

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ISLAK HAVA OKSİDASYONU VE ADSORPSİYON
YÖNTEMLERİ İLE SELÜLOZ AĞARTMA ATIKSUYUNUN
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Çevre Müh. Serap KETİZMEN

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİ

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ISLAK HAVA OKSİDASYONU VE ADSORPSİYON
YÖNTEMLERİ İLE SELÜLOZ AĞARTMA ATIKSUYUNUN
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serap KETİZMEN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 13 Haziran 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 25 Temmuz 2008



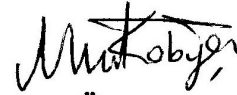
Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr. Sevil VELİ



Üye

Yrd.Doç.Dr. Ayla ARSLAN



Üye

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde artarak devam eden sanayileşme su kirliliği sorununu da beraberinde getirmektedir. Oluşan su kirliliğinde kağıt endüstrisi gibi klor ile ağartma prosesinin bulunduğu ve boyama proseslerinin kullanıldığı endüstriler önemli yer kaplamaktadır.

Adsorplanabilir organik halojenlerin, kimyasal oksijen ihtiyacının, rengin ve en önemlisi bu parametrelerin neden olduğu toksisite canlı hayatını ciddi şekilde tehdit eden riskler oluşturmaktadır. İnsan ve diğer canlılar üzerinde birçok hastalıklara neden olmaktadır.

Tüm çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, samimiyetini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen bilgileri ile bana yol gösteren değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç.Dr. Sevil VELİ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca bölüm başkanı Prof. Dr. Savaş AYBERK'e ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ayla ARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Öğrenimim süresince her zaman yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Nezih KÖPRÜBAŞI'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Efgan KİBAR'a, ayrıca manevi desteklerinden dolayı değerli mesai arkadaşlarım Güler KARACA'ya ve Jale BALTA ATEŞ'e, değerli arkadaşlarım Funda KOCA, Metin PINARCI'ya, Emre ERGENÇ ve Kazım ÖZEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu çalışmayı emeklerinin karşılığını hiçbir zaman ödemeyeceğim Ferda KETİZMEN'e ve Münir KETİZMEN'e, en önemlisi babam, Sait KETİZMEN'e ithaf ederim.

Serap KETİZMEN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET	ix
İNGİLİZCE ÖZET	x
1. GİRİŞ	1
2. KÂĞIT ÜRETİMİ VE KÂĞIT ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN ÇEVRE SORUNLARI.....	3
2.1. Kâğıt Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	3
2.1.1. Kâğıt üretimi aşamaları	3
2.1.2. Kâğıt hamurunun hazırlanması	4
2.1.2.1. Mekanik proses ile kâğıt hamurunun hazırlanması.....	4
2.1.2.2. Kimyasal proses ile kâğıt hamurunun hazırlanması.....	5
2.1.2.2.1. Sülfat (Kraft) prosesi	5
2.1.2.2.2. Sülfite prosesi	5
2.1.2.3. Kimyasal ve mekanik prosesler ile kâğıt hamurunun hazırlanması.....	6
2.2. Kâğıt Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları.....	6
3. KÂĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	7
3.1. Biyolojik Arıtma	8
3.1.1. Aktif çamur sistemi	9
3.1.2. Anaerobik arıtma.....	10
3.1.3. Bir fungal reaktör kullanımı ile giderim.....	10
3.2. Fizikokimyasal Giderim	10
3.2.1. Kimyasal çöktürme	10
3.2.2. Koagülasyon ve flokülasyon.....	11
3.2.3. Demir kompleksleri ile katalizlenmiş fenton tipi reaksiyonlar ile giderim.....	12

3.2.4. Islak hava oksidasyonu ile giderim.....	12
3.2.5. Adsorpsiyon yöntemi ile giderim.....	12
4. ISLAK OKSİDASYONU VE ADSORPSİYON PROSESLERİ.....	13
4.1. Islak Hava Oksidasyonu Prosesi.....	13
4.1.1. Islak oksidasyon prosesinin endüstriyel uygulama alanları	14
4.2. Adsorpsiyon Prosesi.....	15
4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	15
4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	16
4.2.3. Biyolojik adsorpsiyon	16
4.2.4. Adsorbentlerin özellikleri.....	16
4.2.5. Adsorbent çeşitleri	17
4.2.5.1. Doğal adsorbentler	17
4.2.5.1.1. Perlit	17
4.2.5.1.2. Kitosan.....	18
4.2.5.1.3. Zeolit.....	18
4.2.5.1.4. Selüloz	18
4.2.5.1.5. Kil.....	19
4.2.5.2. Yapay adsorbentler.....	19
4.2.5.2.1. Endüstriyel atıklar	19
4.2.5.2.2. Tarımsal atıklar	20
4.2.5.2.3. Aktif karbon	20
4.2.5.2.4. Aktif alumina	22
4.2.5.2.5. Reçine	22
5. MALZEME VE YÖNTEM.....	23
5.1. Numune Alınan Tesisin Tanımı.....	23
5.1.1. Tesiste kullanılan hammaddeler	24
5.1.1.1. Kendir.....	24
5.1.1.2. Antrakininon	24
5.1.2. Proses kademeleri	25
5.1.2.1. Kendir kesme	25
5.1.2.2. Pişirme.....	26
5.1.2.3. Yıkama	26
5.1.2.4. Dövme	26

5.1.2.5.Beyazlatma	26
5.1.2.6.Selüloz depolama	26
5.1.3. Atıksu karakterizasyonu	28
5.2. Analitik ve Deneysel Prosedür	28
5.2.1. Islak hava oksidasyonu prosesi düzeneği ve deneysel prosedür.....	29
5.2.1.1. Kullanılan katalizörler	29
5.2.2. Adsorpsiyon prosesi düzeneği ve deneysel prosedür.....	31
5.2.2.1. Kullanılan adsorbentler	32
5.2.3. Analitik prosedür.....	33
5.2.3.1. Adsorplanabilir organik halojenler	34
5.2.3.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı	35
5.2.3.3. Toplam organik karbon	36
5.2.3.4. Renk.....	37
5.2.3.5. Bulanıklık	37
5.2.3.6. pH.....	38
5.2.3.7. Klorür	38
5.2.3.8. Toksikite.....	38
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
6.1.Islak Hava Oksidasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları	42
6.2.Toksikite Analizleri.....	53
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1: Islak hava oksidasyonu prosesi süresince organik bileşiklere ait akış Diyagramı	13
Şekil 5.1: Tesis Fotoğrafı	23
Şekil 5.2: 1,4 benzokinon kimyasal yapısı.....	24
Şekil 5.3: Antrokinon kimyasal yapısı.....	25
Şekil 5.4: Tesise ait üretim akış şeması	27
Şekil 5.5: Islak oksidasyon prosesi düzeneği.	29
Şekil 5.6: Adsorpsiyon yönteminde kullanılan çalkalayıcı.....	31
Şekil 5.7: Kitosanın kimyasal yapısı.....	33
Şekil 5.8: Hach Lange DR 5000 spektrofotometre cihazı.....	33
Şekil 5.9: Hach DRB 200 ısıtıcı cihazı.	34
Şekil 5.10: (a) AOX deney tüpü, (b) karbon disk tutucu, (c) yıkama kapağı.....	35
Şekil 5.11: Hana pH 211 pH metre.....	38
Şekil 5.12: Luminometre cihazı (Aboatox).....	39
Şekil 5.13: Toksikite analizleri için Grant BOEKEL marka inkübatör.	39
Şekil 5.14: Standart %2'lik NaCl, standart %20'lik NaCl çözeltisi ve bakteri kitleri (aboatox).....	40
Şekil 6.1: Birinci kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi.....	44
Şekil 6.2: Birinci kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi.....	45
Şekil 6.3: Birinci kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi.....	45
Şekil 6.4: Üçüncü kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi.....	47
Şekil 6.5: Üçüncü kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi.....	47
Şekil 6.6: Üçüncü kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi.....	48
Şekil 6.7: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi.....	49
Şekil 6.8: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı arıtımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi	49

Şekil 6.9: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı artımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi.....	50
Şekil 6.10: Üçüncü kademe atıksuyunun süreye bağlı artımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi.....	51
Şekil 6.11: Üçüncü kademe atıksuyunun süreye bağlı artımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi.....	51
Şekil 6.12: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı artımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi.....	52

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1: Kağıt hamuru beyazlatma atıksularının kireç ve polietilenimin ile çöktürülmesi(Haberl ve diğ., 1991).....	11
Tablo 5.1: Kağıt endüstrisi ağartma prosesi aşamaları	28
Tablo 5.2: Klor ile ağartma yapan kağıt endüstrisi atıksu özellikleri.....	28
Tablo 5.3: Katalizörlere ait yüzey alanı ve metal içerik özellikleri.....	31
Tablo 5.4: Doğal zeolitin (Aqua – Multalite) kimyasal bileşimi.....	32
Tablo 5.5: Toplam inorganik karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri	36
Tablo 5.6: Toplam karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri	37
Tablo.5.7: Toplam inorganik karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri.....	37
Tablo 5.8: Toplam karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri.....	37
Tablo 6.1: Islak hava oksidasyonu prosesi ve adsorpsiyon yöntemleri ile yapılan çalışmalarda kullanılan katalizörler ve adsorbentler ile deney şartları	41
Tablo 6.2: Birinci kademe atıksuyunun ileri arıtım sonrası karakterizasyonu.....	43
Tablo 6.3: Üçüncü kademe atıksuyunun ileri arıtım sonrası karakterizasyonu	46
Tablo 6.4: Üçüncü kademe atıksuyunun %50-50Cu-CeO ₂ katalizörlüğünde, 200°C ve 250°C’de ıslak hava oksidasyonu ile arıtımı sonrası karakterizasyonu.....	48
Tablo 6.5: Üçüncü kademe atıksuyunun %50-50 Cu-CeO ₂ katalizörlüğünde, 90dk ve 150dk reaksiyon süresi ile ıslak hava oksidasyonu ile arıtımı sonrası karakterizasyonu.....	50
Tablo 6.6: Toksikite Birim Aralıkları ve Değerleri	52
Tablo 6.7: Tüm Analizler İçin Toksikite Test Sonuçları.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	:Askıda Katı Madde
ALPAC	:Cornwall ve Alberta Pasifik Orman Endüstrileri
AOX	:Adsorplanabilir Organik Halojenler
BOİ	:Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EC ₅₀	:Effect Concentration Affecting 50% of Tested Individuals
EC ₂₀	:Effect Concentration Affecting 20% of Tested Individuals
EOX	:Ekstrakte Olabilen Organik Halojenler
FDA	:Food and Drug Administration
FTU	:Formazine Turbidity Unit
FWPCA	:Federal Water Pollution Control Act
IHO	:Islak Hava Oksidasyonu
KOİ	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TC	:Toplam Karbon
TIC	:Toplam İnorganik Karbon
TOK	:Toplam Organik Karbon
TU	: Toksikite Birimi
Pt-Co	:Platinyum – Kobalt Renk Birimi

ISLAK HAVA OKSİDASYONU VE ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ İLE SELÜLOZ AĞARTMA ATIKSUYUNUN ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

SERAP KETİZMEN

Anahtar Kelimeler: Islak hava oksidasyonu, adsorpsiyon, selüloz ağartma atıksuyu, adsorplanabilir organik halojenler, kimyasal oksijen ihtiyacı, toksisite.

Özet: Bu çalışmada, kâğıt endüstrisi atıksuyunun ıslak oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada, atıksuyun konvansiyonel karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bu kapsamda KOİ, TOK, AOX, pH, iletkenlik, klorür, renk, bulanıklık gibi parametreler analiz edilmiştir. Islak oksidasyon ile giderimde $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$ metal oksitlerinin birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan metal destekli katalizörler, adsorpsiyon ile giderimde ise adsorbent olarak kitosan ve zeolit kullanılmıştır. Her iki arıtım yöntemlerinden elde edilen verilere göre karakterizasyonu yapılan parametrelerin giderim verimleri hesaplanmıştır.

Selüloz ağartma atıksuyunun arıtılabilirliğine katalizör olarak %50-50 Cu-CeO₂ katalizörünün kullanıldığı IHO prosesi ile çalışılarak sıcaklık ve süre parametrelerinin giderim verimlerine etkileri incelenmiştir.

Ayrıca kâğıt endüstrisi atıksularının alıcı ortamda zooplankton ve balıklar üzerinde toksik etkilerinin belirlenmesi için microtox kullanılarak toksisite testleri yürütülmüştür. Testlerin sonucunda birinci kademe ham suyun toksik, üçüncü kademe ham suyun çok toksik olduğu görülmüştür. Toksik etkinin olması, fabrikada hızlandırıcı olarak antrokinon kimyasalının kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

THE EXAMINING OF REMOVAL OF CELLULOSE BLEACHING WASTEWATER BY WET AIR OXIDATION AND ADSORPTION METHOD

SERAP KETİZMEN

Key words: Wet air oxidation, adsorption, cellulose bleaching wastewater, adsorbable organic halogen, chemical oxygen demand, toxicity

Abstract: The aim of this study is to examine the removal of the paper industry wastewater with wet oxidation and adsorption methods. In this study, conventional characterization of the wastewater is performed. Because of this, the parameters such as KOI, TOK, AOX, pH, conductivity, chloride, color and turbidity was analyzed. In wet oxidation case, metal supported catalysts that was prepared with collapsing method of $\text{CuO}_x\text{-CoO}_x\text{-CeO}_2$ metals oxides was used and in adsorption case, kitosan and zeolite was used as absorbents. With the data of both treatment methods, the efficiency of the characterized parameters was calculated.

With studying WAO process in which the catalyst 50–50%Cu-CeO₂ was used as a catalyst of the treatment of cellulose bleaching wastewater, the effect of the parameters; the heat and the time, on the removing efficiencies were examined.

In addition, to obtain the toxicity effects of the paper industry wastewaters on the zooplankton and fishes at a receiver environment, toxicity tests were executed by using microtox. As results of the tests it was seen that first level pure water was toxic, third level pure water was very toxic. Cause of the toxicity was seen the using of the chemical, anthraquinone like accelerating in the plant.

1. GİRİŞ

Çevre kirliliğindeki artışlarda endüstriyel kirlilik kaynaklarının payı diğer kirlilik kaynaklarına göre oldukça fazladır. Bunun nedeni, endüstriyel kirleticilerin kimyasal oksijen ihtiyacının yüksek, biyolojik parçalanabilirliğinin düşük ve toksik olmalarıdır. Bu kirletici parametreler, doğaya önemli düzeylerde zarar vermekte ve geri döndürülemez etkiler bırakmaktadır. Bu da, doğal dengeyi etkileyerek ekosistemi değiştirip, ekosistemdeki besin döngüsüne katılarak canlıları etkileyebilmektedir. Farklı endüstri alanlarında gerek kullanılan maddeler gerekse proses özelliklerine göre farklı türlerde atığın ortaya çıkması söz konusudur. Mevcut kirleticilerin kontrolü, uygulanan arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi, giderek artan çevre kirliliği göz önüne alındığında zorunlu hale gelmektedir. Bu nedenle deşarj standartları gibi kirlenme kontrolü mevzuatının geliştirilmesinde ve uygulanmasının sağlanmasında detaylı çalışmalar ve değerlendirmeler gerekmektedir.

Endüstri dallarından kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi Türkiye’de ve diğer ülkelerde çevre kirliliğine neden olan en önemli endüstriler arasındadır. Kâğıt imalatı prosesleri, hammaddenin hazırlanması, hamur haline getirme, pişirme sıvısından kâğıt hamurunun ayrılması, ağartma, stok hazırlama ve son olarak kâğıt üretimi proseslerinden oluşmaktadır. Ağartma prosesinde lignin ve diğer renkli bileşikler kimyasal maddeler ile giderilmektedir. Ağartma maddesi olarak klor ve klordioksit en yaygın olarak kullanılan kimyasallar arasında yer almaktadır. Ağartmada klor bazlı maddelerin kullanımı, klorlu organik bileşiklerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu klorlu bileşiklerin miktarı, adsorplanabilir organik halojenler olarak tanımlanmaktadır. Klorlu organik bileşikler, dayanıklı kirleticiler olmakla birlikte, hidrofobik özelliklerine bağlı olarak besin zincirine katılarak, balık ve insanlarda birikime neden olmaktadır.

Bölüm 4’de daha ayrıntılı anlatılacak olan ıslak hava oksidasyonu ve adsorpsiyon prosesleri ileri arıtım prosesleridir. Bu proseslerden ıslak hava oksidasyonu yüksek sıcaklık ve basınç altında serbest O₂ yani hava kullanılarak organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O son ürünlerine parçalanması esasına dayanmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ise bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimi esasına dayanmaktadır. Katalizör kullanılarak uygulanan bu yöntemde atıksudaki kirletici parametrelerin adsorplanması ile giderilmesi sağlanmaktadır.

Bu çalışmada, ıslak hava oksidasyon ve adsorpsiyon proseslerinin atıksu arıtımında uygulanması ele alınacaktır. Çalışmanın ilk aşamasında metal destekli katalizörler kullanılarak ıslak hava oksidasyonu yöntemi ile zeolit ve kitosan adsorbentleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderim sağlanacak ve AOX, KOI, Klorür, Renk ve Bulanıklık parametrelerinin giderim verimleri incelenecektir. Bu giderim verimlerinden yola çıkılarak uygun katalizörler seçildikten sonra çalışma tekrarlanacak ve diğer çalışmalarda da uygun katalizör kullanılarak farklı sıcaklık ve farklı reaksiyon süreleri ile çalışma tamamlanacaktır. Bu amaçla, iki farklı karakterdeki atıksu numunesi kullanılacaktır. Bunlardan ilki, ağartma kademesinde klor kullanılan kâğıt endüstri proseslerinden, klor ile ağartmanın yapıldığı birinci kademe çıkış suyu, ikincisi ise, Hipo Sodyum ile yıkamanın yapıldığı üçüncü kademe çıkış suyu kullanılacaktır.

2. KÂĞIT ÜRETİMİ VE KÂĞIT ÜRETİMİNDEN KAYNAKLANAN ÇEVRE SORUNLARI

Kâğıt en geniş anlamda, lifsel yapılu çeşitli hammaddelerden elde edilen ve çok farklı kullanım alanlarına sahip bir ürün olarak tanımlanabilmektedir. Teknik açıdan ise kâğıt, lifsel yapılu hammaddelerin kesme, saçaklanma, su emdirme ve kurutma gibi işlemler sonucunda hidrojen bağlanması oluşumuyla düzgün bir tabaka haline dönüştürülmüş şekli olarak tanımlanabilmektedir (Gurboy ve diğ., 2002).

Kâğıt sektörü, odun, yıllık bitkiler ve selüloz, odun hamuru, eski kağıt hamuru gibi artık kağıt hammaddelerinden üretilmesi ile bu ara ürünlerin, farklı mekanik ve kimyasal işlemler ile kağıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren sanayi koludur (Pokhrel ve diğ., 2004)

2.1. Kâğıt Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Kâğıt üretiminde kullanılan başlıca hammadde selülozdur. Bunlar, odundan elde edilen ve beyazlatılmış veya beyazlatılmamış selülozları kapsayan kimyasal odun selülozları, odundan elde edilen ve mekaniksel, termo-mekaniksel ve kimyasal termo-mekaniksel olarak üretilen odun hamurları, odun dışındaki yıllık bitkilerden üretilen hamur selülozları veya atık kâğıt hamurlarıdır (Usta H., 2004).

2.1.1. Kâğıt üretimi aşamaları

Kâğıt üretimi genel olarak, odundan kâğıt üretimi, odunun yongalanması, pişirilmesi ve selülozun ayrılması gibi işlemlerin uygulanması nedeniyle daha fazla enerji tüketmektedir. Selülozdan kâğıt üretimi ise daha maliyetli olmasına karşılık enerji tüketimi açısından incelendiğinde daha avantajlı olmaktadır (Anonim a, 1997).

Kâğıdın üretim aşaması iki ana kısımdan oluşur. Bunlar lifin yapısındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılarak kâğıt üretimine uygun hale getirilmesi ve kâğıdı oluşturan materyaller ile lifin karıştırılmasıdır. Odun yada diğer bitkisel kaynaklardan selüloz kâğıt hamurunun hazırlanması ile lifler ana maddeden ayrılmakta, gerekli durumlarda katkı maddelerinin ilavesi ile kâğıt hamurundan suyun uzaklaştırılması ile kâğıt üretimi gerçekleştirilmektedir (Usta H., 2004).

2.1.2. Kâğıt hamurunun hazırlanması

Kâğıt hamurunun hazırlanması, kısaca lignoselülozik maddelerin mekanik, termal ve kimyasal yollarla lifler sarası bağlantı kuvvetlerini zayıflatarak veya yok ederek liflerin serbest hale getirilmesi şeklinde özetlenebilir (Kırcı H., 2003).

Bu aşamada lifler kâğıt oluşturmak üzere ayrılır, bu olay selüloz ve ligninin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Ticari kâğıt üretimi hazırlanırken mekanik, kimyasal ve mekanik, termo-mekanik ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

2.1.2.1. Mekanik proses ile kâğıt hamurunun hazırlanması

Mekanik hamur üretimi, liflendiricilerle oduna mekanik enerji uygulayarak kimyasal yapıya fazlaca müdahale etmeden lifleri serbest hale getirme işlemidir (Eroğlu H., 1990).

Mekanik kâğıt hamuru prosesinde ağaç kütüklerinin kabuğu ayrılmakta ve liflerin ayrılması için değirmen taşında dövülmektedir. Mekanik sürtünmeden dolayı proseste sıcaklık 15°C civarında olmakta ve bu sıcaklık liflerin ayrılmasını sağlamaktadır. Liflerin mekanik işlemlerden dolayı zarar görmesi ve dayanıksız kâğıt oluşumuna neden olması prosesin dezavantajları olabilmektedir.

2.1.2.2. Kimyasal proses ile kâğıt hamurunun hazırlanması

Kimyasal kâğıt üretimi prosesinde kimyasal madde ilavesiyle lignin çözülerek liflerin ayrılması sağlanmakta ardından lifler yıkanarak ligninden uzaklaştırılmaktadır. Böylece elde edilen kimyasal kâğıt hamuru daha beyaz, parlak, sağlam ve ışığa daha dayanıklı olabilmektedir. Kimyasal proses hem teknik hem de ekonomik olarak daha avantajlıdır.

2.1.2.2.1. Sülfat (Kraft) prosesi

Bu proste ağaç yongaları sodyum hidroksit çözeltisi ile pişirilmektedir. Proses, saman ve ağaç kırıntıları üzerine uygulanmaktadır. Kullanılan kimyasal kolaylıkla atıksudan uzaklaştırılması prosesin avantajı, alkalın çözeltisinin tehlikeli etkisi ve selüloz liflerini zayıflatması ise dezavantajı olarak sayılabilmektedir. Bu prosesin hammaddeleri NaOH ve CaCO₃ çözeltilerinin karışımıdır. Karışım basınç altında buharlaştırılır. Sodyum sülfat, sodyum sülfite dönüşmekte, sodyum sülfite ise sodyum hidroksite hidrolize olmaktadır. Sodyum hidroksit ise lignini çözmektedir.

Liflerin sağlamlığını kaybetmeden ayrılabilmesi, en az %80 kimyasal geri dönüşüm gerçekleşmesi, gereken ısı enerjisinin geri dönüşümünün sağlanması ve prosesin sürekli olarak uygulanabilirliği prosesin avantajları olarak sayılabilmektedir (Önen O. M., 2002).

2.1.2.2.2. Sülfite prosesi

Kimyasal kâğıt hamurunun yaklaşık %20'si sülfite prosesi ile yapılmaktadır. Bu proste artık malzeme geri dönüştürülemez. Hammaddeler sülfür yada demir sülfür ve kalsiyum karbonat (kireç taşı)'dır. Oluşan sülfür dioksit gazı lignini çözmektedir. Bu proses ile 100ton ağaçtan 55ton selüloz hamuru elde edilebilmektedir. Ancak proses reçineli ağaçlarda verimsiz olabilmektedir. Sülfirik asit varlığından dolayı lifin dış çeperi zarar görmekte ve zayıf kâğıt elde edilmektedir (Önen O. M., 2002).

2.1.2.3. Kimyasal ve mekanik prosesler ile kâğıt hamurunun hazırlanması

Kâğıt hamurunun kimyasal ve mekanik işlemler sonucunda yüksek verimli kâğıt hamurunun üretilmesini sağlayan yöntemdir. Kâğıt hamurunun kimyasal hammaddeler kullanılarak karıştırılmasıdır. Termodinamik proseste ise kimyasal maddeler ağaç yongaları ile buharlaşma sırasında eklenmektedir. Kimyasal termomekanik prosesi uzun, temiz ve beyaz liflerin üretilmesini sağlamaktadır.

2.2. Kâğıt Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları

Selülozun saflaştırılması sırasında ligninin alkali ortamda pişirilerek ayrılması sırasında farklı koyulukta kahverengi-kırmızı renkte atıksu ortaya çıkmaktadır. Geri kazanma tesislerinde kimyasalların bir kısmı geri kazanılabilmektedir. Kimyasal selüloz üretiminde kullanılan en yaygın yöntem sülfat pişirmesidir. Ancak sülfat pişirmesi sonucunda elde edilen kâğıt hamurunun klorla beyazlatılması sırasında ortaya çıkan klorlanmış organik maddeler, fenoller, furanlar ve dioksinler çevreye zarar verebilmektedir. Bu nedenle son yıllarda klorla beyazlatma yerine, ileri delignifikasyon pişirmesi, oksijen delignifikasyonu, elemental klorün klor dioksit ile yer değiştirmesi, ozon, oksijen veya peroksitle beyazlatma yöntemleri tercih edilmektedir.

Genellikle kâğıt hamurunun ağartılmasında ağartma maddesi olarak klor kullanımına bağlı olarak atıksularda klorca zengin fenolik ve ligninli bileşikler bulunmaktadır. Fenolik bileşiklerin büyük bir kısmı lignin sistemlerinden gelmektedir. Klorlu fenolik ve lignin bileşikleri aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirmekte, özellikle atıksularda, kansorejen özellikte olan kloroformu oluşturmaktadır. Bu tür atıksularda on iki farklı fenolik bileşik bulunmaktadır (Carlberg ve diğ., 1996).

3. KÂĞIT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ GİDERİM YÖNTEMLERİ

Kâğıt endüstrisi atıksularının arıtımında fizikokimyasal yöntemler ile aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan anaerobik arıtım, aerobik arıtmadan önce ve organik yükü fazla olan fakat toksik madde içermeyen bazı yan atıksulara uygulanabilmektedir. Fizikokimyasal yöntemler ise biyolojik arıtmadan önce veya sonra uygulanmakta olup, inert veya toksik bileşiklerin gideriminde kullanılmaktadır. Kâğıt endüstrisi atıksularının biyolojik arıtımı zor olduğundan dolayı son yıllarda inert bileşiklerin giderimine yönelik nonkonvansiyonel metotlar araştırılmaktadır.

Kâğıt endüstrisi atıksularının genel karakteristik parametreleri; biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), toplam organik karbon (TOK), adsorplanabilir organik halojenler (AOX), renk ve toksisitedir. Literatürde kâğıt endüstrisi atıksularının arıtımı için fizikokimyasal, biyolojik ve entegre arıtım proseslerinin uygulandığı çok fazla çalışma mevcuttur. Anaerobik ve aerobik arıtma proseslerinin kombinasyonu, çözülmüş biyolojik parçalanabilir organik kirleticilerin gideriminde etkindir. Renk parametresi, koagülasyon, kimyasal oksidasyon ve ozonlama ile etkili şekilde giderilebilmektedir. Klorlu fenolik bileşikler ve AOX'ler ise adsorpsiyon, ozonlama ve membran filtre teknikleri ile etkin olarak azaltılmaktadır (Pokhrel ve Viraraghavan, 2004).

Tezel ve diğ. (2001), kâğıt endüstrisi atıksularında ardışık biyolojik sistem (anaerobik/aerobik) kullanarak anaerobik ve aerobik prosesler için sırasıyla 5 ve 6.54 saat bekletme süresi ile %91 KOİ ve %58 AOX giderimi sağlamışlardır.

Kâğıt endüstrisi atıksuyunda AOX, TOK ve renk giderimi için kitosan ve $Al_2(SO_4)_3$, polihekzametilendiamin, epiklorohidrin, polietilenamin gibi diğer koagülantlar kullanılmıştır.

Modife edilmiş kitosan söz konusu kirleticilerin gideriminde diğer koagülantlara göre daha etkili bulunmuştur (Tog ve diğ., 1999; Ganjidoust ve diğ., 1997). Wagner ve Nicell (2001), kitosan ve H₂O₂ kullanarak fenolik bileşikler içeren yoğun atıksuların arıtımı ve kraft işleminde oluşan atıksularda microtox kullanılarak toksisite çalışması yürütmüşler ve toplan fenolün 1mg/l'nin altına düşürüldüğü, %46'lık toksisite giderildiği belirtilmiştir.

Rohella ve diğ. (2001), yaptıkları bir çalışmada polielektrolitlerin konvansiyonel koagülant olan alüme göre daha iyi bulanıklık, KOİ ve renk giderdiğini belirtmişlerdir.

Kağıt endüstrisi prosesinde sülfat ve sülfid kullanımından kaynaklanan rengin giderimi için alüminyum sülfat veya modifiye edilmiş adsorbentler ile koagülasyonun en iyi seçenek olduğu vurgulanmıştır (Chernoberezhskii ve diğ., 1994). Aktif odun kömürü, kömür gibi adsorbentler kullanılarak renkte yüksek giderim verimi elde etmişlerdir (Murthy ve diğ., 1991). Shawwa ve diğ. (2001) ise adsorbent olarak aktif kok kömürü kullanarak ağartma işleminden kaynaklanan atıksulardan KOİ, renk ve AOX parametrelerinde %90'lık giderim verimi elde etmişlerdir.

Hassan ve Hawkyard (2002), demir kaynağı olarak doğal bir kil kullanarak ozon ve fenton proseslerinden oluşan kombine oksidasyon ile renk giderimi çalışmışlar ve %100 renk giderimi sağlamışlardır.

3.1. Biyolojik Arıtma

Barton ve diğ. (1999), tarafından atıksuya alkali eklendiğinde ve sıcaklık artırıldığında kimyasal kağıt hamurlarının ağartılması sırasında üretilen AOX'in bir kısmı inorganik klorüre ayrılmaktadır. Bu hidroliz, hem fabrika kanalizasyon sistemlerinde hem de atıksu arıtma proseslerinde potansiyel olarak meydana gelebilmektedir. Biyolojik arıtma sırasında AOX gideriminde rol oynaması beklenen alkali hidrolizi için bir çalışma yapmışlardır.

Test edilen süzüntüler için, beyazlatma tesisi süzüntülerinin ön arıtımını sağlamayan ikincil arıtmaya karşın toplam AOX gideriminin %75'i biyodegradasyonu izah edebilir ve sert termoalkali koşullar altında yıkılan AOX'in yaklaşık olarak dörtte biri, ikincil arıtma prosesinde alkali hidrolizi ile giderilebilir olduğu deney sonuçlarına varmışlardır.

3.1.1. Aktif çamur sistemi

İsviçre'de bir kâğıt hamuru fabrikası arıtım sisteminde klorlu fenoller, kloroform, klorlu terpenler ve klorlu reçine asitlerini içeren 50'den fazla organik kimyasal belirlenmiştir. Lipofilik klorlu fenoller, aktif çamur biyokütlesi içerisinde fiziksel olarak adsorplanmış ve bu yolla % 13–54 düzeyinde giderilmiştir.

Kağıt hamuru beyazlatma atıksularının aktif çamurun farklı tipleri ile arıtılması sonucunda yaklaşık %90 BOİ₅, %30-40 KOİ ve %20-30 AOX giderimleri elde edilmiştir (Haberl ve diğ., 1991).

Kanada'da bulunan Domtar ve ALPAC (Cornwall ve Alberta Pasifik Orman Endüstrileri) adındaki iki farklı sert odun kaynaklı ağartılmış kraft fabrikası atıksuları aktif çamur reaktörler ile arıtılmaktadır. Domtar'daki geleneksel aktif çamur reaktörleri (ASR) 12–14 (Birinci durultucuda 4 saat, biyoreaktörde 5 saat ve ikinci durultucuda 4–5 saat) saat hidrolik bekleme süresi ve 6–8 günlük çamur yaşı ile çalıştırılmaktadır. Aktif çamur reaktörlerinde toplam BOI, KOI ve AOX giderim verimleri sırasıyla %93, %70 ve %40'tır. ALPAC'ta bulunan aktif çamur reaktörü ise 38 saatlik bekleme süresi ve 10–15 günlük çamur yaşı ile çalışmaktadır. ALPAC'ın çalışma sistemlerinde BOİ, KOİ ve AOX giderim verimleri sırasıyla %99'un üzerinde, %85 ve %75'tir (Tripathi ve diğ., 1999).

Genleşmiş hava modundaki aktif çamur tesisi, atıksu içindeki AOX ve poliklorlu fenollerini sırasıyla %35 ve %85'ten daha çok gidermiştir. Bu sonuçlar sürekli organik kirleticilerin etkili giderimi için biyolojik arıtmaların potansiyelini yansıtan diğer çalışmalarda bulunanlar ile benzerdir (Schnell ve diğ., 2000).

3.1.2. Anaerobik arıtma

Anaerobik arıtma prosesleri sıvı ve katı atıkların giderilmesinde kullanılır ve metan oluşumunu sağlar. Anaerobik organizmalar yardımıyla parçalanmış organik bileşikler sonunda metan, CO₂ ve H₂S'e dönüştürülür (Kargı, 1995).

Beyazlatma tesisi atıksularındaki klorlu organiklerin giderimi üzerinde anaerobik arıtmanın etkisini bulmak için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada anaerobik arıtmada üçüncü döngüden sonra AOX ve ekstrakte olabilen organik halojenler (EOX) sırasıyla %74 ve %76 oranında azaltılmıştır. Kloroasetonlar ve bulunan 25 klorofenol (16'sı hariç) %90–100 giderilmiştir. Atıksuyun maksimum toksisitesine katkıda bulunan tri- ve tetra- klorofenollerin çoğu, %60'dan fazla oranda giderilmiştir (Chakrabarti ve diğ., 2003).

3.1.3. Bir fungal reaktör kullanımı ile giderim

Kâğıt hamuru beyazlatma ünitelerinden kaynaklanan AOX'lerin çoğu ve renk tamamen arıtılmaksızın alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Yumuşak odun ağartma ünitesi atıksularından %50'nin üzerinde AOX ve renk gideriminde etkili olabilecek bir mantar, iki günlük temas süresi içerisinde laboratuarda izole edilmiştir. Bu mantar ile kesikli testlerde dekloronizasyon için optimum koşullar, pH 5.5 ve 25°C olarak belirlenmiştir. Fungal dehalojinasyonu, çok düşük ilave karbona ihtiyaç duyulmuş, çözülmüş oksijene ihtiyaç duyulmamıştır (Taseli ve diğ., 1999)

3.2. Fizikokimyasal Giderim

3.2.1. Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme suda çözülmüş veya askıda katı halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan bir arıtma işlemidir. Bunun için suya kimyasal madde ilave edilir ve karıştırılır.

Kimyasal madde ilavesi sonucu çöktürülmek istenen maddeler çökeleğe geçer ve atıksudan ayrılır (Şengül ve diğ., 1999). Kağıt hamuru beyazlatma atıksularının kireç (2-3 gr CaO/L) ve polietilenimin (4mg/L) ile çöktürüldüğü bir çalışmada aşağıdaki giderim oranları Tablo 3.1.'de verilmiştir (Haberl ve diğ., 1991).

Tablo 3.1: Kağıt Hamuru Beyazlatma Atıksularının Kireç ve Polietilenimin ile Çöktürülmesi (Haberl ve diğ., 1991).

Parametreler	Kireç, %	Polietilenimin, %
BOİ ₅	20	15
KOİ	40	25
AOX	50	-
Renk	70	60
Bulanıklık	-	90

3.2.2. Koagülasyon ve flokülasyon

Koagülasyon, boyut olarak çok küçük ve taşıdığı elektriksel yükten dolayı durağan halde olan kolloid parçacıkların bu durağan hallerinin bozularak daha büyük kümeler haline dönüştürülerek çökebilir hale getirilmesi işlemidir.

Flokülasyon ise artılacak suya eklenen koagülantlar yardımıyla durağan halden çıkarılan kolloid parçacıkların birbirleriyle temas ederek çökebilir kümeler haline getirilmesi, yavaş karıştırma ile flokülasyon işlemi sırasında gerçekleştirilir. Daha kısa bir tanımla yumaklaştırma işlemi olarak tanımlanabilir.

Kısaca tanımlamak gerekirse, koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksuyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Koagülasyon, atıksuyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemi ise flokülasyon olarak tanımlamak mümkündür.

3.2.3. Demir kompleksleri ile katalizlenmiş fenton tipi reaksiyonlar ile giderim

Hidrojen peroksit ve demir iyonu içeren fenton reaksiyonu atıksu arıtımı için verimli bir seçenek olarak önerilmiştir. Bunun için bir kâğıt hamuru beyazlatma atıksuyunun arıtımında kullanılan fenton tipi reaksiyonlara yardım olan 2,3-dihidroksibenzoik asit (2,3-DHBA), 3,4-dihidroksibenzoik asit (3,4-DHBA) ve 1,2-dihidroksi benzen (CAT) ile çalışılmıştır. Arıtma, adsorplanabilen organoklorürlü bileşiklerin giderimi ve toksisitesine göre değerlendirilmiştir. Arıtılmış ağartma atıksuyunun toksisitesi ve AOX değerlerindeki büyük azalma Fenton reaksiyonunun aktivitesini artıran DHB'ler özellikle de 2,3-DHBA tarafından pH 4.0 ve 7.0'da gösterilmiştir. 3,4-DHBA CAT'ın kullanımı, atıksu arıtımında kullanılan Fenton reaksiyonunun verimlerinde düşüşe neden olmuş, fakat saf klorofenol çözeltilerinde böyle bir sonuç elde edilmemiştir (Rodríguez ve diğ., 1999).

3.2.4. Islak hava oksidasyonu ile giderim

Islak oksidasyon prosesi oldukça etkili hidroksil radikallerinin oluşumuna dayalı bir yöntem olup, organik maddeyi oksitleyerek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin (R•) oluşumunu sağlayarak (Lin ve Peng, 1995; Ashraf ve diğ., 2006), organik madde ayrımı yapmadan reaksiyona girerek (Buxtonve diğ., 1988), kirleticilerin tamamen mineralizasyonunu ve CO₂, H₂O gibi son ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Esplugas ve diğ., 2004). Islak oksidasyon prosesi Bölüm 4.'te daha detaylı incelenecektir.

3.2.5. Adsorpsiyon yöntemi ile giderim

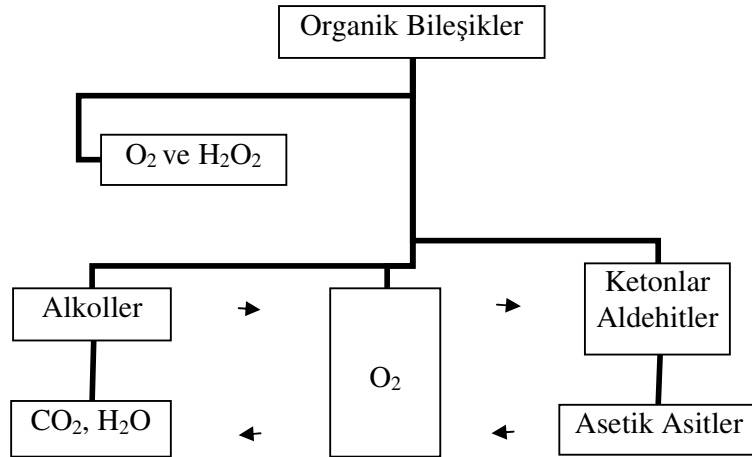
Biyolojik olarak arıtılmış kâğıt endüstrisi atıksularında adsorpsiyon, biyolojik olarak arıtılmayan maddelerin katalizör üzerinde adsorplanma kapasitesinin değerlendirilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ile giderim Bölüm4'te daha detaylı ele alınmıştır.

4. ISLAK OKSİDASYONU VE ADSORPSİYON PROSESLERİ

4.1. Islak Hava Oksidasyonu Prosesi

IHO prosesi sıvı fazda, yüksek sıcaklık ve basınç altında farklı değerler kullanılarak uygulanabilen bir yöntemdir.

Islak hava oksidasyonu 125–320°C sıcaklıkta ve 0.5–20MPa basınç altında uygulanan, gaz kaynağı havanın kullanıldığı bir giderim yöntemidir. Uygulanan ıslak hava oksidasyonunda hidrojen peroksit ve hava ile reaksiyona giren organik bileşikler alkollere dönüşür. Alkoller ise O₂ etkisi ile ketonlara ve aldehitlere dönüşmektedir. Bu tepkimelerin sonucunda ara ürün olarak asetik asit son ürün olarak ise CO₂ ve H₂O oluşur. Oluşan asetik asitler mevcut O₂ reaksiyonu ile son ürün olan CO₂ ve H₂O ya dönüşmektedir. Bu akış diyagramı Şekil 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1: Islak oksidasyon prosesi süresince organik bileşiklere ait akış diyagramı

Kâğıt ve kâğıt hamuru sanayi atıksuları toksik ve parçalanması zor maddeler içermekte olup, alıcı ortam ve ekosistemi ciddi bir şekilde tehdit edebilmektedir

(Armat ve diğ., 2005; Poole ve diğ., 1978; Pokhrel ve Viraraghavan, 2004). Bu nedenle deşarj öncesi kâğıt atıksularında özellikle lignin, fenolik maddeler ve toksik maddelerin arıtılması gerekmektedir.

Kâğıt üretimi sırasında çok su kullanılmasından dolayı oluşan atıksu miktarı fazladır. Odun hazırlama, kâğıt hamurunun yapılması, yıkama, ağartma, eleme ve parçalama işlemleri sırasında oluşan kirleticiler çevreye zarar verici niteliktedir. Kâğıt ve kâğıt hamuru atıksuyunun ana kirletici parameteleri, askıda katı madde, kimyasal oksijen ihtiyacı, toksisite, renk ve adsorplanabilir organik halojenlerdir.

Kâğıt üretiminde kullanılan proseslere göre değişen atıksuda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin arıtımında biyolojik arıtma gibi klasik arıtma teknikleri yeterli olmamakta, belli bir noktaya kadar renk, toksisite giderimini ve ligninin mineralizasyonunu sağlamakta ve organik bileşikleri sudan katı faza taşımaktadır (Esplugas ve diğ., 2004). Artan çevre bilinci, deşarj limitlerinin düşürülmesi ve kontrollerin artırılması nedeniyle kâğıt endüstrisi atıksularının arıtımında daha etkin olan ileri arıtma yöntemleri tercih edilmeye başlanmıştır.

4.1.1. Islak oksidasyon prosesinin endüstriyel uygulama alanları

Yapılan literatür taramalarında, ıslak oksidasyon ile giderim yönteminin bir çok endüstri alanında uygulandığı görülmüştür. Bu yöntem arıtılması güç endüstriyel atıksularda uygulanabilmektedir. Islak oksidasyon yöntemi, organik madde ve siyanür gibi okside olabilen inorganik maddeler içeren endüstriyel atıksuları, tekstil endüstrisi atıksuları, boya maddesinin özelliğine bağlı olarak boyama prosesinin kullanıldığı endüstri alanları, şarap üretiminde olduğu gibi fermantasyon yönteminin kullanıldığı alanlar, nükleer endüstriler, atık çamur oluşumuna neden olan endüstri dalları, siyanür, siyanat ve nitril içeren atıksular ve kağıt endüstrisi atıksuları gibi pek çok alanda uygulanabilmekte ve yüksek giderim verimleri elde edilebilen bir ileri arıtım yöntemidir.

4.2. Adsorpsiyon Prosesi

Genel olarak adsorpsiyon bir yüzey ve ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin arttırılması veya gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal veya fiziksel kuvvetlerle tutunmaları işlemidir. Adsorpsiyon, adsorban katı yüzeyinde maddenin toplanması işlemi olurken, absorpsiyon, adsorban katı içinde toplanacak maddenin geçişi olarak tanımlanır (Weber, 1972).

Adsorpsiyon işlemi sıvı - sıvı, gaz - sıvı, gaz - katı, sıvı - katı gibi herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, tutan maddeye de adsorban veya adsorbent denir (Weber, 1972). Sıvı–katı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon işlemi su ve atık su arıtımında aşığıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Şengül, 1990):

- İstenmeyen tat ve kokunun uzaklaştırılması,
- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncü arıtma olarak kullanılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılır.

4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok Van Der Waals bağları veya ikincil Valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona, Van Der Waals Adsorpsiyonu da denmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir, ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir (Toprak, 1997).

4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla oluşan, aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur (Yörükogulları, 1997). Kimyasal adsorpsiyon spesifikdir ve fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte; bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir (Pınar, 2002).

4.2.3. Biyolojik adsorpsiyon

Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltildeki anyon ve katyonların alıkonulması ve biyolojik degradasyonunun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmaların taşınmasına bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısı biyolojik adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu yöntem de mikroorganizma türüne göre değişmektedir (Toprak, 1997).

4.2.4. Adsorbentlerin özellikleri

İyi bir adsorbentin temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Adsorbentler, zehirsiz, çevre için zararsız olmasının yanında ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdır. Suda çözünmeyen, kolayca geri kazanılan ve bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş maddeler adsorbent olarak seçilmelidir.

4.2.5. Adsorbent çeşitleri

Adsorbentleri iki başlık altında incelemek mümkündür. Bunlar kitosan, zeolit, kil ve selüloz gibi doğal adsorbentler ve aktif karbon gibi yapay adsorbentlerdir.

4.2.5.1. Doğal adsorbentler

Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen, önlem gerektirmeyen ve üretimi kolay olan maddelerdir. Bu nedenle maliyeti az olduğundan çok tercih edilmektedir. Ancak her materyale uygulanmaması doğal adsorbentlerin dezavantajıdır.

4.2.5.1.1. Perlit

Perlit, asit nitelikli volkanizma faaliyetlerinde çabuk soğumaya bağlı olarak meydana gelen yuvarlak veya kavisli büzülmelemlerle çatlakların bulunduğu camsı bir kayadır. Yapısında % 2-6 oranında su bulundurması nedeniyle ham perlitin yumuşama sıcaklığına kadar ısıtılmasıyla hacminin 4 ila 20 katına kadar genişmesi onu diğer volkanik cam kayalardan ayıran karakteristik bir özelliktir. Ayrıca, ham kayacın rengi açık griden parlak siyaha kadar değişirken genişmiş perlitin rengi grimsi beyaz ile kar beyazı arasındadır (Taşkın, 1997, Kamanlı 1997). Yaklaşık olarak gramı başına 5 m²'lik bir yüzey alanına sahip olan perlit, mikroskobik boyutta kabarcıklar, porlar ve kanallar içeren bir katıdır (Barnes, 1962).

Perlit mineralinin adsorbent olarak kullanımına yönelik bir kısım çalışmalar; sulu ortamdan ağır metallerin gideriminde perlit mineralinin potansiyel bir adsorbent olabileceği rapor edilmektedir (Mathialagan ve Viraraghavan, 2002). Atıksulardan p-klorofenol bileşiminin giderimi için perlit ve bentonit kullanıldığında, bentonitin yüksek oranda p-klorofenol adsorplayabildiği, ancak, perlitinde önemsenmeyecek oranda adsorpsiyon etkinliği gösterdiği rapor edilmektedir (Koumanova ve Peeva-Antova, 2002). Bu çalışmaların dışında, yüzeyi çeşitli organosilikon bileşikleriyle modifiye edilmiş perlitin, petrol temelli kirleticiler, çeşitli organik maddeler ve yağları sudan uzaklaştırmak için etkili bir adsorbent olarak kullanılabilceği rapor edilmektedir (Arabathı, 1977).

4.2.5.1.2. Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir (Sashiwa ve diğ.,2004). Ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlalaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir.

4.2.5.1.3. Zeolit

Zeolit, alkali toprak katyonları içeren, kristal yapıda, kolay ve bol bulunan alüminyum silikattır. Yapısında büyük değişim olmaksızın katyon değişim özelliği, su kaybetme ve kazanma özelliği ile karakterize edilir (Altan ve ark., 1998) ve Na, K, Ca, Mg gibi elementleri içeren kristal formda, üç boyutlu, sonsuz bir yapıya sahip alüminyum silikat olarak tanımlamaktadır (Alçıçek ve diğ., 1998).

Zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir. Bu özellik zeolitleri atıksu arıtımında tercih edilir duruma getirmektedir. Ayrıca zeolitlerin piyasa değeri oldukça düşüktür. Yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını aktive eder (Grant ve diğ., 1987).

4.2.5.1.4. Selüloz

Selüloz yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır ve üç adet reaktif hidroksil grubu içerir. Çin’de krom gideriminde küresel selüloz kullanımı araştırılmış ve pH=6’da 73.46 mg Cr+3/ g adsorblama kapasitesi sağlanmıştır (Kora ve Karataş, 2008).

4.2.5.1.5. Kil

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Ancak saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Genellikle 0,002mm'den daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, koyu kahverengi gibi renklerde bulunur. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlerdir. $m \text{ Al}_2\text{O}_3$, $n \text{ SiO}_2$, $p \text{ H}_2\text{O}$ genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dur. Killerin ağır metal giderimindeki etkinliğine rağmen zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdurlar (Veli ve diğ., 2007).

4.2.5.2. Yapay Adsorbentler

Yapay adsorbentler, fabrikalarda özel olarak üretilmektedir ve üretimleri zor olan maddelerdir. Bu nedenle maliyeti yüksektir. Zehirli ve sağlığa zararlı olabilmektedir ve bu nedenle dikkat edilmesi gerekmektedir.

4.2.5.2.1. Endüstriyel atıklar

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorbent olarak kullanılabilme özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır.

Kül, Hindistan'da termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve bakır iyonu gibi ağır metaller için üstün giderim kapasiteli en ucuz adsorbentlerden biridir. Kül pH=8.0'de 1.39 mg/g Cu^{+2} adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Atık çamur da gübre sanayinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür (Kora ve Karataş, 2008).

Ağır metalleri adsorplamada kullanılan diğer bir ucuz adsorbent, çelik üretiminin yan ürünü olan ocak cürufudur. 1996'da ocak cürufu kullanılarak Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu çalışılmıştır. Metal iyon adsorpsiyonu hidro-okso kompleksleri

şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbentin iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir.

Kâğıt endüstrisi atıksuyundan ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin üzerine Pb^{+2} ve Zn^{+2} adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ligninin Pb^{+2} ve Zn^{+2} için adsorpsiyon kapasitesi sırayla 1865 ve 95 mg/g olarak bulunmuştur(Kora ve Karataş, 2008).

Araştırmalar, ligninin yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyinde bulunan polihidrik fenol gruplarına bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta, yüksek giderim elde edildiğinden adsorpsiyon endotermik bir işlemdir. Marangoz atölyelerinden elde edilen talaşın bakır giderimindeki rolü araştırılmıştır. Talaş için 13.80 mg Cu^{+2} /g adsorplama kapasitesi kaydedilmiştir. Talaşın bakır gideriminde iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

4.2.5.2.2. Tarımsal atıklar

Ksantat, pirinç kabuğu ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon gibi adsorbentlerle daha az çalışılmıştır. Ksantat, ucuz adsorbentlerin en etkili olanlarından biridir (Kora ve Karataş, 2008).

Ağır metalleri tutmada etkili olan sülfür bileşikleri içerir. Cr^{+6} giderimi için pirinç kabuğundan sülfürik asitle karbonizasyon işlemi kullanılarak elde edilen aktif karbonun kullanımı incelenmiştir. pH=2.5'de pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45.60 mg Cr^{+6} /g olarak bulunmuştur (Kora ve Karataş, 2008).

4.2.5.2.3. Aktif karbon

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbentler arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbentlerin en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal

kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metotlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir (Kocaer ve Diğ., 2002).

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbentler ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler

Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak adlandırılırlar. Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbon, belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye ve fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olduğundan dolayı kullanımı tercih edilmektedir.

Atıksu işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar: taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik; Hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu; meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik

özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar; toz halindeki, granüle ve pelet halindeki aktif karbonlardır. Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir.

Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır.

4.2.5.2.4. Aktif Alumina

Aktifleştirilmiş alümina bir cins alüminyum oksit olup hemen hemen tüm endüstriyel kurutma işlemlerinde kullanılabilir. Doymuş gaz veya sıvı akımlarının dinamik kurutulmasında özellikle tavsiye edilir.

4.2.5.2.5. Reçine

İçme suyu arıtma, su yumuşatma ve Demineralizasyon proseslerinde kullanılacak olan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinelerdir. Gıda ve içme suyuna uygun olup FDA (food and drug administration) onaylı ürünlerdir.

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Numune Alınan Tesisin Tanımı



Şekil 5.1: Tesis fotoğrafı

Toplam 800.000m²'lik açık, 50.000m²'lik kapalı alan üzerinde kurulu olan tesiste, sigara kâğıtları, filtre astar kâğıtları, beyaz uç kâğıdı, sarı uç kâğıdı, ince baskı kâğıtları (40-55g/m² arası), kendir selülozundan oluşan ürünler üretilmektedir. Sigara kâğıdında 14000 ton/yıl'a, kendir selülozunda 5000 ton/yıl'a ve uç kâğıdında 13.000 ton/yıl'a ulaşan yıllık üretim hacmine sahiptir.

5.1.1. Tesiste kullanılan hammaddeler

5.1.1.1. Kendir

Kendir üzerinde yapılan kimyasal analizler, kendir kabuğunun selüloz üretimi için çok uygun bir hammadde olduğunu ortaya koymuştur. Kendir kabuğunun alfa selüloz oranı % 70 kadar olup, lignin oranı yalnızca %5 kadardır. Önde gelen özellikleri, kül içeriği ve suda suda çözünübilirliğinin yüksekliğidir.

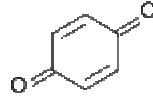
Kendirin kimyasal tipik bir özelliği suda yüksek derecede çözünübilirliğidir; ancak bu durum diğer yıllık bitkiler için de geçerlidir. Aynı ayrı yapılan testler, suda çözünen maddelerin yarısının organik, diğer yarısının inorganik asıllı olduğunu göstermiştir. Suda çözünen maddeler selüloz verimini azaltır ve pişirmede alkali tüketimini artırır. Kendir kabuğunun ekstraktifler (aseton gibi) içeriği oldukça düşüktür; dolayısı ile pişirmede herhangi bir problem yaratmazlar.

Selülozda yüksek kül içeriği genellikle beyazlatmayı güçleştirir ve küle bağlı sorunların ortaya çıkması beklenir. Bu nedenle, beyazlatmadan önce kül selülozdan mümkün olduğu ölçüde giderilmelidir. Ayrıca kendirin silis içeriği de oldukça yüksektir.

Kendir kabuğunun lignin içeriği çok düşük olup pişirmenin kolay olacağı ve düşük bir Kappa sayısı için az bir alkali şarjının yeterli olacağına işaretler. Alfa selüloz oranı ise %70,6 gibi oldukça yüksek olup, iyi bir selüloz verimine işaret eder

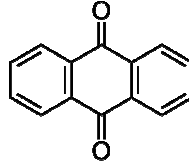
5.1.1.2. Antrakinon

Kinonlar, karbonil bileşiklerinin bir sınıfıdır. Halkalı, konjige diketonlardır. Bütün kinonlar renklidir. En basit kinon yapısı 1,4-benzokinondur. Yapısı Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: 1,4 benzokinon kimyasal yapısı

Kapalı formülü $C_{14}H_8O_2$ olan antrasenin, en önemli kinon türevidir. Bir çok boyar madde ve pigment sınıfının ana maddesidir. Sanayide, antrasenin yükseltgenmesiyle veya benzen ile ftalik anhidritin kondensasyon ürününde su giderilmesiyle elde edilir. Yükseltgenmeye karşı son derece kararlıdır, ancak indirgenerek çeşitli ürünlere dönüşebilmektedir. Antrokinon kristalleri sarı renkli prizmalar şeklinde olup, erime noktası $286^{\circ}C$ ve kaynama noktası $380^{\circ}C$ 'dir. Özgül ağırlığı $1.438g/ml$ 'dir. Suda çözünmez ancak alkol, eter ve aseton gibi çözücülerde çözünürler. Antrokinonun kimyasal yapısı Şekil 5.3'de verilmektedir (Harold H. Ve diğ., 1988).



Şekil 5.3: Antrakininon kimyasal yapısı

5.1.2. Proses kademeleri

Tesise ait üretim şeması Şekil 5.4'de gösterilmektedir.

5.1.2.1. Kendir kesme

Kendir selülozunun pişirme, yıkama, beyazlatma ve hamur hazırlamada iyi işlenebilirliğinin sağlanması için hammaddenin 10-30 mm'lik bir yonga boyuna kesilmesi gerekmektedir. Aynı zamanda pişirme likörünün kendir lifleri içerisine difüzyonunun sağlanması için de kendir kesimi önem kazanmaktadır.

Açığa çıkan toz fanlar vasıtası ile çekilerek sistemden uzaklaştırılmakta ve toz filtreleme istasyonuna sevkedilmektedir. Bu sayede çevreye zararlı toz emisyonları önlenmektedir.

5.1.2.2. Pişirme

Kesilen kendir lifleri %15-17'lik bir alkali şarjı ile 160 °C'lik bir sıcaklıkta, 3-3,5 saatlik bir pişirmeye tabi tutulur. Bu pişirmelerde %50 selüloz verimi sağlanmaktadır. Pişirme sonrasında ortaya çıkan diğer bir ürün siyah likördür. İçeriğindeki selülozdan ayrılmış lignin sayesinde enerji açısından oldukça zengin olan bu likör evaporasyon işlemine tabi tutularak kuru madde oranı %50'lere kadar çıkarılır ve işlenmek üzere kullanıma hazır halde depolanır. (Beyaz likör üretimi yapılan tesislerde değerlendirilmektedir.)

5.1.2.3. Yıkama

Pişirmede kullanılan likörün sistemden uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

5.1.2.4. Dövme

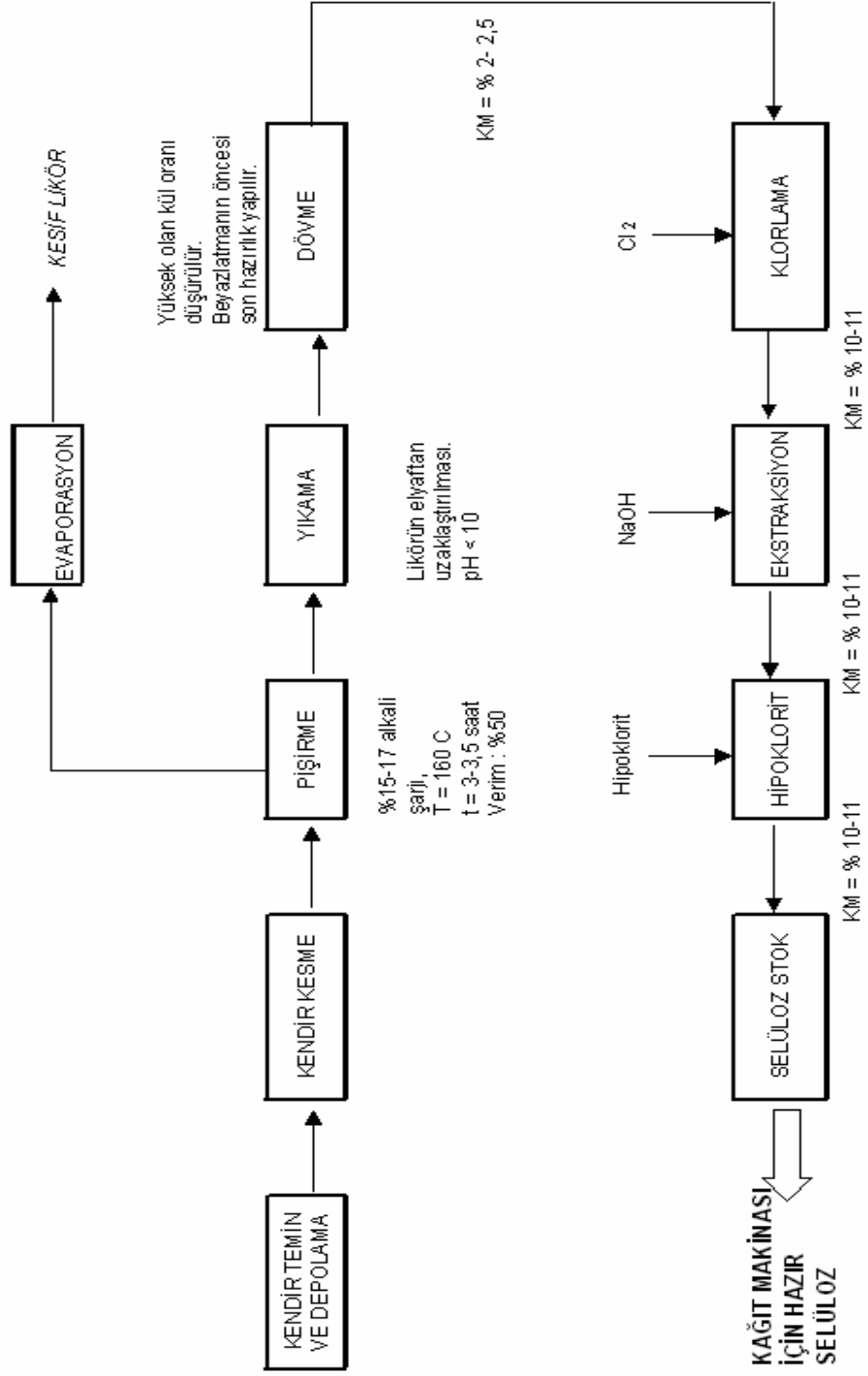
Kendir selülozunun yüksek olan kül içeriğinin azaltılması ve beyazlatmanın etkinliğinin artırılması amacı ile dövme işlemi gerçekleştirilir.

5.1.2.5. Beyazlatma

Kendir selülozunun lignin içeriği düşük olması ile 3 kademeli C-E-H (Klor-Ekstraksiyon-Hipoklorit) beyazlatma prosesi yeterli olmaktadır. Bu sayede % 80 ISO beyazlık elde edilebilmektedir.

5.1.2.6. Selüloz depolama

Beyazlatma sonrası kağıt makinasına sevkedilmek üzere % 12 kesafet ile depolanmaktadır.



Şekil 5.4: Tesise ait üretim akış şeması

5.1.3. Atıksu karakterizasyonu

Klor ile ağartma yapan kâğıt üretim fabrikasından üç farklı zamanda 5 litre olmak üzere ağartma prosesi deşarj suyu alınmıştır. İleri arıtım yöntemlerinden adsorpsiyon ve ıslak hava oksidasyonu ile giderilen kâğıt endüstrisi atıksuyunun gideriminde uygulanan çalışmalardan ilki birinci kademe suyu ile çalışılmış, diğer üç çalışmada ise üçüncü kademe çıkış suyu kullanılmıştır. Numune alınan kağıt endüstrisi proseslerinin aşamaları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1: Kağıt endüstrisi ağartma prosesi aşamaları

Ağartma prosesi aşamaları	İşlemler
1. Kademe	Cl ⁻ ile ağartma
2. Kademe	Kostik + NaOH ile ekstraksiyon
3. Kademe	Hipo Sodyum ile yıkama

Alınan atıksu numunelerinde karakterizasyon çalışmaları yapılmış, bu çalışmaların sonucu Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2: Klor ile ağartma yapan kağıt endüstrisi atıksu özellikleri.

Parametre	1. Kademe	3. Kademe
pH	3,30	8,25
İletkenlik (µs)	4,16	-
Cl ⁻ (mg/l)	540	400
Renk (unit ptCo Color)	186	125
Bulanıklık (FTU)	40	49
KOI (mg/l)	1768	76,8
AOX (mg/l)	25,5	8,7
TOK (mg/l)	70,4	24,9

5.2. Deneysel ve Analitik Prosedürler

Çalışmada, kağıt endüstrisi atıksuyunun arıtılabilirliği incelenmiştir. Atıksuyun arıtımında ileri arıtma yöntemlerinden, IHO ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılmıştır.

5.2.1. Islak hava oksidasyonu prosesi düzeneği ve deneysel prosedür

Tüm denemeler PARR 4843 IHO cihazı kullanılarak yürütülmüştür. Şekil 5.1’de deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 5.5: Islak oksidasyon prosesi düzeneği

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında IHO yöntemi ile çeşitli metal destekli katalizörler kullanılarak arıtım gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneğine 300ml atıksu, belirlenen katalizörlerden 0.5gr ve 15ml H₂O₂ ilave edilmiştir. 130-250PSI basınçta, 200°C sıcaklık ve 2 saat süre ile deney yapılmıştır. IHO prosesi sonucu elde edilen numunelerde AOX, KOİ, TOK, renk klorür, bulanıklık ve toksisite gibi parametrelerin arıtım verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmada uygun katalizör seçilerek sıcaklık ve süre için optimum şartlar belirlenmiştir.

5.2.1.1. Kullanılan katalizörler

Kâğıt endüstrisi atıksularının IHO yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi amacıyla metal destekli katalizörler geliştirilmiştir. Katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama koşulları literatürden reçete hazırlanarak oluşturulmuştur.

CuO_x-CoO_x-CeO₂ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Katalizörler 37,5°C çöktürme sıcaklığında ve pH=10’da çöktürülmüştür. Olgunlaştırma yapılmayan katalizörler, süzme ve yıkama işleminden sonra 105°C’de 24saat

kurutulmuştur. Tüm katalizörler için kalsinasyon sıcaklığı 650°C ve kalsinasyon zamanı 5saat olarak belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin hazırlama basamakları aşağıda belirtilmektedir.

- Belirli miktarlarda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1000ml saf suda çözülerek çöktürme yapılacak olan sıcaklıkta, su banyosunda bekletilir.
- 40gr NaOH 200ml saf suda çözülür ve aynı sıcaklıkta su banyosunda bekletilir.
- Her iki çözelti 37.5°C ye geldiğinde tepkime başlatılır.
- Tuz çözeltisi 500rpm karıştırma hızında karıştırılır. Bu sırada NaOH çözeltisi dakikada 5ml eklenir.
- Yapılan çalışmalardan elde edilen verilerle pH 10 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle pH değerini 10'da sabit tutmak için olduğunda NaOH çözeltisinin yanında HNO_3 eklenir.
- NaOH çözeltisi bittiğinde tepkime sonlanır.
- Oluşan çökelti ve çözelti hiç bekletilmeden süzülür.
- Süzgeç kâğıdı üzerinde bulunan kek 500ml saf su ile 10dakika 1000rpm hızında karıştırılarak yıkanır.
- Süzme ve yıkama işlemi 6 kez daha yapıldıktan sonra önceden belirlenmiş sıcaklıklarda ve zamanlarda atmosfer veya vakum altında kurutulur.
- Kurutulan katalizörler elendikten sonra 5saat 650°C' de kalsinasyonu yapılır.

Yukarıdaki yöntemle hazırlanan katalizörlere ait yüzey alanı ve metal içerikleri özellikleri Tablo 5.3'de verilmektedir.

Tablo 5.3: Katalizörlere ait yüzey alanı ve metal içerik özellikleri

Katalizör	% Cu*	% Cu*	% Co*	% Co**	% Ce*	% Ce**	TYA (m ² /g)
%100 CeO ₂	0	0	0	0	100	100,	35,80
%100 CuO _x	100	100	0	0	0	0,00	2,10
%100 CoO _x	0	0	100	100	0	0,00	4,92
%50CuO _x - %50CeO ₂	50	33,62	0	0	50	66,38	24,54
%50CoO _x - %50CeO ₂	0	0	50	27,78	50	72,22	32,32
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (Merck ekstra saf)	50	-	-	-	-	-	-

*: hedeflenen

** : ölçülen

5.2.2. Adsorpsiyon prosesi düzeneği ve deneysel prosedür

Tüm denemeler Nüve / ST 402 sallayıcısı ve Nüve / NFG15 santrifüj cihazları kullanılarak yürütülmüştür. Şekil 5.6' da deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 5.6: Adsorpsiyon ile giderim için çalkalayıcı.

Kâğıt endüstrisi atıksuyunun arıtılabilirliği adsorpsiyon yöntemi ile de incelenmiştir. Deneysel çalışmada 100ml atıksu, 250ml'lik erlenmeyerlere konmuştur. 0.5gr adsorbent ilavesinden sonra erlenmeyerler ağızları kapatılarak Nüve su banyosuna yerleştirilmiştir. Deneyler sabit sıcaklık (20°C) ve karıştırma hızında (200rpm) yürütülmüştür.

5.2.2.1. Kullanılan adsorbentler

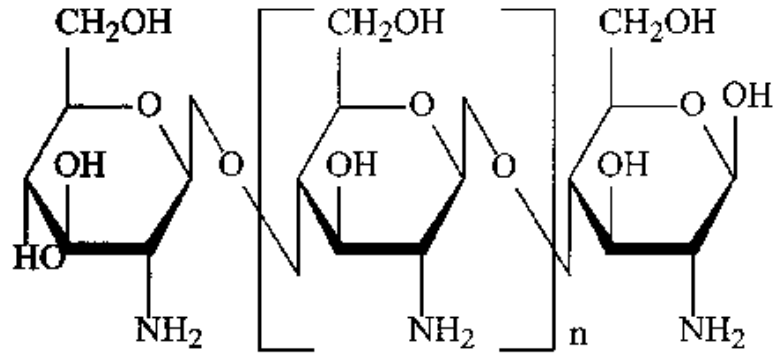
Kesikli reaktörde yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorbent olarak zeolit ve kitosan kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan zeolit toz halindedir. Zeolit, Abacı Kimya Ltd.'den temin edilmiştir. Kullanılan zeolit (Aqua-Multalite) özellikleri Tablo 5.4'de gösterilmiştir

Tablo 5.4: Doğal zeolit (Aqua – Multalite) kimyasal bileşimi

Bileşenler	Ağırlık, %
SiO ₂	66
Al ₂ O ₃	11 – 13
Fe ₂ O ₃	0.5 – 1.1
MgO	0.35 – 0.60
CaO	1.3 – 1.6
Na ₂ O	3.3 – 4.3
K ₂ O	1.8 – 2.3
H ₂ O	13 – 14

Deneyisel çalışmada kullanılan bir diğer adsorbent ise Kitosan'dır. Kitosan, kitin hammaddesinde doğal bir polimer olan kitosanın kimyasal yapısı (C₆H₁₁NO₄)_n şeklindedir. Şekil 5.7'de Kitosanın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 5.7: Kitosanın kimyasal yapısı

5.2.3. Analitik prosedür

Yapılan tüm analitik çalışmalar Hach Lange DR 5000 spektrofotometresi kullanılarak çalışılmıştır. Isıtıcı olarak Hach marka DRB 200 ısıtıcı kullanılmıştır. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da spektrofotometre cihazı ve ısıtıcı gösterilmiştir.



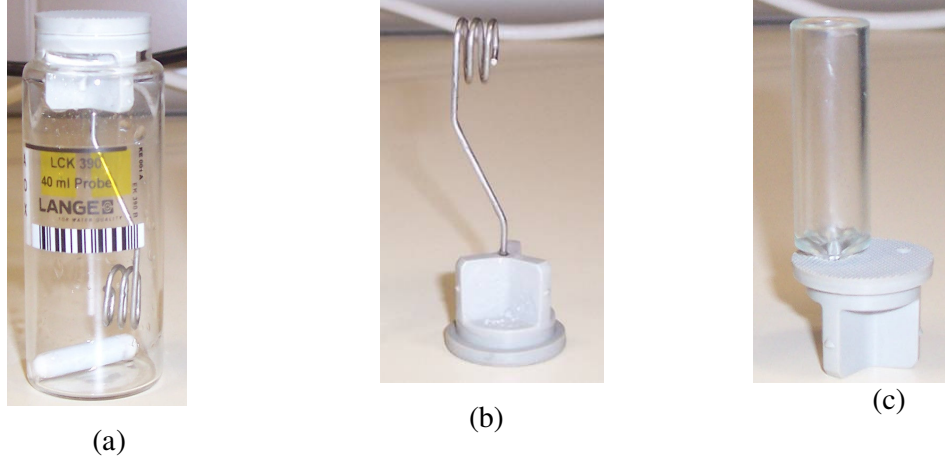
Şekil 5.8: Hach Lange DR 5000 spektrofotometre cihazı



Şekil 5.9: Hach DRB 200 ısıtıcı cihazı.

5.2.3.1. Adsorplanabilir organik halojenler

AOX analizleri için Şekil 5.10'da gösterilen deney tüpü, karbon disk tutucu ve yıkama kapağı kullanılmıştır.



Şekil 5.10: (a), AOX deney tüpü, (b), Karbon disk tutucu, (c), Yıkama kapağı

Tüp içerisine 40ml numune ve üzerine A solüsyonu ilave edilmiştir. Özellikle cımbız kullanılarak karbon disk, karbon disk tutucuya yerleştirilmiş ve 15dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Boş bir tüp içine 3.6ml C solüsyonu ve üzerine özel ölçülü kaşık yardımıyla bir ölçü D tozundan ilave edilir. Şekil 5.6(c).’de görülen yıkama kapağına karbon disk yine cımbız yardımıyla yerleştirilerek 5ml B solüsyonu ile dört defa yıkanmıştır. Yıkanan karbon disk içerisine C solüsyonu ve D tozu ilave edilmiş boş tüp içerisine yerleştirilerek Şekil 5.9’da gösterilen ısıtıcıda 100°C’de 2saat ısıtılmıştır. En az 45dk oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra Şekil 5.8’de gösterilen spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır.

5.2.3.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri için Lange LCK414 ve Lange LCK 514 kitleri kullanılmıştır. Bu kitlerden LCK414 5-60mg/l KOI, LCK514 ise 100-2000mg/l KOI ölçüm aralığı için kullanılmıştır. İki ölçüm aralığı içinde yapılan işlemler aynı işlemlerdir. Kitler birkaç defa çalkalandıktan sonra 2ml numune kit içerisine pipet yardımıyla ölçülerek konulur. Birkaç defa çalkalandıktan sonra Şekil 5.9.’da gösterilen ısıtıcıda 148°C’de 2saat ısıtılmıştır. Oda sıcaklığına geldikten sonra Şekil 5.8’de gösterile spektrofotometrede ölçüm yapılmıştır.

5.2.3.3. Toplam organik karbon

Toplam organik karbon değişimlerinin incelenmesi için TOK analizleri gerçekleştirilmiştir. Organik maddelerin toplam organik karbon azalışı spektrofotometrik yöntem ile tayin edilmiştir. Bu analitik çalışma için DR LANGE küvet testleri (LCK380 ve LCK381) kullanılmıştır. Toplam karbon ve toplam organik karbon sırasıyla oksidasyon ve asitlendirme ile karbon dioksit (CO₂) dönüştürülür. CO₂ bir membran vasıtasıyla sindirim küvetinden geçerek indikatör küvetine geçer. İndikatörün rengindeki değişim fotometrik olarak ölçülür. Toplam organik karbon ise toplam karbon ve toplam inorganik karbon arasındaki farktan belirlenmiştir.

LCK 381 metodu toplam organik karbon değerlerinin 60-735mg/L TOK ölçüm aralığında olduğu analizler için kullanılmıştır. Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da toplam ve toplam inorganik karbon değerleri için belirtilen iyon konsantrasyonlarına kadar sonuç alınabilmektedir.

Tablo 5.5: Toplam inorganik karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri

İyon	Konsantrasyon
HCOO ⁻	800mg/L
CH ₃ COO ⁻	500mg/L
SO ₃ ²⁻	60mg/L
S ²⁻	20mg/L
NO ₂ -N	6mg/L

* Bu iyonların daha yüksek konsantrasyonları yüksek sonuçlar elde edilmesine neden olmaktadır.

Tablo 5.6: Toplam karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri

İyon	Konsantrasyon
Cl ⁻	5000mg/L
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	2000mg/L
NH ₄ -N	1000mg/L

* Bu iyonların daha yüksek konsantrasyonları düşük sonuçlar elde edilmese neden olmaktadır.

LCK 380 metodu ise, 2-65mg/L TOK ölçüm aralığındaki toplam organik karbon değerini ölçmek için kullanılmıştır. Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de toplam ve toplam inorganik karbon değerleri için belirtilen iyon konsantrasyonlarına kadar sonuç alınabilmektedir.

Tablo 5.7: Toplam inorganik karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri

İyon	Konsantrasyon
HCOO ⁻	400 mg/L
CH ₃ COO ⁻	250 mg/L
SO ₃ ²⁻	30 mg/L
S ²⁻	10 mg/L
NO ₂ -N	3 mg/L

* Bu iyonların daha yüksek konsantrasyonları yüksek sonuçlar elde edilmesine neden olmaktadır.

Tablo 5.8: Toplam karbon için ölçüm yapılabilecek en yüksek iyon konsantrasyonları değerleri

İyon	Konsantrasyon
Cl ⁻	500 mg/L
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	200 mg/L
NH ₄ -N	100 mg/L

* Bu iyonların daha yüksek konsantrasyonları düşük sonuçlar elde edilmese neden olmaktadır.

5.2.3.4. Renk

Renk tayini çalışmaları, su ve atıksu tetkikleri için standart metodlara göre uyarlanmış Platinyum – Kobalt standart metodu kullanılmıştır. 50ml deiyonize su ve atıksu membran filtreden süzülerek 455nm’de spektrofotometrik ölçümlerle tespit edilmiştir.

5.2.3.5. Bulanıklık

Bulanıklık tayininde, su ve atıklar için FWPCA kimyasal metodlarına göre uyarlanmış adsorptometrik yöntem kullanılmıştır. 25mL deiyonize su şahit olarak kullanılmış ve 25mL numune 450nm’de ölçülmüştür.

5.2.3.6. pH

HANNA / pH 211 pH metre kullanılarak pH aralıkları ölçülmüştür. Şekil 5.11’de gösterilmiştir.



Şekil 5.11: Hana pH 211 pH metre.

5.2.3.7. Klorür

Klorür tayininde “Mercuric Thiocyanate Method”u kullanılmıştır. 25ml deiyonize su ve numune hücrelere doldurulmuştur. Her hücreye 2.0ml civa tiyosiyonat çözeltisi ve 1.0ml demir iyon çözeltisi ölçülmüştür. Daha sonra 455nm’de klorür tayini yapılmıştır.

5.2.3.8. Toksikite

Bu çalışmada, Aboatox 1253 Luminometer, Grant BOEKEL PCB2 Block cooler/cooled incubator ve kit olarak Aboatox BO 1243 – 500 Bio TOX TM Kit kullanılmıştır. Luminometre, inkübtör ve kullanılan kitler sırasıyla Şekil 5.12, Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.12: Luminometre Cihazı (Aboatox).



Şekil 5.13: Toksikite analizleri için Grant BOEKEL marka inkübatör.



Şekil 5.14: Standart %2'lik NaCl, standart %20'lik NaCl çözeltisi ve bakteri kitleri (aboatox).

ISO 11348–3 standardına göre toksisite değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu standartta göre, Toksisite birimleri hesaplanmış ve standartta belirtilen aralıklara göre toksisite değerlendirilmeleri yapılmıştır. Çalışmada, giderim verimi öncelikli olarak AOX ve KOI giderim verimleri göz önüne alınarak verimin yüksek olduğu numunelerin toksisite değerlendirmeleri yapılmıştır. İnhibasyon (%) yüzdesi ile konsantrasyon grafiği logaritmik koordinat sistemde BioTox™ Software tarafından çizilmektedir. Bu grafikte EC₂₀ ve EC₅₀ değerleri ve eğim belirlenmektedir. EC₅₀ değerlerinden yola çıkılarak toksisite birimleri (1) no’lu formülden hesaplanmıştır.

$$T.U. = \frac{100}{EC_{50}} \quad (5.1)$$

Toksisite tayinin de öncelikle pH kontrolleri her analiz öncesinde yapılmış, gerektiğinde NaOH ve ya HCl ile pH değeri 6 – 8.5 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Bakteri ve standart %2’lik NaCl zeltisi küvete alınarak en az 30dk süre ile +4°C’ye gelmesi beklenmiş ve bakteri üzerine standart %2’lik NaCl zeltisi ilave edilerek +15°C’ye gelmesi beklenmiştir. Gerekli seyreltmelerin ardından luminometrede ölçümler yapılarak toksisite grafikleri ile EC₅₀ ve EC₂₀ değerleri elde edilmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Klor ile ağartma yapan kâğıt üretim fabrikasından üç farklı zamanda 5 litre olmak üzere ağartma prosesi deşarj suyu alınmıştır. Deneysel çalışmalar detaylandırılarak her birine bir örnek numarası verilerek bir tablo oluşturulmuştur. Tablo 6.1’de ıslak hava oksidasyonu prosesi ve adsorpsiyon yöntemleri ile yapılan çalışmalarda kullanılan katalizörler ve adsorbentler ile deney şartları ile örnek numaraları verilmektedir.

Tablo 6.1: Islak hava oksidasyonu prosesi ve adsorpsiyon yöntemleri ile yapılan çalışmalarda kullanılan katalizörler ve adsorbentler ile deney şartları.

Örnek No	Kullanılan Katalizörler	Kademe	Deney Şartları
[1]	1. Kademe ham su	1	-
[2]	%100 CuO _x	1	120dk, 200°C, IHO
[3]	%100 CeO ₂	1	120dk, 200°C, IHO
[4]	%50CuO _x -%50CeO ₂	1	120dk, 200°C, IHO
[5]	%100 CoO _x	1	120dk, 200°C, IHO
[6]	%50CoO _x -%50CeO ₂	1	120dk, 200°C, IHO
[7]	%20CoO _x -%20CuO _x - %60CeO ₂	1	120dk, 200°C, IHO
[8]	Zeolit	1	120dk, 20°C, 200rpm, Adsorpsiyon
[9]	Kitosan	1	120dk, 20°C, 200rpm, Adsorpsiyon
[10]	3. Kademe ham su	3	-
[11]	%100 CuO _x	3	120dk, 200°C, IHO
[12]	%100 CeO ₂	3	120dk, 200°C, IHO
[13]	%50CuO _x -%50CeO ₂	3	120dk, 200°C, IHO
[14]	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	3	120dk, 200°C, IHO
[15]	Zeolit	3	120dk, 20°C, 200rpm, Adsorpsiyon
[16]	Kitosan	3	120dk, 20°C, 200rpm, Adsorpsiyon
[17]	%50CuO _x -%50CeO ₂	3	120dk, 200°C, IHO
[18]	%50CuO _x -%50CeO ₂	3	120dk, 250°C, IHO
[19]	%50CuO _x -%50CeO ₂	3	90dk, 200°C, IHO
[20]	%50CuO _x -%50CeO ₂	3	150dk, 200°C, IHO

6.3.İslak Hava Oksidasyonu ve Adsorpsiyon Uygulamaları

Kağıt endüstrisi ağartma atıksuyundan alınan birinci kademe çıkış suyuna IHO ve adsorpsiyon prosesleri uygulanarak arıtılabilirliğe katalizörün etkisi incelenmiştir ve Tablo 6.2’de verilmiştir

Tablo 6.2: Birinci kademe atıksuyunun ileri artım sonrası karakterizasyonu

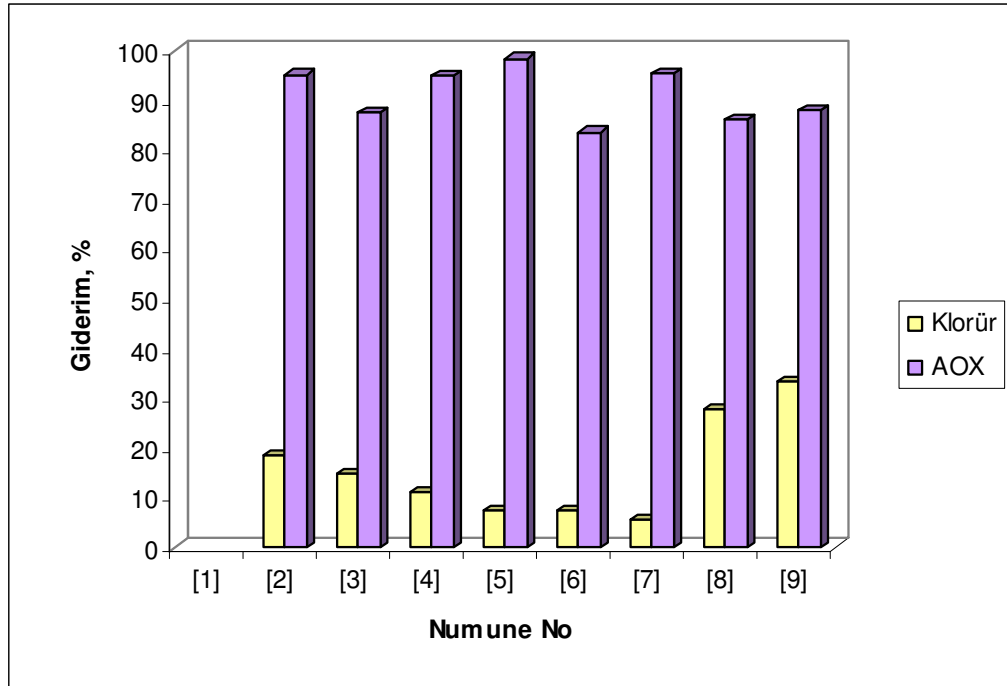
Parametre	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
pH	3.30	7.3	6.82	6.94	7.17	5.34	7.75	2.98	5.27
İletkenlik (μ s)	4.16	3.91	3.85	3.92	4.3	4.25	4.07	3.99	3.49
Cl ⁻ (mg/l)	540	440	460	480	500	500	510	390	360
Renk (pt-Co)	186	12	11	14	44	55	27	150	169
Bulanıklık (FTU)	40	2	7	5	10	14	7	39	37
KOİ (mg/l)	1768	124.8	52	52	192	364.8	62.4	1040	1248
AOX (mg/l)	25.5	1.24	3.17	1.33	0.4	4.21	1.22	3.58	3.06
TOK (mg/l)	70.4	25.6	7.33	19.7	15,6	-	49,3	-	74,9

(-) Analiz yapılamamıştır.

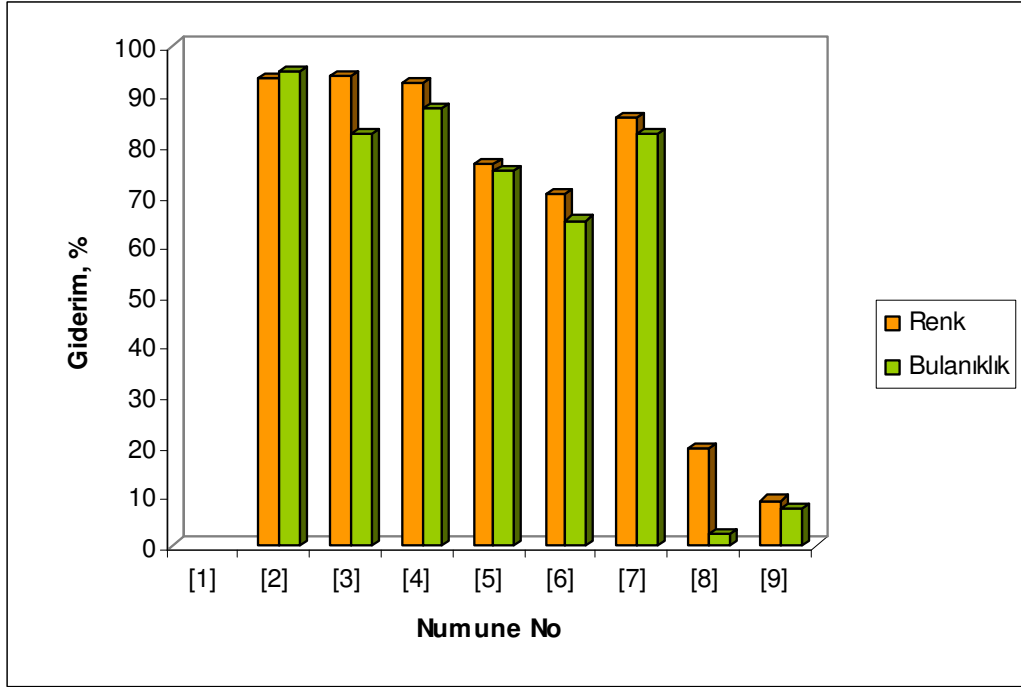
Tablo 6.2'ye göre AOX gideriminde [2], [3], [4], [5] ve [7] no'lu çalışmalarda %90'ın üzerinde giderim verimi elde edilirken, Cl⁻ giderimi IHO yöntemi uygulanan çalışmalarda %20 civarında, adsorpsiyon yönteminin uygulandığı çalışmalarda ise %30–40 arasında seyrettiği görülmüştür.

Renk ve bulanıklık gideriminde adsorpsiyon yöntemi uygulanan çalışmalarda %30'un altında verim elde edilirken [2], [3], [4] ve [7] no'lu çalışmalar %80'nin üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

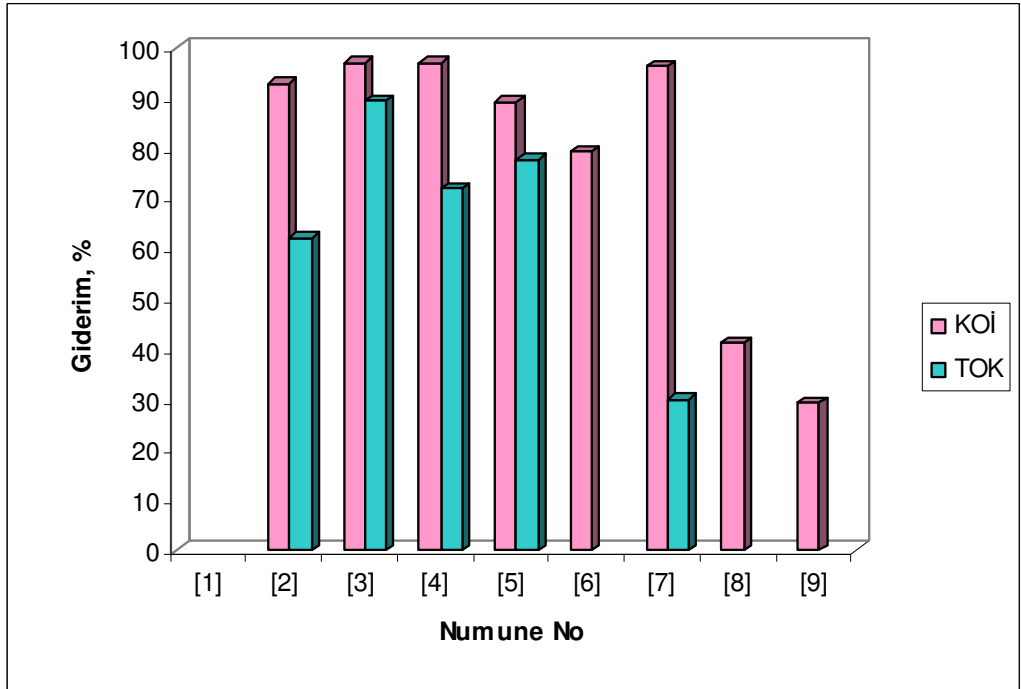
KOI gideriminde ise, [8] ve [9] no'lu çalışmalarda düşük verimli giderimin olduğu, [2], [3], [4] ve [7] no'lu çalışmalarda %90'nın üzerinde verim elde edildiği görülmüştür. Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3'de sırasıyla AOX ve Cl⁻, renk ve bulanıklık ve KOI ve TOK artılabirliğine katalizörün etkisi verilmiştir.



Şekil 6.1: Birinci kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi



Şekil 6.2: Birinci kademe atıksuyunun artımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi



Şekil 6.3: Birinci kademe atıksuyunun artımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi

Artılabilirliğe %100CuOx, %100CeO₂ ve %50-50CuOx-CeO₂ katalizörlerinin etkisinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu katalizörler ile kâğıt endüstrisi ağartma suyu üçüncü kademe çıkış suyu kullanılarak giderime katalizörün tekrar incelenmesine karar verilmiştir. Zeolit ve kitosanın kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile giderim ise tekrar uygulanmıştır.

Metal destekli katalizörlerin yanında kolay temin edilebilmesi, kullanım öncesi herhangi bir özel işlem gerektirmemesi ve çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle Cu(NO₃)₂ IHO prosesinde katalizör olarak denenmesine karar verilmiştir. Üçüncü kademe çıkış suyunun giderim sonrası numunelerin karakterizasyon çalışması Tablo 6.3’de verilmektedir.

Tablo 6.3: Üçüncü kademe atıksuyunun ileri arıtım sonrası karakterizasyonu.

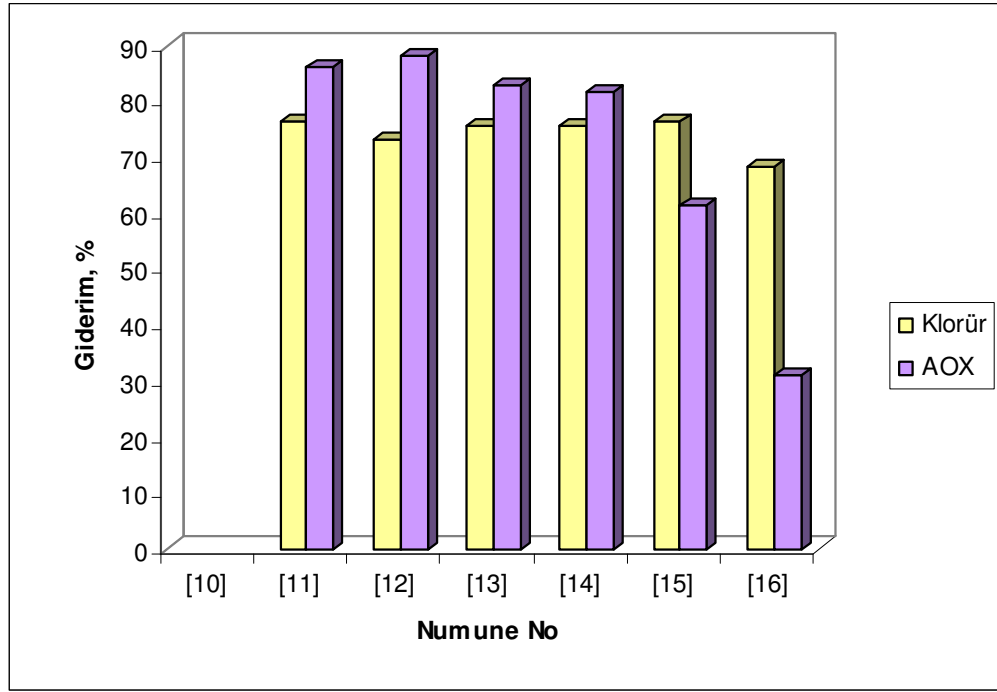
Parametre	[10]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]
pH	8.25	7,24	6,65	6,78	3,72	7,30	7,68
İletkenlik (µs)	1112	1223	1294	1228	900	-	-
Cl ⁻ (mg/l)	400	95,0	107,5	97,5	97,5	95,0	127,5
Renk (pt-Co)	125	36	23	12	24	54	22
Bulanıklık (FTU)	49	3	2	2	3	17	2
KOİ (mg/l)	76.8	49,1	43,3	35,9	53,7	58,1	74,0
AOX (mg/l)	8.7	1,220	1,050	1,502	1,612	3,372	6,000
TOK (mg/l)	24.9	-	4,03	-	6,81	14,30	24,50

(-) Analiz yapılamamıştır.

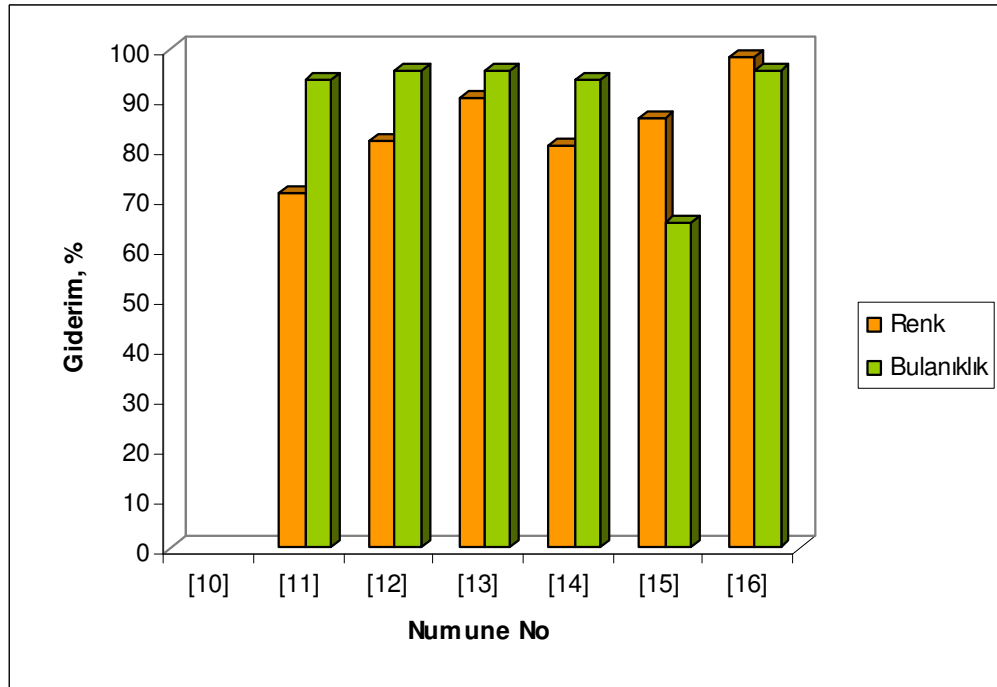
Üçüncü kademe çıkış suyunun klorür gideriminde, 1.kademedan daha yüksek verimler elde edildiği, [11], [13] ve [14] no’lu çalışmalarda %80 civarı giderim elde edildiği görülmüştür. AOX gideriminde ise [11], [12] ve [13] no’lu çalışmalarda %80’nin üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

Bulanıklık gideriminde IHO çalışmalarda %80’den fazla, renk gideriminde ise [13] ve [16] no’lu çalışmalarda %90 civarında verim elde edilmiştir. KOİ parametresinin artılabilirliğinin en fazla %50–50CuOx-CeO₂ katalizörünün kullanıldığı IHO prosesi olduğu görülmüştür.

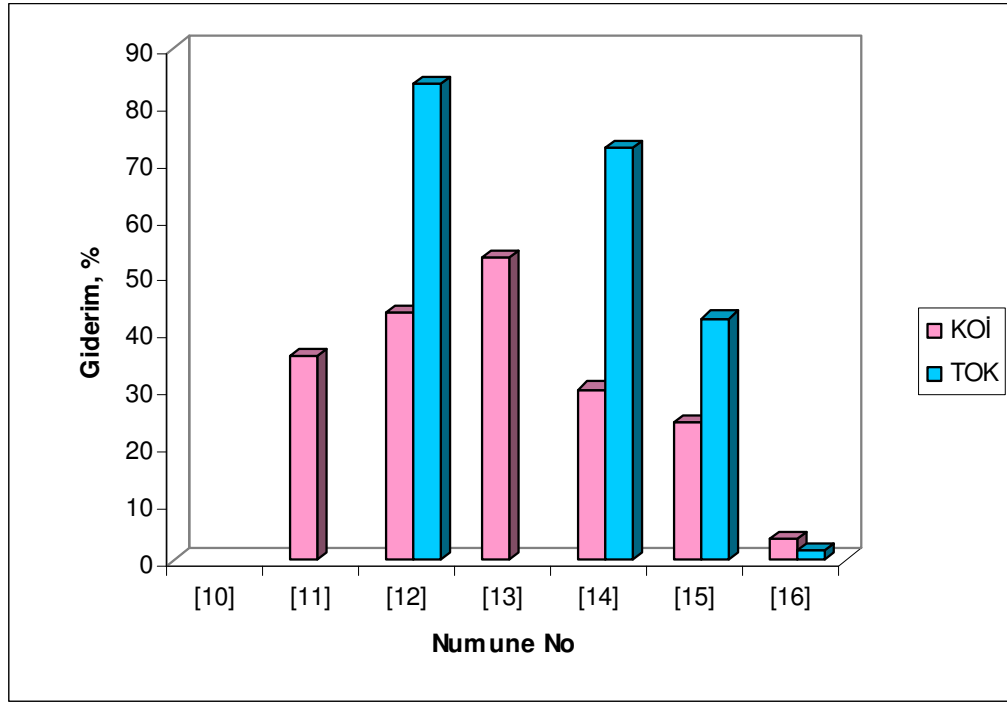
Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6.’da sırasıyla AOX ve Cl⁻, renk ve bulanıklık ve KOİ ve TOK artılabilirliğine katalizörün etkisi verilmiştir.



Şekil 6.4: Üçüncü kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi



Şekil 6.5: Üçüncü kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi



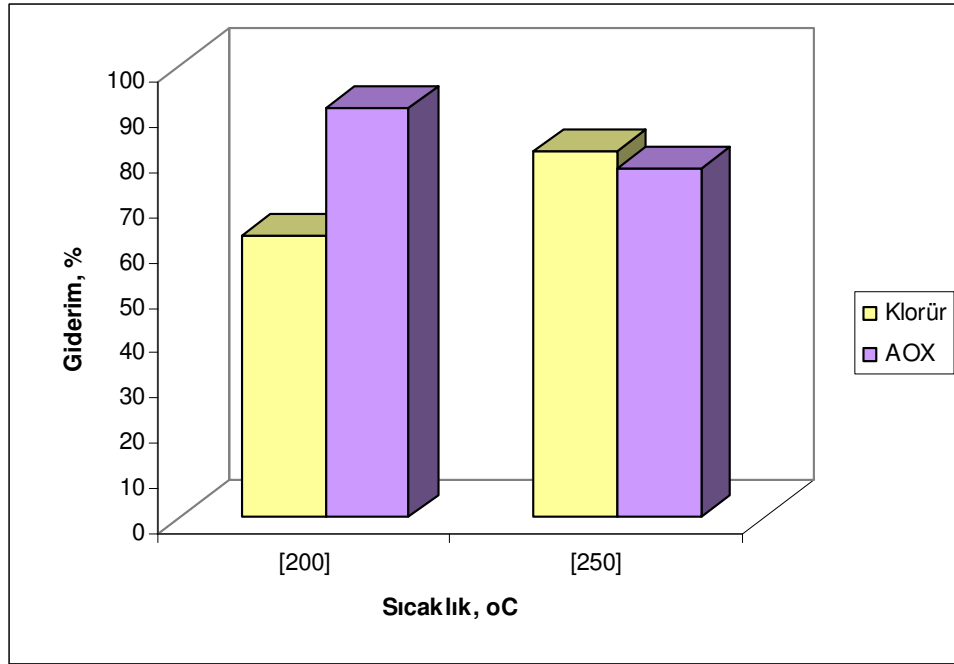
Şekil 6.6: Üçüncü kademe atıksuyunun arıtımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi

Yapılan çalışmalarda kağıt endüstrisi ağartma suyunun arıtılabilirliğine en fazla etki eden katalizörün IHO prosesi ile uygulanan %50-50CuOx-CeO₂ katalizörünün olduğu görülmüştür. Bir sonraki çalışmada IHO prosesi ile çalışılmaya karar verilmiştir. İlave edilen katalizör sabit tutularak (%50-50CuOx-CeO₂) sıcaklığın arıtılabilirliğe etkisi incelenmiştir. Sabit katalizör ve H₂O₂ ilavesi ile IHO uygulanan numunelerin karakterizasyon çalışmaları Tablo 6.4’de verilmektedir.

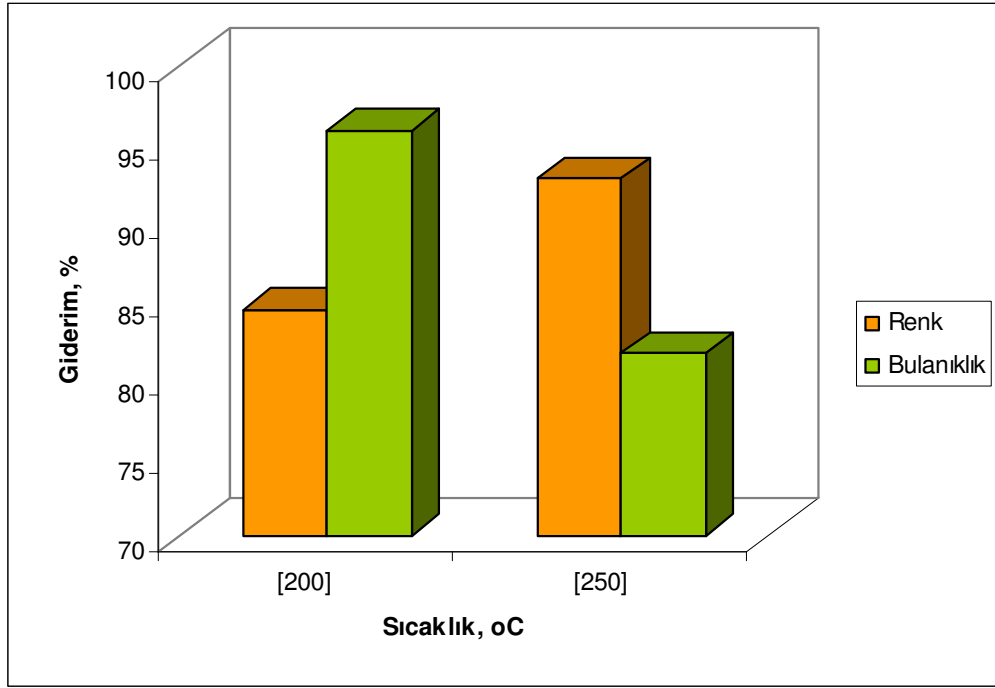
Tablo 6.4: Üçüncü kademe atıksuyunun %50-50CuOx-CeO₂ katalizörlüğünde, 200°C ve 250°C’de ıslak hava oksidasyonu ile arıtımı sonrası numunelerin karakterizasyonu.

Parametre	[10]	[17]	[18]
pH	8.25	6,25	6,65
İletkenlik (µs)	1112	1265	1437
Cl ⁻ (mg/l)	400	150	75
Renk (pt-Co)	125	19.5	9
Bulanıklık (FTU)	49	2	9
KOI (mg/l)	76.8	41.3	43.2
AOX (mg/l)	8.7	0.801	1.96
TOK (mg/l)	24.9	3.6	2.4

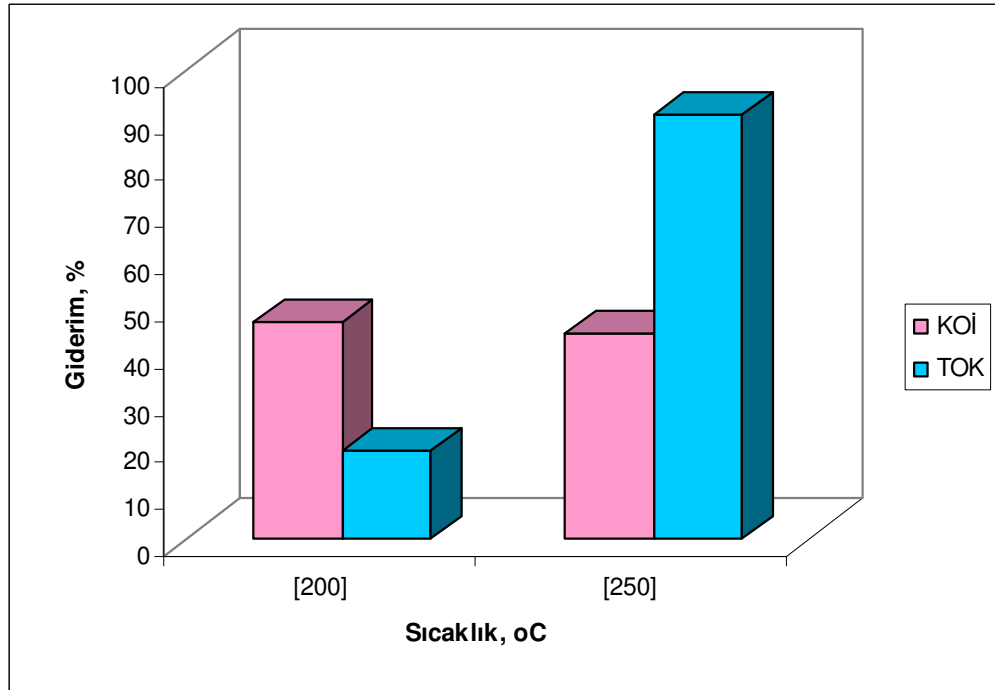
200°C’da IHO prosesi uygulanan atıksu numunesinde AOX ve bulanıklık gideriminde %90’nın üzerinde, renk gideriminde ise %80’nin üzerinde verim elde edilmiştir. 200°C’da IHO prosesi uygulanan atıksu numunesinde ise, bu parametrelerin giderimi %80’nin altında kalmıştır. Renk parametresinin gideriminde, her iki sıcaklıkta yapılan çalışmada %80’nin üzerinde giderim olduğu görülmüştür. Şekil 6.7, 6.8 ve 6.9’da sırasıyla AOX ve Cl⁻, renk ve bulanıklık ve KOİ ve TOK artılabilirliğine sıcaklığın etkisi verilmiştir.



Şekil 6.7: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi



Şekil 6.8: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı artımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi



Şekil 6.9: Üçüncü kademe atıksuyunun sıcaklığa bağlı artımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi

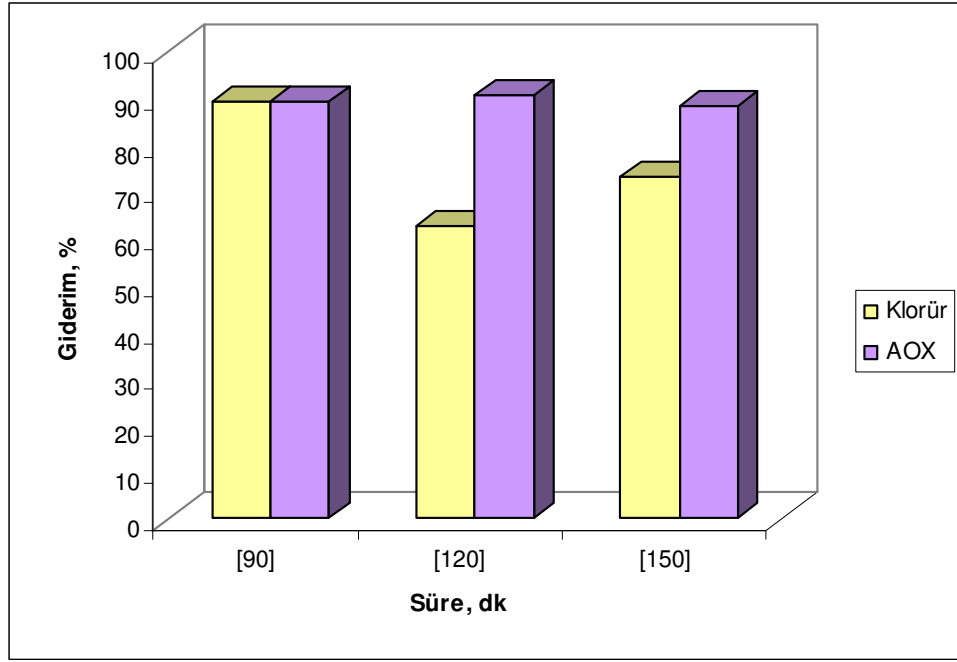
Yapılan son çalışmada sürenin kâğıt endüstri atıksuyunun IHO prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Tablo 6.4'den giderim verimleri incelenerek 200°C'de AOX, KOİ, renk ve bulanıklık parametresinin arıtılabilirliğinin daha yüksek olduğu görülmüş bu nedenle 200°C sabit sıcaklıkta, sabit katalizör ve H₂O₂ ilavesi ile 90 ve 150dk olmak üzere iki farklı çalışma yapılmış ve ağartma atıksuyu arıtılabilirliği incelenmiştir. Tablo 6.5'de Üçüncü kademe atıksuyunun %50-50Cu-CeO₂ katalizörlüğünde, 90 ve 150dk reaksiyon süresi ile ıslak hava oksidasyonu ile arıtımı sonrası numunelerin karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 6.5: Üçüncü kademe atıksuyunun %50-50CuOx-CeO₂ katalizörlüğünde, 90 ve 150dk reaksiyon süresi ile ıslak hava oksidasyonu ile arıtımı sonrası numunelerin karakterizasyonu.

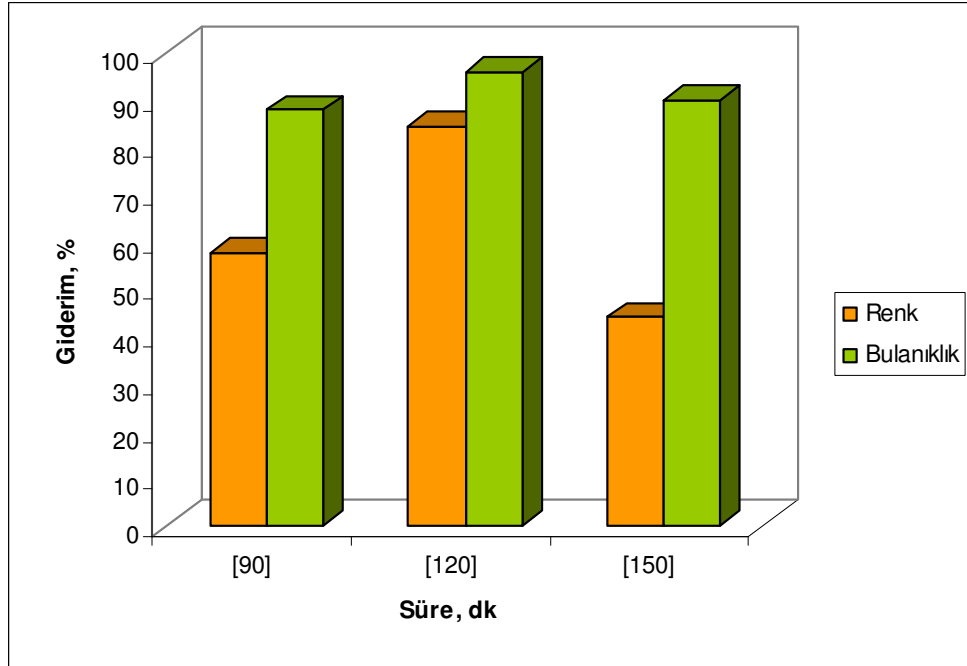
Parametre	[10]	[19]	[20]
pH	8.25	6,55	6,43
İletkenlik (µs)	1112	-	-
Cl ⁻ (mg/l)	400	42,5	107,5
Renk (pt-Co)	125	53	70
Bulanıklık (FTU)	49	6	5
KOI (mg/l)	76.8	64,6	49,2
AOX (mg/l)	8.7	0,914	0,991
TOK (mg/l)	24.9	22,4	9,91

(-) Analiz yapılamamıştır.

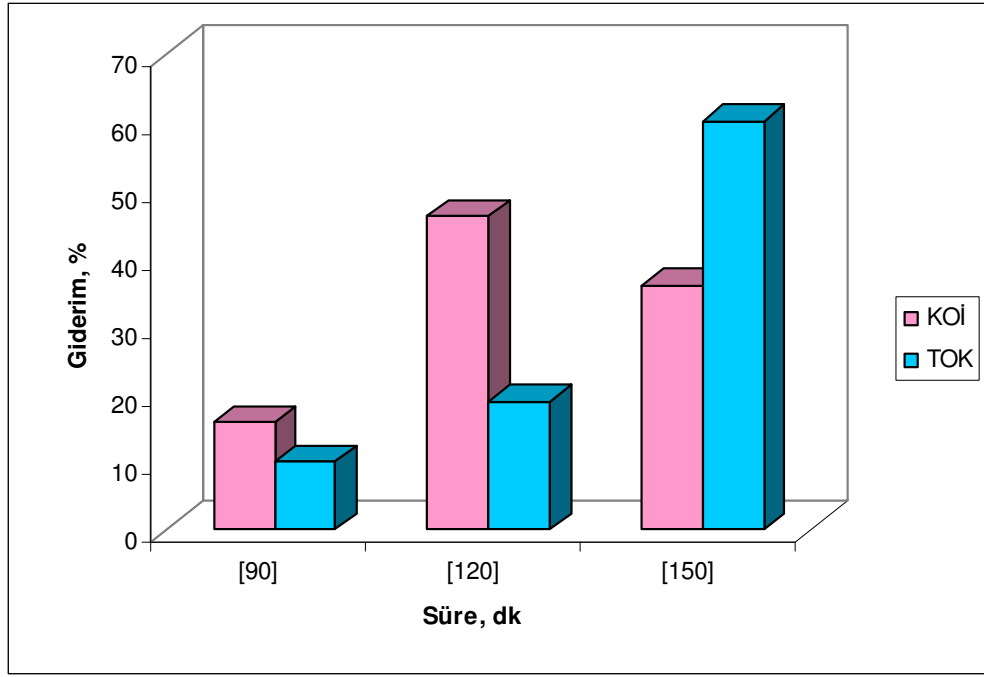
90dk reaksiyon süresi ile yapılan çalışmada, Cl⁻, bulanıklık ve AOX gideriminde %90'a yakın verim elde edilirken 150dk reaksiyon süresi ile yapılan çalışmada ise yine bulanıklık ve AOX gideriminde %90'a yakın giderim verimi elde edilirken Cl⁻ gideriminin %70'lere düşmüştür. Her iki çalışmada da 120dk reaksiyon süresi ile yapılan çalışmalara göre KOİ ve renk gideriminin oldukça düştüğü görülmüştür. Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12'de sırasıyla AOX ve Cl⁻, renk ve bulanıklık ve KOİ arıtılabilirliğine sürenin etkisi verilmiştir.



Şekil 6.10: Üçüncü kademe atıksuyunun süreye bağlı arıtımından elde edilen Klorür ve AOX giderimi



Şekil 6.11: Üçüncü kademe atıksuyunun süreye bağlı arıtımından elde edilen Renk ve Bulanıklık giderimi



Şekil 6.12: Üçüncü kademe atıksuyunun süreye bağlı arıtımından elde edilen KOİ ve TOK giderimi

6.4.Toksisite Analizleri

Seçilen bazı atıksu numunelerinde toksisite değerlendirilmesi Biotox luminescence bakterileri kullanılarak yapılmıştır. Toksisite değerlendirilmesinde, öncelikle birinci ve üçüncü kademe ham sularının değerlendirilmesi yapılmıştır. Ayrıca birinci kademeden [2], [3], [4], [5] ve üçüncü kademe ham suyunun kullandığı tüm çalışmalarda toksisite değerlerine bakılmıştır. Değerlendirme aralıkları Tablo 6.6’da verilmektedir.

Tablo 6.6. Toksisite birim aralıkları ve değerleri

T.U. Değeri	Toksisite Değeri	Toksisite Birimi	Toksisite Renk Değerlendirilmesi
0	Toksik değil	NT	■
>1	Az Toksik	ST	■
1-10	Toksik	T	■
11-100	Çok Toksik	VT	■
>100	Aşırı Toksik	ET	■

(1) no'lu formül, her numune için toksisite biriminin hesaplanmasında kullanılmıştır. EC50 değeri sıfıra yaklaştıkça, Toksikite Birimi (T.U.)'da sıfıra yaklaşmakta, dolayısıyla herhangi bir değer ve grafik okunmamaktadır. Değerler Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.7: Tüm analizler için toksisite test sonuçları

Örnek No	EC ₂₀ (mg/l)	EC ₅₀ (mg/l)	T.U.	Toksosite Sınıfı
[1]	3,954	10,9	9,17	T
[2]	NT	NT		NT
[3]	NT	NT		NT
[4]	NT	NT		NT
[5]	NT	NT		NT
[10]	1,997	3,538	28,26	VT
[11]	12,7	24,34	4,108	T
[12]	NT	NT		NT
[13]	NT	NT		NT
[14]	NT	NT		NT
[15]	NT	NT		NT
[16]	1,378	5,261	19	VT
[17]	7,856	14,57	6,86	T
[18]	2,216	5,217	19,16	VT
[19]	3,176	8,761	11,41	VT
[20]	NT	NT		NT

Birinci kademe ham su toksik özellik taşımaktadır. IHO uygulandıktan sonra numunelerin non-toksik özellikte olduğu görülmüştür. Üçüncü kademe ham su ise çok toksik özellik taşımaktadır. Bunun nedeni, ikinci kademe sonrası ham suya pişirme aşamasında, hızlandırıcı olarak antrakinin kimyasalı ilave edilmesidir.

%100CuOx katalizörlüğünde ıslak oksidasyon yöntemi, birinci kademe atıksuyuna uygulandığında toksik olmayan özellikteki su çıkışını sağlarken, aynı şartlarda uygulanan ıslak oksidasyon yöntemi üçüncü kademe atıksuyun da ise toksik özelliğe sahip çıkış suyuna neden olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, klor ile ağartma yapan selüloz ağartma atıksuyunun ıslak hava oksidasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri ile arıtılabilirliğini incelenmiştir. Islak hava oksidasyonu yönteminde %100CuO_x, %100CoO_x, %50-50CuO_x-CeO₂ gibi çeşitli metal destekli katalizörler, adsorpsiyon yönteminde ise kitosan ve zeolit olmak üzere iki farklı adsorbent kullanılmıştır.

Öncelikli olarak birinci kademe ve üçüncü kademe hamsu karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. KOİ, TOK, AOX, renk, bulanıklık ve klorür parametrelerinin giderim verimlerine bakılmıştır.

Farklı kademelerde, kullanılan katalizör ve adsorbentlerin arıtma verimine etkisi incelenmiştir. Birinci kademe hamsu kullanılarak uygulanan çalışmalarda, %100Cu, %100CeO₂ ve %50-50CuO_x-CeO₂ katalizörlerinin kullanıldığı IHO yönteminin uygulandığı çalışmalarda %90'ın üzerinde renk ve KOİ giderimi, %80'nin üzerinde bulanıklık giderimi ve %90 AOX giderim verimleri elde edilmiştir. TOK gideriminde ise %90'lık en yüksek verim %100CeO₂ katalizörünün kullanıldığı çalışma olduğu görülmüştür. Zeolit ve kitosan adsorbentlerinin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmalarında ise AOX hariç tüm parametreler için verim %40'nın altında kalmış, AOX parametresinin gideriminde ise her iki çalışma için sırasıyla %86 ve %88 giderim verimleri elde edilmiştir.

Üçüncü kademe ham su ise birinci kademe ham su arıtılabilirliği incelenerek, %100CuO_x, %100CeO₂ ve %50-50CuO_x-CeO₂ katalizörlerinin kullanıldığı IHO, zeolit ve kitosanın adsorbent olarak kullanıldığı adsorbent çalışmaları uygulanmıştır. Kullanılan diğer katalizörlerden farklı olarak IHO uygulamasında çözünürlüğü ve elde edilebilirliğinin kolay olması nedeniyle %50Cu(NO₃)₂ kimyasalı da katalizör olarak kullanılarak selüloz ağartma atıksuyu arıtılabilirliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bulanıklık gideriminde tüm IHO çalışmalarında ve kitosan ile

adsorpsiyon çalışmasında %90'ın üzerinde, zeolitin kullanıldığı adsorpsiyon çalışmasında ise %65 bulanıklık giderim verimi elde edilmiştir. KOİ parametresinin gideriminde ise en yüksek verim %50-50 CuO_x-CeO₂ katalizörünün kullanıldığı IHO çalışması olduğu görülmüştür. Renk gideriminde ise %50-50 CuO_x-CeO₂ katalizörü ve kitosan adsorbentinin kullanıldığı çalışmalarda %90'ın üzerinde verim elde edilirken diğer tüm çalışmalarda %70-85 arasında verim elde edilmiştir. Tüm çalışmalarda ortalama %75 klorür giderimi sağlanmıştır.

%50-50 CuO_x-CeO₂ katalizörü ve H₂O₂ ilavesi sabit olarak kullanılarak IHO yöntemi kullanılarak sırası ile sıcaklık ve süre parametrelerinin artırılabilirliğe etkileri incelenmiştir.

200 ve 250°C'de deneyler yürütülmüş, karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. 200°C deney sıcaklığında %84 renk, %96 bulanıklık, %46 KOİ, %91 AOX ve %82 TOK giderimi sağlanırken, 250°C deney sıcaklığında ise, %93 renk, %82 bulanıklık, %44 KOİ, %77 AOX ve %90 TOK giderimi sağlanmıştır. Bir sonraki aşamada ise 200°C sabit deney sıcaklığında, sabit katalizör ve H₂O₂ ile sürenin giderim verimine etkisinin incelenmesi amacıyla 90 ve 150 dk olmak üzere iki farklı çalışma daha yapılmıştır. Bu çalışma sonrası numunelerin karakterizasyonu ve giderim verimleri incelenmiştir.

90dk reaksiyon süresi ile uygulanan çalışmada, %58 renk, %88 bulanıklık, %16 KOİ, %90 AOX ve %10 TOK giderimi, 150dk reaksiyon süresi ile uygulana çalışmada ise, %44 renk, %90 bulanıklık, %36 KOİ, %90 AOX ve %60 TOK giderimi sağlanmıştır.

Ayrıca kâğıt endüstrisi atıksularının alıcı ortamda zooplankton ve balıklar üzerinde toksik etkilerinin belirlenmesi için microtox kullanılarak toksisite testleri yürütülmüştür. Testlerin sonucunda birinci kademe ham suyun toksik, üçüncü kademe ham suyun ise hızlandırıcı olarak antrokinon kimyasalının ilave edilmesi nedeniyle çok toksik olduğu görülmüştür. Birinci kademe ham suyunun adsorpsiyon ve ıslak hava oksidasyonu yöntemleri ile arıtımı sonrasında numunelerin toksik özellik taşımadığı, üçüncü kademe sonrasında ise bazı numunelerin toksik hatta çok toksik özellik taşıdığı görülmüştür.

Yapılan tüm çalışmalar, adsorpsiyon ile kağıt endüstrisi atıksularının gideriminin uygun olmadığını, ıslak hava oksidasyon yöntemi ile giderimin verimli olduğunu göstermiştir. Ancak %50-50CuO_x-CeO₂ katalizörünün kullanıldığı durumlar için sıcaklık ve süre parametresi de oldukça önem taşımaktadır. 200°C, 250°C reaksiyon sıcaklığına göre daha iyi sonuç vermiştir. 200oC reaksiyon sıcaklığında 150dk reaksiyon süresi ile yapılan çalışmanın sonucunda, KOİ, AOX, renk ve bulanıklık parametreleri için optimum giderimin sağlandığı diğer bir yandan da non-toksik özellik taşıyarak, klor ile ağartma yapan kağıt endüstrisi atıksularının arıtımı için uygun bir yöntem olduğu düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

Anonim, “Enerji Teknolojileri Politikası I. Alt Grubu Enerjinin Etkin Kullanımı ve Enerji Tasarrufu”,Çalışma Taslağı, *Tübitak TTGV Bilim Teknoloji Sanayi Tartışmaları*, (1997).

Arabatlı, A., “Perlitin Türkiye ve Dünyada'daki Tatbik Şekilleri” *1.Ulusal perlit kongresi*. Ankara, (6-28. 1997)

Armat, A., M., Arques, A., Miranda, M., A., Lopez, F., “Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry”, *Chemosphere*, 60: 1111–1117. (2005).

Ashraf, S., S., Muhammad, A., R., Alhadrami, S., “Degradation of Methyl Red using Fenton’s reagent and the Effect of Various Salts”, *Dyes Pigments*, 69: 74 – 78 (2006).

Barnes, R., E., “Perlite Industry”, *Perlite Institute Inc*, New York, 180-183.(1962).

Barton, D., A., Payne, T., W., “Mechanisms of AOX removal during biological treatment”, *Wat. Sci. Tech.* 40., (1999).

Carlberg G. E., Stuthridge T. R., “Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents” 169-178. 1996.

Chakrabarti S.K., Singh S., Chandra S., et. al., “Effect of Anaerobic treatment on Removal of Chlorinated in the Bleach Plant Effluent” *Fifth International Conference on Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents and Seventh International Water Association Symposium* on Forest Industry Wastewasters, Seattle, Washington. 2003.

Chernoberezhskii, Y., M., Dyagileava, A., S., Barysheva, I., A., “Coagulation treatment of wastewaters from paper and pulp plants”. *Russ J Appl Chem*, 67(3): 354-9, (1994).

Eroğlu H., 1990, “Kağıt ve Karton üretim teknolojisi”, *K.T.Ü. Orman Fakültesi*, Fakülte Yayın No: 6, Trabzon, 623.

Esplugas, S., Yue, P., L., Pervez, M., I., “Degradation of 4-chlorophenol by photolitic oxidation”, *Water Res.* 28: 1323 – 1328. (2004).

Ganjidoust, H., Tatsumi, K., Yamagishi, T., Gholian, R., N., “Effect of syntetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper waste water” *Water Science Technology*, 35(2-3): 291-6, (1997).

Grant D.C., Skribi M. C., Saha A.K., “Removal of radioactive contaminants from westvalley waste streams using natural zeolites”, *Environ. Prog.*, 6, 104-109, 1987.

Gürboy B., Güneş G., “Türkiye’de Biyomedikal Yayınlanlarda Asitsiz Kağıt Kullanımı ve Karşılaştırılması”, *I.Ulusal Tıbbi Bilgi Yönetimi ve Teknolojileri Sempozyumu*, 2002.

Haberl, R., Urban, W., Gehringer, P., Szinovatr, W., “Treatment of Pulp – Bleaching Effluents by Activated Sludge, Precipitation, Ozonation and Irradiation”. *Wat. Sci. Tech.* 24, 229 – 239, (1991).

Harold H., David J. H., Leslie E.C., “Organik Kimya Kitabı”,IX. Baskı, *Ankara*, 154 – 162, 1988

Kamanlı, A., “Sarıkamış Perlitinin Jeolojisi ve Jenesi” *I.Ulusal Perlit Kongresi*. Ankara, 48-152, (1997).

Kargı, F., “Çevre Mühendisliğinde Biyo prosesler”, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Yayınları No: 234, İzmir, 1995.

Kırcı, H., 2003. “Kağıt hamuru endüstrisi ders notları”, *K.T.Ü. Orman Fakültesi*, Yayın no: 72, Trabzon, 291.

Kocaer F., O., Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, (2002).

Kora, M.P., Karataş, O., M., 2008: www.balikesir.edu.tr, (Ziyaret Tarihi: 28.04.2008).

Koumanova, B., Peeva-Antova, P., “Adsorption of P-Chlorophenol From Aqueous Solutions on Bentonite and Perlite”, *Journal of Hazardous Materials*, A90, 229-234. (2002).

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A., M., “Photochemical processes for water treatment”, *Chem. Rew.* 93: 671 – 698. (1993).

Leuenberger, C., Giger, W., Coney, R., Graybon, J., W., “Occurrence and Behaviour in an Activated Sudge Treatment Plant” *Wat. Res.* 19, 885-894, (1985).

Lin, S., H., Peng, C., F., “Treatment of Textile Wastewaters by Fenton’s Reagent”, *J. Environ. Sci. Health*, A30: 89-101 (1995).

Mathialagan, T., Viraraghavan, T., “Adsorption of Cadmium From Aqueous Solutions By Perlite” *Journal of Hazardous Materials*, 2879, 1-13, (2002).

Murthy, B., S., A., Sihorwale, T., A., Tilwankar, H., V., Killedar, D., J., “Removal of colour from pulp and paper mill effluents by sorption technique – a case study.” *Indian J Environ Prot*, 11(5): 360, (1991).

Önen O. M., “Omluklu Mukavva Ambalaj Ürünleri”, *Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Sektörel Araştırmalar*, Araştırmalar Müdürlüğü, (2002).

Pınar, A., “Çöp Deponi Alanlarında Oluşan Sızıntı Sularında Bulunan Amonumun Doğal Zeolitle Arıtımının Araştırılması”, *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2002)

Pokhrel, D., Viraraghavan, T., “Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review” *Science of the Total Environment* (2004).

Poole, N., J., Wildish, D., J., Kristmanson, D., D., “The effects of the pulp and paper industry on the aquatic environment”, *Crit. Rev. Environ. Control*, 8: 53 – 185, (1978).

Rodriguez J., Contreras D., Para C., et. al., “Pulp Mill Effluent Treatment by Fenton – Type Reactions by Iron Complexes”, *Wat. Sci Tech.* 40, (1999).

Rohella, R., S., Choudhury, S., Manthan, M., Murthy, J., S., “Removal of colour and turbidity in pulp and paper mill effluents using polyelectrolytes”, *Indian J Environ Health*, 43(4): 159-63, (2001).

Sashiwa H., Aiba S., *Prog. Polym. Sci.* 29, 2004, 887 – 908

Schnell, A., Melcer, H., “Enhanced Biological Treatment of Bleached Kraft Mill Effluents – I. Removal of Chlorinated Organic Compounds and Toxicity” *Wat. Res.* 34, 493 – 500, (2000).

Shawwa, A., R., Smith, D., W., Segoo, D., C., “Color and chlorinated organics removal from pulp wastewater using activated petroleum coke”, *Water Res* 35(3):745-9, (2001).

Şengül, F., Küçükgül, E., Y., “Çevre Mühendisliğinde Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler”, *D.E.Ü. Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Yayınları*, No:153, İzmir, (1990).

Şengül, F., Müezzinoğlu, A., “Fiziksel – Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler”, *D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları*, İzmir, (1997).

Taseli, B., Gökçay, C., F., “Biological Treatment of Paper Pulping Effluents by using a Fungal Reactor” *Wat. Sci. Tech.* 40, (1999).

Taşkın, C., “Erzincan Molla Tepe Perlit Maden Yatağının Jeolisi ve Araştırma Raporu”, *MTA.* 15-19. (1997).

Tezel, U., Guven, E., Ergüder, T., H., Demirer, G., N., “Sequential (anaerobic/Aerobic) Biological Treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry Effluent. Waste Management”, 717-724, (2001).

Toprak, R., “Deri Sanayi Atıksularından Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi”, Yüksek Mühendislik Tezi, **Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (1997).

Tong, Z., Wada, S., Takao, Y., Yamagishi, T., Hiroyasu, I., Tamatsu, K., “Treatment of bleaching wastewater from pulp-paper plants in China using enzymes and coagulants” **J Environ Sci**, 11(4):480-4, (1999).

Tripathi, C., S., Allen, D., G., “Comparison of Mesophilic and Thermophilic Aerobic Biological Treatment in Sequencing Batch Reactors Treating Bleached Kraft Pulp Mill Effluent” **Wat. Res.** 33, 836 – 846, (1999).

Usta H., “Kağıt Sektörü Profil Araştırması”, **İstanbul Ticaret Odası**, 2004

Veli S., Kırılı L., Öztürk T., Alyüz B., “Çeşitli Doğal Adsorbentlerin Reaktif Azo Boyanın Giderimindeki Uygunluklarının İncelenmesi”, **Ulusal Çevre Sempozyumu, Mersin**, (2007).

Wagner, M., Nicel, J., A., “Treatment of a foul condensate from kraft pulping with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide” **Water Sci Technol**, 35(2): 485-95, (2001).

Weber, W., J., Jr., “Physicochemical Process For Water Quality Control”, **Wiley, New York**, Pg 199 – 219. (1972).

Yörükoğulları, E., “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, **Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları**, (1997)

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İzmir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmir’de lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2002 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2006 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2006 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine devam etmektedir.