oldukça fazla olmasından ötürü çıkan atıksuyun yeniden kullanılabilmesi ve geri kazanımını gündeme getirmekte ve önem arz etmektedir.

Bu bilgiler dahilinde bu tez çalışmasında laboratuvar şartları altında yenilikçi hibrit membran prosesleri ile arıtımı gerçekleştirilen kâğıt atık suyu, çıkış suyu akıları ve organik madde giderimleri üzerinden değerlendirmeye tabi tutularak membran proseslerle arıtımı ve endüstriyel su geri kazanımı amaçlanmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

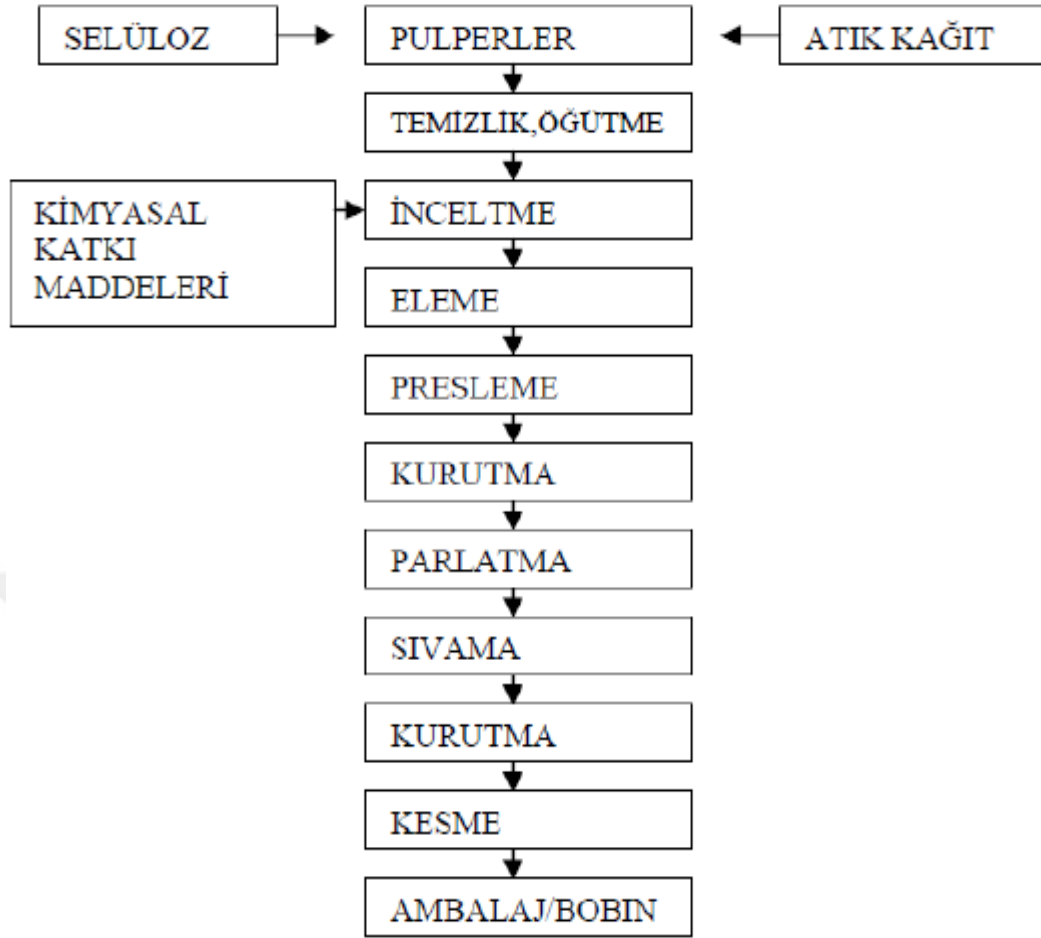
Sektör olarak kâğıt; odun, yıllık bitkiler ve atık kâğıt hammaddelerinden selüloz, odun hamuru, eski kâğıt hamuru üretilmesi ve bu ara ürünlerin değişik mekanik, kimyasal işlemlerle kâğıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamalarının tamamını kapsayan sanayinin kollarından biridir. Ara ürün olarak selüloz, nihai ürün olarak ise karton çıkışı olmaktadır. Bir karbonhidrat olan selüloz aynı zamanda bitki hücrelerinin duvar dokularının temel bölümünü oluşturur. Lifsel yapıya sahip hammaddelerin proses içerisinde çeşitli işlemler geçirmesi sonucunda hidrojen bağlarının oluşması sonucu şeklen düzgün bir hale gelmiş şekline kâğıt adı verilir (Usta, 2003; Özçelep, 2009).

Kâğıt karton grupları uluslararası literatürde endüstriyel ve kültürel olarak iki başlık altında toplanmaktadır. Yazı kağıtları, gazete kağıtları kültürel sınıfta yer alırken kartonlar, temizlik kağıtları, oluklu mukavva kağıtları, sigara ve ince özel kağıtlar da endüstriyel sınıfta yer alırlar (Soyer, 2004).

Kâğıt ve kartonların dünyadaki üretim miktarı 390,7 milyon ton iken ülkemiz 2,5 milyon tonluk üretim kapasitesiyle dünya sıralamasında 25.sırada kendine yer bulmaktadır. Tüketim verileri göz önünde bulundurulduğunda ülkemiz 16.sırada yer alırken kişi başına düşen tüketimimiz 68,6 kg'dır. Bu rakamının getirisi olarak kişi başına kâğıt karton tüketimi en fazla olan 50. ülke olarak sıralamada yer almaktayız. Üretim ve tüketim sıralamaları göz önüne alınarak yapılan değerlendirme sonucu ülkemizin kâğıt ithal eden ve aynı zamanda bu sektörde gelişmeye açık bir ülke olduğu görülmektedir.

1.1. Kâğıt Üretim Prosesi

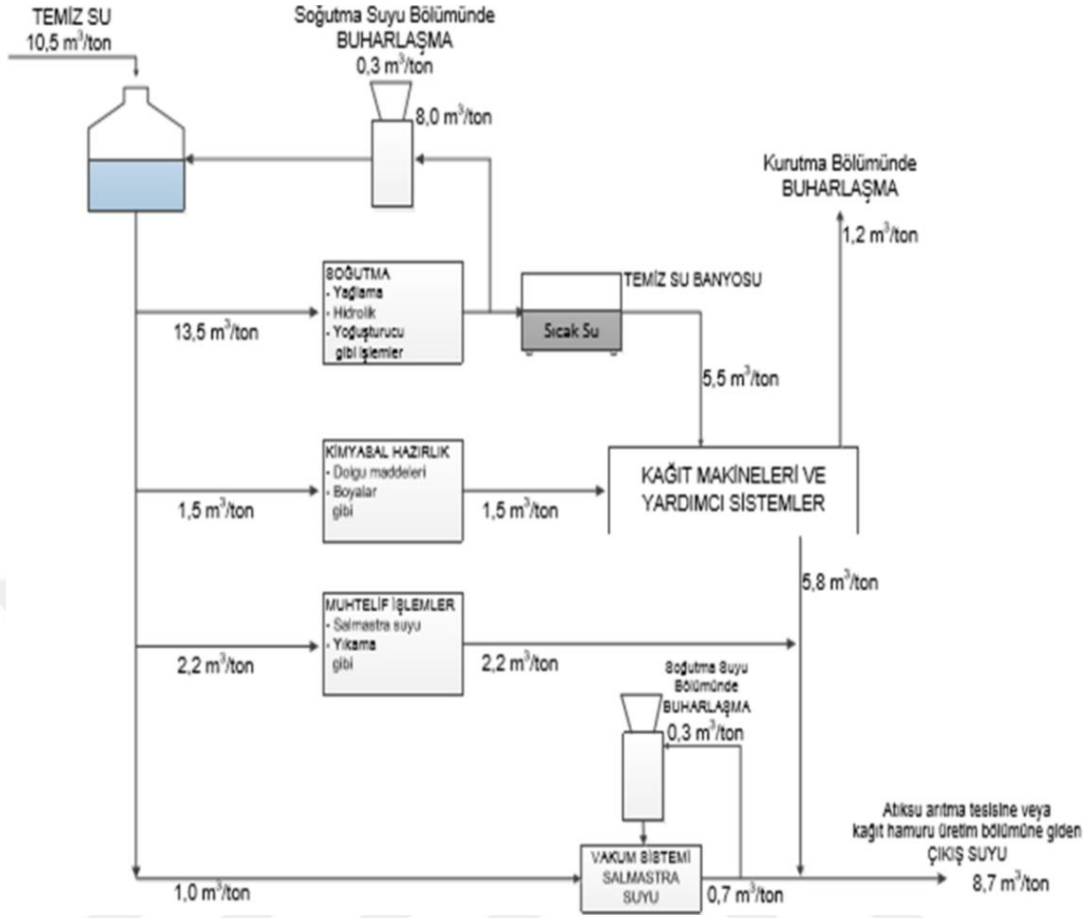
Kâğıt üretimi genel olarak 3 adımdan oluşur. Bunlar; kâğıt hamur üretimi, hamurun işlenmesi ve kâğıdın üretilmesidir. Kâğıt üretimde yer alan başlıca işlemler; odun hazırlama, selüloz üretimi, ağartma, kâğıt ve kâğıt ürünleri olmak üzere sıralanabilir.



Şekil 1.1. Kâğıt sektöründe üretim akış şeması (Usta, 2003)

1.2. Kâğıt Endüstrisinde Su Kullanımı ve Temini

Kâğıt endüstrisi su ve enerjiye büyük miktarlarda ihtiyaç duyan bir endüstri koludur. Bu endüstri kolu içerisinde temiz su, kazan besleme ve soğutma suyu, soğutma suyu olarak çeşitli birimlerde sıkça kullanılmaktadır. Üretim sırasında ihtiyaç duyulan su miktarının yüksek olması ve atık sularında biyolojik olarak ayrışması güç kirleticilerin bulunması, kâğıt endüstrisini çevresel açıdan önemli duruma getirmiştir. Yalnızca kâğıt üretimi yapan bir işletmedeki temiz su ihtiyacı olan prosesler şekilde gösterilmiştir (Camcıoğlu, 2015).



Şekil 1.2. Kâğıt üretiminde temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler (E.C., 2001)

1.3. Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Kâğıt endüstrisi, su kullanımı, oluşan atıksular ve atıksularda bulunan kirlilik yükü bakımından tehlikeli boyutta çevre kirlenmesine sebebiyet veren başlıca endüstri dallarından biridir. Üretim süreci çeşidine bağlı olarak 1 ton kâğıt başına ortalama 15-60 m³ su kullanılmaktadır. En kaliteli cins kâğıt üretiminde ton başına 1000 m³ atıksu oluşmaktadır. Kâğıt endüstrisinde kaynaklanan kirlenmenin büyük bir bölümü üretim sırasında kullanılan hammaddeler, ilave katkı maddeleri ve kullanılan üretim teknolojisine bağlı olarak oluşur. Üretilen kâğıdın türüne bağlı olarak inceleme yapıldığında genel olarak kâğıt endüstrisi atıksuyu furanlar, fenoller, selüloz bazlı kirleticiler, hemüselüloz, lignin birleşikleri, sülfat likörü, mineraller ve dioksinler gibi kirleticileri barındırır (Özçelep, 2009; Amat ve diğ.; 2005, Ceren, 2003).

Atık kâğıdın tekrar hammadde olarak kullanılması durumunda üretim süreci ve teknolojisi önemli ölçüde değişiklik göstermiş olduğundan dolayı atıksu özellikleri de değişim göstermektedir. Bu tür atıksuların pH değeri daha asidiktir ve nişasta ile

İlgili ürünler lignin türevleri ürünlerden ziyade atıksuda bulunur . Atık kağıttan kağıt üretimi yapan tesislerin atıksularında bulunabilecek organik kirleticiler 5 ana grupta incelenebilir:

Odunun ana bileşenleri (reçine ve yağ asitleri): Atık kağıttan kağıt üretimi yapan tesislerde kağıt hamurundan çok eski kağıt kullanılmasına rağmen numunelerinde reçine asitleri ve yağ asitleri bulunmaktadır. Reçine asitleri, kağıt endüstrisi atıksularında ve proses sularında odun maddesinin çözünmesi ve kolloidal olarak dağılması sonucu diğer ekstraktiflerle (yağ asitleri, hemiselülozlar, ligninler, trigliseridler, steril esterler) birlikte bulunur. Dehidroabietik, abietik, primarik ve isoprimarik asit en çok rastlanılan reçine asitleri, palmitik yağ asitleri, stearik ve oleik de en çok rastlanan yağ asitleridir.

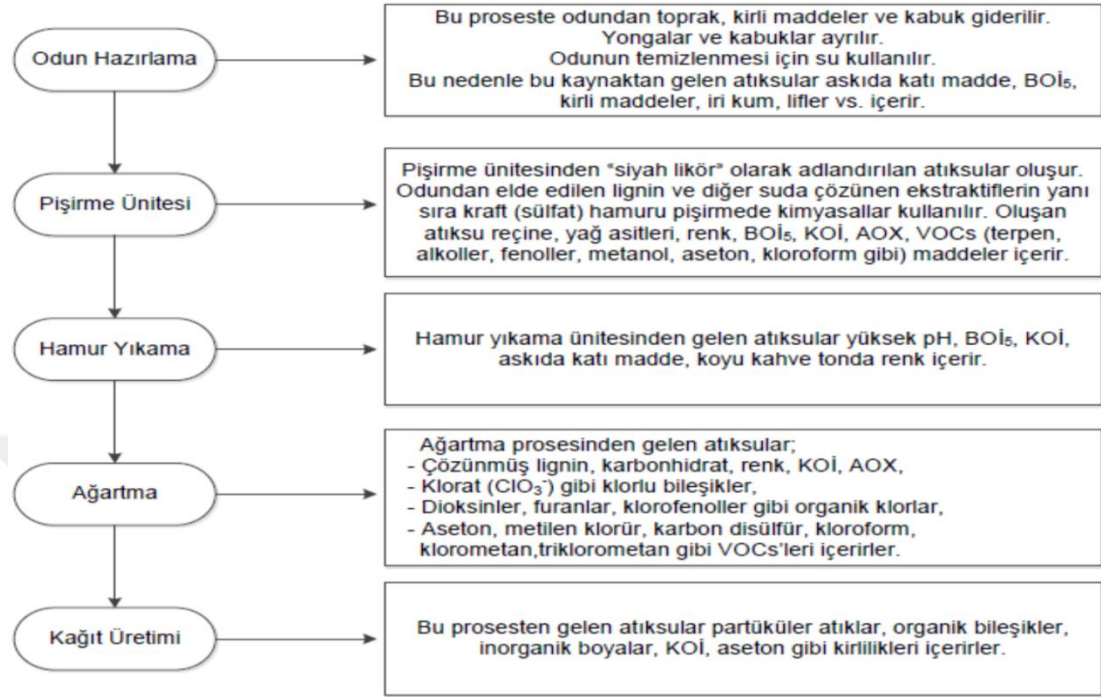
Fenolik bileşenler: Fenolik bileşenlerin kaynağı lignindir. Atıksularda belirlenen fenolik bileşenler; fenol,3,4 dimetil fenol (DMP), bütilbenzen, fenoksietanol, benzilalkoldür. Bisfenol A (BPA), mürekkebin bir bileşeni olmasından ötürü atık kağıttan kağıt üreten işletmelerde mürekkep giderme işlemi sırasında atıksulara karışır. Termal kağıt ve karbonsuz kopya kağıdı üretiminde BPA sıklıkla kullanılmaktadır. Kağıdı geri kazanım yapan birçok işletmenin BPA'yı atıksuya verdiği düşünülmektedir.

Nişastanın bozunma ürünleri: Karton fabrikası atıksuları ayrıca nişastanın bozunma ürünlerinden ileri gelen asidik fraksiyonu içerir.

Biositler: TCMBT (2 tiosianometiltiobenzotiazol) kağıt endüstrisinde sıklıkla kullanımı olan bir biosittir. Suda hidrolize olur. Fotolize uğrayarak MBT'ye (merkaptobenzotiazol) dönüşür. MBT ise biyoakümülyasyon sonucu MTBT (2 metiltiobenzotiazol) ve fotolize uğrayarak BT'ye (benzotiazol) dönüşür. Diğer bir biosit olarak da %20'lik 2,2 dibromo3nitripropiyonamid (DBNPA) kullanılmaktadır.

Sümfaktanlar: Atık kağıttan kağıt üreten tesislerde mürekkep giderme işleminde Alkilfenol etoksilatlar (APEs) kullanılır. APEs, beyaz sularda oktifenol (OP) ve nonilfenol (NP) ye dönüşür. Atıksularda sümfaktan olarak lineeralkil sülfonat-LAS, nonilfenol etoksikarboksilat-NP1EC ve nonilfenol görülmektedir. Kağıt endüstrisi atıksuları başlıca BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı),

AKM (Askıda Katı Madde), toksisite ve renk ile karakterize edilen kirleticileri içermektedir (Özçelep, 2009).



Şekil 1.3. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin çeşitli proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri (Dumlu, 2014)

1.4. Kâğıt Endüstrisi Atıksuları Arıtım Yöntemleri

Kâğıt endüstrisinde su tüketimi ve kirletici parametreleri göz önüne alınarak atıkların arıtımında birçok arıtım metodu kullanılmaktadır. Kâğıt endüstrisi atık suları için arıtım yöntemleri aşağıdaki belirtildiği gibidir:

-Fizikokimyasal arıtım yöntemleri (sedimentasyon/flotasyon, koagülasyon ve çöktürme, adsorpsiyon vb.)

-Biyolojik arıtım yöntemleri (Aerobik arıtım, havalandırılmalı lagünler, anaerobik arıtım, anaerobik+aerobik arıtım, alglerle arıtım)

-İleri arıtım prosesleri (membran filtrasyonu, geri kazanma yöntemleri, ileri oksidasyon vb.) (Özçelep, 2009)

1.4.1. Fizikokimyasal arıtım yöntemleri

Sedimentasyon ve flotasyon, kâğıt atıksuyu arıtım işleminde daha sıklıkla ön arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile %80'DEN fazla AKM (Askıda

Katı Madde) giderimi sağlanabilmektedir. Fakat organik madde giderimi (Biyolojik oksijen ihtiyacı, BOİ, Kimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ) az miktarda gerçekleşmektedir (Thompson ve diğ., 2001).

Koagülasyon ve çöktürme genel olarak ileri arıtım amaçlı kullanılan yöntemlerdir. Siyah likör olarak adlandırılan atık suyun arıtılmasında, renk ve bulanıklık gideriminde etkili bir arıtım yöntemidir. Koagülasyon ve çöktürmenin ardından kullanılan elektrokoagülasyon gibi değişik koagülasyon yöntemleri ile KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı) ve renk gideriminde etkili olmakla birlikte çökmüş çamurun karakteristik özellikleri değişmekte ve arıtımı için ek maliyet oluşmaktadır (Mahesh ve diğ, 2006).

Adsorpsiyon; yöntem olarak kâğıt atık sularından organik madde gideriminde kullanılan bir fizikokimyasal arıtım yöntemidir. En büyük dezavantajı olarak rejenere edilen adsorbentten kaynaklanan ek bir maliyet oluşumudur. Adsorpsiyonun kâğıt ağartma atık sularından renk ve AOX (Adsorplanabilir Organik Halojenler) gideriminde aktif karbon ile etkili olduğu bilinmektedir (Dumlu, 2014).

1.4.2. Biyolojik arıtım yöntemleri

Kâğıt ve karton endüstrisi atık sularının arıtımında değişik biyolojik prosesler arasından genel olarak havalandırılmalı lagünler, aktif çamur sistemleri ve aerobik arıtım prosesleri tercih edilmektedir. Havalandırma maliyetleri ve oluşan çamur miktarı aerobik proseslerin kullanımında kısıtlamaya yol açmaktadır. Anaerobik sistemler ise bu atık suların arıtımında daha etkili olmaktadır. Aerobik ve anaerobik arıtım sistemlerinin birlikte kullanılması atık sudan renk ve klorlu birleşik arıtımında çok daha verimli olmaktadır. Her ne kadar verimli olsalar da biyolojik arıtım sistemleri lignin gibi suya renk veren bileşiklerin kompleks yapılara ve boyutlara sahip olmasından ötürü bu tür bileşiklerin arıtımlarında yetersiz kalmaktadır. Bununla beraber lignin algler yardımı ile hızlı bir şekilde giderilebilir. Dezavantajı ise mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu glikoz miktarının fazla olmasıdır (Singh ve Thakur, 2006; Kamali ve Khodaparast, 2015)

1.4.3. İleri arıtım yöntemleri

1.4.3.1. İleri oksidasyon

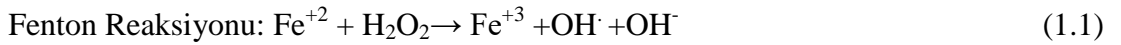
İleri oksidasyon prosesleri olarak atıksu arıtımında kullanılan yöntemlerden biridir. En çok kullanılan oksidasyon prosesleri; fotokatalitik oksidasyon (TiO_2/UV), ozon, ozon/ H_2O_2 , ozon/UV, Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) prosesleri olarak sıralanabilir. İleri oksidasyon proseslerinin en büyük dezavantajını kullanılan kimyasal miktarının ve sistemin elektrik ihtiyacının fazla olması oluşturmaktadır.

-Ozon Prosesi:

Ozon prosesi tek başına olduğu gibideğişik kombinasyonlarla beraber de uygulanan arıtım yöntemlerinden biridir. En büyük dezavantajı ozon üretiminin pahalı olması ve yarılanma ömrünün oldukça kısa olmasıdır. Ozon prosesi biyolojik arıtma öncesinde atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğini artırmak için uygulanabildiği gibi biyolojik arıtma sonrasında atıksuyun tekrar kullanımı amaçlı da uygulanabilmektedir (Dumlu, 2014).

-Fenton ve Foto-Fenton Prosesi:

Fenton prosesi 100 yıl kadar önce bir ileri oksidasyon prosesi olarak bulunmuştur. Fakat 1960'lardan sonra bir oksidasyon prosesi olarak kullanımına rastlanmaktadır. Fenton proses, asidik koşullar altında hidrojen peroksit ile Fe^{+2} iyonunun reaksiyona girmesi prensibine dayanmaktadır. Oluşan reaksiyon sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır;



OH Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatıp kataliz etmesi sonucu hidroksil radikalleri oluşur. Sulu çözeltilerde radikallerin oluşumu bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir;



Oluşan ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Radikaller ve demir iyonları da reaksiyonlar sonucunda meydana gelir. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu da Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır;



Bununla beraber ultraviyole ışınları ile birlikte Fenton prosesinin etkinliği geliştirilebilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde OH \cdot , Fe $^{+2}$ ile H $_2$ O $_2$ reaksiyonuyla ve Fe $^{+2}$ fotolizi ile oluşmaktadır. Foto-fenton prosesinde, Fenton prosese göre daha fazla hidroksil radikali üretilir ve organik kirleticinin mineralizasyonu ve bozunma hızı önemli ölçüde artar. Fotokimyasal olarak Fe $^{+3}$ 'ün Fe $^{+2}$ 'ye indirgenmesi ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe $^{+3}$ 'e yükseltgenmesi işleminde demir iyonlarının çevrimi nedeniyle daha az Fe $^{+2}$ /Fe $^{+3}$ iyonuna ihtiyaç duyulmaktadır;

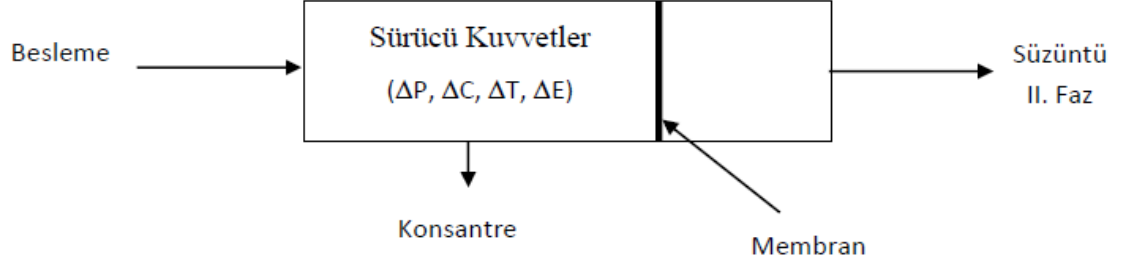


Fotofenton reaksiyonundaki parçalanma hızı klasik fenton reaksiyona kıyasla çok daha büyüktür ve ayrıca nihai çamur hacmi daha azdır. Klasik fenton prosesindeki işletme maliyeti ve kimyasal tüketimi foto fenton prosesine göre çok daha yüksektir. Bu sebepler ışığında fotofenton prosesi klasik fenton prosesine göre daha avantajlı bir yöntem olmaktadır. (Odabaşı ve diğ., 2017; Gürtekin ve diğ., 2008)

1.4.3.2. Membran filtrasyon

Membran iki fazın birbirinden ayrılmasını sağlayan seçici bir bariyerdir. Partikülleri moleküler boyutlarına göre ayırma özelliği ve farklı sürücü kuvvetlerin kullanılması membranların filtrasyondan farkıdır. Membran prosesleri ile yapılan ayırma işlemi besleme çözeltisinin sürücü kuvvetlerin etkisiyle membran yüzeyinden diğer tarafa geçmesiyle olur. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklarıdır. Membran teknolojilerinin sürücü kuvvetlere göre sınıflandırılması Tablo 1.1'de ve basınç altında çalışan membran sistemlerinin özellikleri de Tablo 1.2'de gösterilmiştir. Bu işlemin sonunda

membrandan geçen su süzüntüyü, geçmeyen kısım ise konsantre kısmını oluşturur (Kurt, 2012; Yıldız Töre ve diğ., 2015)



Şekil 1.4. Membran akımlarının şematik gösterimi (Yıldız Töre ve diğ., 2015)

Tablo 1.1. Membran Teknolojilerinin Sürücü Kuvvete Göre Sınıflandırılması (Özçelep, 2009)

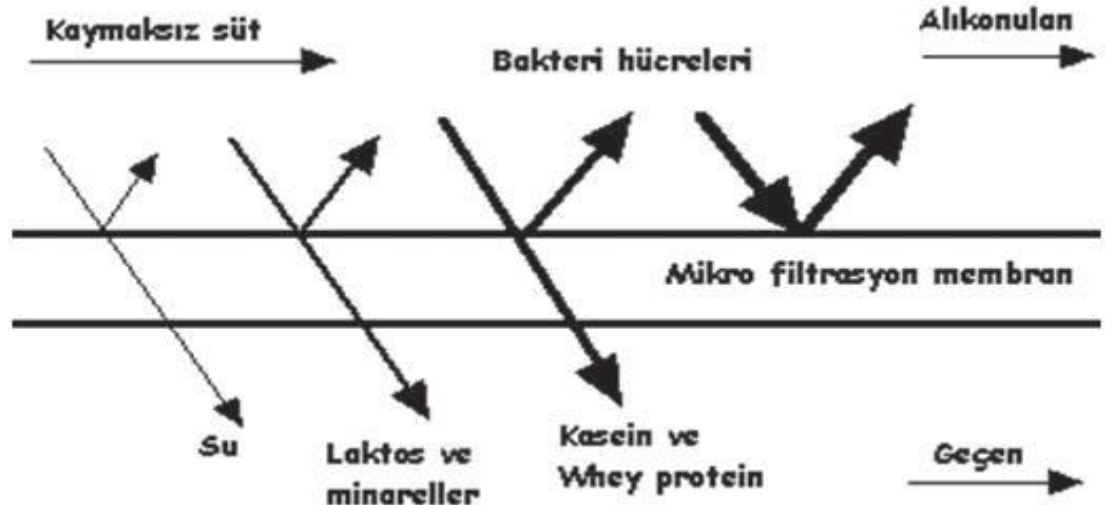
Basınç Farkı	Konsantrasyon Farkı	Sıcaklık Farkı	Elektriksel Potansiyel Farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Termo-ozmoz	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz Ayırma		Elektro-ozmoz
Nanofiltrasyon	Diyaliz	Membran	Membran Elektrolizi
Ters Ozmoz	Buhar Geçişi	Destilasyonu	

Tablo 1.2. Basınç altında çalışan membran sistemlerinin özellikleri (Yıldız Töre ve diğ., 2015)

Membran Proses	Membran Tipi	Uygulanan Basınç Türü	Uygulamalar	Membran Kalınlığı
Mikrofiltrasyon	Simetrik ve asimetrik, mikroboşluklu	Hidrostatik basınç (< 2 bar)	Partikül ayırımı, steril filtrasyonu	10-150 μm
Ultrafiltrasyon	Asimetrik ve mikroboşluklu	Hidrostatik basınç (1-8 bar)	Makromoleküllerin ayırımı	0,1-1 μm
Nanofiltrasyon	Asimetrik	Hidrostatik basınç (10-30 bar)	Küçük organik bileşiklerin ve seçilmiş tuzların ayırımı	0,1-1 μm
Ters Ozmoz	Asimetrik, ince film kompozit	Hidrostatik basınç (10-100 bar)	Küçük moleküler ağırlıklı çözülmüş maddelerin ayırımı	0,1-1 μm

-Mikrofiltrasyon (MF) Membranlar:

Bilinen en eski membran teknolojisi olma özelliğini taşır. 0.1–2 mikron arası partikülleri tutmak için kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde askıda katı maddeler, büyük kolloidlerin giderimi yapılırken, çözülmüş maddeler giderimi yapılamamaktadır. Nişasta, yağ, bakteri, alg, maya vb. genel olarak MF membranları ile tutulur. MF membranın yapısı Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Yüksek yenileme maliyetine sebep olacak şekilde hızlı tıkanma ve buna bağlı olarak zamanda akıda meydana gelen azalma, uygulamada karşılaşılan en büyük sorunu teşkil eder. Çözelti içerisinde bulunan kolloidlerin zamanla gözenek içinde ve membran yüzeyinde birikmesi sonucu konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmalar meydana gelmektedir. Membrandaki akış modu incelenmesi, uygun akış modu belirlenmesi ve membran modülü düzenli aralıklarla temizlenmesi yolu ile tıkanma ve konsantrasyon polarizasyonu sorunu önlenebilir (Koyuncu ve diğ., 2018; Özçelep, 2009).



Şekil 1.5. Mikrofiltrasyon (MF) membran (Aslan ve diğ., 2016)

-Ultrafiltrasyon (UF) Membranlar:

Ultrafiltrasyon membranlar, 1–100 nm gözenek çaplarına sahip membranlardır. Genel olarak, endüstriyel ayrıştırma işlemlerinde, ters osmoz membranlarını korumak için su arıtımında ve temiz su proseslerinde ön arıtma maksadıyla kullanılmaktadır. Makromoleküllerin, kolloidlerin, askıda katı maddelerin, bakterileri, virüslerin ve moleküler ağırlıkları 1000 Da'dan büyük maddelerin sudan ayrılması için kullanılmaktadırlar. UF membranlar 1-10 bar basınç farkı arasında

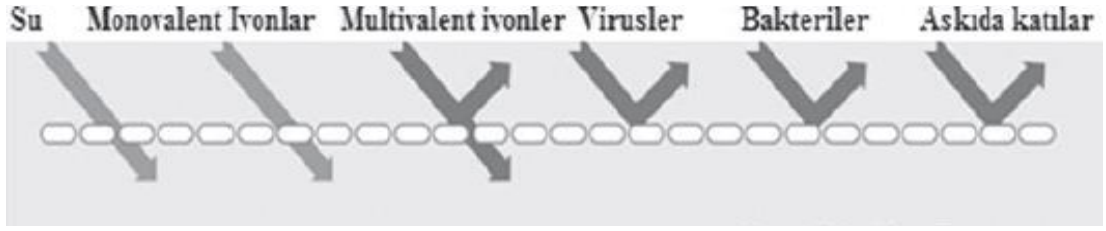
çalışır. Membranda basınç artışı olduğu zaman akı da artış gösterir fakat akı konstrasyon polarizasyonunun etkisi ile sınırlanmaktadır. Bunun nedeni ise sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikim göstermesidir. Yüksek basınç altında makromoleküller ince tabaka formunda yüzey üzerinde oluşacak ikinci bir membran gibi davranırlar. Bu durum, daha sonra membran yüzeyinde tıkanmaya sebep olmaktadır (Koyuncu ve diğ. 2018; Akgül, 2006; Kav, 2011).



Şekil 1.6. Ultrafiltrasyon (UF) membran (Aslan ve diğ., 2016)

-Nanofiltrasyon (NF) Membranlar:

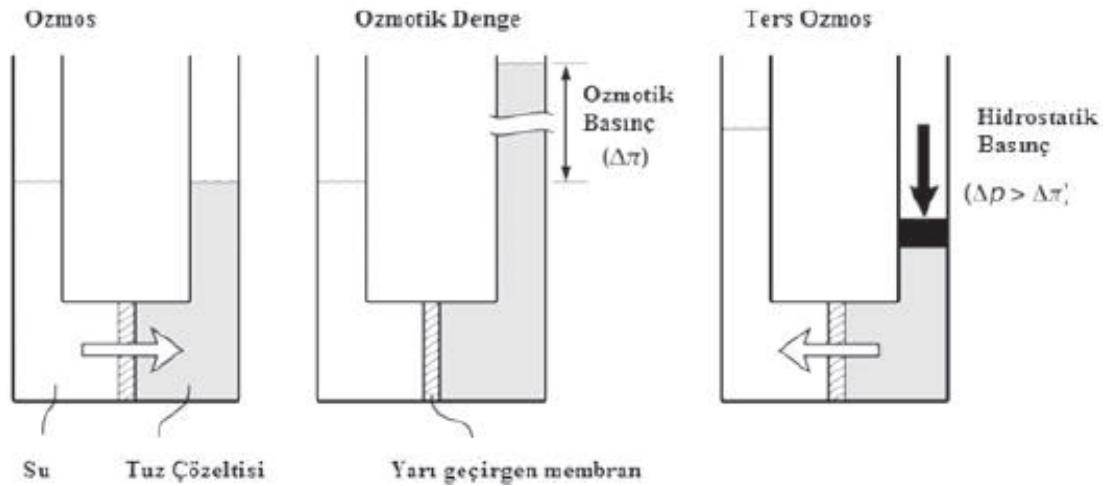
Nanofiltrasyon membranı, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları arasında bulunan bir membran türüdür ve ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasındaki bir bölgedeki sıvıyı ayırır. Nanofiltrasyon 0,001-0,005 μm 'den küçük çaplı monovalent iyonların geçişine izin verirken, divalent iyonların geçişine izin vermez. Çok değerlikli tuzların gideriminde etkin olduklarından, kısmi demineralizasyon prosesi olarak da bilinirler. Sularda renk, koku ve tat oluşturan bileşenlerin giderilmesi için iyi fırsatlar sunar. Suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılması NF membranlarının uygulamaları olarak örnek gösterilebilir. UF membranlarının tutamadığı çözünmüş tuzları, düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri ve organik boyayı tutabilmektedirler. Ayrıca ters ozmos prosesine göre daha düşük basınçlarda uygulanabilirler (Koyuncu, 2018; Aslan, 2016; Salt ve Dinçer, 2006).



Şekil 1.7. Nanofiltrasyon (NF) membranlar (Aslan ve diğ., 2016)

-Ters Osmoz (TO) Membranlar:

Ters osmoz prosesi, tuz ve küçük organik moleküllerin ayrımı için yoğun aktif yüzeye sahip membranlar kullanılarak yapılan prosestir ve suyun içerisinde bulunan kation ve anyonların giderimi yapılır. Çözünme/difüzyon olayı taşınım mekanizmasını oluşturur ve ozmos (diyaliz) doğrudan ilişkili olduğu bir prosestir. Normal şartlarda, su, osmotik denge sağlanana dek osmotik basınç ile saf su tarafından konsantre çözelti kısmına doğru geçiş gösterir. Ters osmoz ise, bir yoğun çözelti tarafına basınç uygulayarak, çok yoğun ortamdan saf suyu membrandan az yoğun ortam olan diğer tarafa geçişi sağlamaktır. Yoğun taraftaki sıvıya yeteri kadar basınç uygulanırsa akış tersine dönebilir. Böylelikle tutulmak istenilen yoğun kirletici bileşenler de membranda tutularak giderim yapılmış olur. Suyun daha fazla konsantre olan çözeltden, yüksek basınç ile seyreltilmiş çözelteye doğru akması olayına ters osmoz (RO/TO) veya hiperfiltrasyon (HF) olarak adlandırılır.



Şekil 1.8. Ozmos ve ters ozmos arasındaki ilişki (Baker, R.W., 2004)

Ters osmoz membran prosesi ayırma işleminde en karmaşık uygulama prosesidir ve bu işleminde kullanılan membranların gözenek çapları 0,1 nm ila 1,5 nm arasında değişmektedir. Gözenek boyutları nano ölçekte olduğu için nano boyuta sahip olan

su, bazı solvent ve virüsler gibi çok küçük bileşenlerin geçişine izin verirken, inorganik yapıdaki bileşenlerin ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşenlerin geçişine izin vermez (Koyuncu ve diğ., 2018; Aslan, 2016; Kav, 2011).



Şekil 1.9. Ters osmoz (RO/TO) membranlar (Aslan ve diğ., 2016)

1.4.3.3. Geri kazanım yöntemleri

Kâğıt fabrikalarında kapalı veya kısmen kapalı sistem çalışan Save-All'ların kullanılmasını kapsar. Bu sistemler yalnız atıkların arıtılması için değil bunun yanında liflerin ve dolgu maddelerinin geri kazanılması için de kullanılır. Bunların belli başlı tipleri filtrasyon, çöktürme ve flotasyon usullerine dayanır. Filtrasyon işlemi esnasında tutulan maddeler geri kazanılarak kâğıt yapımı stok sistemine, döner silindir şeklindeki delikli kalbur ve filtreler vasıtasıyla gönderilir. Liflerin uzaklaştırılmasında flotasyon üniteleri çok etkilidir ve flotasyon alttan verilen hava yardımı ile gerçekleştirilir. Atık sulara hafif bir vakum altında hava verilir. Ayrıca bazı yüzdürme maddeleri de flotasyonu kolaylaştırmak üzere ilave edilir. Bu yöntem yardımı ile %95 oranında askıda katı maddeler (AKM) geri kazanılır. İnsektisitler, küf öldürücüler, sentetik vanilin, sıvı etil ve butil alkol, aseton, reçine gibi maddelerin üretimi ve yağ asitlerinin geri kazanımı sülfid atık sıvısından tam buharlaşma ile gerçekleşir (Özçelik, 2002).

1.5. Kâğıt Endüstrisi Atık Suyu İçin Literatürde Uygulanan Arıtım Yöntemleri Örnekleri

Gönder ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, ultrafiltrasyon membranlar kullanarak kâğıt endüstrisi atıksuyunun arıtımı için en yüksek kirletici giderimi elde

edecek ve en az miktarda membran tıkanıklığı yaratacak optimum koşullarını incelemek adına Taguchi deneysel tasarımı kullanarak deneyler yürütmüşlerdir. Deneysel tasarımı için üç değişik seviyedeki dört faktörü, isimleriyle pH, sıcaklık, transmembran basıncı ve hacim azaltma faktörü (VRF) olarak saptamışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında, membran tıkanmasından meydana gelen 35'lik bir akı düşüşü gözlemlenmiştir. İletkenlik (%50) hariç olmak üzere, toplam sertlik (%83), sülfat (97), spektral emilim katsayısı (SAC_{254}) (%95) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (%89) gibi yüksek rejeksiyonlar gözlemlenmişler ve Taguchi deneysel tasarımını başarıyla uygulamışlardır (Gönder ve diğ., 2012).

Mänttärri ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, kâğıt endüstrisi atıklarının NF membran prosesi (NF270) kullanılarak arıtımından sonra oluşan konsantrenin ozon ile parçalanabilirliğinin artırılabilmesi için araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Çalışmadaki amaçları UF veya MF membran proseslerinin sonradan gelen NF proseslerinin verime olan etkisini ve nanofiltrasyon konsantresindeki ozon işleminin etkisini gözlemlemektir. Sonuç olarak ozon ile arıtımın etkili bir şekilde konsantreden bulanıklık, renk, koku, giderimi göstermesine rağmen az miktarda KOİ giderimi yaptığını belirtmişlerdir. Arıtımdan sonra NF konsantresinin biyoçözünürlüğünün 1,2 g/L ozon dozlaması yapılarak 2-4 kat arttığını gözlemlenmiştir (Mänttärri ve diğ., 2008).

Camcıoğlu ve diğ. (2017), tarafından yapılan bir çalışmada, kâğıt endüstrisi atıksularında amaçları elektrik iletkenliği, pH ve sıcaklığın sabit tutularak kimyasal oksijen ihtiyacı, renk, bulanıklık ve toplam askıda katı madde ve enerji tüketimi üzerine ileri düzeyde bir kontrol stratejisi belirlemektir. Alüminyum ve demir elektrot sistemleri için merkezi kompozit tasarımında 5 bağımsız değişken (akış yoğunluğu, sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik ve elektroliz süresi) kombinasyonu oluşturulmuştur. Sonuç olarak, karton ve kâğıt fabrikası atık suyunun elektrik iletkenliği, pH ve sıcaklığın sabit tutulması halinde koagülasyon işlemi sırasında yüksek giderim verimliliği gösterdiğini gözlemlenmiştir (Camcıoğlu ve diğ., 2017).

Chanworrawoot ve Hudson (2012) yaptıkları bir çalışmada, karton fabrikasından çıkan atık suyun arıtılması için laboratuvar ortamında tezgâh ölçeğinde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak deneyler gerçekleştirmişlerdir. Bu deneylerin sonucunda bu yöntemlerin renk, toplam biyolojik oksijen ihtiyacı, toplam kimyasal

oksijen ihtiyacı ve toplam askıda, çözünmüş katıların giderilmesi yönünde yüksek verimli olduğunu ortaya koymuşlardır. Optimizasyondan sonra, renk, BOİ ve KOİ gideriminin sırasıyla yaklaşık %98, %98 ve %97 olduğunu saptamışlardır. (Chanworrawoot ve Hudson, 2012).

Jaafarzadeh ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, selüloz ve kâğıt atıksuyundan organik bileşiklerin uzaklaştırılabilmesi için UV / oksidan sistemi ardından elektro koagülasyon (EC) ile çalışma yapmışlardır. Optimum koşullar altında (doğal pH, zaman:33,7 dakika ve akım yoğunluğu = 5,55 mA / cm²) yaklaşık olarak %61 KOİ giderimi elde edilmiştir. Elde edilen atık, UV / persülfat (PS) ve UV / peroksimonosülfat (PMS) ile arıtılmıştır. Bu sonuçlar göstermektedir ki, UV / PMS'nin pH = 4'te en iyi verimi sağladığı görülürken UV / PS'nin doğal pH değerinde en iyi performans gösterdiği görülmüştür (Jaafarzadeh ve diğ., 2016).

Perez ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada ileri oksidasyon prosesleri kullanarak ağartıcı kraft değirmen atıksuyunun arıtımı için uygulanabilirliği üzerine çalışmışlardır. En iyi verimi en az maliyetle elde edecek ileri oksidasyon kombinasyonunun bulunması için çalışmalar yürütmüşlerdir. Oluşan atığın KOİ, TOK ve renk gibi genel parametreler kullanılarak karakterizasyonunu çıkartmışlardır. Fenton ve Foto-Fenton reaksiyonlarının kombinasyonları kullanılarak ağartıcı kraft değirmen atıksuyunun arıtımının oldukça etkili olduğunu göstermişlerdir (Perez ve diğ., 2002).

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kâğıt Atıksuyu Karakterizasyonu

Kesikli ve sürekli işletim şartlarında yürütülen deneylerde kullanılan atık su, Kocaeli İl sınırları içerisinde faaliyet gösteren, yoğun bir su tüketimine sahip, hammadde olarak ise atık kâğıt kullanan ve 2014 yılı itibari ile yıllık 240 bin ton gibi üretim kapasitesi olan bir kâğıt fabrikasının ön çöktürme çıkışından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan atık su fabrikadan 5 kez farklı zamanlarda temin edilmiş olmakla birlikte, değişen üretim kapasitesine bağlı olarak su kalite parametre değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 2.1' de verilmiştir. Kesikli deneysel çalışmanın sonuçları; pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katılar (TÇK), toplam organik karbon (TOK), renk, klorür ve sülfat olmak üzere 7 su kalite parametresi üzerinden izlenmiştir. Yapılan tüm deneyler Standart Metotlara (APHA, 2005) uygun olarak yapılmıştır. Kâğıt endüstrisi atık suyunun proseste kullanımını için uygun olan literatürdeki değerler de Tablo 2.2 'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kâğıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Birim	Ölçüm Yöntemleri	Kâğıt Atıksuyu	
			Ortalama	Std. Sapma
pH	-	Multimetre Cihazı	6,76	0,132
Sıcaklık	°C	Multimetre Cihazı	22,64	1,638
İletkenlik	µS/cm	Multimetre Cihazı	1995	162,54
TÇK	mg/L	Multimetre Cihazı	1006	84,704
CO ₂	mg/L	Multimetre Cihazı	0,60	0,260
KOİ	mg/L	Kapalı reflux kalorimetrik	1520	309,61
TOK	mg/L	Yüksek sıcaklıkta persülfat oksidasyon	519	151,81
AKM	mg/L	Gravimetrik	56,20	5,154
AOX	mg/L	UV Absorbsiyon	2,91	0,377
Bulanıklık	NTU	Neflometrik yöntem	182	145,34
Amonyak	mg/L	NH ₃ B nolu Ön Destilasyon	1,84	0,053
Renk	λ:436	Spektrofotometrik	1,34	0,072
	λ:525	Spektrofotometrik	1,08	0,095
	λ:620	Spektrofotometrik	0,91	0,087
Nitrat	mg/L	Spektrofotometrik	1,60	0,365
Sülfat	mg/L	Spektrofotometrik	483	86,136
Klorür	mg/L	Spektrofotometrik	85,9	11,52
Demir II	mg/L	Spektrofotometrik	0,66	0,129
Demir III	mg/L	Spektrofotometrik	0,16	0,073
Toplam Azot	mg/L	Spektrofotometrik	5,37	0,551
Toplam Sertlik	mg/L	Spektrofotometrik	56,5	6,84
Fenol	mg/L	Spektrofotometrik	4,18	0,806
Toksosite*	TU	ISO 11348-3	14,42	7,22

* Toksisite parametresi, TU (toxicity unit) biriminde; 0: toksik değil, >1: az toksik, 1-10: toksik, 11-100: çok toksik, >10: aşırı toksik olarak değerlendirilmekte, analiz edilen tekstil yıkama banyosu atıksuyu ortalama değer olarak çok toksik sınırında toksik grubuna girmektedir.

Tablo 2.2. Kâğıt endüstrisi atıksularının proseste kullanımı için uygun olan literatür değerleri (Mauchauffee ve diğ., 2012)

Parametre	Yeniden Kullanım Suyu Kalitesi
İletkenlik	500 μ S/cm
Renk	0
KOİ	<50 mg/L
AKM	10 mg/L
CI	<200 mg/L

2.2. Deneysel Çalışma Düzenekleri

Çalışmada, kesikli deneylerde HP4750 karıştırma hücreli tezgâh üstü Sterlitech filtrasyon sistemi kullanılmıştır (Şekil 2.1). Kullanılan sistem paslanmaz çelikten üretilmiş olup dikey yerleşimli ve çapraz akış membran ünitesinden meydana gelmektedir. Sistemin membran ünitesi 14,6 cm²'lik etkili bir membran alanına sahip olmakla beraber 49 mm'lik bir iç çapa da sahiptir. Deneyler sistemin hücre içi 300 mL'lik bir kapasiteye sahip olmasından ötürü 300mL ile ve 300 dev/dak. karıştırma hızında yürütülmüştür. Filtrasyon prosesi konsantrasyon modunda işletilmiş ve modüle doğrudan beslenen azot gazı sayesinde membran geçiş basıncı sağlanmıştır. Cam kapta toplanan membran modülünden çıkan süzüntü suyunun, hassas terazi vasıtasıyla ağırlık ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 2.1. Kesikli işletim membran ünitesi

Sürekli denemelerde, su geri kazanım etkinlikleri yapılan deneyler sonrasında bulunan en uygun NFgevşek/NFsıkı membran konfigürasyonu kullanılarak, hedeflenen %80' lik su geri kazanım oranında Şekil 2.2'de gösterilen yüksek basınç membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli ve 80 cm² yüzey

alanına sahip olan düz plaka membran modülü içeren çapraz akış membran ünitesinin işletimi geri devirli olarak NFsıkı membran deneylerinde kullanılmak amacıyla MPF36 NFgevşek membran ile su eldesi sağlanmıştır. Sistem, su ceketli besleme tankı, su banyosu (Jeio-Tech-RW-125G), pompa ve teçhizatı, elektromanyetik debimetre (Krohne), iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Antech-Omnicon), hassas terazi (AND EJ-6100), bilgisayar ve otomasyon panosu gibi 7 farklı bölümden meydana gelmektedir. Büyük sistemde akış hızı ve basınç değişkenleri gibi ayarlar üniteye bağlı otomasyon panosu üzerinden yapılmıştır. Hassas terazi üzerindeki kapta biriktirilen süzöntü suyunun ağırlığı bilgisayarda RsKey Ver.1.34 (A&D Comp. Ltd., Japan) programı ile hesaplanmıştır. Elde edilen NFgevşek ve NFsıkı membran konsantrelerinin çeşitli oranlarda karışımı yapılarak Şekil 2.3' de gösterilmiş olan yenilikçi tezgâh-üstü İOP/batık UF hibrit reaktörü ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sistem 3 litre kapasiteye sahip borosilikat camdan imal edilmiş olan tazgah üstü İOP/batık UF hibrit reaktörüne sahiptir ve reaktör ile birlikte kullanılan tüm parçaların imalatı paslanmaz çelikten yapılmıştır. Batık membran filtrasyon sistemi dikdörtgen ebatlı, 14,6 cm x 2,7 cm (39,4 cm²) aktif membran alanına sahiptir ve batık membran modüle yerleştirilmiştir. Membran modül Delrin® malzemedan imal edilmiş ve reaktör haznesi içerisine monte edilip, sökülüp takılabilir ve ayrıca yüzeyde hava sıyırma amacıyla istenen açıda eğimlendirilebilir şekilde üretilmiştir. Ayrıca sistem su banyosu bağlanması sayesinde 10-60 °C aralığındaki değişik sıcaklıklarda işletilebilmektedir. Sistemimiz bir otomasyon sistemine sahip olması vasıtasıyla bilgisayar üzerinden kontrollü olarak 0-60 bar arası basınç ve 300 dev/dk akış hızlarında çalıştırılabilmektedir. Ayrıca sistem, deney numunesinin sıcaklık, iletkenlik değerlerini anlık bir şekilde görüntülemeye de olanak sunmaktadır. Sisteme membrandan geçen su hacmini ölçen bir terazi bağlantısı yapılmış olup su akısının belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 2.2. Sürekli işletimli çapraz akış membran ünitesi

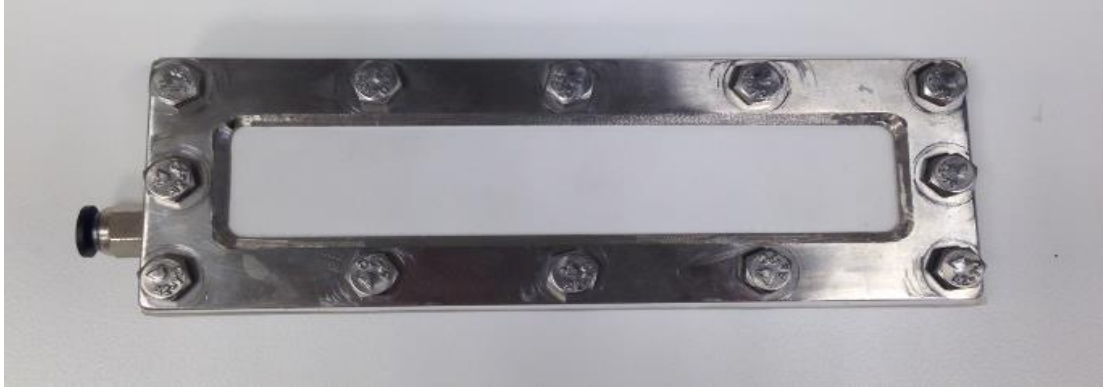
Bu sayede, bilgisayar ve otomasyona bağlı yazılım vasıtasıyla membranın su akışının ölçümü yapılmış ve veriler online olarak bilgisayara kaydedilerek izlenmiştir. Foto-Fenton prosesinde, UVC-254 ve UVA-365 olmak üzere iki ayrı lamba türü kullanılmıştır. Reaktör, harici bir enerji kaynağı sayesinde ayrı ayrı devreye alınabildiği gibi içerisine monte edilip sökülüp takılabilir kuvars cam korumasına sahip olan olan toplamı 40 Watt olan 4 adet 10 Watt UVC-254 lamba sistemi ile simetrik yerleşimde donatılmıştır. Aynı zamanda reaktör haznesi dışarıdan monte edilip sökülüp takılabilen toplamda toplam 40 Watt olacak şekilde 8 Watt'lık floresan ışık düzenekli 5 adet UVA-365 lambalar ile oluşturulmuştur. Sistemin fiziki özellikleri Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Kesikli, tezgâh üstü İOP/UF sistemin fiziki yapısı

Parametre	Kesikli, tezgâh üstü İOP/UF Sistem	
	UVA-365	UVC-254
Lamba Sayısı (adet)	5	4
Lamba Gücü (Watt/lamba)	8	10
Toplam Güç (Watt)	40	40
Membran Alanı (cm ²)	39,4	
Reaktör Hacmi (L)	3	
Reaktör Çapı (cm)	13,3	
Reaktör Yüksekliği (cm)	30	
Borosilikat Cam kalınlığı (cm)	1,6	



(a)



(b)

Şekil 2.3. (a) UV lambalarla donatılmış kesikli İOP/batık UF hibrit reaktörü, (b) batık UF membran modülün yakından görünümü

2.3. Malzeme

Membranlar, proses işletimleri, NF proste 8 (NP010, NFG, MPF36, CK3001, NP030, NF270, DS-5DK, ESNA) ve UF proste 2 (UH050, UP020) olmak üzere toplam 10 adet membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan membranlara ilişkin özellikler Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Deneyleerde kullanılan NF, UF membranlarının genel özellikleri

Proses	Membran	Üretici Firma	Malzeme	MWCO (kDa)	pH	T(°C)
NFgevssek	NP010	Microdyn ®Nadir	PES	1000	0-14	95
	NFG	Nitto Denko	SPS	20.000	2-11	40
	MPF36	KOCH	Polimerik	1000	1-13	70
	CK3001	GE-Osmonics	Selüloz Asetat	2000	2-8	-
NFsıktı	NP030	Microdyn ®Nadir	PES	400	0-14	95
	NF270	Filmtech DOW	PAp TFC	200-300	2-11	45
	DS-5DK	GE-Osmonics	TFC	150-300	2-11	50
	ESNA	Hydranautics(Nitto Denko)	PA _{MPD} TFC	200	2-10	45
UF	UH050	Microdyn ®Nadir	Hidrofilik Polieter sülfon	50.000	0-14	95
	UP020	Microdyn ®Nadir	Hidrofilik Polieter sülfon	20.000	0-14	95

PES: Polietersülfon, RC: Rejenere selüloz, PVDF: Polivinilidene florit, SPS: Sülfonat polietersülfon, PAp: Semi-aromatik piperazine-kaynaklı poliamid, TFC: İnce film kompozit, PA_{MPD}: Meta- fenilen diamin(MPD)-kaynaklı poliamid

2.4. Analitik Yöntemler

pH, sıcaklık, iletkenlik ve TÇK parametrelerinin analizleri multiparametre ölçüm cihazı olan (Hach HQ440d-Hach-Lange GmbH) ile gerçekleştirilmiş olup bulanıklık değerlerinin ölçümü 2130 B: Neflometrik yöntem prensibi dahilinde yapılmıştır. Toplam Organik karbon (TOK) analizleri Teledyne Tekmar marka ve Torch model bir karbon analiz cihazı ile beraber yapılmıştır. Cihazın ölçüm aralığı mg/L, tespit limiti 50 µg/L ve doğruluk yüzdesi maksimum %1,5 tur. Cihaz ölçümlerini 750 °C gibi yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınç ekipmanı NDIR kullanarak katalitik oksitleme yöntemi ile gerçekleştirmektedir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 5220 D: Kapalı reflux kalorimetrik yöntemi, AKM 2540 D: 103-105 0C Gravimetrik yöntem, AOX 5910 B: UV Absorbsiyon yöntemi ve amonyak 4500 NH₃ B: Ön Destilasyon Metodu ile yapılmıştır. Renk, sülfat, nitrat, klorür, demir (Fe⁺², Fe⁺³) ve toplam azot analizleri ise Dr Lange küvet testleri kullanılarak HACH Lange DR5000 spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Toksikite ölçümleri de Abaotox 1253 cihazı kullanılarak ISO 11348-3' e göre ışık saçan bakteri test yöntemi ile yürütülmüştür. Yürütülen atıksu karakterizasyon ve performansı belirleyen kalite analizleri Standart Metodlar (APHA 2005)' a uygun olarak yapılmıştır.

2.5. Teknik Performans

Besleme akımını konsantre etme şartlarında yapılan kesikli deneysel çalışmalarda, NFgevşek ve NFsıkı deneyleri için “süzüntü akıları” Eşitlik (2.1)'e göre hesaplanmıştır;

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte; J-süzüntü akısı (L/m² sa); A-etkili membran alanı (m²); V-toplam süzüntü hacmi (m³) ve t-filtrasyon süresini belirtmektedir.

Kesikli deneylerde “kirletici madde giderme performansları”, membran süzüntü akımından alınan kompozit numunelerde yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Proseslerde membranların kirletici ayırma veya giderme verimleri, her bir parametre için Eşitlik (2.2) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_s}{C_k}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte, R-kirletici madde giderim performansını (%); Cs-konsantre modunda deney sonunda süzüntüdeki kirletici madde konsantrasyonunu (mg/L); Ck-deney sonunda konsantredeki kirletici madde konsantrasyonu (mg/L) vermektedir.

Besleme akımını konsantre etme şartlarında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan “hacim azalma faktörü” Eşitlik (2.3)'e göre hesaplanmıştır;

$$VRF = \frac{V_b}{V_k} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte, VRF-hacim azalma faktörünü, V_b -başlangıçtaki besleme hacmini (L) ve V_k -filtrasyon sırasındaki konsantre hacmi (L)'ni ifade etmektedir.

2.6. Kesikli ve Sürekli Deneylerde İşletim Şartları

Daha önce (Kılıçoğlu, 2015) tarafından yapılan çalışmalarda ve yüksek lisans tezinde kesikli işletimli 3 Lt'lik reaktöründeki çalışma şartlarının referans alınarak deneyler yürütülmüştür.

Tablo 2.5. İOP/batık UF hibrit reaktörleri optimum işletme şartları

Parametre	Birim	Açıklama	Kâğıt Endüstrisi		
			Fenton Prosesi	Foto-Fenton Prosesi(UVA)	Foto-Fenton Prosesi(UVC)
t	dk	süre	56,0	42,0	60,0
T	°C	sıcaklık	39,1	30,7	40,0
pH	-	pH	3,88	3,0	5,0
H ₂ O ₂ /TOK	g/g	H ₂ O ₂ /TOK Oranı	6,0	9,94	6,0
H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	g/g	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² Oranı	11,1	6,0	7,0
v _H	L/dk	İOP Reaktör Havalandırma Hızı	7,1	8,3	5,5
I _ş	adet	Işık Şiddeti	-	3 lamba	2 lamba
I _T	-	Işık Türü	-	UVA-365	UVC-254
M _T	-	Membran Türü	UH050	UP020	UH050

2.7. Deneysel Prosedür

İki aşamadan oluşan bu çalışmanın birinci aşamasında, kâğıt endüstrisinin ön çökeltim çıkışından alınan atıksu literatürde etkinliği bilinen çift kademeli NFgevşek/NFsıkı membranlar ile uzun süreli filtrasyon işlemine tabi tutularak su geri kazanımı yapılmıştır. İkinci aşamada ise, NFgevşek/NFsıkı membran konfigürasyonu ile arıtım sonrasında oluşan konsantre akımların, karıştırıldıktan sonra UVC-254 ve UVA-365 lambalarla donatılan İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtılıp yeniden kullanım suyu eldesi ile konsantrenin minimizasyonu ve oluşan atık bertaraf maliyetinin aşağıya çekilmesi hedeflenmiştir.

Basınçlı sistemde NFgevşek/NFsıkı membran konfigürasyonu ile %80'lik su geri kazanımı dahilinde yapılan deneylerde, Gönder ve diğ. tarafından belirlenen pH 10, sıcaklık 25 °C ve basınç sırasıyla 12 ve 20 bar değerlerinde ve ayrıca 300 dev/dk'lik karıştırma hızıyla sürekli şartlarda çapraz akış uygulanmıştır. Elde edilen NFgevşek konsantresi ve NFsıkı konsantresi belirlenen oranlarda karıştırılarak, Tablo 2.5'deki optimum işletme şartları dahilinde, sırasıyla Fenton, foto-Fenton (UVA-365) ve foto-Fenton (UVC-254) ile oksidasyon işlemine tabi tutulmuş ve optimum oksidasyon süreleri sonunda, UF membran modülü reaktörün içerisine daldırılması koşuluyla, deneyler ardışık sırayla gerçekleştirilmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

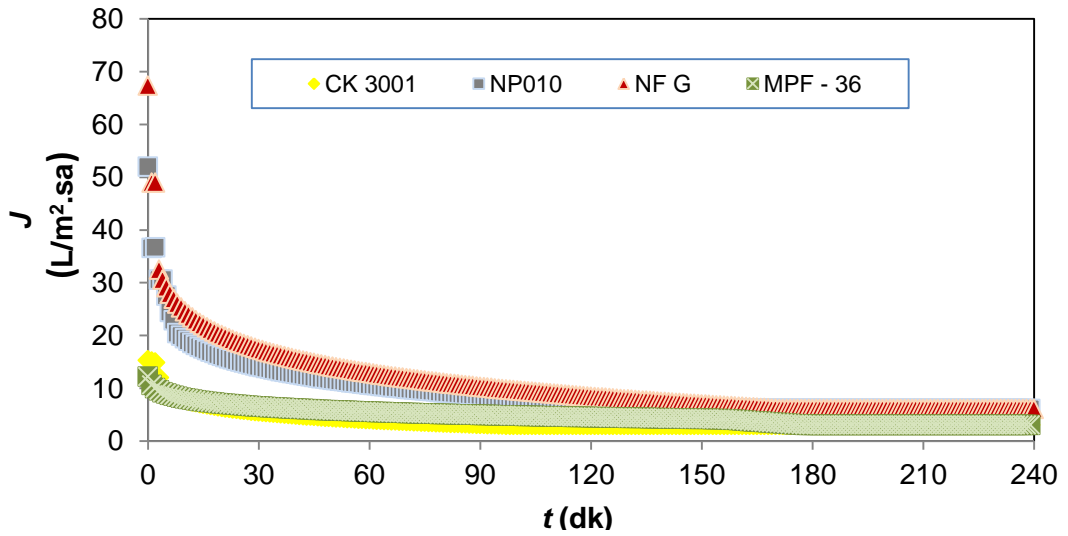
3.1. Uygun NFgevşek/NFsıkı Kombinasyonunun Belirlenmesi Ve Konsantre Üretimi

3.1.1. NFgevşek membranın tespiti

Uygun NFgevşek (NP010, NFG, MPF36 ve CK3001) membranının belirlenmesi için yapılan kesikli deneyler literatürde Gönder ve diğ. (2011) yayınında belirtildiği haliyle; 25 °C sıcaklıkta, 12 bar işletme basıncı altında, pH 10'da ve 300 dev/dk. karıştırma hızında yürütülmüştür. Yürütülen deneylerde, en iyi performans gösteren NFgevşek membranın tespiti yapılırken süzüntü akı değerleri ve çıkış suyundaki performans parametreleri göz önüne alınmıştır. %75-80 oranda su geri kazanıma sahip filtrasyon deneylerinde 4 farklı NFgevşek membran kullanılarak elde edilen süzüntü akı değerleri Şekil 3.1'de, su kalitesi parametre ve süzüntü akı değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Membranlardaki rölatif düşük su akısı değerlerinin sonucu olarak farklı membranlar için aynı VRF değerleri elde edilememiş olmasından ötürü, süzüntü suyu akılarının grafik gösterimleri zamana karşı olarak gösterilmiştir. VRF değerleri, NP010, NFG, MPF36 ve CK3001 membranları için sırasıyla 1,09; 1,33; 1,41; 1,15 gibi çok küçük değerler alınmıştır. %70-80 oranda su geri kazanımına 240 dakikada ulaşılmıştır ve 240 dakikanın sonunda süzüntü akı değerleri şöyledir; CK3001 membranında 3,06 L/m².sa, NP010 membranında 6,12 L/m².sa, NFG membranında 6,12 L/m².sa ve MPF36 membranda 4,12 L/m².sa olarak tespit edilmiştir.

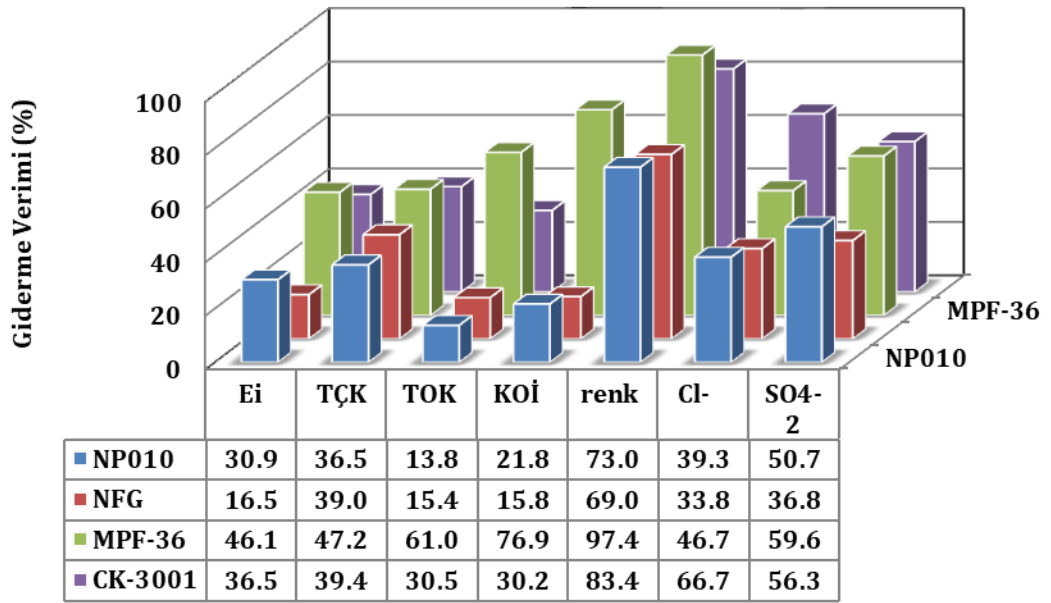
Tablo 3.1. Kesikli sistemde NFgevşek membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri

Parametreler	Ön Çökeltim Çıkış Suyu	NP010		NFG		MPF36		CK3001	
		Konsantre	Süzüntü	Konsantre	Süzüntü	Konsantre	Süzüntü	Konsantre	Süzüntü
pH	6,58	7,65	6,87	6,60	6,87	7,96	7,70	7,04	7,39
İletkenlik (µS/cm)	2054	2680	1851	2600	2170	2530	1364	2500	1588
TÇK (mg/L)	1037	1373	872	1324	807	1287	679	1234	748
TOK (mg/L)	515,2	312,5	269,5	317,9	269,1	503	196	472,1	327,9
KOİ (mg/L)	1310	1248	976	1248	1051	1716	396	1312	916
Renk (Abs)	2,48	4,81	1,30	7,26	2,25	0,156	0,014	5,08	0,84
Cl (mg/L)	37,5	74	44,9	29,9	19,8	74,97	39,98	35	1,7
SO ₄ ⁻² (mg/L)	382,6	743	366	530,4	335,2	817	330	495,7	216,8
Akı (L/m ² .sa)	-	6,12		6,12		4,12		3,06	



Şekil 3.1. NFgevşek membranlara ait akı değerleri

Başlangıç akı değerleri göz önüne alındığında, MWCO değerleri diğerlerine göre yüksek olan NP010 ve NFG membranlarında akının %90 seviyelerinde düştüğü görülmüştür. Buradan yola çıkarak, NP010 ve NFG gevşek membranlarının porlarında diğer NF gevşek membranlara göre daha hızlı tıkanmalar meydana geldiği ve buna bağlı olarak akının kısa zamanda düştüğü söylenebilir. Gönder ve diğ. yapmış oldukları çalışmada NP010 membranı ile kağıt endüstrisi atıksularında %91 KOİ, %92 toplam sertlik ve %98 sülfat giderimi elde etmişlerdir. Fakat klorür ve iletkenlik giderimleri sırasıyla %53 ve %58 gibi düşük değerler çıkmıştır.



Şekil 3.2. NFgevşek membranlara ait filtrasyon performansları

NFgevşek membranların kâğıt atıksularındaki filtrasyon performansları, her bir parametre için (E_i , TÇK, TOK, KOİ, renk, Cl^- , SO_4^{2-}) giderim verimi üzerinden Şekil 3.2 'te verilmiştir. Organik ve inorganik parametreler göz önünde tutulduğunda, Cl^- parametresi hariç olmak üzere, süzüntü akı değeri NFG ve NP010 membranlara kıyasla daha düşük olmasına karşın en iyi giderim performansı, polimerik malzemeden üretilmiş olan MPF-36 membran ile sağlanmıştır. TOK ve KOİ giderimi göz önüne alındığında, MPF-36 membran ile filtrasyon sonucunda süzüntüde TOK değeri %61'lik giderim verimi ile 196 mg/L'ye, KOİ değeri %76,9'luk giderim verimi ile 396 mg/L'ye kadar düştüğü görülmüştür. Diğer kalite parametreleri olan iletkenlik, TÇK, renk, Cl^- , SO_4^{2-} değerleri ise sırasıyla; 1364 $\mu S/cm$, 679 mg/L, 0,014 abs, 39,98 mg/L ve 330 mg/L değerlerine kadar %75-80 su

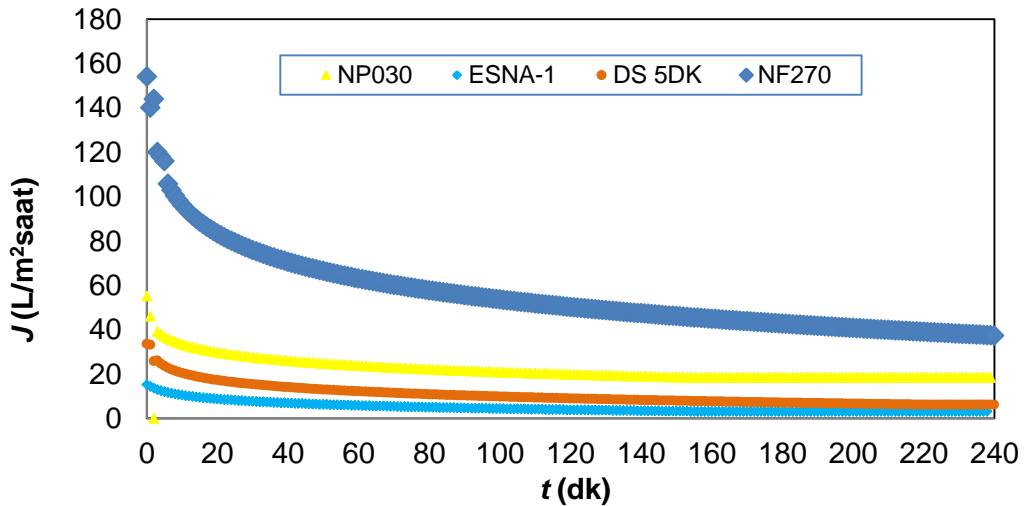
geri kazanımı oranında MPF-36 membranı ile filtrasyon sonucunda düştüğü tespit edilmiştir.

3.1.2. NFsıkı membranın tespiti

Aynı işletme şartları altında sũrekli olarak işletilen bũyũk basıncılı sistemde MPF36 NFgevşek membranı kullanılarak en uygun NFsıkı membranının belirlenmesi için membranlardan geçirilmek ũzere elde edilen sũzũntũler, kesikli deneylerde besleme akımı olarak kullanılmıştır. Kesikli deneylerde NP030, NF270, DS-5DK, ESNA membranları olmak ũzere 4 farklı NFsıkı membran kullanılarak, en yũksek performansa sahip olan membran belirlenmiştir. Bunun sonucunda en tercih edilebilir NFgevşek/NFsıkı membran sistemi kombinasyonuna karar verilmiştir. Besleme suyu olarak kabul edilen MPF36 membranından çıkan sũzũntũ suyu ile 4 farklı NFsıkı membran 25 °C sıcaklıkta, 20 bar işletme basıncında, pH 10'da, 300 dev/dk. karıştırma hızında kesikli şartlarda işletilmiştir. NP030, ESNA, NF270 ve DS5DK NFsıkı membranlar kullanılarak yapılan filtrasyon sonucunda kararlı halde elde edilen sũzũntũ akı değerleri sırasıyla 15,31 L/m².sa, 10,05 L/m².sa, 45,92 L/m².sa ve 6,12 L/m².sa olup, farklı membranlar için aynı VRF değerleri elde edilememiştir. Sũzũntũ suyu akılarının grafik gũsterimi zamana karşı şekil 3.3 'te gũsterilmiřtir. Sũzũntũ akı değerlerindeki değişime paralel olarak elde edilmiş VRF değerleri ise NP030, ESNA, NF270 ve DS5DK membranları için sırasıyla 2,31, 1,15, 4,13 ve 1,40 değerleri arasında değişim gũstermektedir. Aynı zaman aralığında, NF270 membranı en yũksek sũzũntũ akı değerine sahip membran olmasının yanında VRF değeri de diğer membranlara kıyasla oldukça yũksektir.

Tablo 3.2. NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen çıkış suyu özellikleri

Parametreler	(Sürekli Sistem) MPF36 Süzöntü Suyu	NP030		ESNA		NF270		DS5DK	
		Konsantre	Süzöntü	Konsantre	Süzöntü	Konsantre	Süzöntü	Konsantre	Süzöntü
pH	7,68	7,93	8,17	7,79	7,35	8,24	7,69	7,88	7,41
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1440	1570	530	1556	144	7080	930	4000	640
TÇK (mg/L)	718	783	249	778	63,3	3780	459	1169	147
TOK(mg/L)	179,32	625	113	242	13	1207	128,05	745	97
KOİ (mg/L)	756	5980	773	486	28	5440	557	3028	405
Renk (Abs)	0,11	0,18	0,01	0,018	0,0	0,16	0,0	0,11	0,0
CF (mg/L)	30,99	29,9	18,3	44,9	10	30,1	14,0	20,9	12,3
SO_4^{2-} (mg/L)	921,7	1325	225	460	9	1956,5	316	878,2	150
Akı ($\text{L}/\text{m}^2.\text{sa}$)	-	15,31		10,05		45,92		6,12	



Şekil 3.3. NFsıkı membranlarına ait süzöntü akı değerleri

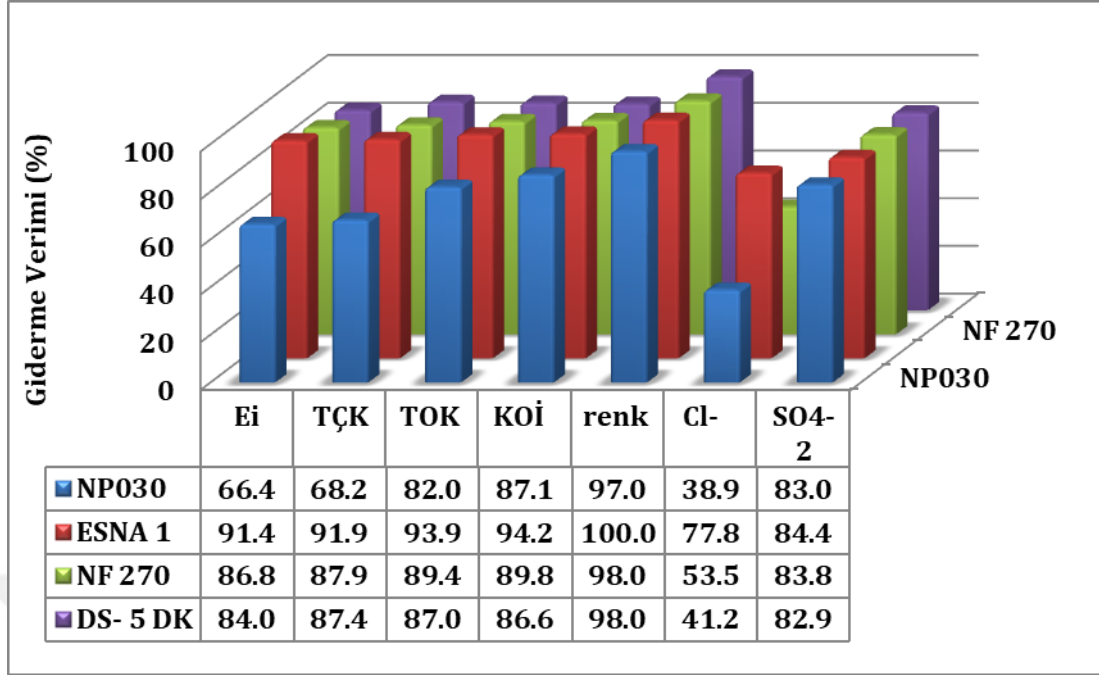
%75-80 su geri kazanımı oranında işletilen filtrasyon deneylerinde elde edilen çıkış suyu kalite parametre değerleri ise Tablo 3.2 'te verilmiştir. Kâğıt atıksularında en iyi NFsıkı membranın belirlenmesi için ise membranların filtrasyon performansları su

kalite parametrelerinin (E_i , TÇK, TOK, KOİ, renk, Cl^- , SO_4^{2-}) giderim verimi üzerinden Şekil 3.4 'te değerlendirilmiştir.

Organik ve inorganik parametreler dikkate alınıp değerlendirildiğinde, en yüksek giderim verim ESNA membranı ile sağlanmıştır. Benzer sonuç Nageresh ve diğ. tarafından elde edilmiş olup kâğıt endüstrisi atıksuları ile yürütülen çalışmada, NF270 membranı ile %80,7 oranında, ESNA membranı ile arıtımda %95,5 oranında organik madde giderimi elde etmişlerdir. Ciputra ve diğ. 2010'da biyolojik olarak arıtılmış gazete kâğıdı atıksularının, nanofiltrasyon ile arıtımında çözülmüş organik karbon için %91 oranında giderim sağlamışlardır.

10,05 L/m².sa'de kararlı hale ulaşan %37,2'lik akı düşüşüne sahip ESNA membranı ile %75-80 su geri kazanımı oranında iletkenlik 144 μ S/cm, TÇK 63,3 mg/L, TOK 13 mg/L, KOİ 28 mg/L, renk 0,0 abs, Cl^- 10 mg/L ve SO_4^{2-} 9 mg/L değerlerine kadar düştüğü görülmüştür. Sürekli sistemde MPF36 membranı ile elde edilmiş süzüntü suyu NFsıkı membranlarından filtre edildiğinde, genel itibariyle tüm membranlarda iyi seviyelerde organik giderim etkinliği elde edilmiş olmakla birlikte, düşük süzüntü akısına sahip olmasına rağmen, inorganik giderim verimi ve daha iyi çıkış suyu kalitesi eldesi bakımından ESNA membranın özellikle organik madde gideriminde %93,9 TOK giderimi ve %94,2 KOİ giderimi ile en iyi performansı sergilediği belirlenmiştir.

Bu sonuçlar ışığında, kâğıt atıksularının etkinliği bilinen basınç sürücülü NFgevşek/NFsıkı bütünleşik membran sistemiyle sürekli işletimli arıtımında kullanılacak en uygun membran kombinasyonu MPF36/ESNA olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.4. NFsıkı membranlarına ait filtrasyon performansları

3.1.3. Uzun süreli NFgevşek/NFsıkı membran deneyleri ve konsantre üretimi

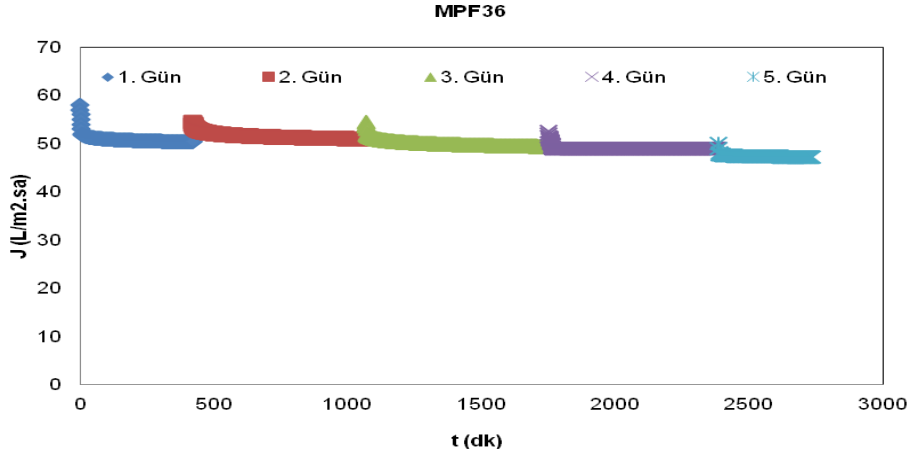
Atık su için uygun membran konfigürasyonu olan çift kademeli MPF-36/ESNA membranlar ile pH 10, sıcaklık 25 °C ve basınç sırasıyla 12 ve 20 bar değerlerinde olmak üzere 600 L/sa' lik karıştırma hızıyla sürekli şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. 7,5 L konsantre edebilmek adına şekilde sırasıyla gevşek MPF-36 membranı ile 5 gün, oradan elde edilen süzüntü suyunun besleme suyu olarak kullanılarak sıkı ESNA membranı ile 6 gün filtrasyon işlemi, toplamda 7,5 L konsantre karışımı elde etmek için gerçekleştirilmiştir. Etkinliği bilinen yüksek basınçlı sürekli sistemde yapılan deneylerde kullanılan membranlarda temizleme işlemi yapılmamış olup Şekil 3.5' de NFgevşek ve NFsıkı membranların zamana karşı elde edilen akı değerleri gösterilmiştir. Akı grafiği kararlı hale gelene kadar toplamda sistem çalışmaya devam edecek olup MPF-36 membranı ile 49 L/m².sa süzüntü akısında 4,16 L, ESNA membran ile 22 L/m².sa süzüntü akısında 3,34 L konsantre olmak üzere toplam 7,5 L konsantre elde edilmiştir. Çift kademeli membran konfigürasyonlarından oluşan konsantre karışımı Fenton, Foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) olmak üzere 3 ayrı oksidasyon prosesi ile 2,5 L kapasiteli tezgâh üstü hibrit İOP/batık UF reaktöründe arıtılmıştır. Sürekli işletimli, çapraz akışlı membran filtrasyon sistemleri ile ön çöktürme çıkışından alınan kâğıt

atıksuyunun iki kademeli membran filtrasyonunda elde edilen kalite parametre değerleri Tablo 3.3' de verilmiştir. Uzun süreli deneyler kapsamında membran temizlemesi yapılmamış olup MPF-36 membran ile 5 gün süreyle yapılan filtrasyon işlemi sonucunda, %74,2 KOİ giderimi ve %73,4 TOK giderimi elde edilirken, ESNA membranı ile elde edilen sznt suyunda %96,3 KOİ giderimi ve %95,9 TOK giderimi elde edilerek nihai olarak çıkış suyunda 71 mg/L KOİ ve 19 mg/L TOK değerlerine ulaşılmıştır.

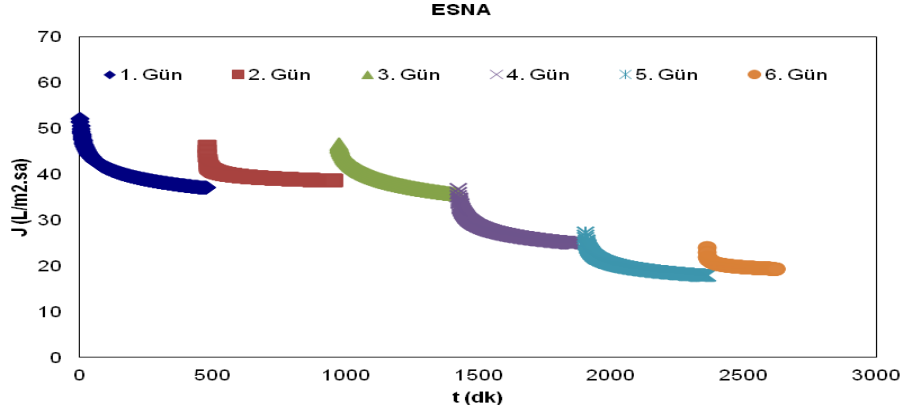


Tablo 3.3. NFgevşek ve NFsıkı membranlar ile filtrasyon sonucunda elde edilen su kalite analiz sonuçları

Parametre	Ön çöktürme çıkış suyu	5. Gün Sonu NFgevşek (MPF-36) Prosesi			NFgevşek Çıkış Suyu	6. Gün Sonu NFsıkı (ESNA) Prosesi		
		Konsantre	Süzüntü	Giderim verimi (%)		Konsantre	Süzüntü	Giderim verimi (%)
pH	7,08	7,81	8,47	-	8,47	8,29	7,48	-
İletkenlik (µs/cm)	1995	3150	1326	57,9	1326	3360	277	91,8
TÇK (mg/L)	1011	1619	659	59,3	659	1733	132	92,4
KOİ (mg/L)	1434	1986	513	74,2	552,8	1895	71	96,3
TOK (mg/L)	366,1	654,7	173,9	73,4	173,9	476,3	19	95,9
AOX (mg/L)	4,53	3,50	2,91	16,9	4,09	2,84	2,24	21,1
Renk ($\lambda_{ortalama}$) (abs)	0,531	1,565	0,019	98,8	0,019	0,206	0,011	94,6
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	535	1150	240	79,1	240	628,6	0	100
Cl ⁻ (mg/L)	64,9	40,9	38,9	4,9	38,9	179,9	0	100
Demir +2 (mg/L)	0,879	2,89	0,02	99,5	0,02	0,42	0,18	58,5
Demir +3 (mg/L)	<0,2	5,88	0,10	98,4	0,10	1,06	0,05	95,1
Fenol (mg/L)	5,5	10,28	4,42	57	4,42	6,24	0,02	99,7



(a)



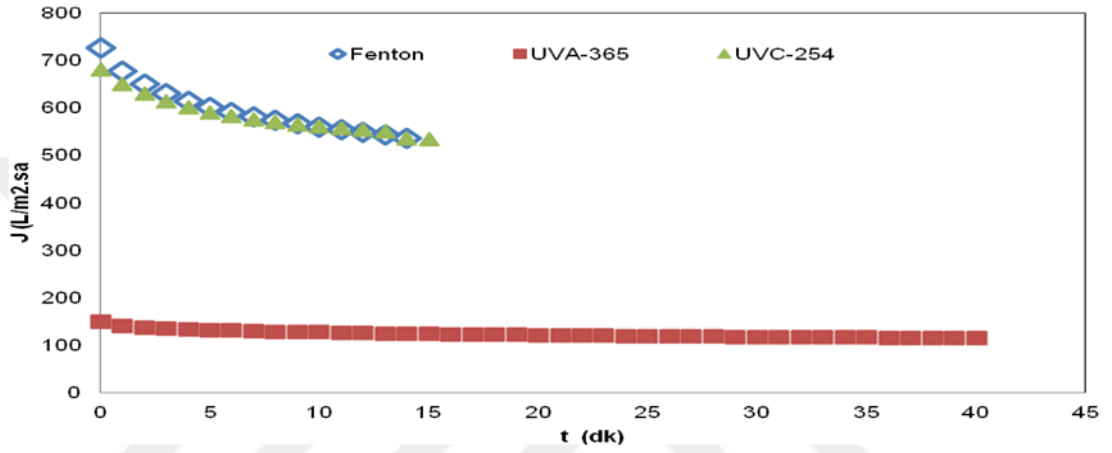
(b)

Şekil 3.5. (a) NFgevşek (MPF36) ve (b) NFsıkı (ESNA) membranların süzöntü akıları

3.2. Hibrit İOP/Batık UF Sistem ile Arıtım Deneyleri

Kılıçoğlu, 2015 tarafından yapılan deneysel çalışmada belirlenmiş olan en uygun UF membranları (Fenton prosesi için UH050, Foto-Fenton prosesinde UVA-365 ışık türü için UP020 ve UVC-254 ışık türü için UH050) kullanılarak Şekil 3.6' da gerçekleştirilen hibrit İOP/batık UF deneylerinde elde edilen UF süzöntü akı değerleri verilmiştir. Tablo 3.4' de ise konsantre karışımların İOP/batık UF ile arıtımı sonucunda elde edilen çıkış sularının kalite analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 3.6' da görüldüğü gibi, reaktördeki su çekim hızları farklı olması, kullanılan UF membranlarına bağlı olarak, ardışık deneylerde oksidasyon sonrası gerçekleşmekte olan UF filtrasyon sürelerinin farklılık göstermesinin nedeni olarak söylenebilir. Fenton/UH050 ve Foto-Fenton (UVC-254)/UH050 deneylerinde 15. dakikada sırasıyla

535 L/m.sa ve 533 L/m².sa'lik akı değerlerine ulaşılırken, Foto-Fenton (UVA-365)/UP020 deneyinde UF batık membranın akı değeri 42. dakikada ancak 115 L/m².sa değerinde kalmıştır. Süzüntü akıları yönünden değerlendirildiğinde, Fenton ve foto-Fenton uygulamalarında farklı MWCO (en son tutulan molekül ağırlığı) değerlerine sahip membranların kullanılmasından kaynaklı olarak, en düşük süzüntü akısı Foto-Fenton (UVA-365)/UP020 hibrit prosesinde elde edilmiş olup diğer iki proseste elde edilen süzüntü akı değerleri oldukça yüksektir.



Şekil 3.6. Karışık konsantrelerin İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtımında UF membranlara ait süzüntü akıları

Tablo 3.4. MPF-36/ESNA Konsantr Karışımı Karakterizasyonu

Parametre	MPF-36/ESNA Konsantr Karışımı
pH	8,26
İletkenlik (µs/cm)	3020
TÇK (mg/L)	1548
KOİ (mg/L)	2528
TOK (mg/L)	669
AOX (mg/L)	2,330
Renk (ortalama) (abs)	1,253
SO ₄ ⁻² (mg/L)	572,9
Demir +2 (mg/L)	1,65
Demir +3 (mg/L)	3,03
Fenol (mg/L)	9,04

Tablo 3.5. Membran konsantrelerinin Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtımı sonucu elde edilen çıkış suyu su kalite analizleri

Parametre	Birim	MPF-36/ESNA konsantre karışımı	İOP (Fenton)/UF(UH050)			İOP (foto-Fenton-UVA)/UF(UP020)			İOP (foto-Fenton-UVC)/UF(UH050)		
			Konsantre karışımı	UF süzüntü çıkışı	Giderim verimi (%)	Konsantre karışımı	UF süzüntü çıkışı	Giderim verimi (%)	Konsantre karışımı	UF süzüntü çıkışı	Giderim verimi (%)
pH	-	8,26	3,88	2,57	-	3,54	2,49	-	3,50	3,17	-
İletkenlik	($\mu\text{s}/\text{cm}$)	3020	5250	4270	18,7	5190	5240	-	3643	3520	3,4
TÇK	(mg/L)	1548	2760	2230	19,2	2730	2700	1,1	1925	1809	6
KOİ	(mg/L)	2528	2044	1504,8	26,4	1488	800	46,2	2044	1245	39,1
TOK	(mg/L)	669	593,7	410,7	30,8	885,2	375,4	57,6	568	323	43,1
AOX	(mg/L)	2,330	1,288	0,522	59,5	0,601	0,834	-	0,425	0,455	-
Renk (λ ortalama)	(abs)	1,253	0,287	0,087	69,8	0,653	0,786	-	0,268	0,071	73,5
SO ₄ ²⁻	(mg/L)	572,9	2440	2360	3,3	1970	1920	2,5	1880	1870	0,5
Demir +2	(mg/L)	1,65	293,5	62,2	78,8	372,5	303,7	18,5	111	6,9	93,8
Demir +3	(mg/L)	3,03	1492	192,65	87,1	1493	1395	6,6	928	69,1	92,6
Fenol	(mg/L)	9,04	4,64	3,45	25,7	13,50	3,60	73,3	14,72	2,96	79,9
J	L/m ² .sa	535				115			533		

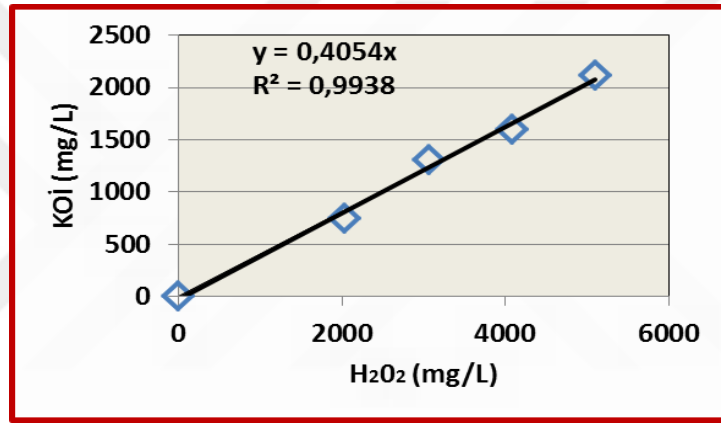
MPF-36/ESNA membran konfigürasyonu sonucunda elde edilen konsantrelerin karıştırılması sonrasında, konsantre karışımlarının İOP/batık UF hibrit reaktörü ile arıtılması ile elde edilen organik madde giderimlerinde Foto-Fenton (UVA-365) /UP020 hibrit prosesi %46,2 KOİ giderimi ve %57,6 TOK giderimi ile en yüksek verim elde edilmiştir. Fakat demir ilavesi ile gerçekleştirilen Fenton ve Foto-Fenton proseslerinde kullanılan H₂O₂ miktarının yanı sıra, kalan demir miktarının da kontrol altında tutulması proses sonrasında nihai atığın arıtım maliyetinde önemli bir noktadır. Bu sebepten ötürü, kimyasal kullanımının olduğu Fenton prosesi gibi kimyasal ileri oksidasyon proseslerinde, kalıntı Fe²⁺ ve Fe³⁺ gibi inorganik parametrelerin de organik madde giderimiyle beraber kontrol altında tutulması gerekmektedir. KOİ analizlerinde, kalıntı hidrojen peroksitten kaynaklanan girişimleri belirlemek amacıyla Şekil 3.1'de verilen KOİ-H₂O₂ ilişki denklemi belirlenmiş; bu denklem kullanılarak, H₂O₂ varlığındaki KOİ düzeltmeleri yerine getirilmiştir. Daha az H₂O₂ kullanımı ile birlikte kimyasal tüketiminin azaltıldığı ve UF süzöntü çıkışında %92,6 oranında Fe³⁺ giderimi sağlanarak Fe³⁺ konsantrasyonunun 69,1 mg/L' a kadar düştüğü Foto-Fenton (UVC-254)/UH050 hibrit prosesinin, üç proses arasında en iyi performansı gösteren proses olduğu %43,1 TOK giderimi ve %39,1 KOİ giderim verimi, 533 L/m².sa' lik yüksek süzöntü akısı ile söylenebilir. Ayrıca hibrit proses sonrasında UF çıkışında organik madde giderimine bakıldığında, TOK ve KOİ değerleri sırasıyla 323 mg/L ve 1245 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, İOP/batık UF hibrit reaktöründe konsantre karışımlarının arıtımı sonucu elde edilmiş olan su kalite parametrelerinin filtrasyon performansları (E_i, TÇK, TOK, KOİ, Cl⁻, SO₄²⁻ ve renk) açısından Fenton, foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) için Tablo 3.6' de özetlenmiştir.

Tablo 3.6. İOP/batık UF hibrit prosesinin genel performansı

	pH	E _i (µS/cm)	TÇK (mg/L)	TOK (%)	KOİ (%)	Renk (A)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	J (L/m ² .sa)
Fenton	2,57	4270	2230	31	26	0,25	120,0	6050	535
UV-A	2,49	5240	2700	58	46	0,79	125,0	1970	120
UV-C	3,17	3520	1810	43	39	0,09	139,5	425,5	533

Kâğıt endüstrisi atıksu konsantreleri ile yapılan İOP/batık UF hibrit uygulamalarında, optimum olarak belirlenen sürelerde (56, 42, 60 dk.) her üç proses için, TOK ve KOİ giderim verimleri kâğıt endüstrisi ön çöktürme çıkışından temin edilen atık su ile

daha önceden belirlenen optimum işletme şartlarının, oluşan konsantre akımın arıtımında yeterli gelmemesi nedeniyle düşük seviyelerde olmaktadır. Atıksu özelliğine bağlı olan önemli işletme parametrelerinin özellikle H₂O₂ konsantrasyonu ve buna bağlı olarak gerçekleşmekte olan demir tüketimi, işletme süresi gibi proses parametreler olduğu açıkça görülmektedir. Kullanılan ham giriş atık su değerlerinin, konsantre akımının İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtılması sonrasında ortaya çıkan süzüntü suyunun TOK ve KOİ değerleriyle yakın olmasından ötürü elde edilen süzüntü suyu NFgevşek/NFsıkı membran girişine verilecektir. Membran çıkış suyu kalitesini bozacak düzeydeki İOP reaktöründeki atık su kalitesinin eşik işletim değerleri yapılan işlemler için temel ölçüt olacaktır.



Şekil 3.7. KOİ-H₂O₂ ilişki grafiği

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünya genelinde, kâğıt endüstrisi gibi yoğun su tüketilen endüstrilerde su teminine ve atık su arıtımına yönelik bütünleşik teknolojilerin geliştirilerek, çevre korumaya odaklı, uygulanabilirliği yüksek su ve atık su yönetimi yaklaşımlarının faaliyete geçirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir.

Bu bağlamda, çalışmada kâğıt endüstrisi atıksularının NF membranlar ile birlikte arıtılarak su geri kazanımı için literatürden etkinliği bilinen en uygun NFgevşek/NFsıkı membran yapılandırılmasının tespiti çalışması yürütülmüştür. 8 farklı NF membranı kullanılarak yapılan deneyler sonucunda MPF36/ESNA membran yapılandırılmasının kâğıt endüstrisi atıksuyundan su geri kazanımında en uygun membran yapılandırma sistemi olduğu kanaatine varılmıştır. Kesikli çalışmalar sonucunda birleşik membran sistemi ile pH 7,35, iletkenlik 144 $\mu\text{S}/\text{cm}$, TOK 13 mg/L ve KOİ 28 mg/L değerlerine ulaşılarak endüstride yeniden kullanılabilir çıkış suyunun üretilebildiği görülmüştür.

Sürekli çalışmalar sonucunda ise, NFgevşek/NFsıkı membran ile sırasıyla 49 L/m².sa ve 22 L/m².sa' lik süzüntü akılarında NFsıkı sonrasında, %96,3 KOİ giderimi ve %95,9 TOK giderimi elde edilmiş ve nihai olarak çıkış suyunda 71,01 mg/L KOİ ve 19,07 mg/L TOK değerlerine ulaşılarak, basınçlı membran sistemi ile sistem işletim limitleri dahilinde %80 oranında su geri kazanımı sağlanmıştır. Daha sonra, elde edilen konsantre karışımlarının İOP/batık UF hibrit reaktörü ile arıtılması sonucu organik ve inorganik madde giderimleri ve süzüntü akı değerleri göz önünde bulundurulduğunda, foto-Fenton (UVC-254)/UH050 hibrit prosesinin 6.0 H₂O₂/TOK ve 7.0 H₂O₂/Fe²⁺ oranlarında, %39,1 KOİ giderimi ve %43,1 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 533 L/m².sa' lik yüksek süzüntü akısı dahilinde üç proses arasındaki kıyaslamada en iyi performansı gösteren foto- Fenton (UVC-254) prosesi sonunda UF çıkış suyu değerleri reaktör içerisinde H₂O₂ tamamen tükenmediği için ancak 321 mg/L TOK ve 1245 mg/L KOİ değerlerine kadar düşmüştür. Oluşan konsantrenin İOP/batık UF hibrit prosesi ile arıtım işlemi sonrasında ortaya çıkan süzüntü suyunun TOK ve KOİ değerleri kullanılan kâğıt atık suyundaki değerler ile yakın değerler

olduğundan ötürü elde edilen süzüntü suyunun NFgevşek/NFsıkı membran girişine verilmesi vasıtasıyla konsantre atık minimizasyonu sağlanmıştır. Konsantre atıkların sahada nihai bertarafı için pratikte tercih edilebilir 3 bertaraf etme yöntemi olarak; insinerasyonla yakma, düzenli depolama ve merkezi arıtma tesisine vererek arıtma, olarak öne çıkmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkarak, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, kâğıt endüstrisi gibi su tüketiminin yoğun olduğu endüstrilerde, uygun işletme şartlarının tespiti yapılarak bütünleşik membran sistemi ile etkili, yüksek oranda ve iyi kalitede su geri kazanımı ile birlikte atık hacmi ve atık yükü azaltılmış membran konsantresi üretimi ile beraber konsantre akımların bertarafından ortaya çıkacak çevre kirlenmesi problemlerinin önüne geçilmiş olunacaktır.

KAYNAKLAR

Akgül, D., Türkiye’de ters osmoz ve nanofiltrasyon sistemleri ile içme ve kullanma suyu üretiminin maliyet analizi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 222164.

Amat, A.M., Arques, A., Miranda, M.A., Lo’pez., F, Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry, *Chemosphere*, 2005, **60**, 1111–1117.

APHA, AWWA, Standart Methods for the Examination of Water and Wastewaters, 21th ed., American Public Health Association Publication, Washington, USA, 2005.

Aslan M., *Membran Teknolojileri*, 1.baskı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara, 2016.

Baker R., W., *Membran Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., 2004.

Camcıoğlu Ş., Özyurt B., Hapoğlu H., Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Kağıt Atık Suyu Arıtımında pH Kontrolü, *Anadolu University Journal Of Science And Technology –A Applied Sciences and Engineering*, 2015, **16**(2).

Camcıoğlu Ş., Özyurt B., Hapoğlu H., Effect of process control on optimization of pulp and paper mill wastewater treatment by electrocoagulation, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **111**, 300-319.

Can Doğan E., Aydın C., Kırıl Mert B., Narcı A.O., Kılıçoğlu Ö., Akbacak U.A., Durna E., Kâğıt endüstrisi atıksularının fenton ve fotofenton prosesleri ile optimum arıtılabilirliğinin araştırılması, *11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Cilt II, Uludağ Üniversitesi & Çevre Mühendisleri Odası, Bursa, 147-166, 15-17 Ekim 2015.

Can Doğan E., Aydın C., Kırıl Mert, B. Narcı A. O., Kılıçoğlu Ö., Akbacak, U. A., Kâğıt endüstrisi atıksularının nanofiltrasyon membran ile arıtımında uygun membran seçimi ve yeniden kullanılabilirliği, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **23**(3), 279-287, 2016.

Ceren, A., Akışkan yataklı biyofilm reaktörde kâğıt sanayi sentetik atıksuyunda substrat gideriminin kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2003, 135610.

Chanworrawoot K., Hunsom M., Treatment of Wastewater From Pulp and Paper Mill Industry by Electrochemical Methods İn Membrane Reactor, *Journal of Environmental Management*, 2012, **113**(30), 399-406.

Ciputra S., Antony A., Phillips R., Richardson D., Leslie G. “Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent”. *Chemosphere*, 2010, **81**(1), 86-91.

Gönder Z, Arayıcı S, Barlas H. “Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: effects of operating conditions on membrane fouling”. *Separation and Purification Technology*, 2011, **76**, 292-302.

Gönder Z.B., Arayıcı S., Barlas H., Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater Using Ultrafiltration Process: Optimization of the Fouling and Rejections, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**(17), 6184–6195.

Gürtekin E., Şekerdağ N., Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2008, **3**, 229-236.

Jaafarzadeh N., Omidinasab M., Ghanbari F., Combined Electrocoagulation and UVBased Sulfate Radical Oxidation Processes for Treatment Of Pulp And Paper Wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, **102**, 462-472.

Kamali M., Khodaparast Z., Review on recent developments on pulp and papermill wastewater treatment., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **114**, 326-342.

Kav, M., F., Adana Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Sularının İleri Arıtma Yöntemleri (Fizikokimyasal Yöntemler: Pıhtılaştırma- Yumaklaştırma + Perlit Filtrasyon) Kullanılarak Tekstil Endüstrisinde Proses Suyu Olarak Geri Kazanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 283238.

Kılıçoğlu Ö., Kâğıt Atıksularından İleri Oksidasyon/Ultrafiltrasyon Hibrit Sistemi Kullanılarak Organik Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398868.

Koyuncu İ., Hasar H., Keskinler B., Uyak V., Öztürk İ., Köseoğlu-İmer D., Y. Taşkan, E. Erşahin, M.E. Özgün, H. Eyvaz, M. Dereli, R.K. Köse Mutlu, B. Zeytuncu, B. Güçlü, S. Türken, T. Taşdemir-Şengür, R. Kaya, R. Paşaoğlu, M.E. Yüksekdağ, A. Ağtaş, M. Ürper, M. Özbey Ünal, B. Salmanlı, Ö.M. Korkut, S. Yazagan, A. Altınay, A., D., *Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları*, 1.baskı, Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Ankara, 2018.

Mahesh S., Prasad, B., Mall, I. D., Mishra, I. M., Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, **45**, 2830-2839, 2006.

Mänttärä M., Kuosa M., Kallas J., Nyström M., Membrane Filtration and Ozone Treatment of Biologically Treated Effluent from The Pulp And Paper Industry, *Journal of Membrane Science*, 2008, **309**(1-2), 112-119.

Mauchauffe S., Denieul MP., Coste M., Industrial Wastewater Re-Use: Closure of Water Cycle in The Main Water Consuming Industries--*The Example of Paper Mills, Environ Technol.*, 2012, **33**(19-21),2257-62.

Negaresh E, Antony A, Bassandeh M, Richardson D, Leslie G. Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration. *Chemical Engineering Reserach and Design*, **90**, 576-583,2012.

Odabaşı S. Ü., Maryam B., Büyükgüngör H., Fenton ve Fotofenton Prosesleri ile Atıksudaki Aspirinin Giderim Verimliliğinin Karşılaştırılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* Cilt **6** (ICOCEE 2017 Özel Sayı), DOI:10.17100/nevbiltek.322564 , 326-332.

Özçelep Z.B., Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Membran Prosesleriyle İleri Arıtımı, Doktora Tez, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 282844.

Özçelik, Ç., Kâğıt Endüstrisi Atık Sularının Arıtımı ,Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitirme Ödevi, s.60, 2002.

Perez M., Torrades F., Domenech X., Peral J., Treatment of Bleaching Kraft Mill Effluents and Polychlorinated Phenolic Compounds with Ozonation, *J Chem Technol Biotechnol*, 2002,**77**, 891.

Salt, Y., Dinçer, S., Özel Ayırma İşlemlerinde Bir Seçenek: Membran Prosesleri, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2006.

Singh, P., Thakur I. S., Color removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluents by microorganism in two steps bioreactor, *Bioresource Technology*, 2006, **97**, 218-223.

Soyer N., Avrupa Birliği'ne Uyum Sürecinde Türkiye'de Kâğıt Sektörü için Çevre Standartları ve Atık Kâğıt Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004, 154512.

Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F., The Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent: A Review, *Bioresource Technology*, 2001, **77**, 275-286.

Usta H., İstanbul Ticaret Odası Kâğıt Sektörü Profil Araştırması, *İstanbul Ticaret Odası*, GTİP 48.00/KAĞ, 38, 2003.

Yaşar A., Can Doğan E., Ayberk H.S., Aydın C. Kentsel arıtılmış atıksulardan sulama suyu geri kazanımında ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerinin etkinliklerinin belirlenmesi *11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 15-17 Ekim 2015.

Yıldız Töre G., Kaykioğlu G., Gürkan R., Membran Teknolojisi İle Geri Kazanılmış Tekstil Atıksularının Ürün Kalitesine Olan Etkisinin Değerlendirilmesi- MEM-TEK, Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Bap Proje Kapanış Raporu, NKUBAP.00.17.AR.13.09, **65**, 2015.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aydiner C., Can Doğan E., Kırıl Mert B., Narcı A.O., Durna E., **Akbacak U.A.**, Kâğıt Atıksularından Bütünleşik Membran Sistemi ile Su Geri Kazanımı ve Konsantre Atık Minimizasyonu, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2017, **21**(2), 252-260.

Can Dogan E., Aydiner C., Kırıl Mert B., Narcı A.O., Kılıçoğlu Ö., Durna E., **Akbacak U.A.**, Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Yeniden Kullanımında Uygun Nanofiltrasyon Membranların Belirlenmesi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2017, **23**(3), 280-288.

Can Dogan E., Aydiner C., Kırıl Mert B., Narcı A.O., Kılıçoğlu Ö., **Akbacak U.A.**, Durna E., Kâğıt Endüstrisi Atıksularının Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Optimum Arıtılabilirliğinin Araştırılması, *11. Çevre Mühendisliği Kongresi*, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 15-17 Ekim 2015.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Kocaeli ilinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini doğduğu şehirde tamamladı. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne başladı ve 2014 yılında mezun oldu. Bitirdiği yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

