

**KAĞIT VE KARTON FABRİKASI ATIK SUYUNUN
ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILMASI**

**ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF
PAPER AND CARDBOARD FACTORY WASTEWATER**

BAŞAK MERT

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2008

KAĞIT SANAYİ ATIK SUYUNUN ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILMASI

Başak MERT

ÖZ

Bu çalışmada kağıt üretimi sırasında ortaya çıkan ve karmaşık bir bileşime sahip olan atıksuyun elektrokimyasal yöntemler uygulanarak arıtımı hedeflenmiştir. Kağıt endüstrisi birim ürün başına kullandığı aşırı su ve ürettiği atıksuda bulunan biyolojik olarak parçalanamayan kimyasalları ile çevresel etkisi en güçlü proseslerden birisidir.

Kağıt endüstrisine ait atıksuların kimyasal oksijen ihtiyacı (200-2000 mg/L) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (100-1000 mg/L) değerleri çok yüksektir. Bu nedenle alıcı ortama deşarjı verimli bir arıtmadan sonra olmalıdır. Literatürde farklı endüstrilerin atıksuları için yapılmış elektrokimyasal çalışmalar mevcuttur. Bu çalışma kağıt endüstrisine yönelik yapılmış ilk çalışmadır. Gerçekleştirilen ön deneylerle elektrot türüne karar verildikten sonra Design Expert 6.0 programıyla deneysel optimizasyon yapılmış ve optimum koşullarda reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

Deneylerde elektrolit olarak daha önceki çalışmalarda kullanılan ve yüksek bir iletkenliğe sahip olan NaCl kullanılmış ve yüksek arıtım verimi ve düşük maliyeti nedeniyle elektrot türü olarak demir seçilmiştir. Kirlilik yükü, elektrolit derişimi ve potansiyel fark sistemin bağımsız değişkenleri olarak belirlenmiş ve bunlara karşılık KOİ giderimi, arıtılan KOİ miktarı, KOİ giderimi ilk hızı, verim, bulanıklık giderimi ve çökelek miktarı tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenler Design-Expert 6.0 programına tanıtıldıktan sonra deneysel planlama yapılmış ve tasarlanan deneyler Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak optimize edilmiştir.

Deneyler sonucunda KOİ gideriminin % 41.12 - % 65.71, arıtılan KOİ miktarının 128.8 mg/L – 476 mg/L, KOİ giderimi ilk hızının 100.8 mgKOİ/L.h – 705.6 mgKOİ/L.h, verimin 1.3 kgKOİ/kWh – 86.8 kgKOİ/kWh, bulanıklık gideriminin % 80.72 - %89.79 ve çökelek miktarının % 3 - %18 aralıklarında değiştiği görülmüştür.

Optimizasyon sırasında elektrolit derişimi minimum değerde, kirlilik yükü maksimum değerde ve potansiyel fark programın belirlediği aralıktaki tutulmuştur. Buna karşılık % KOİ gideriminin, KOİ giderimi ilk hızının, verimin, bulanıklık gideriminin ve arıtılan KOİ miktarının maksimum, çökelek miktarının ise minimum olması tercih edilmiştir. Optimum koşulların 9.97V potansiyel fark altında % 85.81'lik kirlilik yüküne sahip atıksuya 5.07 g/L elektrolit eklenmesi ile sağlandığı belirlenmiştir ve bu koşullarda yapılan test deneyinde % 48.94 KOİ giderimi, 386.40 mg/L arıtılan KOİ miktarı, 492.8 mgKOİ/L.h KOİ giderimi ilk hızı, 8.25 kgKOİ/kWh verim, %82.75 bulanıklık giderimi ve %10 çökelek miktarı tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda reaksiyon derecesi 1.5, reaksiyon hız sabiti $0.00125 \text{ mg}^{(-0.5)}/\text{L}^{(-0.5)}$ -dak ve aktivasyon enerjisi 10.860 kJ/mol olarak saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlar literatür için orijinal bir katkı sağlamakla beraber elektrokimyasal arıtımın kağıt sanayi atıksuyuna uygulanabilecek alternatif bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: elektrokimyasal atıksu arıtımı, kağıt sanayi atıksuyu, endüstriyel atıksu arıtımı, reaksiyon kinetiği, optimizasyon, istatistiksel deney tasarımı, cevap yüzey yöntemi, Design-Expert,.

Danışman: Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF PAPER INDUSTRY WASTEWATER

Başak MERT

ABSTRACT

In this study electrochemical treatment of the wastewater which is produced in paper industry and which has a complex composition is aimed. Paper industry has a powerful effect on environment with its high amount of water usage per unit product and its wastewater contains chemicals which can not be decomposed biologically. Chemical oxygen demand (200-2000 mg/L) and biological oxygen demand (100-1000 mg/L) of the wastewater in the paper industry have high values and therefore its discharge into receiving waterways must be made after an efficient treatment. There are some electrochemical studies for different industries however this is the first study aimed at paper industry. In the preliminary studies first the electrode type was determined and then experimental optimization was executed. Reaction kinetic was examined at the optimum conditions.

Throughout the experiments NaCl which was used in the prior studies and having a high conductivity was used as electrolyte. Iron was selected as electrode with its high treatment efficiency and low cost. Independent variables of the system were determined as loading rate, electrolyte concentration and potential difference. In response to these, COD removal, treated COD amount, initial COD removal rate, efficiency, turbidity removal and precipitate amount were determined. After the independent variables were introduced into Design-Expert 6.0 program, experimental planning was created and then proposed experiments were optimized with surface response method.

After the experiments it was seen that the range of the COD removal, treated COD amount, initial COD removal rate, efficiency, turbidity removal and precipitate amount changes between 41.12% - 65.71%, 128.8 mg/l – 476 mg/l, 100.8 mgCOD/L.h – 705.6 mgCOD/L.h, 1.3 kgCOD/kWh – 86.8 kgCOD/kWh, 80.72% - 89.79% and 3% - 18%, respectively.

During the optimization, electrolyte concentration was fixed at its minimum value and loading rate was fixed at its maximum value. Potential difference was kept in the range determined by the program. On the other hand, COD removal, treated COD amount, initial COD removal rate, energy efficiency and turbidity removal were maximized and precipitate amount was minimized. Optimum conditions were accomplished with a loading rate of 85.81 %, electrolyte concentration of 5.07 g/L and potential difference of 9.97 V. It was seen that test experiment performed at these conditions produced 48.94 % COD removal, 386.40 mg/L treated COD amount, 492.8 mgCOD/L.h initial COD removal rate, 8.25 kgCOD/kWh efficiency, 82.75% turbidity removal and 10% precipitate amount. After the kinetic studies were completed, reaction order was determined as 1.5, reaction rate constant was determined as $0.00125 \text{ mg}^{(-0.5)}/\text{L}^{(-0.5)}\text{-min}$ and activation energy was determined as 10.860 kJ/mol.

In addition to its original contribution to literature, results of this study show that electrochemical treatment can be applied to wastewater of the paper industry as an alternative method.

Keywords: electrochemical wastewater treatment, paper industry wastewater, industrial wastewater treatment, reaction kinetics, optimization, statistical experiment design, response surface methodology, Design-Expert.

Advisor: Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Chemical Engineering Section

TEŞEKKÜR

Her zaman ve her konuda deneyimlerinden ve engin bilgisinden yararlandığım, karşılaştığım tüm zorluklarda bana yol gösterip beni yüreklendiren tez hocam Sayın Prof. Dr. Abdurrahman Tanyolaç'a,

Çalışmalarım boyunca beni yüreklendiren, dayanışma ve yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Deniz Tanyolaç'a,

Tezimin tüm aşamasında benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, güler yüzleriyle bana çok güzel bir çalışma ortamı sağlayan sevgili laboratuvar arkadaşlarım Özge Yüksel ve Özlem Özmen'e,

Tez çalışmamın başlangıç noktasından sonuçlandırılmasına kadar her zaman ilgisini ve desteğini gördüğüm sevgili arkadaşlarım Kimya Yüksek Mühendisi Gönül Akkaya' ya ve Kimya Yüksek Mühendisi Ernur Söylemez'e,

Her türlü imkanından yararlandığım Kimya Mühendisliği Bölümü ve çalışanlarına,

Son olarak, verdiğim tüm kararlarda beni sabırla destekleyen, yaptığım tüm çalışmalarda yanımda olup benimle gurur duyan Hüseyin Çalışkan'a ve sevgili aileme,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
EKLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	3
2.1. Çevre Kirliliği.....	3
2.1.1. Yasal Düzenlemeler.....	4
2.2. Kağıt Teknolojisi.....	5
2.2.1. Bitkilerden Kağıt Üretimi.....	5
2.2.2. Atık Kağıttan Kağıt Üretimi.....	7
2.3. Kağıt ve Karton Sanayi Atıksuyu.....	8
2.4. Kağıt ve Karton Sanayi Atıksuyunun Karakteristiği.....	9
2.5. Elektrokimya.....	11
2.5.1. Elektrolitik Hücre.....	11

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.5.2. Elektrokimyasal Reaksiyonlar.....	11
2.5.3. Ayrışma Gerilimi.....	14
2.5.4. Elektrokimyasal Termodinamik.....	14
2.5.5. Elektrokimyasal Kinetik	16
2.5.6. Isı Aktarımı.....	17
2.5.7. Kütle Aktarımı.....	17
2.6. Elektrokimyasal Atıksu Arıtımı.....	19
2.6.1. Elektrokoagülasyon.....	23
2.6.2. Elektroflotasyon.....	24
2.6.3. Elektroflokülasyon	24
2.6.4. Elektrodializ	25
2.6.5. Elektrofiltrasyon	25
2.6.6. Elektrokimyasal sterilizasyon.....	25
2.6.7. Elektrostatik çöktürme.....	26
2.6.8. Elektrooksidasyon	26
2.6.8.1. Katodik Oksidasyon Prosesi.....	26
2.6.8.2. Anodik Oksidasyon Prosesi.....	27
2.7. Deneysel Sistemlerin Tasarlanması ve Optimizasyonu.....	28

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.7.1. Cevap-Yüzey Metodu.....	28
2.7.2. Deneysel Verilerden Matematiksel Model Geliştirilmesi.....	28
2.7.3. Deneysel Tasarım.....	29
2.7.4. Sayısal optimizasyon.....	31
2.7.5. Ağırlık Oranı.....	31
2.7.6. Cevap-Yüzey Yönteminde Modelin Belirlenmesi.....	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	32
3.1. Deneylerin Planlanması.....	32
3.2. Deney Sistemi.....	35
3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
3.4. Analizler.....	38
3.4.1. Çökelek Miktarı Analizleri.....	38
3.4.2. pH Analizleri.....	39
3.4.3. Bulanıklık Analizleri.....	39
3.4.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Analizleri.....	39
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Karıştırma Hızının Belirlenmesi	40
4.2. Elektrolit Cinsinin Belirlenmesi.....	40
4.3. Uygun Elektrodun Belirlenmesi.....	41
4.4. Deney Sonuçları ve Parametrelerin Etkilerinin İncelenmesi.....	44

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)	<u>Sayfa</u>
4.4.1. Potansiyel Farkının Etkisi.....	46
4.4.2. Elektrolit Derişiminin Etkisi.....	51
4.4.3. Kirlilik Yükünün Etkisi.....	56
4.5. Deney Sonuçlarının Optimizasyonu.....	61
4.6. Reaksiyon Kinetiğinin ve Derecesinin Belirlenmesi.....	64
4.7 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi ve Arrhenius Eşitliğinin Uygulanması.....	67
5. SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	73
EKLER DİZİNİ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.Üç Bağımsız Değişken İçin (k = 3) Merkezi Kompozit Tasarımı.....	30
Şekil 3.1. Deney Sisteminin Şematik Görünümü.....	36
Şekil 3.2. Deney Sisteminin Fotoğrafı	36
Şekil 4.1. KOİ Değerlerinin Zamanla Değişimi (karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için).....	42
Şekil 4.2. pH Değerlerinin Zamanla Değişimi (karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için).....	42
Şekil 4.3. Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi (karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için).....	43
Şekil 4.4. Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi (karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için).....	44
Şekil 4.5. Değişik Potansiyel Farklarında % KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi.....	47
Şekil 4.6. Değişik Potansiyel Farklarında KOİ Giderim İlk Hızlarının Karşılaştırılması.....	48
Şekil 4.7. Değişik Potansiyel Farklarında Sistem Veriminin Karşılaştırılması.....	48
Şekil 4.8. Değişik Potansiyel Farklarında Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	49
Şekil 4.9. Değişik Potansiyel Farklarında pH Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	50
Şekil 4.10. Değişik Potansiyel Farklarında Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.11. Farklı Elektrolit Derişimlerinde % KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi.....	52
Şekil 4.12. Farklı Elektrolit Derişimlerinde KOİ Giderimi İlk Hızlarının Karşılaştırılması	53
Şekil 4.13. Farklı Elektrolit Derişimlerinde Sistem Veriminin Karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.14. Farklı Elektrolit Derişimlerinde Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	54
Şekil 4.15. Farklı Elektrolit Derişimlerinde pH Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	55
Şekil 4.16. Farklı Elektrolit Derişimlerinde Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi.....	55
Şekil 4.17. Farklı Kirlilik Yüklerinde % KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi.....	56
Şekil 4.18. Farklı Kirlilik Yüklerinde Artılan KOİ Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	57
Şekil 4.19. Farklı Kirlilik Yüklerinde KOİ Giderimi İlk Hızlarının Karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.20. Farklı Kirlilik Yüklerinde Sistem Veriminin Karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.21. Farklı Kirlilik Yüklerinde Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.22. Farklı Kirlilik Yüklerinde pH Değerlerinin Zamanla Değişimi.....	60
Şekil 4.23. Farklı Kirlilik Yüklerinde Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi.....	60
Şekil 4.24 Test Deneyi ve Program sonuçlarının Karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.25. $\ln(-d(KOİ)/dt)$ Değerlerinin $\ln(KOİ)$ Değerlerine Bağlı Grafiği (25 ⁰ C, 5.07 g/L elektrolit derişimi, 9.97 V potansiyel farkı).....	66
Şekil 4.26. $\ln(k)$ Değerlerinin $1/T$ Değerlerine Bağlı Grafiği (%85.81 kirlilik yükü, 5.07 g/L elektrolit derişimi, 9.97 V potansiyel farkı).....	68
Şekil Ek-1.1.KOİ Değerlerine Karşılık Absorbans Değerleri Kalibrasyon Doğrusu.....	70
Şekil Ek-2.1. KOİ'nin Zamana Bağlı Değişimi.....	80
Şekil Ek-9.1.% KOİ Gideriminin % Kirlilik Yüküne ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	99
Şekil Ek-9.2.% KOİ Gideriminin Potansiyel Fark ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	100
Şekil Ek-9.3.% KOİ Gideriminin Potansiyel Fark ve Kirlilik Yüküne Göre Değişimi.....	101
Şekil Ek-9.4. KOİ Giderimi İlk Hızının % Kirlilik Yüküne ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	102
Şekil Ek-9.5. KOİ Giderimi İlk Hızının Potansiyel Fark ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	103
Şekil Ek-9.6. KOİ Giderimi İlk Hızının Potansiyel Fark ve Kirlilik Yüküne Göre Değişimi.....	104
Şekil Ek-9.7.Sistem Veriminin % Kirlilik Yüküne ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
Şekil Ek-9.8.Sistem Veriminin Potansiyel Fark ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	106
Şekil Ek- 9.9.Sistem Veriminin Potansiyel Fark ve Kirlilik Yüküne Göre Değişimi.....	107
Şekil Ek-9.10.Bulanıklık Gideriminin % Kirlilik Yüküne ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	108
Şekil Ek-9.11.Bulanıklık Gideriminin Potansiyel Fark ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	109
Şekil Ek-9.12.Bulanıklık Gideriminin Potansiyel Fark ve Kirlilik Yüküne Göre Değişimi.....	110
Şekil Ek- 9.13.Çökelek Miktarının % Kirlilik Yüküne ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	111
Şekil Ek-9.14.Çökelek Miktarının Potansiyel Fark ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	112
Şekil Ek-9.15.Çökelek Miktarının Potansiyel Fark ve Kirlilik Yüküne Göre Değişimi.....	113
Şekil Ek-9.16.Arıtılan KOİ Miktarının % Kirlilik Yüküne ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	114
Şekil Ek-9.17.Arıtılan KOİ Miktarının Potansiyel Fark ve Elektrolit Derişimine Göre Değişimi.....	115
Şekil Ek-9.18.Arıtılan KOİ Miktarının Potansiyel Fark ve Kirlilik Yüküne Göre Değişimi.....	116
Şekil Ek-10.1.KOİ Giderimi Eğrileri.....	117

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Atıksuyun Ortalama Atık Yüğü.....	8
Çizelge 2.2. HOCl 'nin Çeşitli Sıcaklıklardaki İyonizasyon Sabiti Değerleri...	14
Çizelge 2.3. Yapılan Çalışmalar ve Kullanılan Anot Malzemeleri.....	27
Çizelge 2.4. Üç Bağımsız Değişkenli Distemde Merkezi Kompozit Tasarım.	30
Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenler ve değişim aralıkları (Design-Expert 6.0)	34
Çizelge 3.2. Design-Expert 6.0 Tarafından Tasarlanan Deney Sistemi.....	35
Çizelge 3.3. Atıksu Özellikleri.....	38
Çizelge 4.1. KOİ Giderimi (%) (karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için).....	41
Çizelge 4.2. Bulanıklı Giderimi (%) (karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için).....	43
Çizelge 4.3. Design Expert 6.0 Programı Tarafından Tasarlanan Deney Setleri ve Sonuçları.....	45
Çizelge 4.4. Design - Expert® Programı Tarafından Önerilen Optimizasyon Sonuçları.....	63
Çizelge 4.5. % Kirlilik Yüğü Değerlerine Karşılık Elde Edilen Sonuçlar.....	65
Çizelge 4.6. Farklı Endüstriyel Atıksuların Reaksiyon Kinetiklerinin Karşılaştırılması.....	66
Çizelge 4.7. Sıcaklık Değerlerine Karşılık Elde Edilen Sonuçlar.....	68
Çizelge 4.8. Farklı Endüstriyel Atıksuların Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	69

EKLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Ek-1. Kalibrasyon Doğrusu.....	79
Ek-2. KOİ Giderimi İlk Hızının Hesaplanması.....	80
Ek-3. % KOİ Giderimi Anova Testi Sonuçları.....	81
Ek-4. KOİ Giderimi İlk Hızı Anova Testi Sonuçları.....	84
Ek-5. Sistem Verimi Anova Testi Sonuçları.....	86
Ek-6. Bulanıklık Giderimi Anova Testi Sonuçları.....	90
Ek- 7. Çökelek Miktarı Anova Testi Sonuçları.....	93
Ek- 8. Arıtılan KOİ Miktarı Anova Testi Sonuçları.....	96
Ek- 9. İşletim Parametrelerin Çoklu Etkileri.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti, mg/L-saat
A_e	Elektrot alanı, m^2
a_e	Spesifik elektrot alanını, m^2/m^3
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı, mg/L
CYY	Cevap yüzey yöntemi
C_i	i bileşeninin molar derişimi
$C_{(t)}$	t zamanındaki derişim
C_0	Başlangıç derişimi
D	Kütle difüzyon katsayısı, m^2/h
dak	Dakika
e^-	Elektron
E_a	Aktivasyon enerjisi, Kj/mol
E_0	Tersinir elektrot gerilimi, volt
ED	Elektrolit derişimi, g/L
F	Faraday Sabiti, 96487 As/mol
g	Gram
I	Akım, Amper
i	Akım yoğunluğu
k	Reaksiyon hız sabiti
kg	Kilogram
K_i	İyonizasyon Sabiti
kWh	Kilowatt saat
KOİ	Kimyasal oksijen İhtiyacı, mg/L
KY	Kirlilik yükü, %
L	Litre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

m	Elektrokimyasal olarak dönüşen kütle
M	Moleküler ağırlık, g/mol
mg	Miligram
n	Reaksiyon derecesi
PF	Potansiyel farkı, V
R	Gaz sabiti, 8,3144 J/molK
R ²	Kararlılık indeksi
Sh	Sherwood sayısı
Sc	Schmidt sayısı
T	Sıcaklık, °C
t	Zaman, saat
TAKM	Toplam askıda katı madde, mg/L
TKM	Toplam katı madde, mg/L
UAKM	Uçucu askıda katı madde, mg/L
V	Volt
β_i	Bağımlı değişken
°C	Santigrad derece
ε°	Standart İndirgenme Potansiyeli
v_e	Elektron Sayısı

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknoloji ve sanayinin hızla gelişmesi ve hızlı nüfus artışı çevre sorunlarının artmasına neden olmuştur. Önceleri sadece kirlenme olarak algılanan ve uluslararası boyut kazanmadan yöresellik özelliği taşıyan çevre sorunları, gün geçtikçe hızla çoğalmış ve yöresellikten kurtulup bütün dünyanın sorunu olmuştur.

Başlıca çevre sorunları su, hava ve toprak kirlenmesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ancak sanayide suyun aşırı kullanımı ve insan yaşamında suyun vazgeçilmezliği nedeniyle su kirliliği büyük önem teşkil etmektedir. Atıksu arıtım teknolojisi temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım prosesleri üzerine kurulmuştur. Ancak uygulanan bu proseslerin işletim maliyetlerinin yüksek, verimlerinin her atıksu için yüksek olması ve uygulamadaki zorlukları yeni arıtım teknolojilerini gündeme getirmiştir.

Elektrokimyasal arıtımın klasik yöntemlere güçlü bir alternatif olmasının nedeni bu yöntemi fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım metotlarından üstün kılan özellikleridir. Elektrokimyasal arıtım atık hacmini artırmaz, genellikle oda sıcaklığında çalıştığından enerji tüketimi azdır, reaksiyonlar üzerinde mutlak kontrol sağlanır, arıtım sırasında yeni bir kirlilik oluşmaz, arıtım için gerekli süre göreceli olarak azdır ve en önemlisi ucuz ve basit bir metottur. Günümüzde elektrokimyasal atıksu arıtımı konusunda yapılan çalışmalar önümüzdeki yıllarda elektrokimyasal arıtım teknolojilerinin, atıksu arıtımında kullanılan geleneksel teknolojilerin önüne geçeceğini göstermektedir.

Bu metodun en önemli dezavantajları ise reaktif elektrodun atıksu içine çözünerek farklı oksitler oluşturabilmesi ve yüksek verim için iletkenliğin sürekli yüksek tutulmasının gerekliliğidir.

Kağıt endüstrisi gerek birim ürün başına kullandığı aşırı su ve gerekse ürettiği yoğun kirli atıksuda bulunan ve biyolojik olarak parçalanamayan kimyasalları ile çevresel etkisi en güçlü proseslerden birisidir. Kağıt odun, saman, yosun gibi bitkisel maddelerin fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçmesiyle üretilir. Kağıt

üretimi çok fazla su gerektirir (10-12 kg su / kg kağıt) ve üretim sonucunda çok farklı kimyasalları içeren problemlili bir atıksu ortaya çıkar.

Üretilen kağıt türüne bağılı olarak, atıksu karboksilik asit, sakkarid ve fenolik bazlı birçok kirlilik içerir. Bu kadar çeşitlilikte ve yüksek derişimde bulunan asit, iyon ve moleküllerin varlığı proses çıkış suyunda yüksek KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) yüküne yol açmaktadır. Bununla birlikte kağıt ve karton fabrikası atıksuyunun içinde barındırdığı mineraller ve kimyasallar atıksuyu iletken hale getirmekte ve elektrokimyasal proses için uygun koşulu sağlamaktadır.

Yaptığımız ön çalışmalarda kağıt endüstrisinde önemli bir yere sahip olan Meteksan A.Ş. ait atıksu analiz edilmiş yaklaşık 1000 mg/L Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) içerdiği saptanmıştır.

İçerdiği mineraller ve kimyasallar nedeniyle iletkenliği yüksek olan kağıt ve karton fabrikası atıksuyunun öngörülen bir aralıktaki potansiyel fark altında, uygun elektrolit katkıları, reaktör ve elektrot seçilerek elektrokimyasal olarak kirlilik yükünün büyük bölümünün giderilebileceği bu tezin temel içeriğini ve amacını oluşturmaktadır.

Literatür araştırması kağıt ve karton fabrikası atıksuyunun elektrokimyasal arıtımına ilişkin bir çalışma yapılmadığını göstermektedir. Elektrokimyasal atıksu arıtımına yönelik yapılan çalışmalarda genelde atıksudan belirli kimyasalların giderimine yöneliktir. Bu konuda yapılacak çalışma, sadece Türkiye ve Dünya literatürüne katkı sağlamayacak aynı zamanda da ülkemize kağıt ve karton fabrikası atıksuyunun arıtımı konusunda teknolojik ve ekonomik bir seçenek sunabilecektir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2. 1. Çevre Kirliliği

İnsanoğlunun geleceğini tehdit eden en önemli sorunlardan biri çevre kirliliğidir. Dünya'da 1970'li yıllardan itibaren çevremizle ilgili hissedilir derecede bir duyarlılık oluşmuş ve bu olgu çevrebilim adıyla bilimsel platformda yoğun bir şekilde ele alınmaya başlanmıştır. Disiplinler arası çalışmalar yoğunlaşmış ve çevresel sorunlara çözüm arayışları hız kazanmıştır.

Son yıllarda teknoloji ve sanayinin hızla gelişmesi, çevre sorunlarının da artmasına neden olmuştur. Artan nüfusla birlikte devreye giren altyapılar, faaliyete geçtikleri günde bile yetersiz kalmaktadır. Bu plansız endüstrileşme ve sağlıksız kentleşme, nükleer denemeler, bölgesel savaşlar, verimi artırmak amacıyla tarımda kimyasal maddelerin bilinçsizce kullanılmasıyla birlikte, gerekli çevresel önlemler alınmadan ve arıtma tesisleri kurulmadan yoğun üretime geçen sanayi tesisleri, çevre kirliliğini tehlikeli boyutlara çıkarmıştır. Yapılan araştırmalar Dünyadaki mevcut çevre kirliliğinin % 50 'sinin, son 35 yılda meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Çevre Kirliliği temel olarak su, hava ve toprak kirliliği olarak üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Su kaynaklarının hızlı bir şekilde kirletilmesi ve tükenmesi nedeniyle su kirliliği çevre kirliliğinin en temel faktörlerinden biridir. Su kirliliği kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekonomik dengeleri bozan kalite değişimleridir. Su kirliliğinin bir başka tanımı ise; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir.

Sanayi devrimiyle beraber mevcut su kaynaklarının hızla kirlenerek kullanılmaz duruma gelmeye başlaması bu konudaki çalışmaların önemini bir kat daha arttırmıştır. Bu çalışmalar atıksu artımı konusunda yeni gelişmeleri de beraberinde getirmiştir.

Atıksu arıtımı suların kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerin birini veya birkaçını kapsayan süreçtir.

Endüstriyel atıksuların ve şehir atıksularının arıtımında fiziksel, kimyasal, biyolojik ve yeni gelişen bir metot olarak da elektrokimyasal metotlar kullanılmaktadır. Metot seçiminde temel olarak arıtım verimi, maliyet ve suyun özellikleri göz önünde bulundurulur.

2.1.1. Yasal Düzenlemeler

Sanayi devrimiyle beraber mevcut su kaynaklarının hızla tükenmesi bu konuda çeşitli yasal düzenlemelerin ve yaptırımların doğmasına neden olmuştur.

Ülkemizde su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılan ilk yasal düzenleme 1971 yılında çıkartılan 1380 sayılı "Su ürünleri kanunu" dur. Sanayi atıksularının alıcı ortama deşarjı konusundaki ilk kısıtlamalar bu konunun 20. maddesiyle getirilmiştir (Resmi Gazete, 1971).

Ağustos 1983 tarihli Resmi Gazete 'de 2872 nolu çevre kanununun 8. maddesi'nde yine atıksuların deşarjı ve bunlara yönelik kısıtlama ve cezai yaptırımlar belirlenmiştir (Resmi Gazete, 1983).

4 Eylül 1988 tarihinde "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" yayımlanmıştır. Bu yönetmeliğin amacı ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacı ile korunmasını, en iyi şekilde kullanımını ve su kirlenmesinin önlenmesinin hukuki ve teknik esaslarını ortaya koymaktadır (Resmi Gazete, 1988).

"Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" nin öngördüğü "İdari Usuller Tebliği" ile "Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliği" 12 Mart 1989 tarihinde yayımlanmıştır. Bu tebliğin amacı; idari usullerin ve sudaki zararlı maddeler ile ilgili hükümlerin düzenlenmesidir (Resmi Gazete, 1989).

2005 yılında Avrupa Birliği'ne giriş ve uyum yasaları geçiş dönemi kapsamında su kalitesi konusunda, Türk mevzuatının AB mevzuatına uyumu için çalışmaların sürdürülmesi ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde değişiklik yapılması kararlaştırılmıştır.

Devlet Planlama Teşkilatının (DPT) hazırladığı sekizinci beş yıllık kalkınma planının Kağıt Sanayi zel İhtisas Komisyonu Raporu verilerine göre 2000 mg/L ortalama KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve 1000 mg/L ortalama BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değerleri bulunan kağıt sanayi endüstrisine ait atıksularının alıcı ortama sırasıyla KOİ ve BOİ değerlerinin 1000 mg/L ve 500 mg/L' nin altına çekerek verilmesi önerilmektedir (DPT, 2000).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ile Su rnleri Sirküleri'nin deşarj standartları birbirleriyle uyumsuzdur. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde Kağıt Sektörü atık suları için tespit edilmiş olan deşarj standartlarında bariz tanım farklılıkları bulunmaktadır. Ayrıca yönetmelikte “retim Türü” olarak belirlenmiş gruplar kağıt sanayinde üretilen ürün türlerini ve sınıflarını kapsamamaktadır. Bu farklılıkların ortadan kaldırılması ve sanayide gerçekte mevcut olan üretim türlerine göre deşarj standartlarının yeniden belirlenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda kağıt Sektörü'nde birden fazla türde üretim yapan entegre işletmeler için ağırlıklı üretim türlerine göre deşarj standartları düzenlenmelidir.

2.2. Kağıt Teknolojisi

Kağıt odun, saman, yosun gibi bitkisel maddelerin temel fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçmesiyle üretilir. Kağıt retimi çok fazla su gereksinim göstermekte (10-12 kg su/kg kağıt) ve üretim sonucunda çok farklı kimyasalları içeren problemlili bir atıksu ortaya çıkmaktadır.

2.2.1. Bitkilerden Kağıt retimi

Ağaçtan kağıt üretimi çok kademeli bir işlemdir. Kullanılan odunun %20-25 oranında serbest su içermesi gerekir, bunun içinde odunun 10-15 gün sulu

ortamda bekletilir. Bu nedenle kağıt fabrikaları suyu bol olan yerlerde kurulmaktadır. Su ortamından alınan odunların kabukları kabuk soyma makinesi ile soyulur. Kağıt üretiminde ilk kademe kağıt hamurunun elde edilmesidir. İlk olarak selüloz fiberler bağlayıcı olan ligninden ayrılır. Ham fiberi hamura dönüştürmek için mekanik ve kimyasal olmak üzere iki metot uygulanır.

Mekanik işlemler genellikle kozalaklı bitkilere uygulanır. Mekanik kağıt hamuru üretim aşamasında disk aşınma ve kütükleme gibi metotlarla odun fiberlere ayrıştırılır. Oluşan ürüne odun hamuru denir ve daha düşük kalitelidir.

Kimyasal kağıt hamurlarında, ligninin hamurdan ayrıştırılması için kraft (sülfat) ve sülfite işlemleri kullanılır ve selüloz fiberler ayrıştırılır. Bu metotta sülfat veya sülfite hamurlama işlemlerinden birisi uygulanır. Kimyasal metotta ortaya çıkan sülfat veya sülfite atık likörü (siyah likör) kağıt üretiminde atık suyunun ana kaynağını oluşturur. Kraft işlemleriyle, paketleme kağıtları, kartonlar ve levhalar için kullanılan çeşitli kağıt hamurları üretilir.

Gazete kağıdı gibi düşük beyazlığın kabul edildiği uygulamalar için ağartmasız üretim yapılmaktadır. Fakat çoğu matbaa, fotokopi ve bazı paketleme kağıtları için kağıt hamurları ağartılmaktadır. Mekanik kağıt hamurları için ağartma peroksitler ve hidro sülfitle yapılır. Kimyasal kağıt hamurlarında pişirmeden sonra geri kalan az miktardaki lignin bertaraf edilerek ağartma sağlanır. Oksijen, hidrojen peroksit, ozon, perasetik asit, sodyum hipo klorür, klor dioksit, klor ve diğer kimyasallar lignini çözünür forma dönüştürmek için kullanılır. Kağıt hamuru ağartma işleminden sonra su ile yıkanır. Ağartma işlemlerinin çeşitli kademelerinde klor ve klor bileşikleri kullanılır ve işlem sonucunda klorlu organik maddeler oluşur. Bu klorlu organik maddeler genelde toksik olup dioksinler, klorlu fenoller ve diğer bazı kimyasallar içerir.

Ağartılmış kağıt hamurunun suyu döner çubuk ızgaralar ile süzülür. Presleme işleminden sonra kağıt hamurundaki su miktarı %56-60 indirilir. Kağıt hamuru içinden sıcak su geçen seri silindirler arasında geçirilerek kurutma işlemi gerçekleştirilir. Kurutulan hamur, rulolar arasından geçirilerek düzgün hale getirilir ve levha veya rulo halinde satışa sunulur.

Kağıt ve kartonlar, bakiye fiberler ile dolgu maddelerinin hamurlarından elde edilir. Bu üretimde hamurdan su uzaklaştırıldıktan sonra ıslak kağıtta geriye kalan su presle ve daha sonra kurutma ile giderilir. Kağıda özel nitelik kazandırmak için kimyasal maddeler ve renk için pigmentler ilave edilir (Resmi Gazete, 2004).

2.2.2. Atık Kağıttan Kağıt Üretimi

Kağıt üretiminde kullanılmış kağıt kullanımı giderek artmaktadır. 1985 yılında kağıt sanayisinde %31.6 atık kağıt kullanılırken bu oran 1995 yılında %41.9'a çıkmıştır. Atık kağıtların kağıt üretiminde kullanılması ile metan veya sera gazı oluşumu da sınırlandırılmaktadır.

Atık kağıt ilk olarak küçük parçalara ayrılarak ıslatılır. Böylece kullanılmış kağıdın su içerisinde liflerinin ayrışması sağlanır. Daha sonra pres ile bastırılıp düzeltilir ve kurutulur. Bu işlem belli bir sıcaklıkta yapılır. Ortamdaki baskı boyaları, yapışkan ve yabancı maddeler temizlenir. Fiberlerin tekrar işlenmesinden dolayı %10-25 oranında fiber kaybı gerçekleşir.

Elek yardımıyla hamur haline getirilen kullanılmış kağıt içindeki 5 mm'den büyük çaplı katı maddeler ayrıştırılır. Taş, çakıl, kum, cam, metal gibi maddeler kum tutucu yardımıyla tutulur ve hamur daha sonra sık aralıklı elek arasından geçirilerek tutkal, çakıl gibi maddelerden arındırılır.

Beyaz kağıt üretimi için hamurda bulunan mürekkebi gidermek gerekir. Mürekkebi alınmamış kağıt hamuru esmer veya gri renktedir. Kağıtta bulunan mürekkebin %75 'i giderebilmek mümkündür. Modern tesislerde mürekkep ya yıkama ya da yüzdürme işlemiyle giderilebilir, yüzdürme işlemi daha etkili bir yöntemdir.

Baskı makinelerinden kağıt 100 km/saat hızla geçtiği için hazırlanan kağıt lifleri belirli bir mukavemete sahip olmalıdır. Bu nedenle sadece kullanılmış kağıt lifleri kullanılarak kağıt üretmek pratik değildir. Mukavemeti artırmak için temizlenmiş

kağıt lifleri üzerine taze odun lifleri eklenir. Baskı makinesinden 100 km hızla geçen kağıt bastırılır, düzeltilir ve kurutulur (Özdemir, 2005).

2.3. Kağıt ve Karton Sanayi Atıksuyu

Kağıt endüstrisi gerek birim ürün başına kullandığı aşırı su ve gerekse ürettiği yoğun kirlilikteki atıksuda bulunan biyolojik olarak parçalanamayan kimyasalları ile çevresel etkisi en güçlü proseslerden birisidir. Üretilen kağıt hamuru tonu başına 20-250 m³ atık su oluşur. Üretim sonucunda çok farklı kimyasalları içeren problemlili bir atıksu ortaya çıkmaktadır. Üretilen kağıt türüne bağlı olarak, atıksu karboksilik asit, sakkarid ve fenolik bazlı birçok kirlilik içerir. Bu kadar çeşitlilikte ve yüksek derişimde bulunan asit, iyon ve moleküllerin varlığı yüksek KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) yüküne yol açmaktadır.

Selüloz üretiminden kaynaklanan atıklar birkaç kısma ayrılabilir. Selülozun saflaştırılması sırasında, değişik koyulukta kahverengi-kırmızı renkte atık sular ortaya çıkmaktadır. Geri kazanma tesislerinde kimyasalların bir kısmı geri kazanılır, ancak buna rağmen bu atık sular çoğunlukla içerdikleri lignin bileşikleri nedeniyle koyu renklidirler. Renkli maddelere ek olarak atıksu bir miktar da hemiselüloz, selüloz ve odun karbonhidratları içerirler. Genel olarak nötralize edildiklerinde toksik karakterde olmayan bu atık sular renk ve içerdikleri yüksek organik madde yükü nedeniyle doğaya doğrudan verilemezler (Azbar, 2004).

Kağıt hamuru üretiminden kaynaklanan atık suların ortalama atık yükleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Atıksuyun Ortalama Atık Yükü

		Sülfite Hamuru	Yarı Kimyasal Hamur
Atık Su Miktarı	(m ³ /t)	92.4	47
BOİ ₅	(kg/t)	130	27
AKM	(kg/t)	26	12.5
TKM	(kg/t)	284	146
KOİ	(kg/t)	77	-

Kimyasal yöntemle üretilmiş kağıt hamurunun klorla beyazlatılması sırasında ortaya çıkan klorlanmış organik maddeler, fenoller, furanlar ve dioksinler çevreye zarar vermektedir. Bu nedenle son yıllarda beyazlatma prosesinin çevreye dost kimyasallar kullanılarak yapılması için çalışmalar sürdürülmektedir. Üzerinde çalışılan yeni teknolojiler şu şekilde sıralanabilir (DPT, 2000):

1. İleri delignifikasyon pişirmesi
2. Oksijen delignifikasyonu
3. Elemental klorun klordioksit ile yer değiştirmesi
4. Ozon, oksijen veya peroksitle beyazlatma

Kağıt sanayi atıksuyunun arıtımında fiziko-kimyasal ve biyolojik teknikler ile % 80 civarında renk, % 60 civarında KOİ giderimi mümkün olmaktadır. Bu arıtım sistemlerinden sonra aktif çamur, havalandırmalı lagün ve anaerobik arıtma sistemleri ile renk ve KOİ açısından bir miktar daha arıtımın gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. (Jones, 1973).

Literatür çalışmalarında; kağıt atık sularında bulunan organik ve inorganik bileşenler ile rengin giderilmesi için çeşitli yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemlere örnek olarak hızlı ve ultra filtrasyon, iyon değişim kromatografisi, kireçle çökeltme, peroksit benzeri maddelerle ağartma, koagülant maddeler kullanma ve adsorpsiyon kabiliyeti yüksek maddelerin kullanılmasına yönelik çalışmalar verilebilir. Ancak, problemin tam ve etkili bir çözüme kavuşturulamadığı da bir gerçek olarak karşımızda durmaktadır.

2.4. Kağıt ve Karton Sanayi Atıksuyunun Karakteristiği

Üretilen kağıt türüne bağlı olarak kağıt sanayi atıksuyunun gerçekten çok geniş bir yelpazede farklı yapıda kirletici içerdiği söylenebilir. Atıksuların arıtılmasında karşılaşılan problemlerin çözümlenmesi ve arıtımda yüksek verim elde edilmesi için atıksuyun bileşiminin ve kimyasal yapısının bilinmesi önemlidir. Genel olarak incelendiğinde üretilen kağıt türüne bağlı olarak kağıt sanayi atıksuyu fenoller, furanlar, selüloz bazlı kirleticiler, lignin bileşikleri, hemüselüloz, sülfat likörü, dioksinler ve mineraller gibi kirleticiler içerir.

Selüloz: Beyaz renkte, güneş ışığı etkisi ile rengini değiştirmeyen, ağaca esneklik ve eğilme kabiliyeti veren maddedir. Ağaç içindeki oranı, kuru ağaç ağırlığının %50-60'ı kadardır. Kağıt üretiminin temel maddesidir. Kimyasal formülü $(C_6 H_{10} O_5)_n$ tir ve polimer kaynağına bağlı olarak n 500 ile 5000 arasında değerler alabilir.

Lignin: Selüloz yapısının lifleri arasına yerleşmiş olan lignin maddesi selülozun aksine esneklik kabiliyeti olmayan gevrek bir maddedir ve ağaca sertliğini kazandırır. Lignin ağaçların otsu bitkilerden ayrılmasını sağlayan madde olup ağacın yapısındaki miktarı %14-23 oranındadır.

Hemüselüloz: Kimyasal bileşikleri itibarıyla polisakkaritlerden olan hemiselülozlar hidrolize edildikleri zaman şekere dönüşürler. Ağaç içerisinde %15-25 oranında bulunurlar.

Fenoller: Benzen halkasına OH⁻ molekülünün bağlanmasıyla oluşur. Sulu çözeltisi FeCl₃ ile mor renk verir. Bu fenolün tanınma reaksiyonudur. Kağıt sanayinde ağartma işlemi sırasında oluşur.

Furanlar: Renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvıdır. Zehirli ve kanserojendir. Kimyasal yöntemle üretilmiş kağıt hamurunun klorla beyazlatılması sırasında ortaya çıkar.

Sülfat Likörü: Kimyasal kağıt hamurlarında, ligninin hamurdan ayrıştırılması için sülfat ya da sülfid kullanılır ve bu işlem sonucu siyah renkli sülfat likörü ortaya çıkar.

Dioksinler: İki oksijen köprüsüyle birbirlerine bağlanmış iki klorlu benzen halkası içeren bileşen grubunun genel ismidir. Dioksinler, oksijence fakir ortamda, klorlu bileşenlerin ısıtılmasıyla elde edilir Kimyasal yöntemle üretilmiş kağıt hamurunun klorla beyazlatılması sırasında ortaya çıkar.

Mineraller: Kağıt sanayi atık suyunda miktarı ürüne bağlı olarak değişen mineraller bulunur. Minerallerin atık suya iletken bir yapı kazandırarak elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine imkan tanırırlar.

2.4. Elektrokimya

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle yürüyen yükseltgenme indirgenme (redoks) reaksiyonlarının tümünü içine alan bilim dalıdır. Elektrik akımının geçişinden ve/veya kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik enerjisinin oluşumundan kaynaklanan kimyasal değişim ve dönüşümler elektrokimya bilim dalının araştırma alanlarıdır.

Elektrokimya bilimi başlıca dört ana başlık altında incelenebilir. Bunlar; elektrokimyasal termodinamik, elektrokimyasal kinetik, ısı aktarımı, kütle aktarımı olarak sınıflandırılabilir. Elektrokimya biliminin temellerini anlayabilmek için elektrolitik hücre, elektrokimyasal reaksiyonlar, ayrışma gerilimi gibi kavramlarında incelenmesi gerekmektedir.

2.5.1. Elektrolitik Hücre

Elektrolitik hücre iletken bir ortamda bulunan iki farklı tür elektrotun oluşturduğu sistemler olarak tanımlanır. Elektrolitik hücrelerde elektrik akımı kullanılarak kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesini sağlar. Bu hücrelerde elektrot ve elektrolit arasındaki yük transferine “elektrot reaksiyonu” adı verilir (Zeren, 1999).

Hücre içinde iki tip reaksiyon gerçekleşebilir. İndirgenme tepkimesinin olduğu elektrota katot, yükseltgenme olan elektrota anot denilir. Elektrolitik hücre içinde elektrodun elektrolite pozitif elektrik yükü vermesiyle veya elektrolitin elektroda negatif elektrik yükü aktarmasıyla gerçekleşen reaksiyonlara katodik reaksiyon adı verilir. Bu durumdaki akım ise katodik akım olarak adlandırılır. Bunun tam tersi durumlarında gerçekleşen reaksiyona ise anodik reaksiyon ve geçen akıma da anodik akım adı verilir (Şahin, 1989).

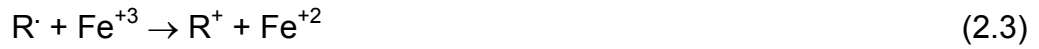
2.5.2 Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Elektrokimyasal bir reaksiyon elektron kaynağından yeni elektronlar sağlandığı ve çözültide bu elektronlarla birleşecek artı iyon bulunduğu sürece devam eder.

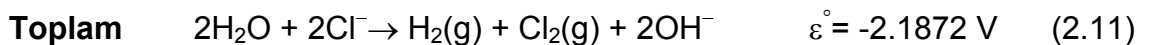
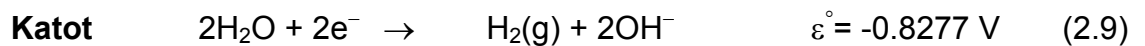
Tepkime hızı elektron sağlama hızıyla artar. Elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşebilmesi ancak elektrik akımının varlığında mümkündür.

Elektrokimyasal yöntemlerin biri olan fenton prosesi atıksu arıtımında büyük önem taşır. Fenton prosesi demir elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon ortamında hidrojen peroksit bulunuyorsa gerçekleşir ve %100 renk giderimi ve KOİ'nin büyük kısmının arıtımını sağlar. Fenton prosesi sırasında demir iyonları hem katalizör olarak kullanılır hem de kirleniciyle birleşerek hızlı bir çökme sağlar. Fenton prosesinde demir (II) iyonları hidrojen peroksitle reaksiyona girerek güçlü bir oksidasyon ajanı olan hidroksil radikalini oluşturur. Bu radikalın oksidasyon potansiyeli ozondan daha yüksektir.

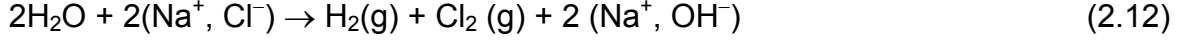
Fenton prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir.



İletken olmayan çözeltilerin elektrokimyasal olarak parçalanmasını sağlayan tuzlara elektrolit adı verilir. Genel olarak kullanılan NaCl elektrolitinin varlığında katot ve anotta gerçekleşen temel elektrolit reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



H₂O moleküllerinin elektron alma eğilimi daha yüksek olduğu için, katotta Na⁺ iyonlarından daha kolay indirgenir. Elektrolit olarak NaCl kullanıldığında, anotta Cl₂ gazı oluşur ve buna bağlı olarak çözelti içinde hidroliz ve iyonizasyon reaksiyonları meydana gelir.



Hidroliz reaksiyonunun reaksiyon mekanizması ve denge sabiti 2.13 ve 2.14 eşitliklerinde görülmektedir. Denge sabitinin büyüklüğünden dolayı, yüksek miktarda klor su içinde çözünür. Bu sayede hem elektrolitik iletkenliği sürekli olarak yüksek tutulur hem de iyi bir oksitleyici ajan olan hipoklorit (HOCl) in KOİ giderimine dolaylı katkısı sağlanır (Zeren, 1999).



$$K_h = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \cong 4.5 \cdot 10^{-4} \quad (2.14)$$

İyonizasyon reaksiyonunun reaksiyon mekanizması ve denge sabiti aşağıda verilmektedir.



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2.9 \cdot 10^{-8} \quad (2.16)$$

Çizelge 2.2 de iyonizasyon sabitinin (K_i) sıcaklıkla değişimi görülmektedir (Güven, 2004).

Çizelge 2.2. HOCl 'nin çeşitli sıcaklıklardaki iyonizasyon sabiti değerleri

Sıcaklık (°C)	$K_i \cdot 10^8$
0	1.49
5	1.75
10	2.03
15	2.32
20	2.62
25	2.90

2.5.3. Ayrışma Gerilimi

Elektrokimyasal bir tepkimede elektrolizi başlatmak için gerekli en küçük potansiyel farkına elektrolitin ayrışma gerilimi denilir. Bu gerilim iki elektrottaki iyon tepkimelerini oluşturmak için gereken yüksüzleştirme potansiyellerinin toplamıdır.

Negatif ve pozitif yüklü iyonların, çözelti molekülleriyle beraber sırasıyla elektrot yüzeyine adsorbe olmasıyla çift tabaka oluşumu gözlenir. Negatif yükler iç tabakada pozitif yükler ise dış tabakada adsorbe edilir.

Elektrotların herhangi birinde veya her ikisinde birden aşırı potansiyel durumu yoksa ya da çift tabaka (electrical double layer) oluşumu gibi bir durum söz konusu değilse kimyasal reaksiyonları başlatmak için sisteme ayrışma gerilimine eşit veya daha fazla potansiyel fark uygulanmalıdır (Zeren, 1999).

2.5.4. Elektrokimyasal Termodinamik

Elektrokimyasal bir tepkimenin serbest enerjisi (ΔG) negatifse tepkime kendiliğinden gerçekleşir ve hücrede kimyasal enerji elektrik enerjisine çevrilir. Piller ve yakıt hücreleri buna örnektir. Eğer ΔG pozitif ise, elektrokimyasal tepkime ancak dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülebilir (Şahin, 1989).

Elektrokimyasal tepkimeler tanımlanırken serbest enerji değerleri (ΔG_i) yerine tersinir elektrot gerilimleri (E_0) kullanılabilir ve aşağıdaki bağıntıyla ifade edilir.

$$\Delta G_i = v_e \cdot F \cdot E_{0,i} \quad (2.17)$$

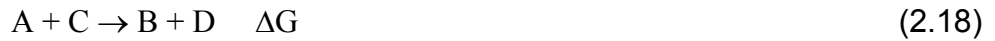
ΔG_i : Serbest enerji değişimi (J/mol);

v_e : Elektron sayısı;

F: Faraday sabiti (96487 Coulomb 'luk elektrik yüküne eşdeğerdir).

$E_{0,i}$: Tersinir elektrot gerilimi (volt),

Elektrokimyasal bir tepkime, yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini gösteren iki yarı tepkimeye bölünebilir:



2.18. tepkimesinin serbest enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (2.21)$$

Tersinir elektrot gerilimi sıcaklık ve bileşiklerin derişimlerine bağlıdır. Bu bağıllık Nernst eşitliği ile ifade edilir (Zeren, 1999).

$$E_0 = E_0^0 + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{(\prod C_i^{v_i})_{ox}}{(\prod C_i^{v_i})_{red}} \quad (2.22)$$

E_0 : Tersinir elektrot gerilimi (volt),

E_0^0 : Standart tersinir elektrot gerilimi (volt),

R: Gaz sabiti (8.3144 VAs/k mol),

T: Sıcaklık (Kelvin),

v_e : Elektron sayısı;
F: Faraday sabiti (96487),
 C_i : i bileşeninin molar derişimi (mol/m^3),
 v_i : Stokiyometrik katsayı.

2.5.5. Elektrokimyasal Kinetik

Dengede olmayan ve zamana bağlı olarak ilerleyen elektrot olaylarını inceleyen ve bu olayların akım şiddetine nasıl bağlı olduğu konularıyla ilgilenen elektrokimyanın dalına elektrokimyasal kinetik adı verilir.

Bu metalin kütle dönüşümünü gösteren yasa Faraday yasası olarak bilinir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$m = \frac{M}{v_e F} I \times t \quad (2.23)$$

m: Elektrokimyasal olarak dönüşen kütle (g),
M: Metalin mol kütlesi (g/mol),
 v_e : Elektron sayısı,
F: Faraday sabiti,
I: Akım (A)
t: Süre (s)

Eşitlik 2.23'ün zaman göre türevi alınır ve tepkime hızı (r) elde edilir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Zeren, 1999).

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{v_e F} I = r \quad (2.24)$$

Eşitlik 2.24 derişim cinsinden yazılıp integrali alınır ve kesikli reaktörde derişimin zamanla değişimi elde edilir.

$$\frac{dC}{dt} = a_e k C (t) \quad (2.25)$$

$$C (t) = C_0 \exp(-a_e k t) \quad (2.26)$$

$C_{(t)}$: t zamanındaki derişim(mol/m³),

C_0 : Başlangıç derişimi (mol/m³),

a_e : Spesifik elektrot alanı (m²/m³),

Elektrokimyasal tepkimelerde dönüşüm elektroliz süresi arttıkça artar. Optimum elektroliz süresinin belirlenmesi, gerekli hammadde ve yatırım maliyetlerinin saptanması ve toplam maliyetin minimize edilmesi için sistem kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir (Zeren, 1999).

2.5.6. Isı Aktarımı

Kimyasal tepkimelerde olduğu gibi elektrokimyasal tepkimelerde de sıcaklık, tepkime prosesini etkilemektedir. Tepkime ilerledikçe elektrokimyasal reaktörde ısı üretilir ve reaktör sıcaklığı artar. Bununla birlikte akım veriminde bir düşme gözlenir. Bu nedenle oluşan ısının sistemden uzaklaştırılması gerekir.

Oluşan ısı, plakalı soğutucu ile içten soğutma sarmalları veya reaktör soğutma ceketleri kullanılarak uzaklaştırılır ya da dıştan veya içten buharlaştırmalı soğutma yapılır. Diğer bir yöntemde ise elektrolit reaktör dışında bir ısı değiştiricisinden geçirilerek soğutulur.

2.5.7. Kütle Aktarımı

Kütle aktarım hızı, elektrokimyasal prosesler için önemli bir proses parametresidir. Aktarım hızı çok düşükse, elektrot yüzeyindeki reaktif derişimlerinde azalarak gerilimin artmasına ve akım veriminin düşmesine neden olur. Bu nedenle elektrokimyasal bir proseste; derişimlerin, elektrolit ve elektrotları oluşturan bileşiklerin, kompozit ve maddelerin cinsi ve yükünün, elektrolitin homojenliğinin ve

reaksiyonlar sırasında ortamın karıştırılmasının, akım yoğunluğunun, elektrotlar arası uzaklığın ve elektrot yüzey alanlarının incelenmesi gerekmektedir.

Elektrokimyasal tepkimelerde kütle aktarımı genellikle aşağıda yer alan boyutsuz eşitliklerle ifade edilir. Boyutsuz eşitlikler aşağıdaki gibi ifade edilmiştir. ;

$$Sh = \frac{kL}{D}, \text{ Sherwood sayısı} \quad (2.27)$$

$$Re = \frac{UL}{\nu}, \text{ Reynolds sayısı} \quad (2.28)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \text{ Schmidt sayısı} \quad (2.29)$$

Ortamda kütle aktarımının yerel ifadesi 2.30 eşitliği ile ifade edilir.

$$Sh = a \cdot Sc^b \cdot Re^c \quad (2.30)$$

Faraday yasası Fick yasasıyla birleştirilirse akım yoğunluğunu gösteren eşitlik elde edilir.

$$N_i = -D_i \cdot A_e \frac{dC}{dy} \quad (2.31)$$

$$-N_i \frac{\nu_e F}{A_e} = i \quad (2.32)$$

$$i = D_i \cdot \nu_e \cdot F \cdot \frac{dC}{dy} \quad (2.33)$$

Bu eşitliklerde;

A_e : Elektrot alanı (m^2)

i : Akım yoğunluğu (A/m^2) göstermektedir.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda elektrot yüzeyinde tepkimeye giren madde derişiminin sıfır olması durumunda ulaşılan akım yoğunluğuna maksimum akım yoğunluğu denir ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$i_{lim} = k \cdot v_e \cdot F \cdot C \quad (2.34)$$

Sherwood sayısı ve maksimum akım yoğunluğu arasındaki bağıntı da eşitlik 2.35 de verilmiştir (Güven, 2004).

$$Sh = \frac{L}{v_e \cdot F \cdot C \cdot D} i_{lim} \quad (2.35)$$

Bu eşitliklerde;

L: Akış uzunluğu (m),

D: Kütle difüzyonu (m^2/h) göstermektedir.

2.6. Elektrokimyasal Atıksu Arıtımı

Sanayi atıksularının geleneksel yöntemlerle arıtılamayacak kadar karmaşık bir bileşime sahip olmaya başlamasıyla yeni arıtım teknolojilerine duyulan gereksinim artmıştır. Elektrokimyasal atıksu arıtımı verimli, kolay, ucuz ve temiz bir alternatif oluşurmaktadır. Elektrokimyasal atıksu arıtımı uygulanan ve verimliliği bilimsel olarak kanıtlanan alanlar metallerin geri kazanımı, içme veya proses suyunun arıtılması, deri sanayi, tekstil sanayi, yağ sanayi, şeker pancarı, sigara endüstrisi, boya sanayi, peyniraltı atıksuyu ve meyvesuyu sanayi olarak özetlenebilir.

Literatürde elektrokimyasal arıtım yoluyla parçalandığı kanıtlanmış kirletici ve/veya zehirleyici organik ve kimyasallar sülfidler, 1,4-Benzokinon, lignin, tannik asit, klortetrasiklin, 4-Klorofenol, fenol, kresol, katekol, kinon, hidrokinon, anilin, okzalik asit, amarant, EDTA, şekerler, arsenik ve 1,2-difeniletan olarak özetlenmiştir (Chen, 2004).

Günümüzde elektrokimyasal yöntemler birçok sanayi atıksuyunun arıtımında kullanılmakta olup yapılan çalışmalar bu yöntemin kendine yeni uygulama alanlarına yayılacağını göstermektedir. Elektrokimyasal atıksu arıtımında uygulanan teknolojiler elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektroflokulasyon, elektrodializ, elektrofiltrasyon, elektrokimyasal sterilizasyon, elektrostatik çöktürme ve elektrooksidasyondur. Bu teknikler büyük endüstrilerde atıksu arıtma verimini %90-95 değerlerine kadar yükselterek atıksuyun geri kazanılmasını sağlar (www.cmo.org.tr/yayin/cbt/cbt_c2s1ozet.php?altm=c2s1).

Pulgarin ve arkadaşları (1994) 3 mg/L derişimde bile yüksek toksikliğe sahip 1,4-benzokinon 'un zehirliliğini Ti/IrO₂ ve Ti/SnO₂ anot kullanarak gidermeye çalışmışlardır. Ti/IrO₂ anot ile %58, Ti/SnO₂ anot ile %91 KOİ giderimi elde etmişlerdir (Pulgarin et al., 1994).

Bockris ve arkadaşları (1997) nükleer atıkların elektrokimyasal olarak arıtımı konusunda çalışmışlar ve Hg(II), [RuNO(NO₂)₄OH]⁻², CrO₄⁻² ve NO₃⁻ içeren düşük dereceli nükleer atıkların dolgulu yatak tipi elektrotlarla platin anot kullanarak arıtıldığını belirtmişlerdir (Bockris et al., 1997).

Israilides ve arkadaşları (1997) Ti/Pt anot ve 304 paslanmaz çelik katot kullanarak zeytinyağı atıksuyunu sodyum klorür elektrolit varlığında elektrokimyasal yöntemle arıtmışlardır. Bu çalışmada 1 saat ve 10 saat olarak iki farklı elektroliz süresi belirlenmiş sırasıyla %41 ve %93 KOİ giderimi elde edilmiştir (Israilides et al., 1997).

Vlyssides ve arkadaşları (1997) tarafından yapılan çalışmada şeker pancarı atıksuyunun elektrolizini incelemiştir. Bu çalışmada sodyum klorür elektrolit ve Ti/Pt anot ile paslanmaz çelik 304 katot kullanılmıştır. Sonuç olarak 72 000 mg/L KOİ değerindeki atıksu için %89 KOİ giderimi elde etmişlerdir. (Vlyssides et al., 1996).

Chiang ve arkadaşları (1997) lignin, tannik asit, klortetrasiklin ve EDTA içeren endüstriyel atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonunu incelemiştir. Bu

araştırmada PbO₂/Ti anot, elik plaka katot olarak kullanılmıştır. Araştırmacılar nitrat, sülfat ve klorür içeren çeşitli elektrolitlerin varlığında %66.4 - %92 arasında KOİ giderimi elde etmişlerdir (Chiang et al., 1997).

ğtveren ve arkadaşları (1999) grafit elektrotlar ve sodyum klorür elektrolit kullanarak siyanür içeren atıksuyun arıtılmasını incelemişler ve çözelti içindeki siyanür derişimini 1500 mg/L 'den 60 mg/L 'ye, 1000 mg/L 'den 30 mg/L 'ye düşürmeyi başarmışlardır (ğtveren vd., 1999).

Alvarez-Gallegos ve Pletcher (1999) karbon katot kullanarak Fe(II) bulunan reaksiyon ortamında fenol, kresol, katekol, kinon, hidrokinon, anilin, okzalik asit ve azo boyarmadde içeren atıksuyun KOİ giderimini incelemişler ve kimyasal oksijen ihtiyacını 50 - 500 mg/L 'den 10 mg/L 'nin altına indirmeyi başarmışlardır.

Chen ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan araştırmada trikloroetileni elektrokimyasal olarak CO₂, CO, Cl⁻ ve ClO₃⁻ 'a dönüştürülmesi incelenmiştir. Araştırmacılar Ebonex[®] elektrotu ve NaOH ile KNO₃ elektrolit kullanarak trikloroetilen oksidasyonunun sadece anot üzerinde gerçekleştiğini ve potansiyel farkı arttıķa kütle aktarım kısıtlamasının ortaya çıktığını belirtmişleridir (Alvarez-Gallegos et al., 1999).

Rao ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada deri endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtılmasında Ti/PbO₂ ve Ti/MnO₂ anotlarının arıtım verimi incelenmiştir. Çalışmada Ti/Pt en yüksek verimle çalışan anot olarak seçilmiş ve Ti katot kullanılmıştır. 0.5 A akım ve 27.6 V potansiyel fark ile 4 saat elektroliz sonucunda %65 KOİ giderimi sağlanmıştır (Rao et al., 2001).

Bejankiwar (2002) yaptığı çalışmada demir elektrot kullanarak sigara endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtılmasını incelemiş ve 3.5 A akım ile 5 saatlik elektroliz sonunda % 56 KOİ ve % 84 BOİ giderimi sağlandığını bildirmiştir (Bejankiwar, 2002).

Körbahti ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada karbon elektrotlar kullanarak fenolün elektrokimyasal olarak arıtılması incelenmiştir. Bu çalışmada GC/MS analizleri yapılmış ve reaksiyon ortamında ara ürün olarak oluşan klorlu fenol türevlerinin, daha sonra oksitlenerek veya polimerik yapıya katkıda bulunarak reaksiyon ortamından uzaklaştığı belirtilmiştir (Körbahti vd., 2002).

Körbahti ve Tanyolaç (2003) bir önceki çalışmalarındaki optimum koşulları kullanarak karbon anot ve paslanmaz çelik katot kullanarak alıkonma sürelerinin reaksiyon verimi üzerindeki etkilerini incelemiş ve sistemin matematik modelini oluşturmuşlardır (Körbahti vd., 2003).

Feng ve arkadaşları (2004) iki farklı kapasite kullanarak kanalizasyon atıksuyuna elektrokimyasal arıtım uygulamışlardır. Çalışmalarında 4 m³/s kapasiteli sistemde % 87 KOİ giderimi elde ettiklerini, arıtım kapasitesinin 0.5 m³/s 'ye düşürülmesi ile KOİ gideriminde artış gözlemlendiğini ve % 100 'lük KOİ giderimi elde ettiklerini bildirmişlerdir (Feng et al., 2004).

Güven ve Tanyolaç (2004) sodyum klorür elektrolit varlığında demir elektrot kullanarak peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında potansiyel fark, kirlilik yükü ve elektrolit derişimi gibi çeşitli sistem parametrelerinin optimizasyonu Yüzey-Cevap Yöntemi kullanılarak yapılmış ve optimum koşullarda % 53.32 KOİ giderimi elde edilmiştir (Güven vd., 2004).

Rana ve arkadaşları (2004) endüstriyel atıksulardaki krom iyonlarının elektrokimyasal olarak arıtılmasını incelemişlerdir. Çalışmalarında karbon arojel elektrotlar kullanmışlar ve pH, atık konsantrasyonu ve akım yüklemesinin arıtım verimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Asidik ortamda (pH=2) ve yüksek akım yüklemelerinde (0.8 A.s) atıksudaki metal derişiminde % 98.5 'lik bir azalmanın olduğunu bildirmişlerdir (Rana et al., 2004).

Özdemir ve Tanyolaç (2005) sodyum klorür elektrolit varlığında demir elektrot kullanarak meyve suyu sanayi atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında potansiyel fark, kirlilik yükü ve elektrolit derişimi gibi çeşitli sistem parametrelerinin optimizasyonu Yüzey-Cevap Yöntemi

kullanılarak yapılmış ve optimum koşullarda % 64.50 KOİ giderimi elde edilmiştir (Özdemir vd.,2005).

2.6.1. Elektrokoagülasyon

Koagülasyon, kimyasal madde ilave edilerek atıksu içindeki çok küçük askıdaki parçacıkların daha iyi çökelebilen parçacıklar haline getirilmesi işlemidir. Elektrokoagülasyon yönteminde ise kimyasallar yerine elektrik akımı verilerek bu olay gerçekleştirilir.

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle arıtılacak atık su içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulması ile gerçekleşen bir prosestir. Alışılmış koagülasyon-flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir (Uğurlu, 2004).

Elektrokoagülasyon işlemi; tepkime ortamındaki elektrot materyalinin türü (demir, alüminyum, titan, grafit vb.) akımın, gerilimin, akış hızının ve suyun pH 'ının kontrol edilmesi ile optimize edilebilir. Sıcaklık ve basınç gibi değişkenlerin işlem üzerindeki etkileri çok küçüktür (Güven, 2004).

Elektrokoagülasyon işleminin avantajları çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal gerektirme, daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme, koagülant, dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, %90 civarında yüksek verim, elde edilebilme, 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme, düşük yatırım maliyeti gerektirme olarak özetlenebilir.

2.6.2. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon işlemi sırasında ise elektrik akımı kullanılarak, çözülmüş ve çok küçük partikül halindeki süspansiyon maddeler, suyun üzerinde bir tabaka olarak ayrılarak atıksulardan uzaklaştırılmaktadır. Bu kirleticileri yüzeye taşıyan elektroliz sonucu ortaya çıkan çok küçük çaplı oksijen ve hidrojen gazı kabarcıklarıdır. Yüzeyden sıyrılarak alınan kirleticiler, sıkıştırılarak katı atık tankında depolanır.

pH, akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve elektrotların konumu elektroflotasyonu etkileyen faktörlerdir.

Elektroflotasyon yönteminde anodik olarak çözünmeyen kurşun oksit ve grafit elektrotlar en yaygın kullanılan elektrotlardır. Fakat bu elektrotların potansiyel değerleri ve dayanıklılıkları düşüktür. Ayrıca kurşun oksit elektrotlar ortama yüksek kurşun kirliliğine neden olmaktadır. Elektrokimyasal olarak en yüksek verim platin elektrotta sağlanmasına karşın platinin yüksek maliyeti bu malzemeyi sanayi uygulamalarında kullanılamaz kılmaktadır. Son yıllarda geliştirilen ve yüksek verimleri saptanan TiO_2-RuO_2 ve $Ti/IrO_x-Sb_2O_5-SnO_2$ anotları sanayide elektroflotasyon uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan kurşun oksit ve grafit elektrotların yerini almaya başlamıştır (Özdemir, 2005).

Elektroflotasyonun başlıca avantajları birçok sıvı atık türünün arıtılmasındaki kullanılabilirliği, ek pıhtılaştırıcı ve flokulant gerektirmemesi ve işlemde çıkan atık suyun temizliğidir.

2.6.3. Elektroflokülasyon

Elektroflotasyon ve elektrolitik çöktürme aynı anda gerçekleşirse oluşan prosese elektroflokülasyon denilir. Elektroflokülasyon yönteminde elektrokoagülasyonda olduğu gibi çözünen anot olarak alüminyum ya da demir kullanılır. Katot olarak ise genellikle çelik elektrotlar tercih edilmektedir.

Filtre sistemleriyle elektroflokülasyonda oluşan topakları sulu ortamdan ayrılır. Bu sistem yardımıyla koliform bakterileri ve parazitleri de atık sudan etkili bir biçimde uzaklaştırılır (Güven, 2004).

2.6.4. Elektrodializ

Elektrodializ yönteminde yarı geçirgen zarlar kullanılır ve potansiyel fark yardımıyla kirlilikler anorganik iyonlar halinde çözünerek bu zar da toplanır.

İstenmeyen iyonların ve çözünmüş pek çok maddenin uzaklaştırılmasında, bakterilerin ve tehlikeli kimyasalların derişimlerinin azaltılmasında bu işlem başarıyla uygulanabilir. Aynı zamanda elektrodializ deniz suyunun veya acı suların iyonlarından arındırılarak içme suyu haline getirilmesinde de kullanılır.

2.6.5. Elektrofiltrasyon

Katı atıkların sulu ortamdan uzaklaştırılması için atık su arıtımında filtrasyon tekniğı uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemin en büyük dezavantajı kullanılan filtrenin sık sık tıkanmasıdır. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için elektrofiltrasyon yöntemi geliştirilmiştir. Elektrofiltrasyonda; yüklü parçacıkların bulunduğu sulu çözelti ortamına daldırılan iki elektrot aracılığı ile uygun büyüklükte bir potansiyel fark oluşturulur. Bu fark yardımıyla partiküllerin filtre yüzeyinden uzaklaşması ve gözenekleri tıkamaması sağlanır.

2.6.6. Elektrokimyasal Sterilizasyon

Elektrokimyasal sterilizasyon işlemi sırasında iletkenliğı yüksek çözeltiler atıklara eklenir ve daha sonra atıksuların belirli süre elektrolizi sağlanır. Bu yöntem iki şekilde uygulanabilir. Atık suya NaCl karıştırılıp elektroliz edilebildiğı gibi NaCl içeren sulu çözeltinin elektrolizi sonucunda oluşan klorca zengin çözelti de atıkla karıştırılabilir.

Genellikle denize yakın kentlerde evsel atıkların maliyeti olmayan deniz atıksuyuyla karıştırılarak elektrolize edilerek denize deşarj edilmesinde kullanılır (Özdemir, 2005).

2.6.7. Elektrostatik Çöktürme

Bu yöntem gazlar içerisinde bulunan kirlilik özelliği taşıyan katı ve sıvı taneciklerin gideriminde kullanılır. Elektrostatik çöktürme yönteminde gazların geçtiği baca içine yüksek potansiyel farkının uygulanır. Böylece gaz içinde bulunan kirlilikler yüklenerek baca duvarına yapışır ve periyodik olarak baca duvarından dibe çöktürülerek gazın temizlenmesi sağlanır.

2.6.8. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon ilk olarak 19. yüzyılda ortaya çıkmış ve siyanürün parçalanması için kullanılmıştır (Güven, 2005). Çok sayıda organik ve inorganik molekül elektrokoksidasyon yöntemi ile parçalanabilir ve bu sayede KOİ giderimi yüksek verimlere ulaşabilir. Elektrokimyasal oksidasyon proseslerinin avantajları; kolay, ucuz olması ve katı atık hacmini arttırmamasıdır.

Elektroliz sırasında anodik ve katodik işlemler birlikte gerçekleşir. Bakır-II-siyanür bileşiklerini içeren sulu bileşiklerin elektrolizinde hem anot hem de katot arıtımda etkili olmaktadır. Bu işlem sırasında katotta Cu toplanırken, anotta siyanür yükseltgenir. Fakat genel elektroliz uygulamalarına bakıldığında anodik ve katodik işlemlerden sadece birisi uygulanan arıtım yönteminin temelini oluşturur.

Elektrooksidasyon işleminde; katodik ve anodik oksidasyon prosesleri olmak üzere iki farklı elektrooksidasyon prosesi bulunur.

2.6.8.1. Katodik Oksidasyon Prosesi

Katodik oksidasyon prosesi ağır metallerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında ve metal bileşenlerinin geri kazanılmasında kullanılır. Oksidasyonun yavaş ilerlemesi ve proses sırasında açığa çıkan hidrojen gazının akım verimini düşürmesi, bu prosesin uygulamadaki en önemli dezavantajlarıdır. Çözeltinin pH'ı ayarlanarak ve büyük kafes tipi elektrotlarda mekanik karıştırma uygulayarak bu dezavantajların üstesinden gelinebilir.

2.6.8.2. Anodik Oksidasyon Prosesi

Bu prosesin amacı oksijen (O_2) ve ya ozon (O_3) gazı ile doğrudan, ya da sodyum klorür eklenmiş çözeltilerde klor gazı (Cl_2) veya hipoklorit (OCl^-) aracılığı ile organik moleküllerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlamaktadır. Organiklerin parçalanmasıyla KOİ giderimi sağlanır. Bu tez çalışmasında da bu yöntem tercih edilmiştir (Zeren, 1999).

Anodik oksidasyon proseslerinde malzeme seçimi prosesin verimi için önemli bir parametredir. Çizelge 2.3' de yapılan çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan anot malzemeleri görülmektedir (Güven, 2004).

Çizelge 2.3. Yapılan Çalışmalar ve Kullanılan Anot Malzemeleri

Çalışma	Çalışan	Anot malzemesi
Sulu fenol çözeltilisinin elektrokimyasal oksidasyon ile arıtımı	Gatrell ve Kirk (1990)	Camsı karbon
Tekstil endüstrisi atıksuyunu elektrokimyasal olarak arıtımı	Naumczyk ve arkadaşları (1996)	Ti/RuO ₂
Organiklerin doğrudan elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi	Murphy ve arkadaşları (1992)	Ti/Pt-Ir
Deri endüstrisi atıksularının elektrokimyasal olarak arıtımı	Szpyrkowicz ve arkadaşları (1994)	fiber karbon
Deri endüstrisi atıksularında bulunan sülfidlerin elektrokimyasal oksidasyonu	Rajalo ve Petrovskaya (1996)	MnO ₂
4-klorofenolün oksidasyonu	Boudenne ve Cerclier (1999)	Pt-siyah karbon
Klorofenollerin elektrokimyasal oksidasyonu	Polcaro ve Palmas (1997)	Gözenekli karbon keçesi
Nitritin elektrokimyasal olarak arıtımı	Abuzaid ve arkadaşları (1999)	Paslanmaz çelik

2.7. Deneysel Sistemlerin Tasarlanması ve Optimizasyonu

Bir prosesin teorik ve pratik boyutlarda işlevsel olabilmesi için bazı şartları sağlaması gerekir. İstenen kalitede ürünü en düşük maliyetle elde edebilmek için proses parametrelerinin en doğru şekilde saptanması gereklidir. Bu da ancak deneysel çalışmayla gerçekleştirilebilir. Yapılan bir deneysel çalışmada kompleks ve birden fazla reaksiyon zinciri varsa ve bu reaksiyonların mekanizması bilinmiyorsa deneylerin planlanması oldukça güçtür. Bilimsel araştırmalarda bu problemin üstesinden gelebilmek için çeşitli modeller ve istatistiksel analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

Proses parametrelerinin optimum değerlerini belirlemek ve fonksiyonel yaklaşımla prosesin değişimini izleyebilmek için geliştirilmiş metotlardan biri olan cevap yüzey yöntemi mühendislik araştırmalarında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Sanayi uygulamalarında ve bilimsel araştırmalarda bu yöntemin uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır.

2.7.1. Cevap Yüzey Metodu

Bu yöntemle matematiksel ve istatistiksel veriler ışığında deneylerin planlanması sağlanırken optimum deney parametreleri saptanır. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiye bağlı olarak matematiksel bir model geliştirilir ve modelin doğruluğu istatistiksel veriler kullanılarak test edilir.

2.7.2. Deneysel Verilerden Matematiksel Model Geliştirilmesi

Deneyler sonucu elde edilen veriler analiz edilerek deney için bir yaklaşım fonksiyonu belirlenebilir. Bu fonksiyonun belirlenmesi için öncelikle cevap yüzey metodu kullanılarak bağımlı değişken (cevap) ile bağımsız değişkenler (işletim parametreleri) arasında bir model geliştirilir. İşletim parametrelerini değiştirerek saptanan sonuçların istatistiksel olarak analiz edilmesiyle optimum koşullar belirlenir.

Cevap yüzey metoduyla elde edilen yaklaşım fonksiyonu, düşük ya da yüksek dereceli bir polinom olabilir. Elde edilen polinomun derecesi cevapla bağımsız

değişkenler arasındaki ilişkiye bağlıdır. Doğrusal bir ilişki varsa model 1. derece bir polinomdur. Eşitlik 2.36 doğrusal bir modeli temsil etmektedir. Bu eşitlikte y bağımlı değişken, β_i Regresyon katsayısı, X_i Bağımsız değişken ve ε deneysel hata, olarak tanımlanır. Regresyon katsayıları hesaplanırken deneyde elde edilen veriler kullanılır.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (2.36)$$

Eşitlik 2.37 de ikinci derece k bağımsız değişkenli bir matematiksel model görülmektedir. Bu modelde cevapla bağımsız değişkenler arasındaki ilişki doğrusal değildir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.37)$$

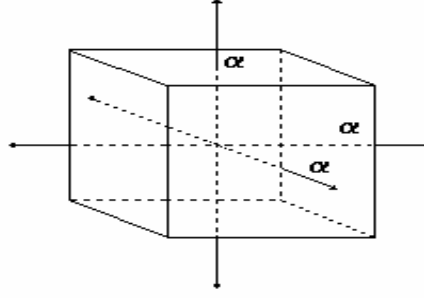
Eşitlik 2.38 ve 2.39 da bağımsız değişkenlerin sayısına bağlı olarak gerekli modelin oluşturulabilmesi için kaç tane deneyin yapılacağı belirtilmiştir. Bu eşitliklerde N deney sayısını, k bağımsız değişken sayısını, n_0 ise merkezdeki deney sayısını göstermektedir (Güven, 2004).

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad k \leq 5 \quad (2.38)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n_0 \quad k > 5 \quad (2.39)$$

2.7.3. Deneysel Tasarım

Deneysel planlama yapılırken genelde kompozit tasarımların özel bir grubu olan merkezi kompozit tasarım kullanılır. Kompozit tasarımlarda, ikinci derece yüzeylerin katsayılarını belirleyebilmek için birinci dereceden faktöriyel tasarımların nokta sayısı artırılır. Şekil 2.1 'de üç değişkenli merkezi kompozit tasarımın geometrik çizimi verilmiştir. Bu şekilde 3 bağımsız değişken için küp şeklindeki geometrik çizimi ve tasarımın merkez ve aksenal noktaları görülmektedir.



Şekil 2.1. Üç Bağımsız Değişken İçin ($k = 3$) Merkezi Kompozit Tasarımı

Çizelge 2.4 de üç farklı bağımsız değişkenin olduğu ve araştırmacı tarafından a, b ve c olarak tanımlanan bir tasarımının matematiksel sonucu görülmektedir.

Çizelge 2.4. Üç Bağımsız Değişkenli Sistemde Merkezi Kompozit Tasarım

Deney No	a	b	c	Deney No	a	b	c
1	$-\alpha$	$+\alpha$	$-\alpha$	11	$+\alpha$	$+\alpha$	$-\alpha$
2	0	0	0	12	$-\alpha$	0	0
3	0	$+\alpha$	0	13	0	0	$-\alpha$
4	$+\alpha$	$-\alpha$	$+\alpha$	14	0	0	0
5	0	0	0	15	$+\alpha$	0	0
6	$-\alpha$	$-\alpha$	$+\alpha$	16	0	0	$+\alpha$
7	0	0	0	17	$+\alpha$	$+\alpha$	$+\alpha$
8	0	$-\alpha$	0	18	0	0	0
9	$-\alpha$	$+\alpha$	$+\alpha$	19	$-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$
10	0	0	0	20	$+\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$

Burada $-\alpha$, $+\alpha$, $-\alpha$ değerleri sırasıyla a, b ve c değişkenlerinin bulunduğu aralığın tanımlanması için kullanılmıştır. Çizelge 2.4. 'de 3., 8., 12., 13., 15. ve 16. deneyler modelin uyum sağladığı faktöriyel noktalardır. 2., 5., 7., 10., 14. ve 18. deneyler tasarımın merkezindeki noktalardır. 1., 4., 6., 9., 11., 17., 19. ve 20. deneyler modeli oluşturan kübün aksenal noktalarıdır (Güven, 2004).

2.7.4. Sayısal Optimizasyon

Design-Expert 6.0 programı cevap yüzey metodunu kullanarak cevapların ve bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan ilişkilerine göre farklı faktör seviyelerinin kombinasyonlarını ortaya çıkarır. Optimizasyon grafiksel ya da sayısal olarak elde edilebilir. Bağımsız değişkenlerin herhangi bir değerini hesaplayabilmek için tahmini düğüm noktası analizi kullanılır.

Tasarımı etkileyen tüm parametreler için minimum ve maksimum seviyeler belirlendikten sonra istenen yaklaşım fonksiyonu maksimize ve minimize edilebilir, hedef gösterilerek veya istenen değerler arasında hesaplanabilir. Yaklaşım fonksiyonun şeklini ve büyüklüğünü ayarlayabilmek için ağırlık oranı değiştirilir.

Design - Expert® programı sonuçları bir araya getirerek optimizasyonu sağlar. Sayısal optimizasyon yapılırken tercih oranını maksimum yapacak noktalar tespit edilir. Cevap yüzeylerinin fonksiyondaki farklı kombinasyonlarına bağlı olarak birden fazla maksimum elde edilebilir. Design - Expert® programı tasarımdaki birçok noktayı inceleyerek en iyi yerel maksimumu bulur (Design-Expert® User's Guide, 2001).

2.7.5. Ağırlık Oranı

Tasarımda yer alan değişkenlerin birbirlerine üstünlükleri farklı olduğundan biri veya daha fazlası minimize, optimize veya maksimize edilerek istenilen en verimli optimum koşulların eldesi sağlanır. Bir değişkenin önemini, ne derecede modele katılacağını belirten 1 ile 5 arasında değişen değere ağırlık oranı denilir. Bu değer kullanıcı tarafından atanır (Design-Expert® User's Guide, 2001).

2.7.6. Cevap-Yüzey Yönteminde Modelin Belirlenmesi

Cevap ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren polinom modeli Design-Expert® programı tarafından otomatik olarak önerilir. Eşitlik 2.40 ve 2.41 de model sonuç değeri tanımlanmıştır. Bu eşitliklerde Adj R-Squared modele değer katkısı

olmayan terimlerin sayısı arttıkça azalır. Deneysel verilerde veya uygulanan modelde bir sorun varsa Pred R-Squared ve Adj R-Squared değerlerinin arasındaki farkın 0.2 'den fazla olduğu gözlenir (Design-Expert® User's Guide, 2001).

$$\text{Sonuç Değeri1} = (M)(L)(\text{Pred R-Squared}) \quad (2.40)$$

$$\text{Sonuç Değeri2} = (M)(L)(\text{Adj R-Squared}) \quad (2.41)$$

M: Ardışık modeldeki fark karelerin toplamı

L: Uyum göstermeyen sonuç değerleri

Pred R-Squared: Modelde tanımlanan kısıtlayıcı verilerin varyasyonunun ölçüsü

Adj R-Squared: Modelde belirlenmiş tüm değerlerin ortalamadaki varyasyonunun ölçüsü

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Deneylerin Planlanması

Kağıt sanayi atık suyunun elektrokimyasal olarak arıtımında optimum koşulların saptanması amacıyla kesikli reaksiyonların yürütüldüğü deneyler planlanmıştır. Bu planlama cevap yüzey metodunu kullanan Design-Expert 6.0 istatistiksel paket programı yardımıyla yapılmıştır. Bu program kullanılarak deney sonuçlarının matematiksel olarak modellenmesi ve optimum deney koşullarının saptanması sağlanmıştır.

Design-Expert 6.0 programı en üst düzeydeki optimizasyonun en az sayıda deneyle yapılabilmesini sağlar. Bir çok klasik deney programlamada bir parametre sabit tutulurken diğer parametreler sırası ile değiştirilerek optimum koşullar belirlenir. Design-Expert 6.0 programı ise sistemden alınan cevabı etkileyecek

parametreleri aynı anda değiştirerek optimizasyonu sağlar. Bu şekilde elde edilen modelde parametrelerin iç etkileşimleri de incelenmiş olur. Deneyledeki olası hataları minimize etmek amacıyla program tarafından önerilen deney seti Gauss kuramına uygun bir şekilde dağıtılır.

Programın en verimli şekilde kullanılması için bağımsız değişkenlerin ve cevap değişkeninin belirlenmesi büyük önem taşır.

Bağımsız Değişkenler: Öncelikle deney sistemi üzerinde etkisi olacağı düşünülen bağımsız değişkenler (kirlilik yükü, potansiyel farkı, elektrolit derişimi gibi) belirlenir. Bu değişkenler seçilirken uygulamada her birinin kolayca değiştirilebilir olmalarına dikkat edilir. Ayrıca bu değişkenlerin aralıkları mümkün olduğunca dar, sayıları da düşük tutulmalıdır. Böylece deney sayısı en aza indirilerek zaman ve malzemedan kayıp önlenir.

Cevap Değişkeni: Bağımsız değişkenlerin değişmesiyle sistemde oluşacak etkiyi saptamak için bağımlı değişkenler belirlenir. Bu değişkenler seçilirken kolayca ölçülebilir olmasına dikkat edilmelidir.

Yukarıda belirtilen öneriler ışığında kağıt sanayi atık suyu arıtımı için en uygun deney sistemi tasarlanmış ve bağımsız değişkenler kirlilik yükü (%), potansiyel farkı (V), elektrolit derişimi (mg/L) olarak belirlenmiştir. Bunlara bağılı olarak sistemde oluşacak etkiyi saptamak amacıyla KOİ giderimi (%), KOİ giderimi ilk hızı (mgKOİ/L.s), verim (kgKOİ/kWs), bulanıklık giderimi(%) ve çökelek oranı (ml/ml) saptanmıştır.

A) Kirlilik Yükü: Kağıt ve karton üretimiyle oluşan kağıt sanayi atık suyu üretilen kağıt türüne bağılı olarak çok farklı kimyasallar içerir. Bu kadar çeşitlilikte ve yüksek derişimde bulunan kimyasallar yüksek kirlilik yüküne yol açmaktadır. Tasarlanan sistem için atıksuyun kirlilik yükünün sistemin vereceği cevabı etkileyen parametrelerden biri olduğuna karar verilmiştir.

B) Potansiyel Farkı: Atıksuya uygulanan potansiyel fark ile akım geçişi ve kirliliklerin yükseltgenmesi sağlanmaktadır. Potansiyel fark değiştirilerek sistemden geçen ortalama akım değiştirilmiş ve sistemin seçiciliği artırılmıştır. Potansiyel fark

gerek sistem verimini gerekse elektrik enerjisi tüketim maliyetini etkileyeceği için bağımsız değişkenlerden biri olarak seçilmiştir.

C) Elektrolit Derişimi: Sistemden geçen akımı etkileyen faktörlerden bir diğeri de elektrolit derişimidir. Potansiyel fark sabit tutularak elektrolit derişimi değiştirilmiş buna bağlı olarak da farklı akım değerlerinde elektrokimyasal parçalanmanın analizi yapılmıştır. Destek elektrolit olarak NaCl tuzunun kullanıldığı elektroliz sırasında anotta çok iyi bir oksitleyici olan Cl₂ gazının açığa çıkar. Gerek sistemden geçen akımı etkilemesi gerekse oluşan klor gazı derişimini değiştirmesi nedeniyle elektrolit derişimi elektrooksidasyon proseslerinin önemli parametrelerinden biridir.

Tasarlanan deney siteminde bağımsız değişkenler için kullanılan aralıklar ve merkezi nokta değerleri izelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenler ve değişim aralıkları (Design-Expert 6.0)

	Deneysel tasarım aralığı		
Kodlu sınır aralığı	-1	0	+1
Kirlilik yükü, %	30	65	100
Potansiyel farkı, V	2	7	12
Elektrolit derişimi, g/L	0	12.5	25

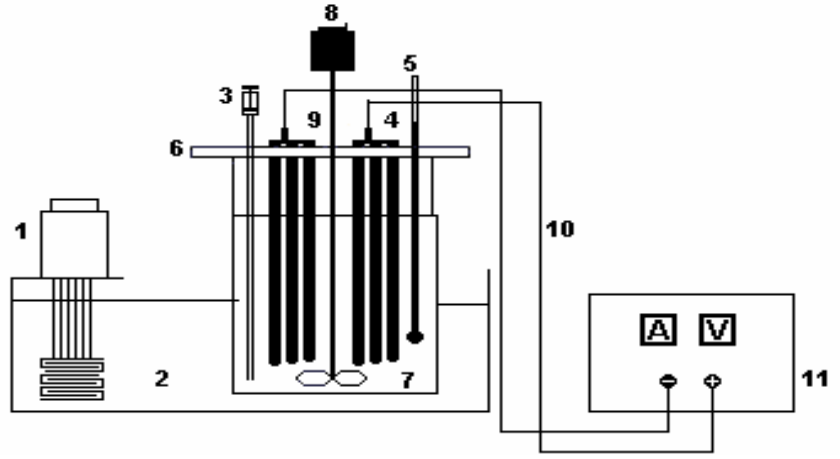
Bağımsız değişkenler izelge 3.1 de verilen aralıklar kapsamında Design-Expert 6.0 programına tanıtılmış ve deney planı program tarafından tasarlanmıştır. Program tarafından 6 tanesi merkezi noktada olmak üzere 20 adet deney belirlenmiş ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Merkezi noktadaki deneyler %65 kirlilik yükü, 7V potansiyel farkı ve 12.5 mg/l tuz derişimiyle gerçekleştirilmiştir. Program deney sayısını belirlerken üç bağımsız değişken için (k<5) Eşitlik 2.38'i kullanmaktadır. Çizelge 3.2' de program tarafından tasarlanan deney sistemi görülmektedir.

Çizelge 3.2. Design-Expert 6.0 Tarafından Tasarlanan Deney Sistemi

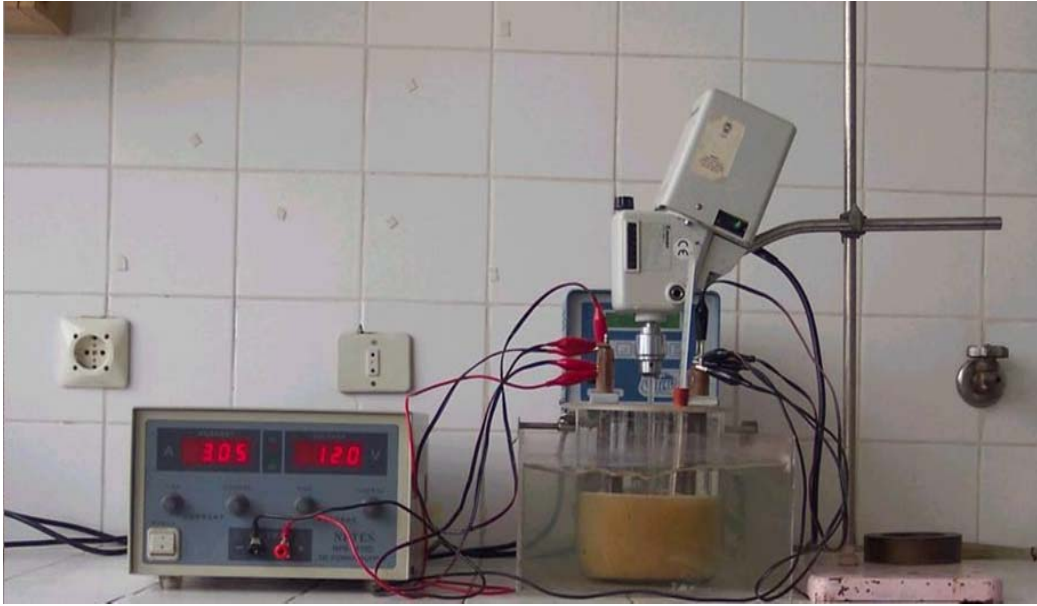
Deney No	Sıra No	Elektrolit Derişimi (g/L)	Kirlilik Yüğü (%)	Potansiyel Farkı (V)
17	1	12.50	65.00	7.00
15	2	12.50	65.00	7.00
13	3	12.50	65.00	2.00
14	4	12.50	65.00	12.00
20	5	12.50	65.00	7.00
5	6	5.07	44.19	9.97
9	7	0.00	65.00	7.00
7	8	5.07	85.81	9.97
4	9	19.93	85.81	4.03
10	10	25.00	65.00	7.00
18	11	12.50	65.00	7.00
1	12	5.07	44.19	4.03
16	13	12.50	65.00	7.00
2	14	19.93	44.19	4.03
19	15	12.50	65.00	7.00
3	16	5.07	85.81	4.03
6	17	19.93	44.19	9.97
8	18	19.93	85.81	9.97
12	19	12.50	100.00	7.00
11	20	12.50	30.00	7.00

3.2. Deney Sistemi

Şekil 3.1 de deneylerin yapılmasında kullanılan deney sisteminin şematik görünümü Şekil 3.2 de ise deney sisteminin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney Sisteminin Şematik Görünümü (1. Termostat, 2. Su banyosu, 3. Örnek alma çıkışı, 4. Elektrotlar, 5. Termometre, 6. Pleksiglas reaktör kapağı, 7. Cam elektrokimyasal reaktör, 8. Mekanik karıştırıcı, 9. Cam karıştırıcı, 10. Bağlantı kabloları, 11. Doğru akım güç kaynağı



Şekil 3.2. Deney Sisteminin Fotoğrafi

Deney sisteminde sıcaklık kontrolü sıcaklığı ayarlanabilen termostatlı su banyosu yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamına yerleştirilen bir termometre ile reaksiyon sıcaklığı belirli aralıklarla kontrol edilmiştir. Homejenizasyonu sağlamak amacıyla 400 devir/dakika 'da çalışan mekanik bir karıştırıcı kullanılmıştır.

Kullanılan pedal tipi cam olup pedal uzunluğu 4.5 cm' dir. Deneyler kesikli olarak 2 L hacimli cam reaktörde 1.5 L net deney hacmiyle gerçekleştirilmiştir. Elektronik gerilim/akım kontrollü doğru akım güç kaynağı kullanılarak reaksiyon için gerekli akım sağlanmıştır. Endüstriyel uygulamalarda sık kullanılmaları ve ekonomik olmaları nedeniyle deneylerde demir çubuk, paslanmaz çelik ve silindirik karbon çubuk anot ve katot olarak denenmiştir. Denemeler sonucunda en yüksek verim demir çubuk elektrotlardan elde edilmiştir. Demir elektrotlar piyasada ST130 olarak pazarlanan inşaat demirinden kesilerek ve tornada parlatılarak hazırlanmıştır. Anot ve katot olarak aynı elektrotlar kullanılmış ve 1.5 cm aralıkla 3 er elektrot paralel olarak yerleştirilmiştir. Boyları 20 cm, çapları 13 mm ye ayarlanan elektrotlar Pleksiglas® kapak üzerine anot katot setleri arası 8 cm olacak şekilde yerleştirilmiştir. Örnek almak için kapak üzerine bir sistem yerleştirilmiştir. Deneylere başlamadan önce gerekli olan NaCl tuzunun tam olarak çözeltiye karışması sağlanmış ve sıcaklık kontrolü yapılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında kullanılan atık su Meteksan Kağıt ve Karton üretim tesisinden elde edilmiştir. Tesis arıtma sisteminde homojenizasyon tankına girmeden önce alınan atık su 2 litrelik torbalarda 32 °C de aniden dondurularak muhafaza edilmiştir. Böylece tüm deney setlerinde standart bir atık su karakteristiği sağlanmıştır.

Elektrolit olarak cevap-yüzey yönteminin öngördüğu miktarlarda sofr tuzu kullanılmıştır. Kirlilik yükü ayarlanırken endüstriyel alandaki uygulama göz önünde bulundurularak musluk suyu tercih edilmiştir. Deneylerin diğer aşamalarında saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan KOİ test kitleri Meteksan Kağıt ve Karton üretim tesisinden temin edilmiştir. Örnekleri KOİ analizine hazırlamak amacıyla öncelikle örnek içindeki klorür iyonlarının uzaklaştırılması hedeflenmiş ve bu amaçla 2M gümüş nitrat (Horasan Kimya) çözeltisi kullanılmıştır. KOİ miktarını tam ve doğru bir şekilde tayin edebilmek için Klor iyonlarının gümüş nitratla oluşturduğu çökelek içindeki KOİ, % 99 saflıkta sülfirik asit (Merck) kullanılarak geri kazanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi D-glikoz (Merck) kullanılarak hazırlanan

örneklerle tespit edilmiştir. Çizelge 3.3 de tesisten alınan atıksuyun özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 3.3. Atıksu özellikleri

Parametre	Birimler	Değerler
pH	-	7.16
TAKM	(mg/L)	6387
TKM	(mg/L)-%	7536 -%71.31
TH	(mg/L)	3984
TAC	(mg/L)	3520
KOİ	(mg/L)	1090
BOİ	(mg/L)	450
SO ₄	(mg/L)	1276

3.4. Analizler

Kesikli reaktörde 6 saat boyunca yürütülen deneylerde pH, bulanıklık, çökelek miktarı ve kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri yapılmıştır. Yapılan ön çalışmalarda KOİ gideriminin büyük oranda ilk bir saat içinde gerçekleştiği görülmüştür. Bundan dolayı sistemden ilk bir saat yarım saat arayla kalan 5 saat ise bir saat arayla 10 ml örnek alınmış ve sistemden geçen akım tespit edilmiştir. Alınan örnekler 2500 rpm de 15 dakika santrifüjlendikten sonra çökelek miktarı saptanmış ve pH ölçümü yapılarak buzdolabında saklanmıştır. Üstte kalan sıvının bulanıklık ve KOİ analizleri takip eden 24 saat içinde yapılmıştır.

3.4.1. Çökelek Miktarı Analizleri

10 ml alınan örnekler 2500 rpm de 15 dakika santrifüjlendikten sonra dipte kalan çökelek miktarı ölçüklendirilmiş santrifüj tüpleriyle tespit edilmiştir. 10 ml örnek içerisindeki çökelek miktarı saptandıktan sonra ml örnek başına düşen miktar hesap edilmiştir.

3.4.2. pH Analizleri

pH ölçümleri orijinal örnek üzerinde pH30 model Nel marka pH metre kullanılarak yapılmıştır.

3.4.3. Bulanıklık Analizleri

10 ml alınan örnekler 2500 rpm de 15 dakika santrifüjlendikten sonra üstte kalan sıvıdan 3 ml alınarak 30 ml ye saf su ile tamamlanmış ve Hach marka 2100AN IS model türbidimetre kullanılarak bulanıklık analizleri yapılmıştır.

3.4.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizleri

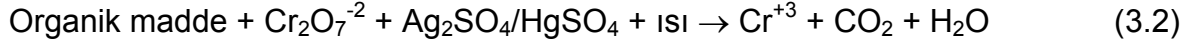
KOİ analizleri Meteksan Kağıt ve Karton üretim tesisinden temin edilen test kitleriyle yapılmıştır. Deney sisteminde iletkenliği artırmak amacıyla elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Örnek içindeki klor iyonları KOİ analizinde hataya neden olacağından ortamdan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla 10 ml alınan örnekler 2500 rpm de 15 dakika santrifüjlendikten sonra üstte kalan sıvıdan 2.5 ml alınarak üzerine 1.5 ml 2M AgNO₃ (gümüş nitrat) çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım 2500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiş ve Eşitlik 3.1 deki reaksiyonun gerçekleşmiştir. AgNO₃ miktarı deney setlerindeki en büyük başlangıç elektrolit konsantrasyonu temel alınarak hesaplanmış böylece ortamdaki tüm klor iyonlarının uzaklaşması sağlanmıştır.



Örnek içinde bulunan ve KOİ ye katkısı olan maddeler iyi bir adsorban olan AgCl çökeleği ile birlikte çökerek kahverenkli çökelek oluşturmaktadır. Daha önce yapılmış çalışmalarda bu şekilde yapılan KOİ analizlerinin yaklaşık %38-40 hatalı olduğu görülmüştür (Güven, 2004).

Bu nedenle AgCl çökeleği üzerinde kalan sıvı kısım alınmış ve kalan katı 0.1 ml %95-98 saf sülfürik asitle yıkanarak, iyice karıştırılmış ve 2500 rpm'de 15 dakika santrifüjlenmiştir. Kullanılan asit miktarı daha önce yapılmış çalışmalara bağlı kalınarak belirlenmiştir Asitle yıkanan çökelek daha açık renkli olup içindeki KOİ

üstteki sıvıyla birlikte geri kazanılmıştır. Yıkama işlemi bir kez daha tekrarlanmış ve elde edilen sıvılar birleştirilerek kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için test kitine eklenmiş ve blok ısıtıcıda 150°C'de iki saat süreyle reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon Eşitlik 3.2 de gösterilmektedir (Güven, 2004).



İki saat sonunda soğumaya bırakılan örneklerin absorbansı daha önce dalga boyu taraması ile belirlenen 605 nm' de Labomed marka spektrofotometrede okunmuştur. Bu absorbans değerleri seyreltme katsayısı ile çarpıldıktan sonra şeker çözeltisi kullanılarak hazırlanan ve Ek-1 de verilen kalibrasyon doğrusu kullanılarak her numunenin KOİ derişimi tespit edilmiştir. Absorbans okurken kullanılan standart çözelti saf su kullanarak ve örneklerle aynı işlemlere tabi tutularak hazırlanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kağıt ve karton sanayi atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılması için öncelikle bazı denemeler yapılarak uygun elektrodun, elektrolitin ve karıştırma hızının belirlenmesi hedeflenmiştir.

4.1. Karıştırma Hızının Belirlenmesi

Karıştırma hızı belirlenirken daha önce yapılmış çalışmalar esas alınmış, deney sistemine zarar veremeyecek ve tam karışımı sağlayacak en uygun değer belirlenmiştir. 2 litrelik cam reaktörde 1.5 litre hacmindeki atıksuyu sıçramadan homojen bir şekilde karışmasını sağlayan karıştırma hızı 400 rpm olarak belirlenmiş ve tüm deneylerde bu hız kullanılmıştır (Uğurlu, 2004).

4.2. Elektrolit Cinsinin Belirlenmesi

Deney sistemine elektrolit eklenmesinin amacı sistemin iletkenliğini artırarak sistemden daha fazla akımın geçmesini sağlamak ve kullanılan elektrolite bağlı olarak dolaylı oksidasyonu desteklemektir. Elektrokimyasal parçalanmayı

dolayısıyla da KOİ giderimini etkilediği için elektrolit miktarı sistemi etkileyen parametrelerden biridir. Deneylerde kullanılacak elektrolitin cinsi daha önceki çalışmalar ve ekonomik maliyet göz önünde bulundurularak sofr tuzu (NaCl) olarak belirlenmiştir (Uğurlu, 2004).

4.3. Uygun Elektrodun Belirlenmesi

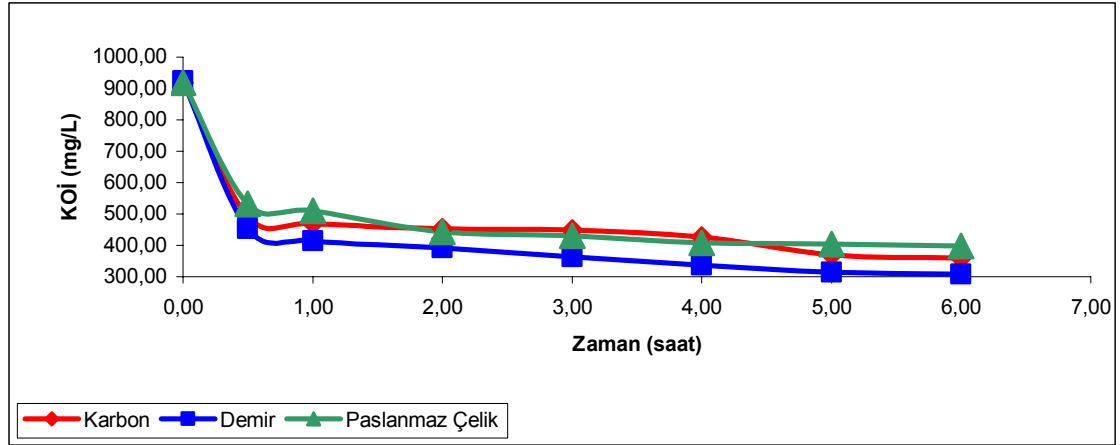
Deney sistemi tasarlanmadan önce uygun elektrodun seçilmesi hedeflenmiş ve bunun için bazı ön çalışmalar yapılmıştır. Bu ön çalışmalarda endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği ve düşük maliyetinden dolayı karbon, paslanmaz çelik ve demir elektrotlar denenmiştir.

Ön deneylerde kirlilik yükü %100 olan 1.5 litre hacmindeki atık su için üç farklı elektrot kullanılmış sistemden geçen akım, pH değişimi, bulanıklık ve KOİ miktarları saptanmıştır. Deneyler 7 V potansiyel farkı altında, 25g/L elektrolit derişiminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1' de karbon, paslanmaz çelik ve demir elektrotlar için KOİ değerlerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi demir elektrot kullanıldığında 6 saat sonunda daha düşük KOİ değerleri elde edilmiştir. Reaksiyon başlangıcında ve sonundaki KOİ değerleri ve toplam KOİ giderimi Çizelge 4.1 de görülmektedir. KOİ giderimleri göz önüne alındığında demir elektrot karbon ve paslanmaz çelik elektrotlardan %66.67 değeri ile daha iyi KOİ giderim verimi sağlamıştır. Demir elektrotta yapılan deneylerde daha başarılı sonuçların elde edilmesinin nedeni elektrolitik olarak ayrılan Fe^{+2}/Fe^{+3} iyonları katalitik etkisidir.

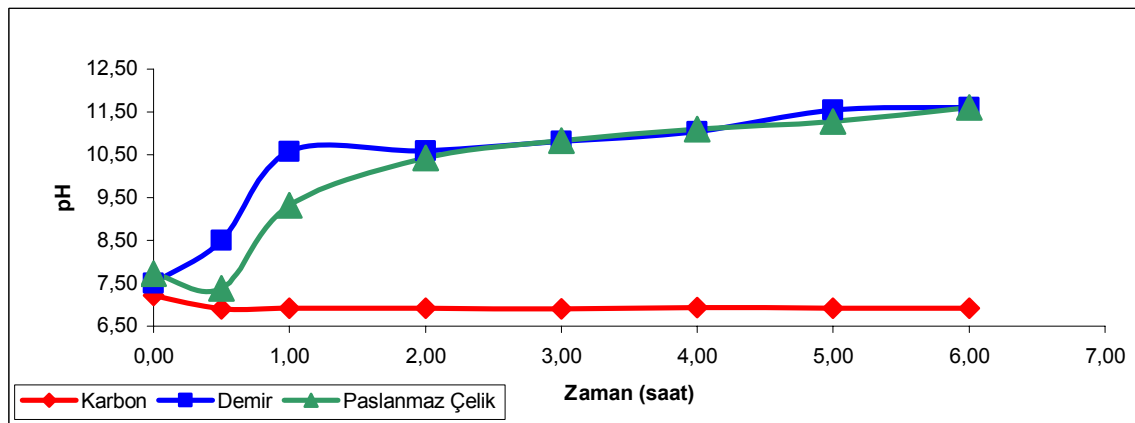
Çizelge 4.1. KOİ Giderimi (%)

	Paslanmaz Çelik	Demir	Karbon
Başlangıç KOİ (mg/L)	918.40	924.00	918.40
Çıkış KOİ (mg/L)	397.60	308.00	358.40
KOİ giderimi (%)	56.71	66.67	60.98



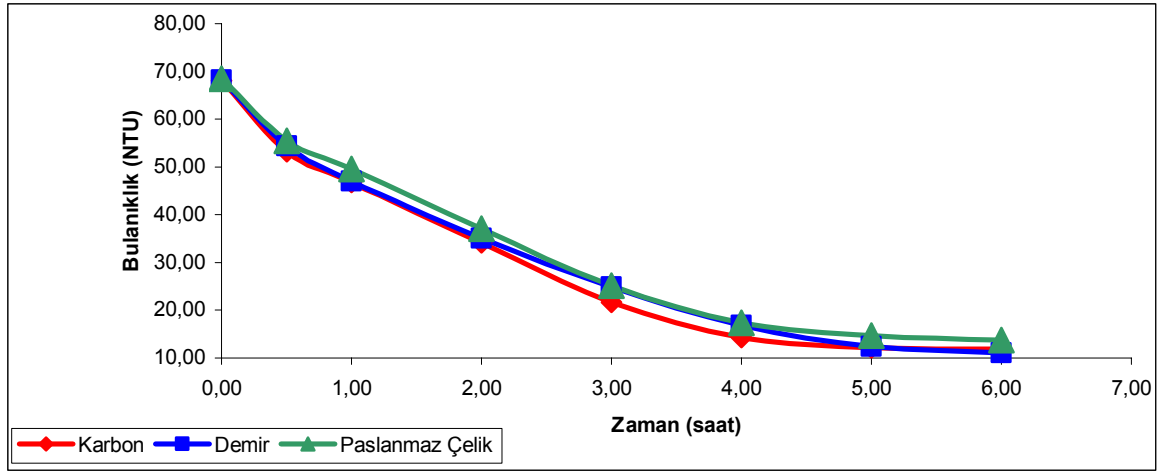
Şekil 4.1. KOİ Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.2' de karbon, paslanmaz çelik ve demir elektrotlar için pH değerlerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi karbon elektrot için pH değeri reaksiyon boyunca büyük değişiklik göstermemiş demir ve paslanmaz çelik elektrotlarda ise ortamın pH' ı 11.5 değerine kadar yükselmiştir. Bu yükselişin nedeni elektroliz sırasında gerçekleşen fenton prosesi sırasında reaksiyon ortamında oluşan hidroksil (OH^-) iyonlarıdır. Bu radikaller ortamın pH'ını artırdığı gibi dolaylı olarak oksidasyon prosesine de katkı sağlarlar. Buna ek olarak bazik durumlarda katotda da hidroksil iyonu açığa çıkar. Asidik ortamda oksitlenme hipoklorit asit (HOCl) aracılığıyla sağlanırken bazik ortamda buna ek olarak klorür iyonları, oksijen, hidrojen, ve hidroksil radikalleri etkili olurlar.



Şekil 4.2. pH Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.3 de karbon, paslanmaz çelik ve demir elektrotlar için bulanıklık değerlerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. Üç elektrot için reaksiyon başlangıcında ve sonundaki bulanıklık değerleri ve reaksiyon sonunda ulaşılan bulanıklık giderimi (%) Çizelge 4.2 de verilmiştir. Bulanıklık giderimi açısından üç elektrot birbiriyle kıyaslandığında %83.83' le demir elektrot diğerlerine üstünlük sağlamaktadır. Bu üstünlük KOİ giderimindeki üstünlüğü ile bağdaştırılabilir. Demir elektrot daha iyi elektrokimyasal parçalanma sağladığı ve koloidal maddeleri nötrleştirdiği için daha düşük bulanıklık değerleri elde edilmiştir.



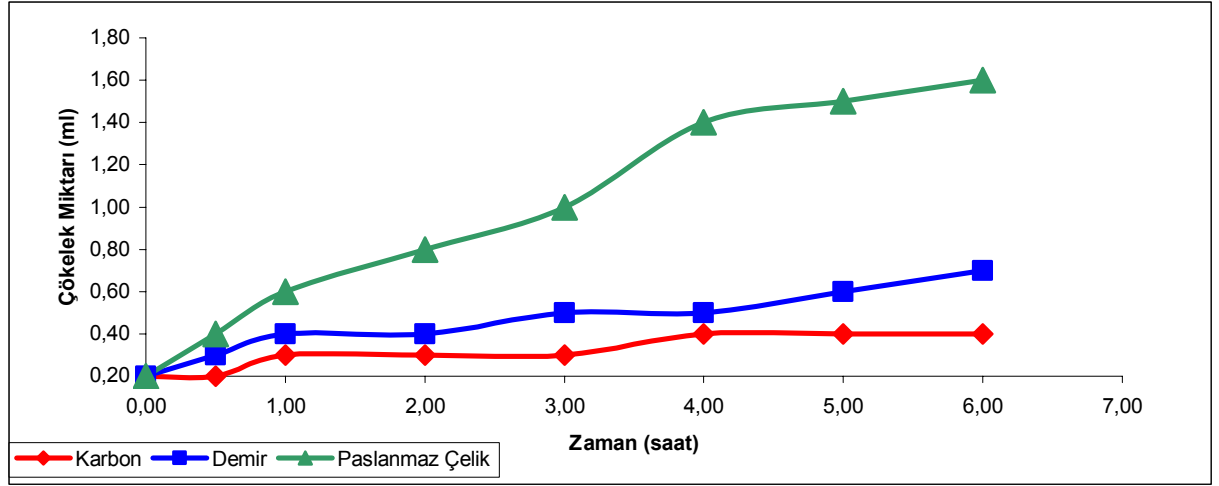
Şekil 4.3. Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi

Çizelge 4.2. Bulanıklık Giderimi (%)

	Paslanmaz Çelik	Demir	Karbon
Başlangıç Bulanıklık (NTU)	68.43	68.22	68.10
Çıkış Bulanıklık (NTU)	13.73	11.03	11.91
Bulanıklık giderimi (%)	79.95	83.83	82.51

Şekil 4.4 de karbon, paslanmaz çelik ve demir elektrotlar için 10 ml örneklerde saptanan çökelek miktarı değerlerinin zamanla değişimi gösterilmektedir. 6 saat reaksiyon süresi sonunda karbon, demir ve paslanmaz çelik elektrotlar için 10 ml örnekteki çökelek miktarı sırasıyla 0.40, 0.70 ve 1.60 ml olarak elde edilmiştir. Karbon elektrotlar inert olduklarından diğerlerine kıyasla elektroliz sırasında daha

az aşınırlar ve çözeltiyle daha az reaksiyona girerler. Bu nedenle yapılarından çözeltiye bir katkı olmadığı için reaksiyon ortamında daha az çökelek oluştururlar. Paslanmaz çelik elektrotlar ise belirli oranlarda elementlerin alaşımından meydana geldiğinden, elektrolizin etkisiyle çok hızlı korozyona uğrayıp kısa süre içinde çözelti içinde çok fazla ağır metal içerikli çökelti oluşturmakta ve kullanılamaz hale gelmektedir.



Şekil 4.4. Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde KOİ ve bulanıklık giderimi açısından demir elektrot diğerlerine üstünlük sağlarken karbon elektrot daha az çökelek oluşumuna neden olmaktadır. Arıtım performansı için KOİ ve bulanıklık gideriminin daha belirleyici parametreler olması ve demirin daha ekonomik bir malzeme olması nedeniyle elektrot olarak demir seçilmiştir.

4.4. Deney Sonuçları ve Parametrelerin Etkilerinin İncelenmesi

Ön çalışmalar tamamlandıktan sonra Design Expert 6.0 programının tasarladığı deney setleri gerçekleştirilmiş ve Çizelge 4.3 'de tasarlanan deneyler sonuçlarıyla birlikte sunulmuştur.

Çizelge 4.3. Design Expert 6.0 Programı Tarafından Tasarlanan Deney Setleri ve Sonuçları

Deney no	Elektrolit Derişimi (g/L)	Kirlilik Yüğü (%)	Potansiyel Fark (V)	KOİ Giderimi (%)	KOİ Giderimi İlk Hızı (mgKOİ/L.s)	Verim (gKOİ/kWs)	Bulanıklık giderimi (%)	Çökelek Oluşumu (%)	Arıtılan KOİ (mg/L)
1	12.50	65.00	7.00	44.34	302.4	5.4	86.10	9	263.2
2	12.50	65.00	7.00	43.93	347.2	5.5	89.79	9	263.2
3	12.50	65.00	2.00	41.12	302.4	86.8	80.72	5	246.4
4	12.50	65.00	12.00	65.71	403.2	2.5	86.49	16	386.4
5	12.50	65.00	7.00	44.34	347.2	6.0	83.34	11	263.2
6	5.07	44.19	9.97	53.42	168.0	4.7	83.89	8	218.4
7	0.00	65.00	7.00	42.06	235.2	60.0	84.45	3	252.0
8	5.07	85.81	9.97	46.81	481.6	7.9	81.51	10	369.6
9	19.93	85.81	4.03	48.23	537.6	19.7	82.29	9	380.8
10	25.00	65.00	7.00	51.89	380.8	3.7	84.98	14	308.0
11	12.50	65.00	7.00	44.34	347.2	5.7	84.23	10	263.2
12	5.07	44.19	4.03	41.89	100.8	24.1	83.73	4	173.6
13	12.50	65.00	7.00	43.93	369.6	5.5	84.95	10	263.2
14	19.93	44.19	4.03	44.59	179.2	9.2	84.89	7	184.8
15	12.50	65.00	7.00	43.93	358.4	5.5	84.44	10	263.2
16	5.07	85.81	4.03	43.26	436.8	50.8	82.20	4	341.6
17	19.93	44.19	9.97	47.30	201.6	1.3	85.60	18	196.0
18	19.93	85.81	9.97	54.29	705.6	2.9	84.82	16	425.6
19	12.50	100.00	7.00	51.83	649.6	10.3	83.58	7	476.0
20	12.50	30.00	7.00	46.00	134.4	2.9	86.37	9	128.8

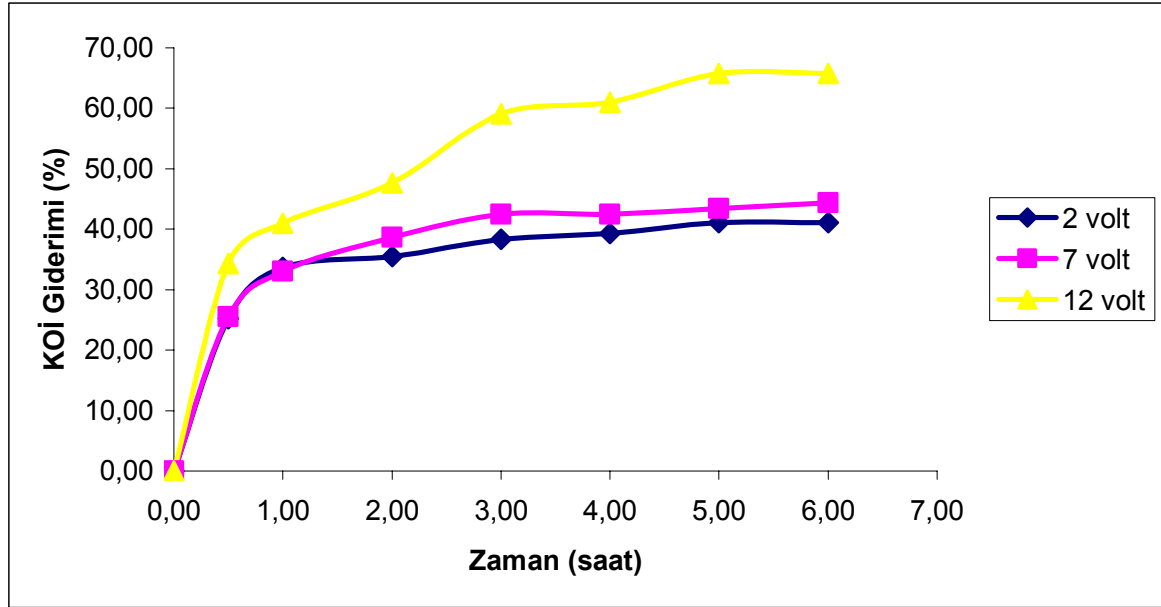
5. sütunda belirtilen KOİ giderim ilk hızı ilk 2 veya 3 değer alınarak en yüksek regresyon katsayısını veren doğrunun eğimin hesaplanmasıyla bulunmuştur. Bu işlemin ayrıntılı hesaplaması Ek-2 de sunulmuştur. Bölüm 3.3 de belirtildiği gibi kağıt sanayi atık suyunun KOİ değerlerinin yaklaşık % 40'nı biyolojik olarak parçalanabilen kimyasallar ve kalan % 60' ı parçalanması çok zor olan kimyasallar oluşturmaktadır. Ek-10 da 20 deney seti için verilen eğriler incelendiğinde KOİ giderimi hızının ilk yarım saatte çok yüksek olduğu sonra ise düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni biyolojik olarak parçalanabilen kirleticilerin ilk yarım saatte elektroliz sonucu hızlı bir şekilde parçalanması, kalan ağır kirleticilerinin ise parçalanmasının daha yavaş olmasıdır. Bu bilgi ışığında deney sonuç tablosu incelendiğinde % KOİ gideriminin %41.12 - % 65.71 arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar elektrokimyasal arıtımın diğer yöntemlere alternatif olabileceğini göstermektedir.

İlerleyen bölümlerde tablonun ilk üç sütununda verilen bağımsız değişkenlerinin sistemin cevapları üzerindeki tekli etkileri incelenmektedir. Bu parametrelerin çoklu etkileri ekler bölümünde Design - Expert® programı tarafından elde edilen 3 boyutlu grafiklerle gösterilmektedir.

4.4.1. Potansiyel Farkının Etkisi

Potansiyel farkının sistem üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla 2, 7, 12 V altında merkezi noktada yapılan deneyler incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 25°C, elektrolit derişimi 12.5 g/L ve kirlilik yükü %65 olarak sabit tutulmuş ve bu şartlar altında potansiyel farkının sistem bağımlı değişkenleri üzerindeki etkisi saptanmıştır.

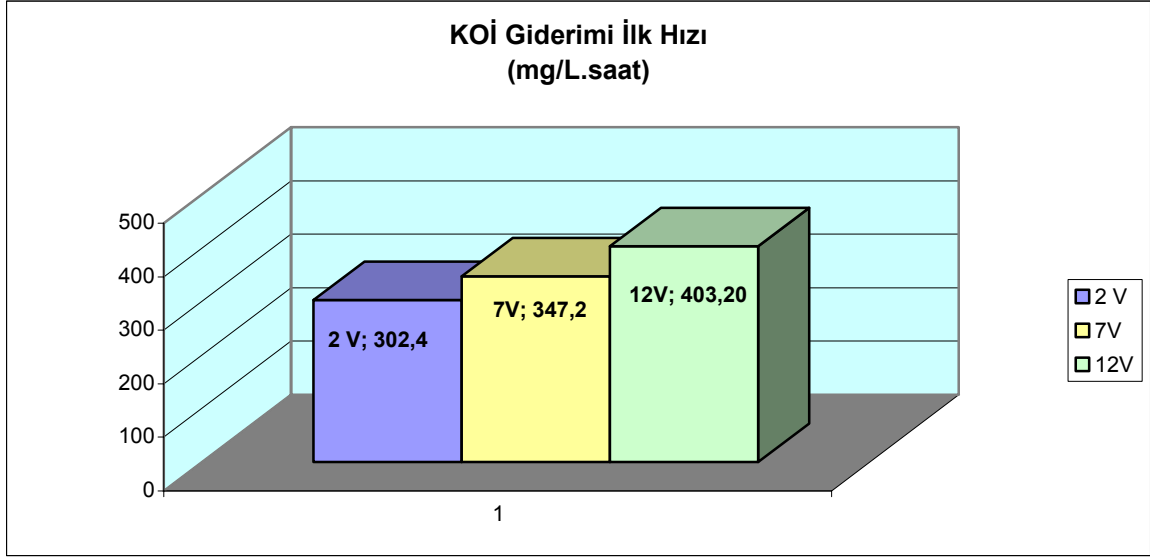
Şekil 4.5 de 2 V, 7 V ve 12 V potansiyel farkı altında % KOİ gideriminin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.5. Değişik Potansiyel Farklarında % KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

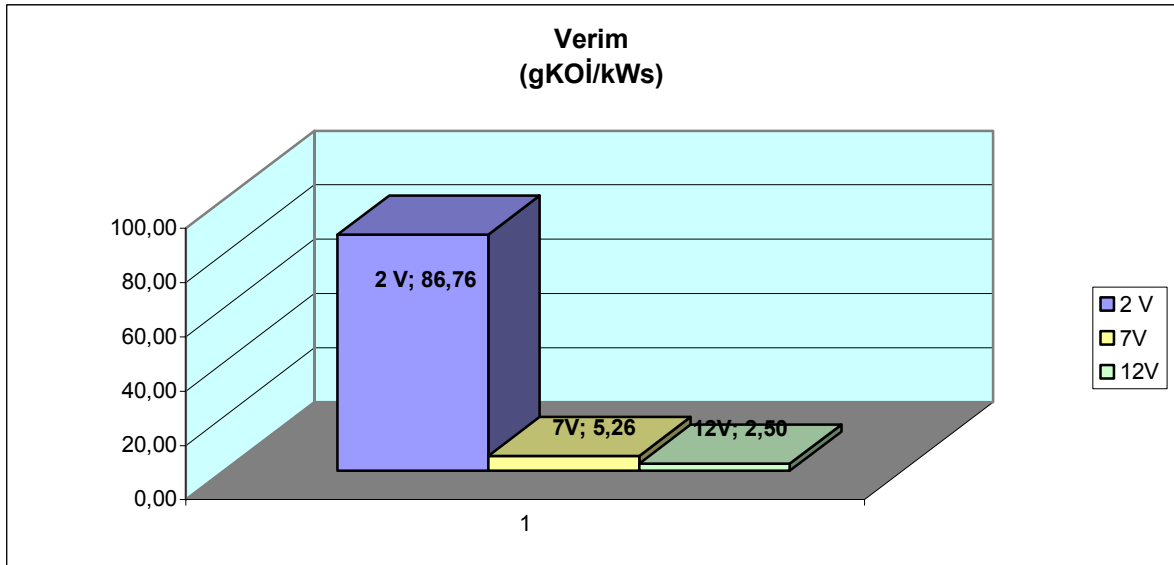
Şekil 4.5 incelendiğinde ilk yarım saat içerisinde 2 V ve 7 V için KOİ giderimi ilk hızının ve % KOİ gideriminin farklılık göstermediği fakat 12 V için daha yüksek değerlere ulaşıldığı görülmüştür. İlk yarım saat içinde görülen bu davranışın nedeni biyolojik olarak parçalanabilen kirleticilerin tümünün çok kısa sürede çok düşük potansiyel farkı altında bile parçalanarak KOİ giderimi sağlamasıdır. Biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin elektrolizi için sistemden daha yüksek akım geçirilmesi gerekmektedir. Daha yüksek akım ise ancak daha yüksek potansiyel fark uygulanarak elde edilebilir. Bu nedenle ilk bir saatten sonra potansiyel fark arttıkça % KOİ gideriminde de artış gözlenmiştir. Kağıt sanayi atıksuyuna 6 saat boyunca uygulanan elektroliz sonucunda elde edilen % KOİ giderimi 2 V altında % 41.12, 7 V altında % 44.34 ve 12 V altında % 65.71 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.6 da KOİ giderimi ilk hızının 2 V, 7 V ve 12 V potansiyel farkı için karşılaştırılması verilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi potansiyel fark arttıkça geçen akımın artmasıyla elektroliz hızı ve dolayısıyla KOİ giderimi ilk hızı artmaktadır.



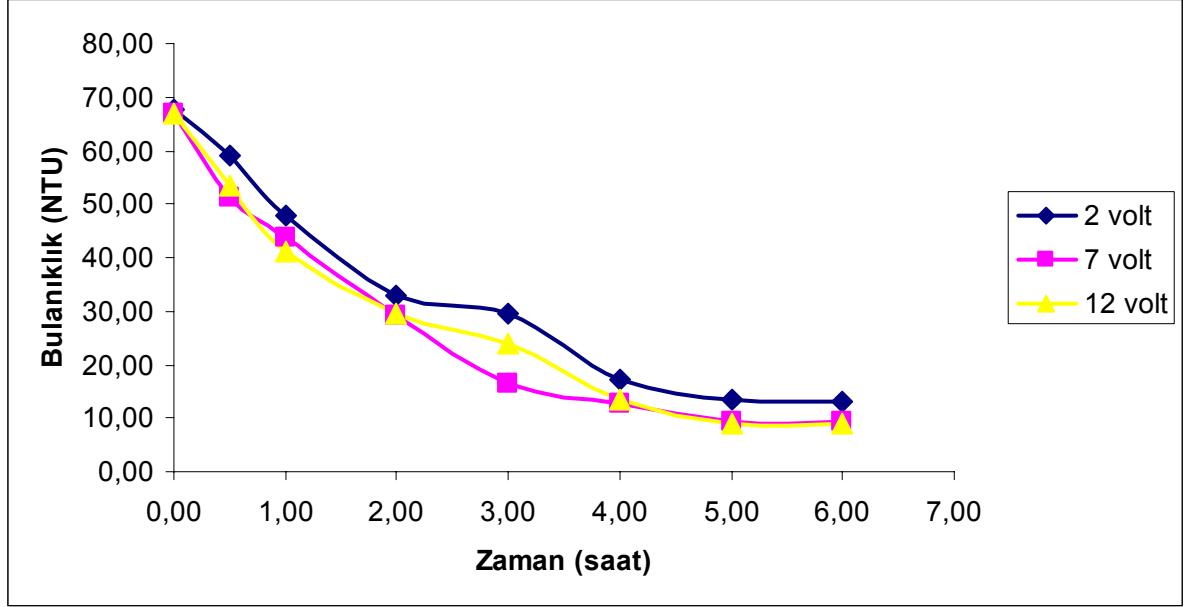
Şekil 4.6. Değişik Potansiyel Farklarında KOİ Giderim İlk Hızlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.7 de ise Veriminin 2 V, 7 V ve 12 V potansiyel farkı için karşılaştırılması verilmiştir. Sisteme verilen enerji elektroliz, ısı üretimi ve elektrokimyasal parçalanma için kullanılır. Potansiyel farkı arttıkça elektroliz ve ısı ile kaybolan enerji miktarı da artacağı için potansiyel farkı ve verim arasında ters orantılı bir ilişki oluşmuştur.



Şekil 4.7. Farklı Potansiyel Farklarında Veriminin Karşılaştırılması

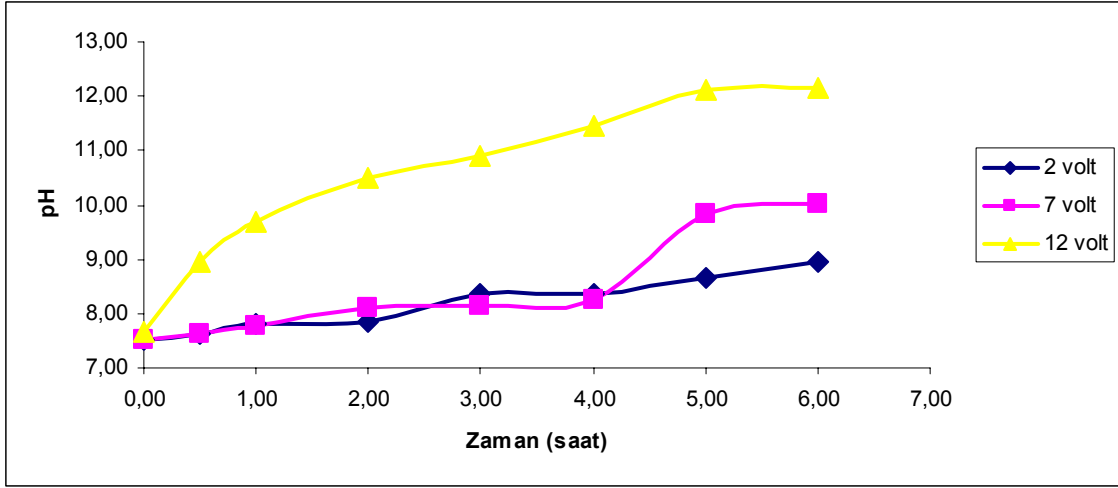
Şekil 4.8 de 2 V, 7 V ve 12 V potansiyel farkı altında bulanıklık değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.8. Değişik Potansiyel Farklarında Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.8 incelendiğinde bulanıklık değerlerinin zamanla azaldığı fakat düzenli bir davranış sergilemediği görülmüştür. Demir elektrotla yürütülen elektroliz sırasında oluşan ara ürünler potansiyel farkının bulanıklık giderimi üzerindeki net etkisinin belirlenmesini engellemektedir. Kağıt sanayi atıksuyunun 2 V, 7 V ve 12 V 'ta bulanıklık giderimi 6 saat sonunda sırasıyla %80.72, %86.11, %86.51 olarak tespit edilmiş ve potansiyel farkının bulanıklık giderimi üzerinde çok az etkisi olduğu anlaşılmıştır.

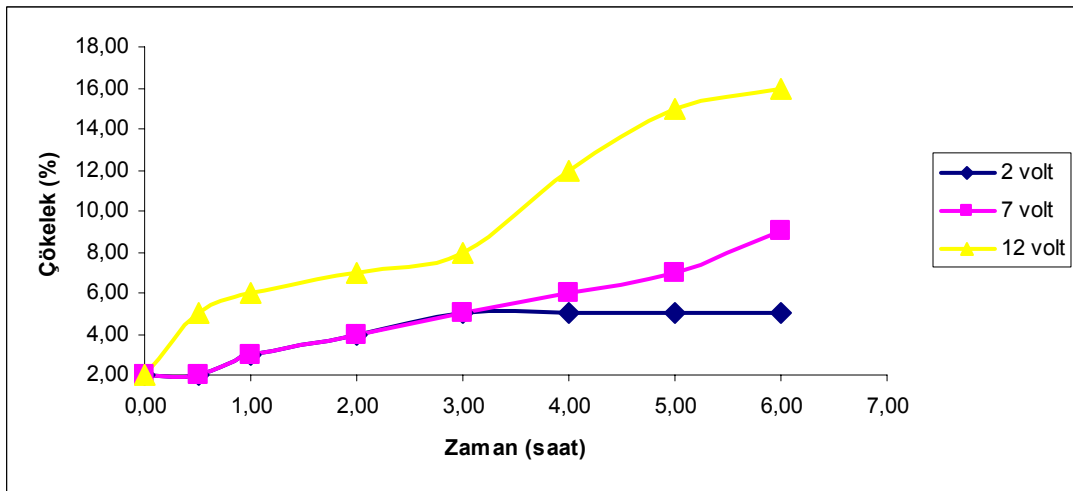
Şekil 4.9 da 2 V, 7 V ve 12 V potansiyel farkı altında pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı Potansiyel Farklarında pH Değerlerinin Zamanla Değişimi

Potansiyel farkı arttıkça artan hidroksil (OH^-) iyonu derişimi nedeniyle reaksiyon boyunca sistemde pH' ın sürekli arttığı gözlenmiştir. Bu ilişkinin nedeni elektroliz sırasında gerçekleşen fenton prosesi sırasında reaksiyon ortamında oluşan hidroksil (OH^-) iyonlarıdır. Buna ek olarak bazik durumlarda katotda da hidroksil iyonu açığa çıkar. Kağıt sanayi atıksuyuna 6 saat boyunca uygulanan elektroliz sonucunda elde edilen pH değerleri 2 V altında 8.95, 7 V altında 10.02 ve 12 V altında 12.15 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.10 da 2 V, 7 V ve 12 V potansiyel farkı altında çökelek miktarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.10. Değişik Potansiyel Farklarında Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi
Potansiyel fark arttıkça anot üzerinde oluşan reaksiyonlar nedeniyle anot daha

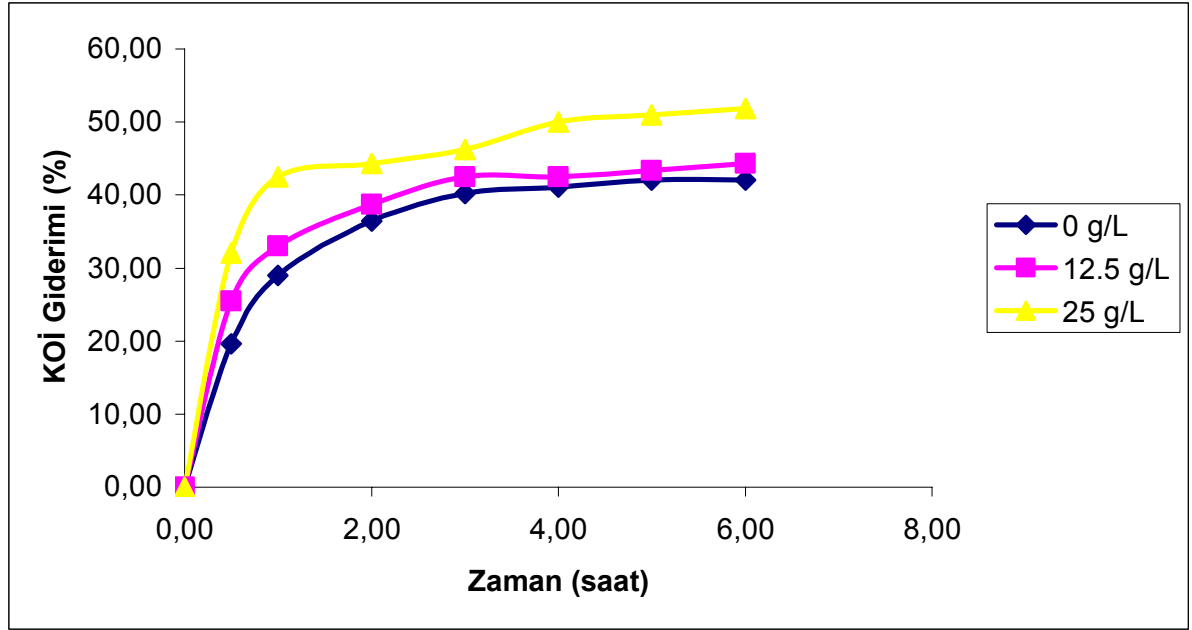
fazla harcanır ve daha fazla çökelek oluşur. İlk üç saat içinde 2 V ve 7 V potansiyel farkı için çökelek miktarında aynı davranışın görülmesinin nedeni bu süre içinde sisteme verilen enerjinin daha çok biyolojik olarak parçalanmış kirleticilerin parçalanmasına harcanması anottaki aşınmanın daha az olmasıdır. İlk üç saatten sonra biyolojik olarak parçalanabilen kirleticiler tükendiğinden verilen enerjinin anotta yarattığı aşınma artar ve potansiyel farkı ve çökelek miktarı arasındaki doğru orantılı ilişki daha net görülür.

Elektroliz sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ve oluşan ara ürünler bulanıklıkta olduğu gibi potansiyel farkın çökelek miktarı ile arasındaki ilişkinin net olarak belirlenmesini engellemiştir fakat yüksek potansiyel farkı altında daha fazla çökelek oluştuğu gözlenmiştir. Kağıt sanayi atıksuyunun 2 V, 7 V ve 12 V 'ta çökelek miktarları hacimsel olarak 6 saat sonunda sırasıyla %5, %9, %16 olarak tespit edilmiştir.

4.4.2. Elektrolit Değişiminin Etkisi

Elektroliz sırasında reaksiyon hızını etkileyen faktörlerden en önemlisi sistemden geçen akımdır. Sistemden geçen akımı artırmak için çözeltinin iletkenliği artırılmalıdır bunun içinde ortama elektrolit eklenir. Elektrolit değişiminin sistem üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla 0, 12.5, 25 g/L elektrolit değişimlerinde merkezi noktada yapılan deneyler incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 25°C, potansiyel fark 7 V ve kirlilik yükü %65 olarak sabit tutulmuş ve bu şartlar altında elektrolit değişiminin sistemin bağımlı değişkenleri üzerindeki etkisi saptanmıştır.

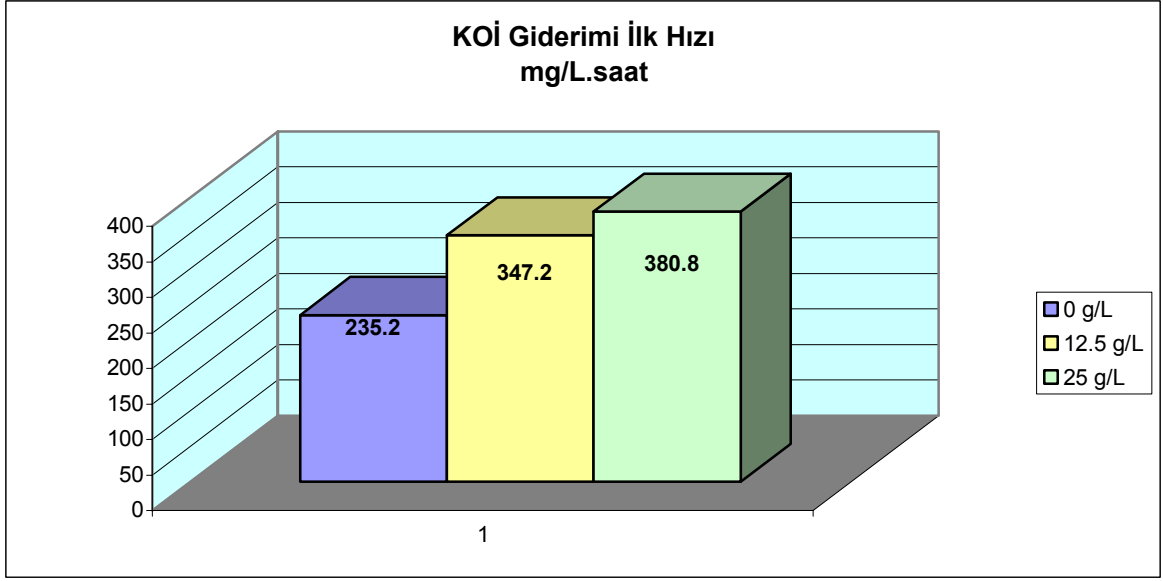
Şekil 4.11' de 0, 12.5, 25 g/L elektrolit değişimlerinde % KOİ gideriminin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı Elektrolit Derişimlerinde % KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

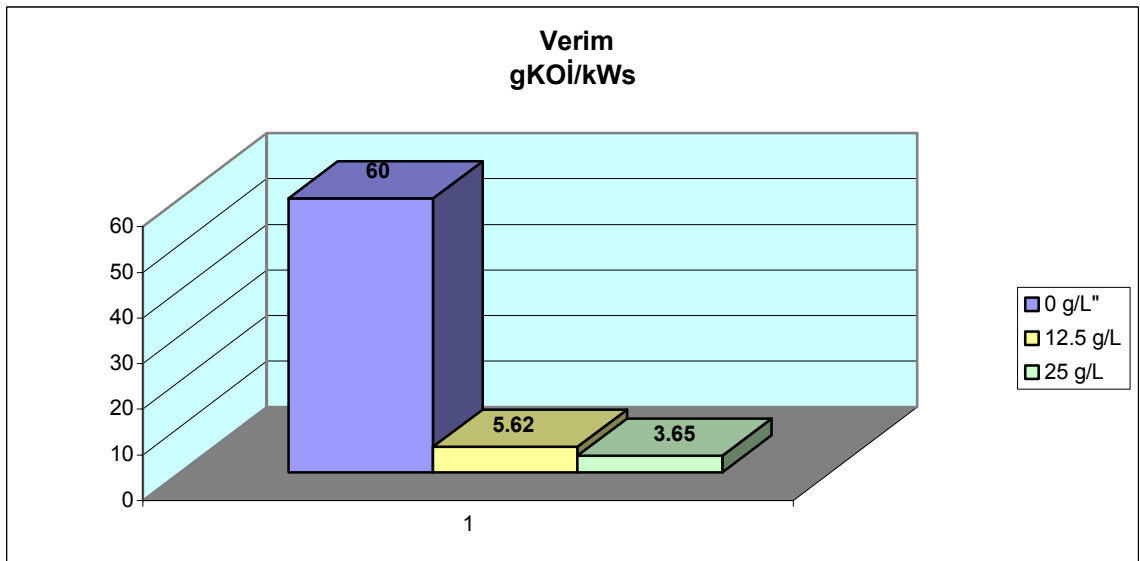
Sisteme elektrolit eklenmesiyle çözeltilinin iletkenliği artmış bu da sistemden geçen akımı ve dolayısıyla da reaksiyon hızını artırmıştır. Ayrıca sisteme elektrolit olarak NaCl tuzu eklendiğinde anotta açığa çıkan Cl_2 gazı çok iyi bir oksitleyici olan HOCl' nin oluşmasını sağlayarak elektrooksidasyon hızının artmasına yol açmıştır. Bu nedenle sisteme eklenen elektrolit miktarı arttıkça %KOİ giderimi ve KOİ giderim ilk hızı da artmaktadır. Atıksu içerisinde bulunan mineraller ve organik asitler sisteme belirli ölçüde iletkenlik vermekte, reaksiyonların oluşması ve elektrolizin gerçekleşmesi için gereken ortamı yaratmaktadır. Bu nedenle 0 g/L elektrolit derişiminde sistemin verimi diğerlerine kıyasla çok düşük değildir. Kağıt sanayi atıksuyunun 0, 12.5 ve 25 g/L elektrolit derişimlerinde % KOİ giderimleri 6 saat sonunda sırasıyla %42.06, %44.34, %51.89 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.12 de 0, 12.5, 25 g/L elektrolit derişimlerinde KOİ giderimi ilk hızlarının karşılaştırılması verilmiştir. Tuz derişiminin artmasıyla sistemden geçen akım artmakta bu da elektroliz ve KOİ giderimi ilk hızını artırmaktadır.



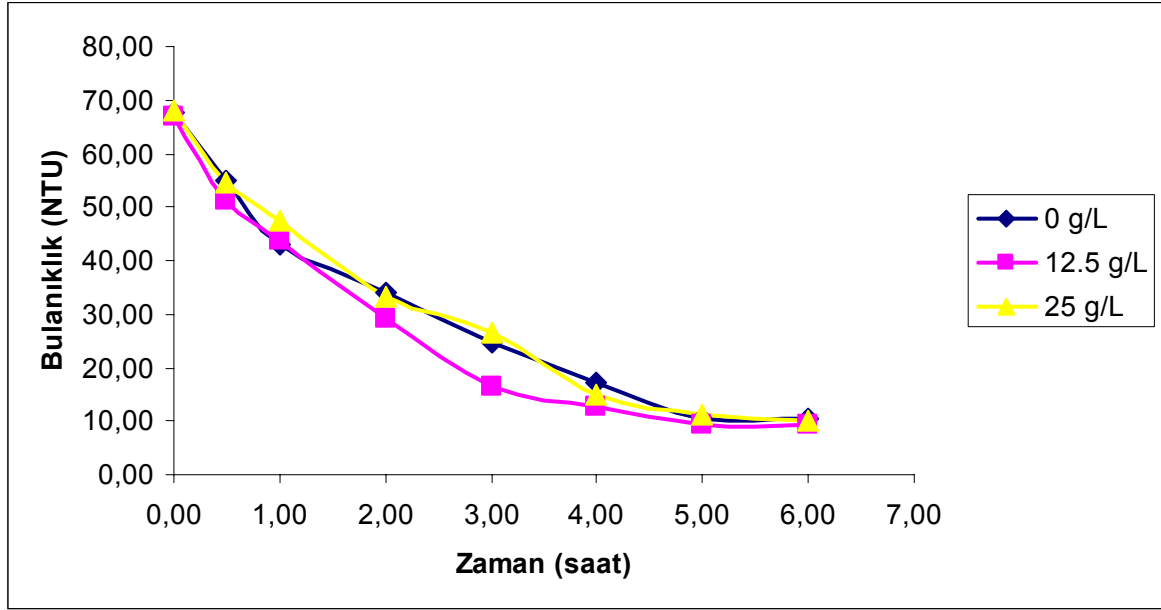
Şekil 4.12. Farklı Elektrolit Derişimlerinde KOİ Giderimi İlk Hızlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.13 de 0, 12.5, 25 g/L elektrolit derişimlerinde veriminin karşılaştırılması verilmiştir. Daha önce açıklandığı gibi sisteme verilen enerji elektroliz, ısı üretimi ve elektrokimyasal parçalanma için kullanılır. Tuz miktarı azaldıkça sistemden geçen akım da azalır bu nedenle elektrokimyasal parçalanma için kullanılan enerji elektroliz ve ısıyla kaybolan enerjiden daha azdır. Sonuç olarak tuz derişimi ve enerji verimi arasında ters orantılı bir ilişki oluşmuştur.



Şekil 4.13. Farklı Elektrolit Derişimlerinde Veriminin Karşılaştırılması

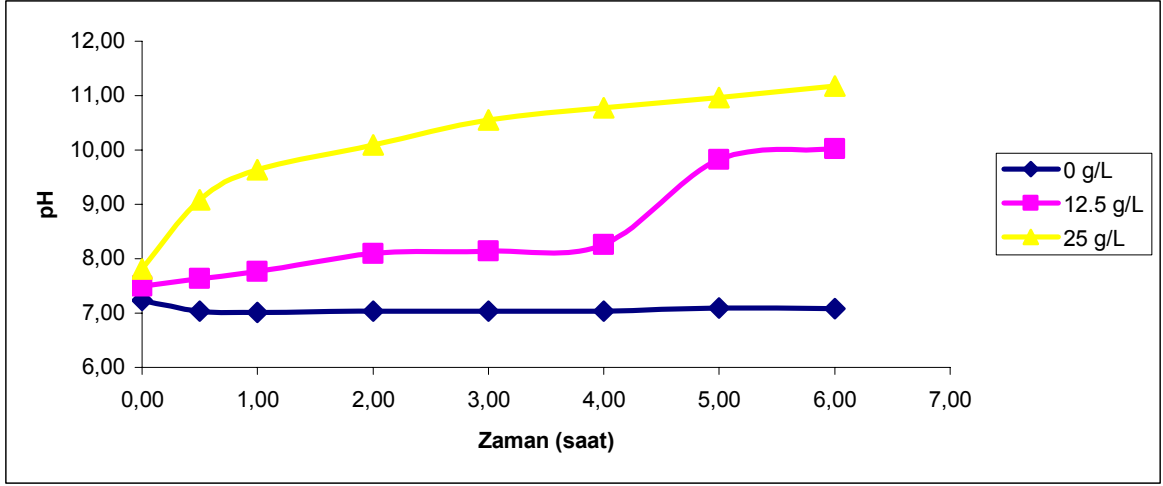
Şekil 4.14' de 0, 12.5, 25 g/L elektrolit derişimlerinde bulanıklık değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı Elektrolit Derişimlerinde Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.14' de görüldüğü gibi elektrolit derişiminin bulanıklık üzerindeki etkisi potansiyel farkın etkisiyle benzerlik göstermektedir. Elektroliz sonucu oluşan ara ürünler ve reaksiyonlar nedeniyle bulanıklık değerleri ve elektrolit derişimi arasındaki ilişki net olarak tespit edilememiştir. Kağıt sanayi atıksuyunun 0, 12.5 ve 25 g/L elektrolit derişimlerinde bulanıklık giderimi 6 saat sonunda sırasıyla %84.45, %86.11, %84.98 olarak tespit edilmiş ve bulanıklık gideriminin tuz derişimine hemen hemen hiç bağımlı olmadığı görülmüştür.

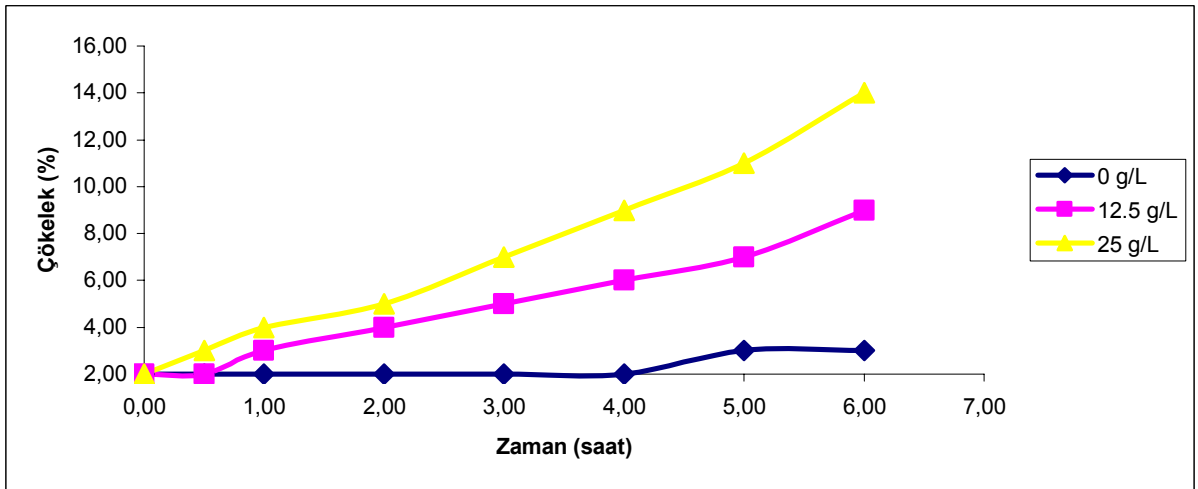
Şekil 4.15 de 0, 12.5, 25 g/L elektrolit derişimlerinde pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.15. Farklı Elektrolit Derişimlerinde pH Değerlerinin Zamanla Değişimi

Elektrolit eklendiği durumda elektroliz sonucu ortama hidroksil iyonu veren NaOH oluşur ve bu da ortamın pH'ını artırır. Şekil 4.15'te görüldüğü gibi elektrolit ilavesi olmayan durumda (0g/L) sistemin pH' ı değişiklik göstermemiştir. Elektrolit miktarı arttıkça sistemden geçen akım ve buna bağlı olarak hidroksil iyonlarının derişimi artmış ve sonuç olarak daha yüksek pH değerleri elde edilmiştir. Analizler sonucunda 0 g/L, 12.5 g/L ve 25 g/L elektrolit koşullarında sırasıyla; 7.08, 10.02 ve 11.18 pH değerleri tespit edilmiştir.

Şekil 4.16' da 0, 12.5, 25 g/L elektrolit derişimlerinde 6 saat elektrokimyasal arıtım süreci sonunda oluşan çökelek miktarının zamanla değişimi verilmiştir.



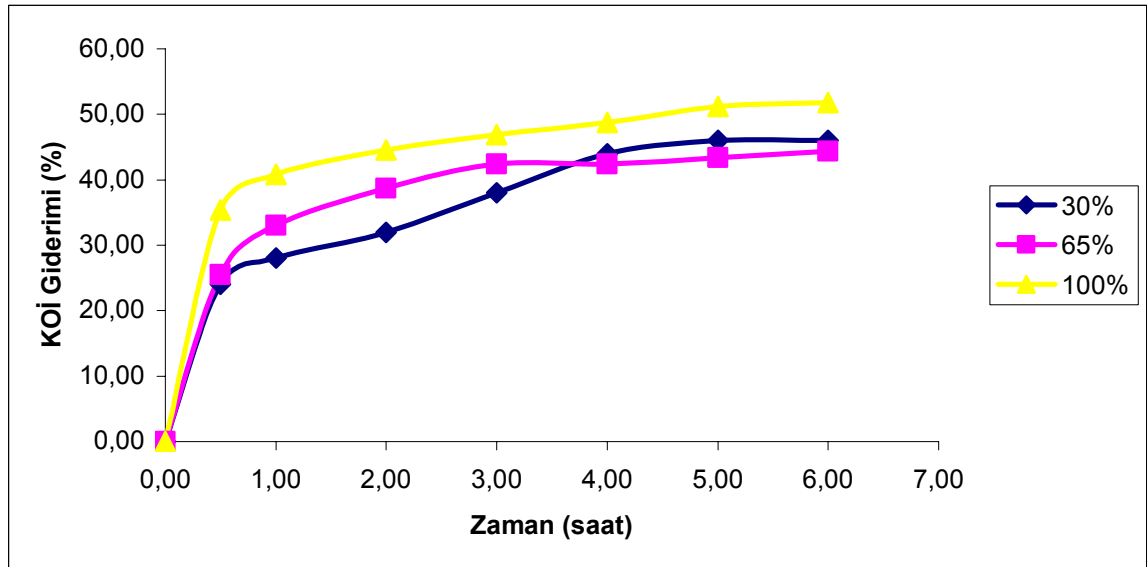
Şekil 4.16. Farklı Elektrolit Derişimlerinde Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi

Şekil 4.16. 'da görüldüğü gibi yüksek elektrolit derişiminde daha fazla çökelek oluşmaktadır. 0 g/L elektrolit derişimde sistemde HOCl oluşmadığı için elektrotlar daha az aşınmış ve çökelek miktarı 6 saat boyunca fazla değişiklik göstermemiştir. Kağıt sanayi atıksuyunun de 0, 12.5, 25 g/L elektrolit derişimlerinde çökelek miktarları 6 saat sonunda sırasıyla %3, %9, %14 olarak tespit edilmiştir.

4.4.3. Kirlilik Yükünün Etkisi

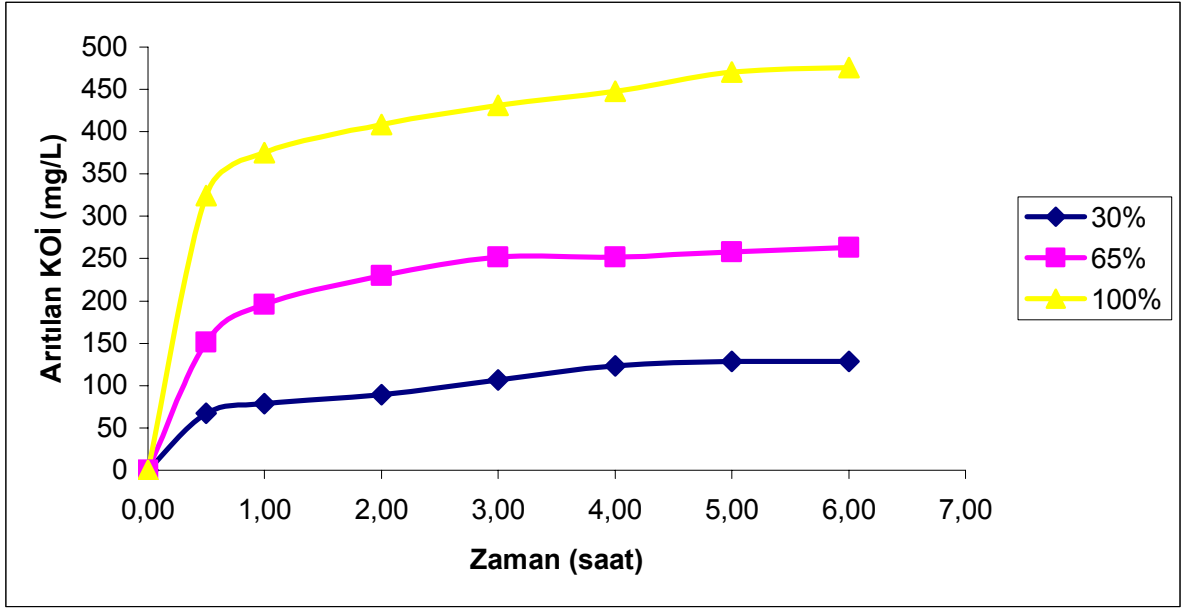
Kirlilik yükünün sistem üzerindeki etkilerini saptamak amacıyla %30, %65, %100 yüklerindeki örneklerle merkezi noktada yapılan deneyler incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 25°C, potansiyel fark 7 V ve elektrolit derişimi 7 g/L olarak sabit tutulmuş ve bu şartlar altında kirlilik yükünün sistem bağımlı değişkenleri üzerindeki etkisi saptanmıştır.

Şekil 4.17' de %30, %65, %100 yüklerindeki örneklerde % KOİ gideriminin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı Kirlilik Yüklerinde % KOİ Gideriminin Zamanla Değişimi

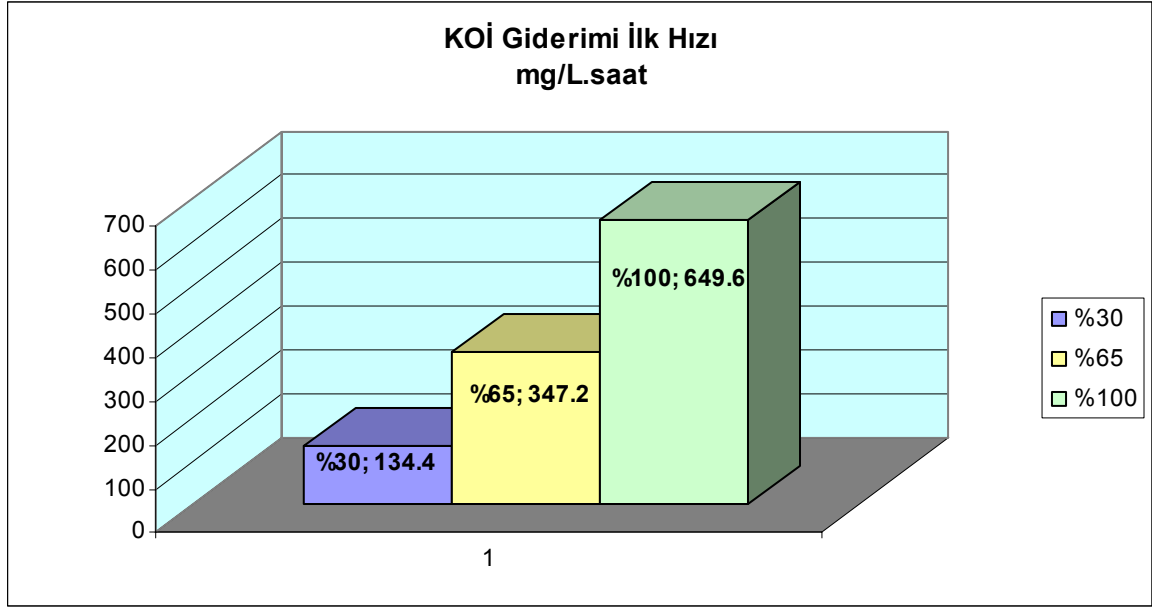
Şekilde de görüldüğü gibi artan kirlilik yükü ile arıtım arasında net bir ilişki mevcut değildir. Bunun nedeni incelenen örneklerin ilk KOİ değerlerinin aynı olmamasıdır. Kirlilik yükünün arıtım üzerindeki etkisini inceleyebilmek için arıtılan KOİ miktarının zamanla değişiminin incelenmesi uygun görülmüştür. Şekil 4.18. de %30, %65, %100 yüklerindeki örneklerde arıtılan KOİ miktarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı Kirlilik Yüklerinde Arıtılan KOİ Değerlerinin Zamanla Değişimi

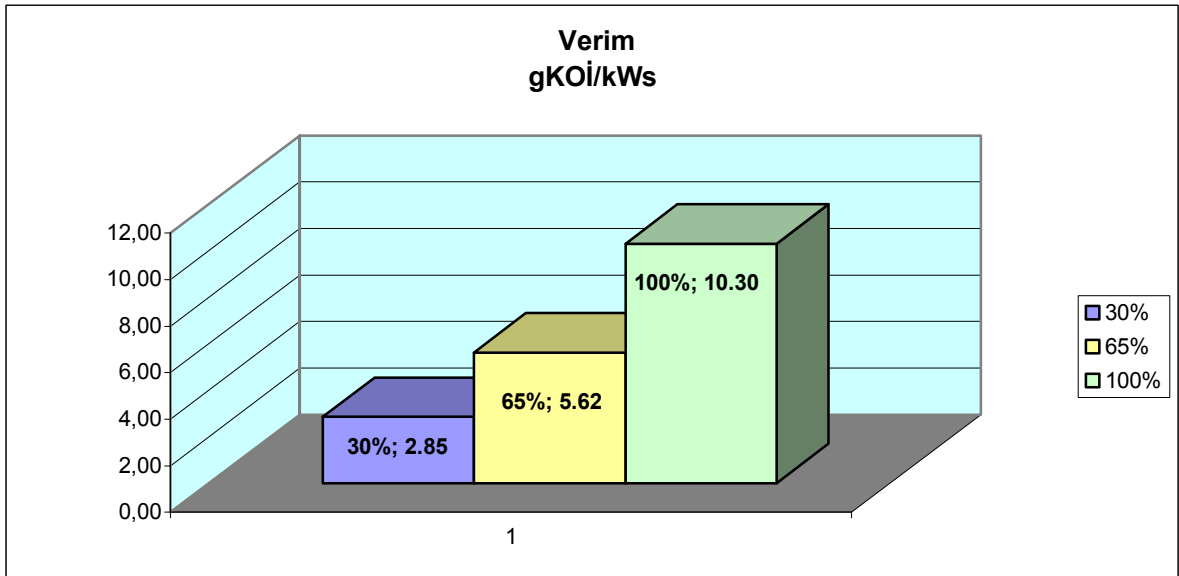
Şekilden de görüldüğü gibi artan kirlilik yükü ile arıtılan KOİ miktarı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Kağıt sanayi atıksuyunun arıtılan KOİ miktarları % 30, % 65 ve %100 kirlilik yükünde 6 saat sonunda sırasıyla; 128.8 mg/L, 263.2 mg/L ve 476.0 mg/L olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.19' da KOİ giderimi ilk hızlarının %30, %65, %100 yüklerindeki karşılaştırılması verilmiştir. Kirlilik yükü arttığında biyolojik olarak parçalanabilen kirleticilerin derişimi de artacaktır. Bu kirleticiler elektroliz sırasında daha hızlı parçalandığı için kirlilik yükü ve KOİ giderimi arasında doğru orantılı bir ilişki vardır.



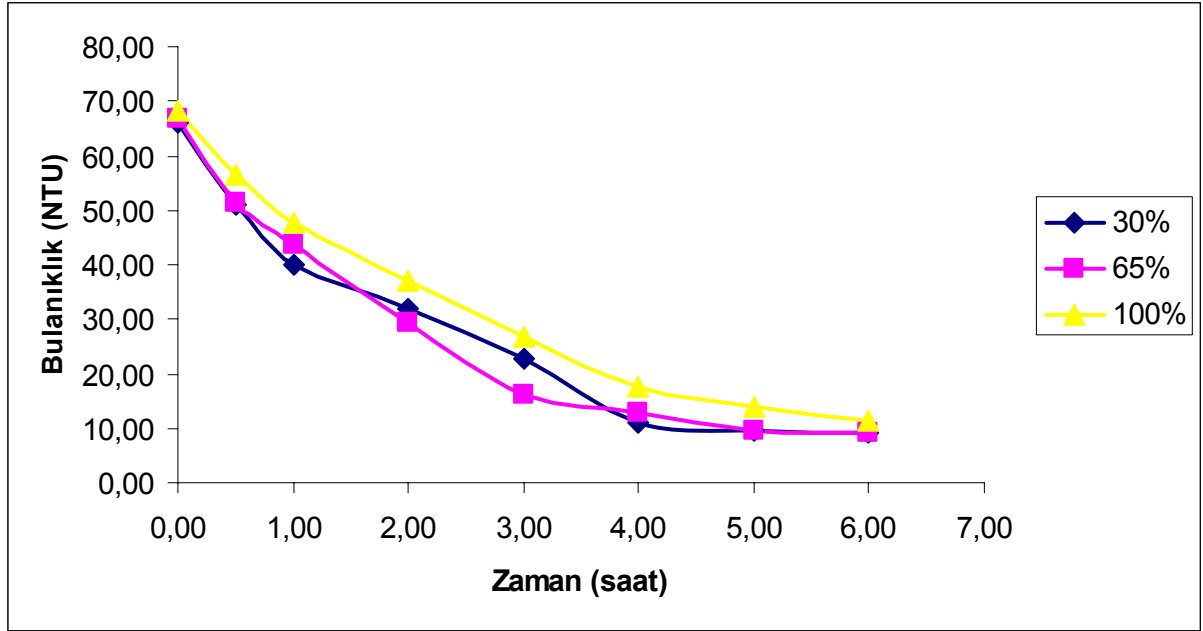
Şekil 4.19. Farklı Kirlilik Yüklerinde KOİ Giderimi İlk Hızlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.20' de veriminin %30, %65, %100 yüklerindeki karşılaştırılması verilmiştir. Kirlilik yükü arttıkça artırılan elektrokimyasal parçalanma için harcanan enerji miktarı ısı ve elektrolizle kaybolan enerji miktarından daha fazla olur bu nedenle de verim artar.



Şekil 4.20. Farklı Kirlilik Yüklerinde Veriminin Karşılaştırılması

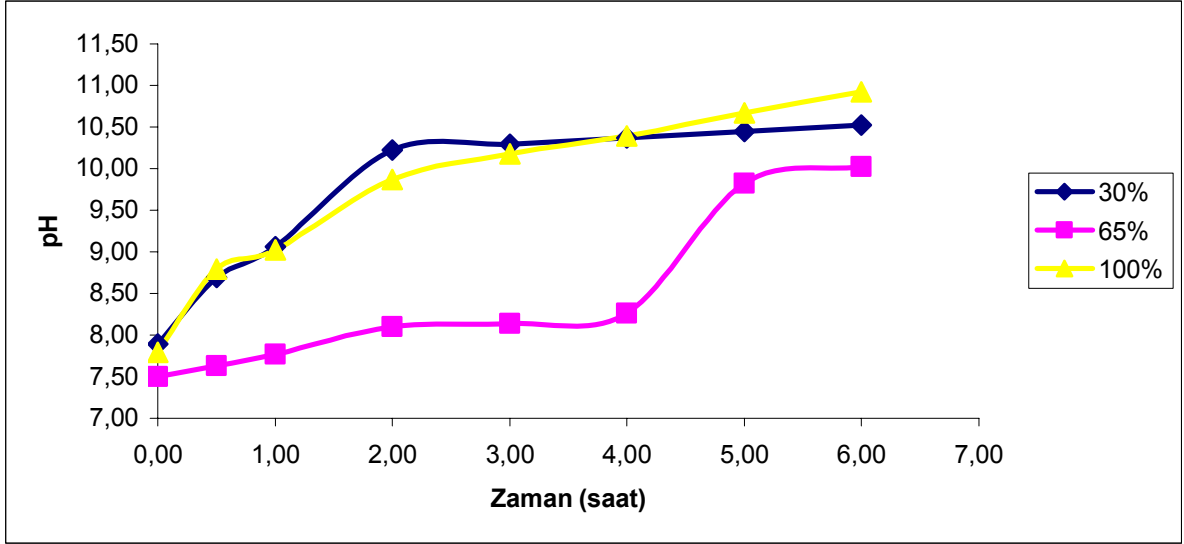
Şekil 4.21' de %30, %65, %100 yüklerindeki örneklerde bulanıklık değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı Kirlilik Yüklerinde Bulanıklık Değerlerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.21 de görüldüğü gibi kirlilik yükünün bulanıklık üzerindeki etkisi potansiyel farkın ve elektrolit derişimin etkisiyle benzerlik göstermektedir. Elektroliz sonucu oluşan ara ürünler ve reaksiyonlar nedeniyle bulanıklık değerleri ve elektrolit derişimi arasındaki ilişki net olarak tespit edilememiştir. Kağıt sanayi atıksuyunun bulanıklık giderimi % 30, % 65 ve %100 kirlilik yükünde 6 saat sonunda sırasıyla; %86.37, %86.10 ve %83.58 olarak elde edilmiştir.

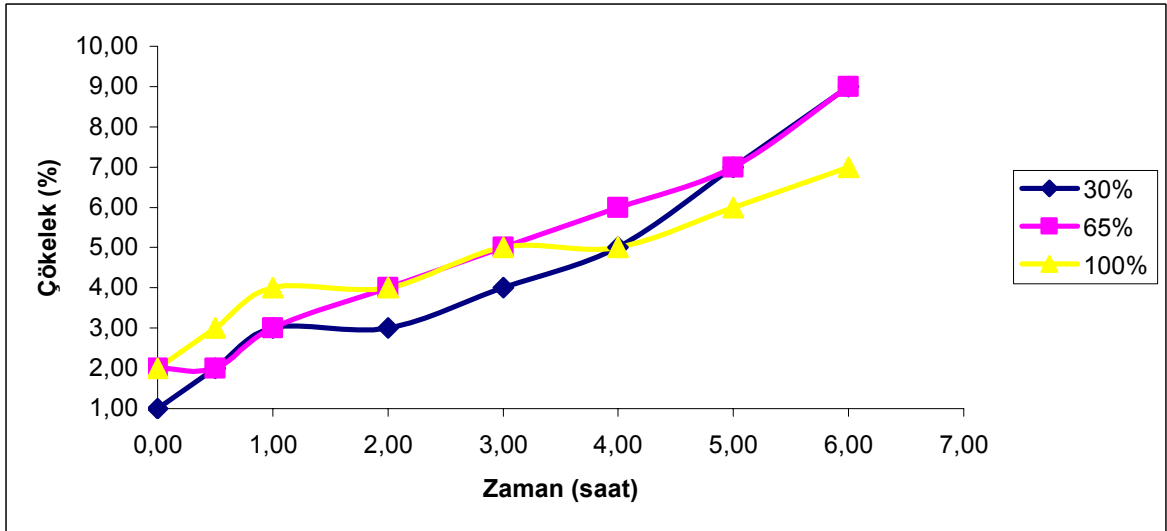
Şekil 4.22 de %30, %65, %100 yüklerindeki örneklerde pH değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı Kirlilik Yüklerinde pH Değerlerinin Zamanla Değişimi

Elektroliz sırasında gerçekleşen fenton prosesi sırasında ve bazik durumlarda katotta oluşan hidroksil (OH⁻) iyonları nedeniyle pH reaksiyon boyunca artmış fakat kirlilik yükünün pH 'a etkisi net bir şekilde belirlenememiştir. Kağıt sanayi atıksuyunun pH değerleri % 30, % 65 ve %100 kirlilik yükünde 6 saat sonunda sırasıyla;10.52, 10.02 ve 10.92 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.23 de %30, %65, %100 yüklerindeki örneklerde çökelek miktarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 4.23. Farklı Kirlilik Yüklerinde Çökelek Miktarının Zamanla Değişimi

Kirlilik yükü artmasıyla sistemde elektrokimyasal parçalanma için harcanan enerji miktarı da artar. Enerji bu amaçla kullanıldığı için elektrotlar daha az aşınır. Bu nedenle kirlilik yükünün maksimum olduğu durumda çökelek miktarının azaldığı görülmüştür. Kağıt sanayi atıksuyunun çökelek miktarları % 30, % 65 ve %100 kirlilik yükünde 6 saat sonunda sırasıyla; %9.00, %9.00 ve %7.00 olarak elde edilmiştir.

4.5. Deney Sonuçlarının Optimizasyonu

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi kağıt sanayi atıksuyu çok farklı sayıda ve farklı yapıda kirleticiden oluşmaktadır. Bunun içinde kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımında birbirini takip eden birçok ara reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların gelişimlerini ve mekanizmalarını bilmek ve kontrol altında tutmak mümkün olmamaktadır. Bütün bu koşullar altında sistem için mekanistik bir model geliştirmek yerine bağımlı değişkenler için cevap yüzey yöntemi kullanılarak eşitlikler geliştirilmiştir. Yine bu yöntem kullanılarak bağımsız parametrelerin optimum değerleri saptanmıştır.

Bağımlı değişkenler için Design - Expert® programı tarafından geliştirilen eşitlikler aşağıda gösterilmiştir. Optimizasyon sonucu ulaşılan Anova testi sonuçları ekler bölümünde sunulmuştur.

$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderimi} = & +56.82659 - 0.53456 * \text{ED} - 0.38165 * \text{KY} - 1.65547 * \text{PF} \\ & + 8.10547\text{E-}00 \text{ } 03 * \text{ED}^2 + 2.61753\text{E-}003 * \text{KY}^2 \\ & + 0.30826 * \text{PF}^2 + 0.012825 * \text{ED} * \text{KY} \\ & - 0.035695 * \text{ED} * \text{PF} - 9.35401\text{E-}003 * \text{KY} * \text{PF} \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{KOİ Giderimi ilk Hızı} = & - 359.82223 + 6.71561 * \text{ED} + 8.36854 * \text{KY} \\ & + 11.62317 * \text{PF} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned}
\text{Verim} = & + 81.35514 - 4.88893 * \text{ED} + 1.60805 * \text{KY} - 21.23860 * \text{PF} \\
& + 0.11465 * \text{ED}^2 - 5.98824\text{E-}003 * \text{KY}^2 + 1.22858 * \text{PF}^2 \\
& - 0.014385 * \text{ED} * \text{KY} + 0.21270 * \text{ED} * \text{PF} - 0.065458 * \text{KY} * \text{PF}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\text{Bulanıklık Giderimi} = +84.13671 + 0.070552 * \text{ED} - 0.042159 * \text{KY} + 0.30575 * \text{PF} \tag{4.4}$$

$$\text{Çökelek Miktarı} = -3.48862 + 0.41870 * \text{ED} - 4.79773\text{E-}003 * \text{KY} + 1.14525 * \text{PF} \tag{4.5}$$

$$\begin{aligned}
\text{Arıtılan KOİ Miktarı} = & +149.02004 - 4.37535 * \text{ED} + 0.18496 * \text{KY} - 16.65551 * \text{PF} \\
& + 0.048280 * \text{ED}^2 + 0.024444 * \text{KY}^2 + 1.75775 * \text{PF}^2 \\
& + 0.085984 * \text{ED} * \text{KY} - 0.095035 * \text{ED} * \text{PF} \\
& + 0.033941 * \text{KY} * \text{PF}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Bu eşitliklerde;

KY: Kirlilik Yükü

PF: Potansiyel Farkı

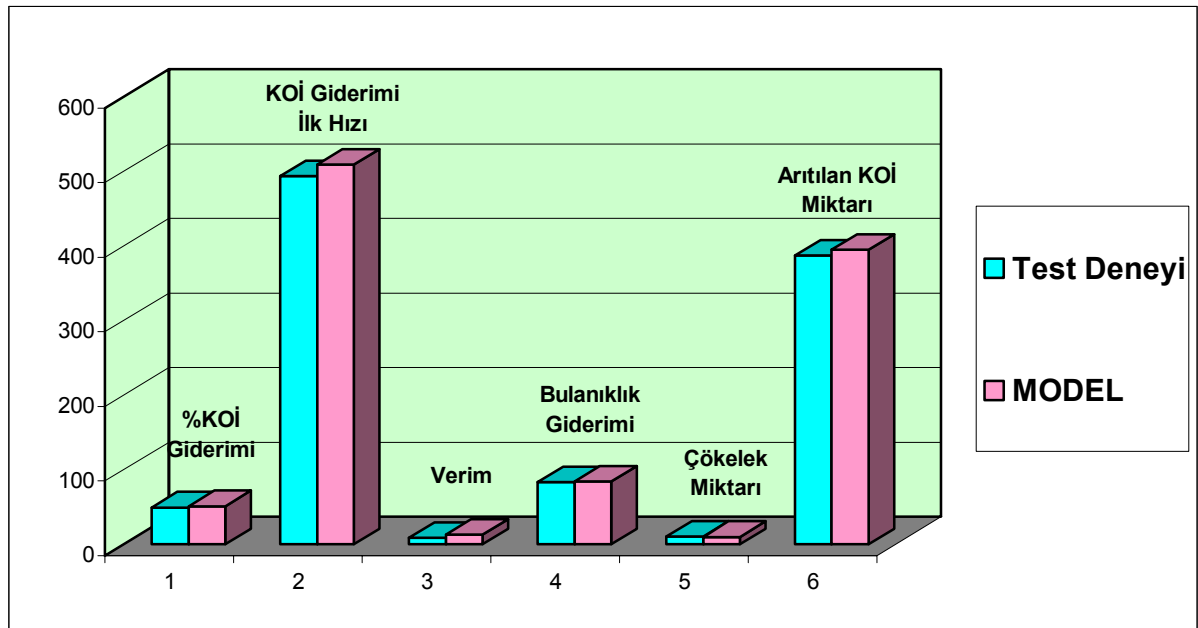
ED: Elektrolit Derişimi 'ni göstermektedir.

Optimizasyon yapılırken elektrolit derişimi minimize, kirlilik yükü maksimize edilmiş ve potansiyel farkı programın belirlediği aralıkta (4.03– 9.97 V) tutulmuştur. Tuz derişiminin minimize edilmesinin nedeni deşarj sırasında kalan tuzun problem yaratmasını engellemek ve tuz kullanımdan gelen ek maliyeti düşürmektir. Atıksu arıtma tesislerinde suyun belirli oranda seyreltilerek kirlilik yükünün azaltılması problem yaratacağı için kirlilik yükü maksimum değerde tutulmuştur. Bağımsız değişkenlere karşılık sistemin verdiği cevaplar optimize edilirken % KOİ gideriminin, KOİ giderimi ilk hızının, verimin, bulanıklık gideriminin ve arıtılan KOİ miktarının maksimum, çökelek miktarının ise minimum olması tercih edilmiştir. Arıtım sonucu oluşan çökeleğin uzaklaştırılması yeni bir arıtım masrafı oluşturacağı için çökelek miktarının az olması ekonomik ve ekolojik açıdan önemlidir. Bu koşullar altında program tarafından belirlenen optimizasyon sonuçları Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Design - Expert® Programı Tarafından Önerilen Optimizasyon Sonuçları

ED (g/L)	KY (%)	PF (V)	KOİ Giderimi (%)	KOİ Giderimi İlk Hızı (mg/L.saat)	Verim (gKOİ/kWs)	Bulanıklık Giderimi (%)	Çökelek Oluşumu (%)	Artılan KOİ (mg/L)	Tercih Oranı
<u>5.07</u>	<u>85.81</u>	<u>9.97</u>	<u>50.7677</u>	<u>508.242</u>	<u>12.2757</u>	<u>83.9257</u>	<u>9.64313</u>	<u>394.308</u>	<u>0.517</u>
5.07	85.24	9.97	50.7463	503.464	12.3577	83.9498	9.64578	391.375	0.515
12.47	85.81	4.03	44.9767	488.844	39.1761	82.6300	5.93289	358.232	0.473
12.65	85.81	4.03	45.0912	490.063	38.7386	82.6430	6.00963	358.927	0.473
15.02	85.81	4.03	46.6185	505.938	33.7913	82.8096	6.99864	368.279	0.465

Çizelge 4.4 incelendiğinde optimum arıtım koşullarının 9.97 V potansiyel farkı, 5.07 g elektrolit derişimi ve %85.81 'lik kirlilik yükü altında gerçekleştiği görülmüş ve bu şartlar altında test deneyi yapılarak programın önerdiği sonuçlarla kıyaslanmıştır. Şekil 4.24' de bu karşılaştırma gösterilmiştir. Test deneyi sonucunda %48.94 KOİ giderimi, 492 mg/L.saat KOİ giderimi ilk hızı, 8.26 gKOİ/kWs verimi, %82.75 bulanıklık giderimi, %10 çökelek oluşumu ve 386.4 mg/L KOİ giderimi elde edilmiştir.



Şekil 4.24 Test Deneyi Ve Program sonuçlarının Karşılaştırılması

Şekilden de görüldüğü gibi test deneyi sonuçları ve programın önerdiği sonuçlar çok büyük farklılık göstermemiştir. Bu sonuçları sağlayan ve program tarafından belirlenen optimum parametreler (5.07 g/L ED, %85.81 KY, 9.97 PF) kullanılarak kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.6. Reaksiyon Kinetiğinin ve Derecesinin Belirlenmesi

Herhangi bir kimyasal proste reaksiyon kinetiğinin ve reaksiyon hızının tespit edilebilmesi için öncelikle reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi gerekir. Elektrokimyasal proseslerinin sahip olduğu karmaşık reaksiyon mekanizması nedeniyle reaksiyon kinetiği kolay izlenebilir bir parametre olan KOİ ilk hızına bağlı olarak ifade edilmiştir. Eşitlik 4.7' de atıksuların elektrokimyasal arıtımında KOİ giderimi reaksiyonun hız ifadesi görülmektedir.

$$\frac{d[KOI]}{dt} \Big|_{t=0} = k[KOI]^n \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7 nin her iki tarafının logaritması alınarak Eşitlik 4.8 elde edilmiştir.

$$\ln\left(-\frac{d(KOI)}{dt}\right) = \ln(k) + n \cdot \ln(KOI) \quad (4.8)$$

Bu eşitliklerde;

n : Reaksiyon derecesini

k : Reaksiyon Hız Sabitini

$\frac{d(KOI)}{dt}$: KOİ giderimi ilk hızını göstermektedir

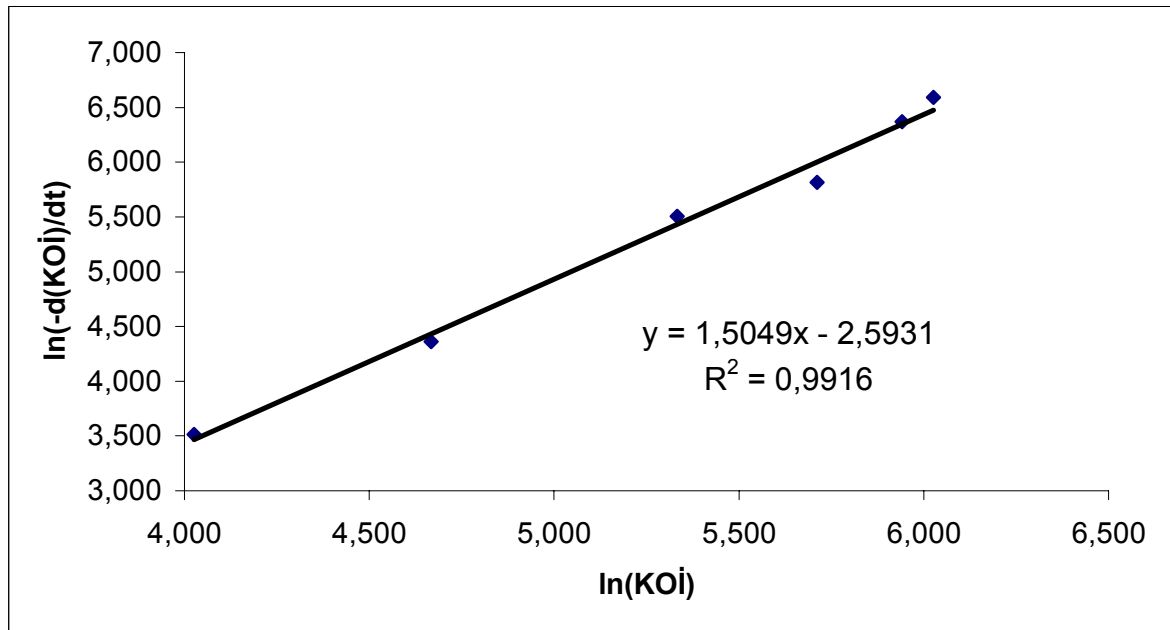
Reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla kirlilik yükü % 10-100 arasında (10, 20, 40, 60, 80 ve 100) değiştirilerek optimum koşullarda (25⁰C, 5.07 g/L elektrolit

derişimi, 9.97 V potansiyel farkı) deneyler yürütölmüş ve sonuçlar Çizelge 4.5 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. % Kirlilik Yükü Değerlerine Karşılık Elde Edilen Sonuçlar

Kirlilik Yükü (%)	KOI (mg/L)	ln(KOI)	$\frac{d(KOI)}{dt}$ (mg/L.saad)	$\ln\left(\frac{d(KOI)}{dt}\right)$
10	56	4.025	33.60	3.515
20	106.4	4.667	78.40	4.362
40	207.2	5.334	246.40	5.507
60	302.4	5.712	336.00	5.817
80	380.8	5.942	582.40	6.367
100	414.4	6.027	728.00	6.590

Eşitlik 4.8 den yola çıkılarak hazırlanan Şekil 4.25' deki grafikte eğim reaksiyon derecesini (n), kesim noktası ise reaksiyon hız sabitinin logaritmik değerini (ln k) vermektedir.



Şekil 4.25. ln(-d(KOI)/dt) Değerlerinin ln (KOİ) Değerlerine Bağlı Grafiği

(25⁰C, 5.07 g/L elektrolit derişimi, 9.97 V potansiyel farkı)

şekil 4.25' de elde edilen doğrunun eğiminden kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı sırasında geręekleřen reaksiyonun derecesi 1.5049 ve 25⁰C de reaksiyon hız sabiti 0.075 mg^{-0.5}/L^{-0.5}-saat olarak bulunmuştur.

Literatürde yapılan araştırmalarda kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımına yönelik kinetik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat farklı özellikteki atıksuların elektrokimyasal arıtımı için yapılan kinetik çalışmalar temel alınarak bazı karşılaştırmalar yapılmış ve sonuçlar izelge 4.6 da sunulmuştur (Güven, 2005).

Çizelge 4.6 Farklı Endüstriyel Atıksuların Reaksiyon Kinetiği parametrelerinin Karşılaştırılması

Atıksu	Kaynak	n	k
Su bazlı boya sanayi atıksuyu	Körbahtı ve Tanyolaç, (2003)	1	0.0075826 dak ⁻¹
Tekstil Atıksuyu	Körbahtı ve Tanyolaç, (2003)	0.5	1.78265 mg ^{0.5} /L ^{0.5} -dak
Peyniraltı atıksuyu	Güven ve Tanyolaç, (2004)	0.6	0.04194 mg ^{0.4} /L ^{0.4} -dak
Meyvesuyu Atıksuyu	Özdemir ve Tanyolaç, (2005)	0.6	1.23800 mg ^{0.4} / L ^{0.4} -dak
Kağıt sanayi Atıksuyu	(Bu alışma)	1.5	0.00125 mg ^(-0.5) /L ^(-0.5) -dak

4.7. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi ve Arrhenius Eşitliğinin Uygulanması

Kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımında aktivasyon enerjisini hesaplamak için Eşitlik 4.9 da verilen Arrhenius Eşitliği kullanılmıştır.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9' un her iki tarafının logaritması alınarak Eşitlik 4.10 elde edilmiştir.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (4.10)$$

Bu eşitliklerde;

A: Arrhenius sabitini

k: Reaksiyon Hız Sabitini ($\text{mg}^{(-0.5)}/\text{L}^{(-0.5)}$ -saat)

Ea: Aktivasyon enerjisini (kJ/mol)

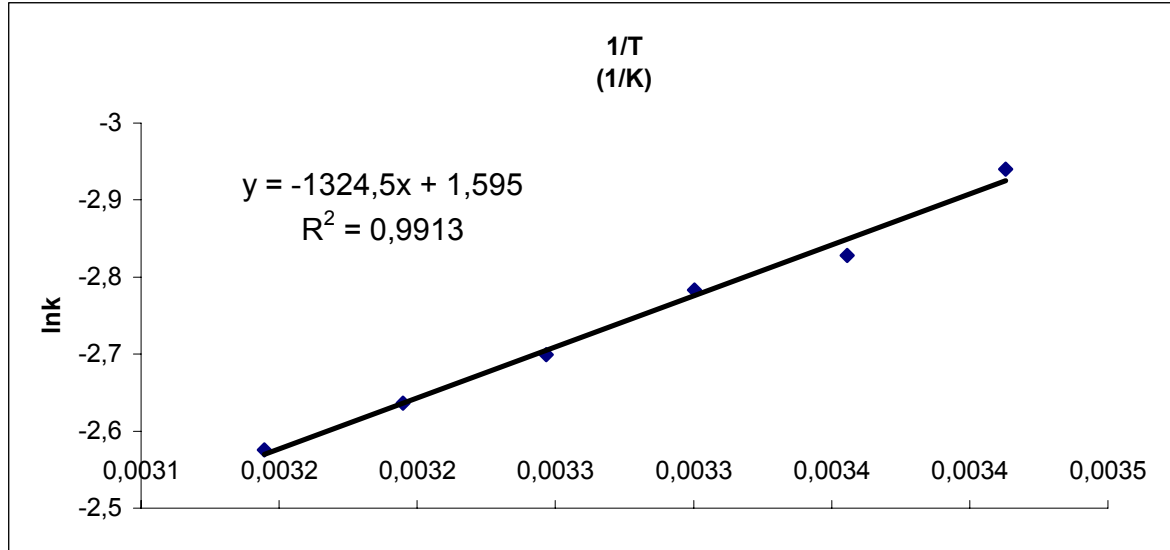
R: Gas sabitini (kJ/mol-K)

Reaksiyon sıcaklığının etkilerini araştırmak ve Arrhenius eşitliği içerisinde yer alan aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti değerlerini saptamak amacıyla 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C sıcaklıklarında ve optimum koşullarda (%85.81 kirlilik yükü, 5.07 g/L elektrolit derişimi, 9.97 V potansiyel farkı) deneyler yürütülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.7' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Sıcaklık Değerlerine Karşılık Elde Edilen Sonuçlar

Sıcaklık (K)	KOI (mg/L)	$\frac{d(KOI)}{dt}$ (mg/L.saat)	$\ln\left(\frac{d(KOI)}{dt}\right)$	lnk	k ($\text{mg}^{(-0.5)}/\text{L}^{(-0.5)}$ -saat)	1/T (1/K)
293	414.40	-459.20	6.129486	-2.94029	0.05285	0.0034
298	403.20	-492.80	6.200103	-2.82844	0.05910	0.0034
303	397.60	-505.00	6.224558	-2.78294	0.06186	0.0033
308	392.00	-537.60	6.287115	-2.69904	0.06727	0.0032
313	386.40	-560.00	6.327937	-2.63656	0.07161	0.0032
318	380.80	-582.40	6.367157	-2.57537	0.07613	0.0031

Eşitlik 4.10' dan yola çıkılarak hazırlanan Şekil 4.26' daki grafikte eğimden aktivasyon enerjisi (Ea), kesim noktasından ise Arrhenius sabiti (A) saptanmaktadır.



Şekil 4.26. ln(k) Değerlerinin 1/T Değerlerine Bağlı Grafiği
(%85.81 kirlilik yükü, 5.07 g/L elektrolit derişimi, 9.97 V potansiyel farkı)

Şekil 4.26 da elde edilen doğrunun eğiminden kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı sırasında gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon enerjisi 10.86 kJ/mol ve Arrhenius sabiti $4.93 \text{ mg}^{-0.5}/\text{L}^{-0.5}\text{-saat}$ olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte artan reaksiyon hız sabiti değerleri sıcaklıkla dönüşüm arasında doğru orantılı bir ilişki olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için reaksiyona giren moleküllerin sahip olması gereken enerji miktarına aktivasyon enerjisi denilir. Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi azaldıkça reaksiyon daha kolay gerçekleşir ve reaksiyonun sıcaklığa karşı hassasiyeti azalır (Fogler, 1992).

Farklı özellikteki atıksuların elektrokimyasal arıtımı için yapılan kinetik çalışmalar temel alınarak bazı karşılaştırmalar yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.8' de sunulmuştur.

Çizelge 4.8 Farklı Endüstriyel Atıksuların Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması

Atıksu	Kaynak	Ea(kJ/mol)
Su bazlı boya sanayi atıksuyu	Körbahtı ve Tanyolaç, (2003)	20.300
Tekstil atıksuyu	Körbahtı ve Tanyolaç, (2003)	17.700
Peyniraltı atıksuyu	Güven ve Tanyolaç, (2004)	41.600
Meyvesuyu Atıksuyu	Özdemir ve Tanyolaç, (2005)	10.083
Kağıt sanayi atıksuyu	(Bu çalışma)	10.860

Çizelge 4.8 de görüldüğü gibi kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtım reaksiyonunun aktivasyon enerjisi diğer endüstriyel atıksulara kıyasla daha düşüktür. Bunun en büyük nedeni daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi kağıt sanayi atık suyunun KO_i değerlerinin yaklaşık % 40 ' nı biyolojik olarak parçalanabilen kimyasalların oluşturmasıdır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal yöntemlerle arıtılmasıdır. Çalışmada kullanılan atıksu Meteksan Kağıt ve Karton üretim tesisinden elde edilmiştir. Deneyler boyunca standart bir atık su karakteristiği sağlamak amacıyla numuneler 2 litrelik hacimlerde dondurularak muhafaza edilmiştir. Elektrot türünü belirlemek ve kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla ön deneyler yapılmıştır. Deneysel planlama ve optimizasyon Design Expert 6.0 programıyla gerçekleştirilmiş ve optimum koşullarda reaksiyon kinetiği incelenmiştir.

Kalibrasyon eğrisi şeker çözeltisi kullanılarak hazırlanmış ve sonra hazırlanan bu eğri kullanılarak demir, karbon ve paslanmaz çelik elektrotların arıtım verimi incelenmiştir. Endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği, düşük maliyeti ve yüksek arıtım verimi nedeniyle deneylerde demir elektrot kullanılmasına karar verilmiştir. Elektrolit olarak da düşük maliyeti ve yüksek iletkenliğinden dolayı sofr tuzu seçilmiştir.

Sistemin bağımsız değişkenleri kirlilik yükü, elektrolit derişimi ve potansiyel fark olarak belirlenmiş ve bunlara karşılık sistemin verdiği cevabı saptamak için KOİ giderimi (%), arıtılan KOİ miktarı (mg/L), KOİ giderimi ilk hızı (mgKOİ/L.s), verim (kgKOİ/kWs), bulanıklık giderimi (%) ve çökelek miktarı(%) tespit edilmiştir. Bağımsız değişkenler sisteme tanıtıldıktan sonra Design-Expert 6.0 programı tarafından 6 tanesi merkezi noktada olmak üzere 20 adet deney tasarlanmıştır. Deneyler sonucunda KOİ gideriminin % 41.12 - % 65.71, arıtılan KOİ miktarının 128.8 mg/L – 476 mg/L, KOİ giderimi ilk hızının 100.8 mgKOİ/L.h – 705.6 mgKOİ/L.h, verimin 1.3 kgKOİ/kWs – 86.8 kgKOİ/kWs, bulanıklık gideriminin % 80.72 - %89.79 ve çökelek miktarının % 3 - %18 aralıklarında değiştiği görülmüştür. Literatürde Kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımıyla ilgili bir çalışma bulunmadığından elde edilen sonuçların karşılaştırılma olanağı bulunamamıştır. Fakat elde edilen sonuçlar diğer fiziko-kimyasal ve biyolojik tekniklerle karşılaştırıldığında elektrokimyasal arıtımın alternatif bir arıtım yöntemi olabileceği görülmektedir.

Bağımsız değişkenlerin optimum değerleri ve bağımlı değişkenleri temsil eden eşitlikler, matematiksel ve istatistiksel metotların kullanıldığı Design-Expert 6.0 programı tarafından tespit edilmiştir. Program verileri kullanılarak bağımsız değişkenlerin sistem üzerindeki tekli ve çoklu etkileri incelenmiştir. Cevap Yüzey Yöntemi ile gerçekleştirilen optimizasyonda elektrolit derişimi minimum değerde, kirlilik yükü maksimum değerde ve potansiyel fark programın belirlediği aralıkta (4.03– 9.97 V) tutulmuştur. Sitemin verdiği cevaplar optimize edilirken % KOİ gideriminin, KOİ giderimi ilk hızının, verimin, bulanıklık gideriminin ve arıtılan KOİ miktarının maksimum, çökelek miktarının ise minimum olması tercih edilmiştir. Program tarafından belirlenen optimum koşulların 25°C reaksiyon sıcaklığında, 9.97 V potansiyel farkı uygulandığında % 85.81 'lik kirlilik yüküne sahip atıksuya 5.07 g/L elektrolit eklenmesi ile sağlandığı belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda test deneyi yapılarak teorik ve pratik sonuçlar karşılaştırılmış ve belirlenen optimum değerler onaylanmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyde % 48.94 KOİ giderimi, 386.40 mg/L arıtılan KOİ miktarı, 492.8 mgKOİ/L.h KOİ giderimi ilk hızı, 8.25 kgKOİ/kWh verim, %82.75 bulanıklık giderimi ve %10 çökelek miktarı tespit edilmiştir

Optimum koşullarda yürütülen kinetik çalışmalar sonucunda reaksiyon derecesinin 1.5, ve 25°C'de reaksiyon hız sabitinin $0.00125 \text{ mg}^{(-0.5)}/\text{L}^{(-0.5)}$ -dak olduğu belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak 20°C - 45°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen deneyler ile sıcaklığın sistem üzerindeki etkisi ve elektrokimyasal reaksiyonun Arrhenius eşitliği saptanmıştır. Buna göre; aktivasyon enerjisi 10.860 kJ/mol ve Arrhenius sabiti $4.93 \text{ mg}^{-0.5}/\text{L}^{-0.5}$ -saat olarak belirlenmiştir.

Kağıt üretimi sonucu biyolojik olarak parçalanması çok zor olan ve çok çeşitli kimyasalları içeren problemlili bir atıksu ortaya çıkmaktadır. Günümüzde uygulanan geleneksel arıtım yöntemleri yeterli arıtım verimini sağlayamamakla beraber yüksek işletim maliyeti ve proses yatırımı gerektirmektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar elektrokimyasal arıtımın kağıt sanayi atıksuyuna uygulanabileceğini göstermektedir.

Günümüzde gerek akademik boyutta gerekse endüstriyel alanda kağıt sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımına yönelik bir proses mevcut değildir. Bu

çalışmanın sağladığı sonuçlar ve yöntemler daha sonra bu konuda yapılacak olan çalışmalara ve literatüre orijinal bir katkı sağlamaktadır. Ayrıca bu çalışmada yürütülen çökelek miktarı analizleri daha önce hiçbir sanayi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımında incelenmemiştir.

Farklı reaktör yapılandırmaları ile farklı elektrot ve elektrolit türleri kullanılarak arıtım verimi artırılabilir ve maliyet göz ardı edilerek farklı optimizasyonlar da yapılabilir. Sanayi atıksularının arıtımında yeni arıtım teknolojilerine duyulan ihtiyaç verimli, kolay, ucuz ve temiz bir alternatif olan elektrokimyasal arıtımın ileride daha yaygın olarak kullanılacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abuzaid N.S., Al – Hamouz Z., Bukhari A.A. and Essa M.H., 1999, Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes, *Water Air Soil Pollut.*, 109, 429 – 442.
- Alvarez-Gallegos A. and Pletcher D., 1999, The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part II: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents, *Electrochimica Acta*, 44, 2483-2492.
- Awad Y. M. and Abuzaid N. S., 1997, Electrochemical treatment of phenolic wastewater: Efficiency, design considerations and economic evaluation, *Journal of Environmental Science and Health*, A32, 1393-1414.
- Azbar N., 2004, Upgrading an existing treatment system to adopt cleaner production principals, *Journal of Cleaner Production*, 789–795.
- Bejankiwar RS, 2002, Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, *Water Research*, 36(17), 4386 – 4390.
- Bockris J.O'M. and Kim J., 1997, Electrochemical treatment of low level nuclear wastes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 623-634.
- Boscoletto A. B., Gottardi F., Milan L., Pannocchia P., Tartari V., Tavan M., Amadelli R., Battisti A., Barbieri A., Patracchini D. and Battaglin G., 1994, Electrochemical treatment of bisphenol-A containing wastewaters, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1052-1058.
- Boudenne J.L. and Cerclier O., 1999, Performance of carbon blackslurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation, *Water Res.*, 33, 494 – 504.
- Chen G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38, 11 – 41.

- Chen G., Betterton E. A. and Arnold R. G., 1999, Electrolytic oxidation of trichloroethylene using a ceramic anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 961-970.
- Chiang L. C., Chang J. E., and Tseng S. C., 1997, Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants, *Water Science and Technology*, 36, 2-3, 123-130.
- Chiang L.C., Chang J.E. and Wen T.C., 1995a, Electrochemical oxidation process for the treatment of coke – plant wastewater, *J. Environ. Sci. Health A.*, 753 – 771
- Chiang L.C., Chang J.E. and Wen T.C., 1995b, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research*, 29, 671 – 678.
- Design-Expert® User's Guide, 2001, Section 6, Response Surface Optimization Tutorial.
- DPT, 2000, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kağıt Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2525 – ÖİK: 541, Ankara.
- Feng C.P., Sugiura N. and Maekawa T, 2004, Performance of two new electrochemical treatment systems for wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic / Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39(9), 2533 – 2543.
- Fogler H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., USA, 1992, Chaps. 13-14.
- Gattrell M. and Kirk D.W., 1990, The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode, *Can. J. Chem. Eng.*, 68, 997 – 1003.
- Güven G., 2004, Peyniraltı Atıksuyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

- Güven G., Perendeci A., and Tanyolaç A., 2004a, Electrochemical treatment of whey wastewater, Proc. of the 55th Annual Meeting of International Electrochemistry Society, p:355, Thessaloniki, Greece.
- Güven G., Perendeci A. ve Tanyolaç A., 2004b, Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılmasında reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi, 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı, İzmir.
- Güven G., Perendeci A., Aktaş N. ve Tanyolaç A., 2004c, Peyniraltı atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılmasında işletim parametrelerinin etkileri, 18. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı, s: 816, Kars.
- Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karvouni G., 1997, Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, Bioresource Technology, 61, 163-170.
- Jones H., 1973, Pollution Control and Chemical Recovery in The Pulp and Paper Industry, Noyes Data Corporation, USA, 54-67.
- Körbahti B. K. and Tanyolaç A., 2003a, Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor, Water Research, 37, 1505-1514.
- Körbahti B. K. and Tanyolaç A., 2003b, Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal, Chemical Engineering Communications, 190, 5-8, 749-762.
- Körbahti B.K., 2003c, Boya Endüstrisi Su Bazlı Boya Atıksuyu ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması İçin Sistem Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi, 2003, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 189s.
- Körbahti B. K., Salih B. and Tanyolaç A., 2002, Electrochemical conversion of phenolic wastewater on carbon electrodes in the presence of NaCl, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 70-76.

- Körbahti B. K., 1999, Fenollü Atıksuların Boru Tipi Reaktörde Elektrokimyasal Olarak Sürekli Arıtılması, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 74s.
- Murphy O.J., Hitchens G.D., Kaba L., Verostko C.E., 1992, Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment, *Water Res.*, 26, 443 – 451.
- Naumczyk J., Szpyrkowicz L. And Grandi F.Z., 1996, Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Sci. Technol.*, 34 (11), 17 – 24.
- Öğütveren Ü. B., Törü E. and Koparal S., 1999, Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, *Water Research*, 33, 8, 1851-1856.
- Öğütveren Ü.B., Koparal A.S. and Özel E., 1997, The removal of copper ions from wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, A32:3, 750.
- Özdemir K., 2005, Meyvesuyu Fabrikası Atıksularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Öztürk M., 2005, Kullanılmış Kağıtların Geri Kazanılması Kullanılmış Kağıttan Kağıt Üretimi, Ankara.
- Rana P., Mohan N. and Rajagopal C., 2004, Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, *Water Research*, 38, 2811 – 2820.
- Rao N.N., Somasekhar K.M., Kaul S.N. and Szpyrkowicz L., 2001, Electrochemical oxidation of tannery, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1124 – 1131.
- Rajalo G. and Petrovskaya T., 1996, Selective electrochemical oxidation of sulphides in tannery wastewater, *Environ. Technol.*, 17, 605 – 612.
- Resmi Gazete, 4 Nisan 1971, Su Ürünleri Kanunu, No: 1380, Sayı: 13799.
- Resmi Gazete, 11 Ağustos 1983, Çevre Kanunu, No: 2872, Sayı: 18132.

- Resmi Gazete, 4 Eylül 1988, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı: 19919.
- Resmi Gazete, 12 Mart 1989, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği İdari Usüller Tebliği, Sayı: 20106.
- Resmi Gazete, 12 Mart 1989, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliği, Sayı:20106.
- Resmi Gazete, 31 Aralık 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı: 25687.
- Polcaro A.M. and Palmas S., 1997, Electrochemical oxidation of chlorophenols, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1791 – 1798.
- Pulgarin C., Adler N., Péringier P. and Comninellis C., 1994, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, Water Research, 28, 887-893.
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C. and Kaul S. N., 2001a, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton Reagent, Water Research, 35, 9, 2129-2136.
- Şahin M., 1989, Elektrokimya ve Kimyasal Termodinamik, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Uğurlu M., 2004, The removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method, G.U. Journal of Science, 17(3), 85-99.
- Türk H., 2001, Elektrokimya, Ders Notları, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- www.cmo.org.tr/yayin/cbt/cbt_c2s1ozet.php?altm=c2s1
- Zeren A., 1999, Elektrokimya, Birsen Yayınevi, İstanbul.

EKLER DİZİNİ

Ek-1. Kalibrasyon Doğrusu

Ek-2. KOİ Giderimi İlk Hızının Hesaplanması

Ek-3. % KOİ Giderimi Anova Testi Sonuçları

Ek-4. KOİ Giderimi İlk Hızı Anova Testi Sonuçları

Ek-5. Sistem Verimi Anova Testi Sonuçları

Ek-6. Bulanıklık Giderimi Anova Testi Sonuçları

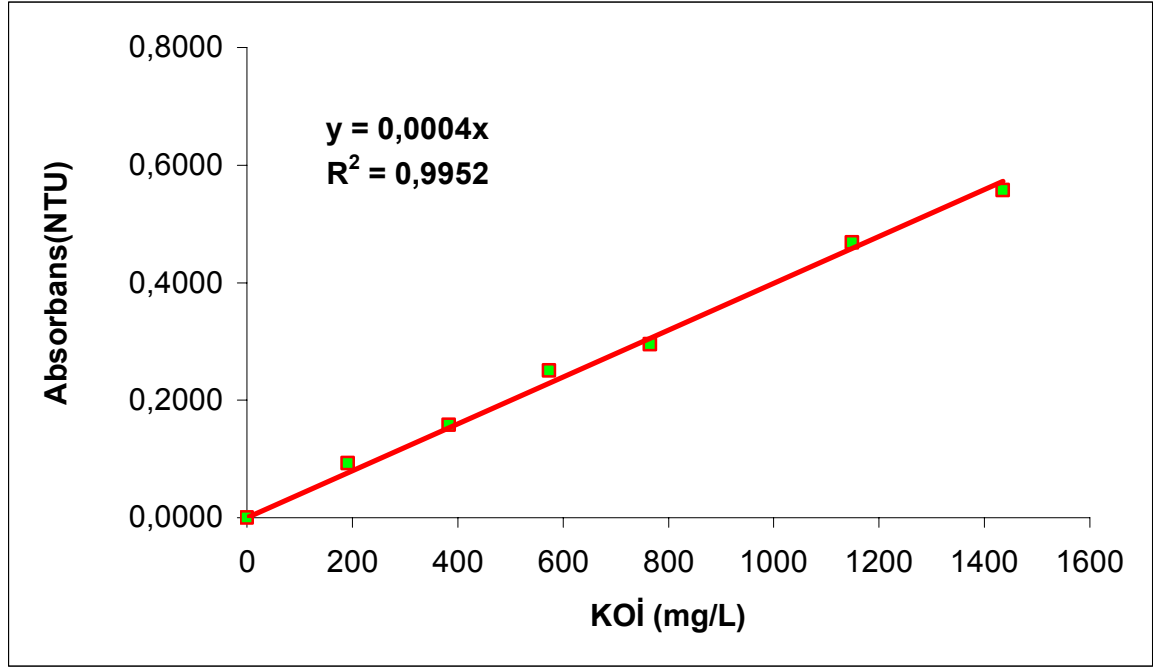
Ek- 7. Çökelek Miktarı Anova Testi Sonuçları

Ek- 8. Arıtılan KOİ Miktarı Anova Testi Sonuçları

Ek- 9. İşletim Parametrelerin Çoklu Etkileri

EK-1 KOİ Kalibrasyon Doğrusu

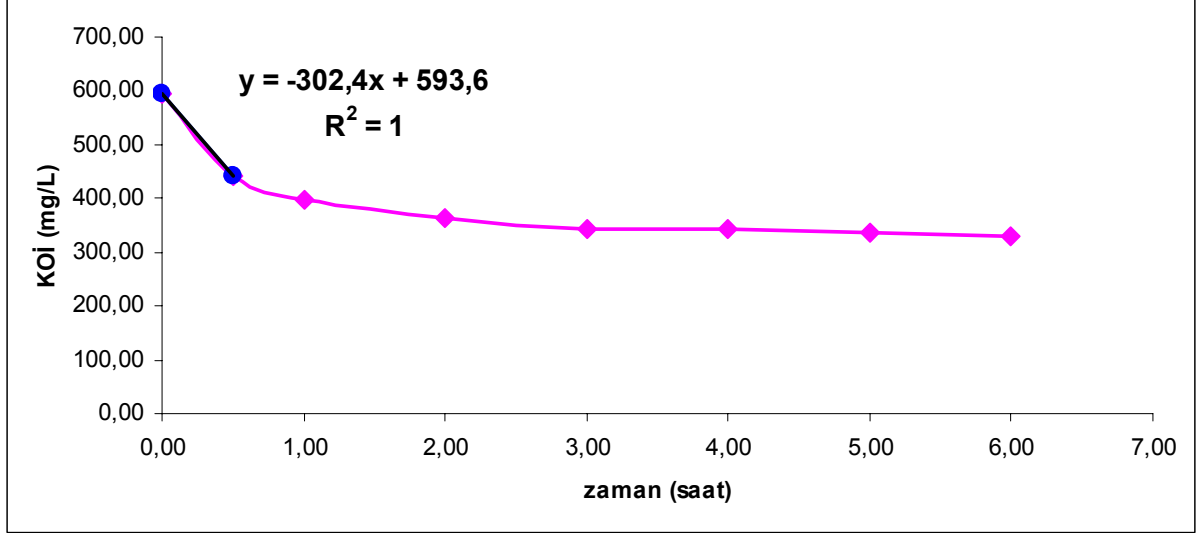
Şeker çözeltisi kullanılarak ve atıksu örnekleriyle aynı işlemlere tabi tutularak hazırlanan örneklerin absorpsanları 605 nm' de okunmuş ve örneklerin temsil ettikleri KOİ değerleriyle eşleştirilerek Şekil Ek-1.1 de verilen kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun eğimi kullanılarak deney setlerindeki örneklerin KOİ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil Ek-1.1 KOİ Değerlerine Karşılık Absorbans Değerleri Kalibrasyon Doğrusu

EK-2. KOİ Giderimi İlk Hızının Hesaplanması

Şekil Ek-2.1 de merkezi noktada (%65 kirlilik yükü, 7V potansiyel fark, 12.5 mg/l tuz derişimi) gerçekleştirilen deney için KOİ giderimin ilk hızının hesaplanma yöntemi gösterilmektedir.



Şekil Ek-2.1 KOİ'nin Zamana Bağlı Değişimi

Şekil Ek-2.1 de verilen denklem ilk iki noktayı birleştiren doğruyu temsil etmektedir. Bu doğrunun eğimi KOİ gideriminin zamana bağlı değişimidir bu da KOİ giderimi ilk hızına eşittir. Bu şekilde belirtilen deney sistemi için KOİ giderimi ilk hızı 302.40 mg/L saat olarak saptanmıştır.

EK-3. % KOİ GİDERİMİ ANOVA TESTİ SONUÇLARI

(Design-Expert 6.0 orijinal çıktısı)

Response: KOİ Giderimi

ANOVA for Response Surface Quadratic Model
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Square	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	533.19	9	59.24	5.15	0.0086	significant
A	47.85	1	47.85	4.16	0.0687	
B	16.91	1	16.91	1.47	0.2532	
C	311.33	1	311.33	27.07	0.0004	
A ²	2.89	1	2.89	0.25	0.6270	
B ²	18.52	1	18.52	1.61	0.2331	
C ²	106.99	1	106.99	9.30	0.0122	
AB	31.48	1	31.48	2.74	0.1290	
AC	4.98	1	4.98	0.43	0.5255	
BC	2.68	1	2.68	0.23	0.6397	
Residual	114.99	10	11.50			
Lack of Fit	114.74	5	22.95	455.03	< 0.0001	significant
Pure Error	0.25	5	0.050			
Cor Total	648.18	19				

The Model F-value of 5.15 implies the model is significant. There is only a 0.86% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case C, C² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy),

model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 455.03 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.01% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	3.39	R-Squared	0.8226
Mean	47.16	Adj R-Squared	0.6629
C.V.	7.19	Pred R-Squared	-0.3825
PRESS	896.12	Adeq Precision	7.990

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model. "Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 7.990 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
VIF					
Intercept	44.22	1	1.38	41.14	47.30
A-ED	1.87	1	0.92	-0.17	3.92
1.00					
B-KY	1.11	1	0.92	-0.93	3.16
1.00					
C-PF	4.77	1	0.92	2.73	6.82
1.00					
A ²	0.45	1	0.89	-1.54	2.44
1.02					
B ²	1.13	1	0.89	-0.86	3.12
1.02					
C ²	2.72	1	0.89	0.73	4.71
1.02					
AB	1.98	1	1.20	-0.69	4.66
1.00					
AC	-0.79	1	1.20	-3.46	1.88
1.00					
BC	-0.58	1	1.20	-3.25	2.09
1.00					

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{KOI Giderimi} &= \\
 &+44.22 \\
 &+1.87 * A \\
 &+1.11 * B \\
 &+4.77 * C \\
 &+0.45 * A^2 \\
 &+1.13 * B^2 \\
 &+2.72 * C^2 \\
 &+1.98 * A * B \\
 &-0.79 * A * C \\
 &-0.58 * B * C
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{KOI Giderimi} &= \\
 &+56.82659 \\
 &-0.53456 * ED \\
 &-0.38165 * KY \\
 &-1.65547 * PF \\
 &+8.10547E-003 * ED^2 \\
 &+2.61753E-003 * KY^2 \\
 &+0.30826 * PF^2 \\
 &+0.012825 * ED * KY \\
 &-0.035695 * ED * PF \\
 &-9.35401E-003 * KY * PF
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	41.89	41.38	0.51	0.670	0.260	0.014	0.247	12
2	44.59	42.74	1.85	0.670	0.951	0.183	0.946	14
3	43.26	40.80	2.46	0.670	1.263	0.324	1.307	16
4	48.23	50.09	-1.86	0.670	-0.953	0.184	-0.948	9
5	53.42	53.67	-0.25	0.670	-0.127	0.003	-0.121	6
6	47.30	51.87	-4.57	0.670	-2.343	1.114	-3.310	17
7	46.81	50.77	-3.96	0.670	-2.031	0.837	-2.514	8
8	54.29	56.90	-2.61	0.670	-1.340	0.364	-1.404	18
9	42.06	42.34	-0.28	0.607	-0.131	0.003	-0.125	7
10	51.89	48.63	3.26	0.607	1.532	0.363	1.661	10
11	46.00	45.56	0.44	0.607	0.209	0.007	0.199	20
12	51.83	49.30	2.53	0.607	1.192	0.220	1.220	19
13	41.12	43.90	-2.78	0.607	-1.307	0.264	-1.361	3
14	65.71	59.96	5.75	0.607	2.708	1.134	4.972 *	4
15	43.93	44.22	-0.29	0.166	-0.094	0.000	-0.089	2
16	43.93	44.22	-0.29	0.166	-0.094	0.000	-0.089	13
17	44.34	44.22	0.12	0.166	0.039	0.000	0.037	1
18	44.34	44.22	0.12	0.166	0.039	0.000	0.037	11
19	43.93	44.22	-0.29	0.166	-0.094	0.000	-0.089	15
20	44.34	44.22	0.12	0.166	0.039	0.000	0.037	5

* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.

2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.

3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.

4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

EK-4. KOİ GİDERİMİ İLK HIZI ANOVA TESTİ SONUÇLARI

Response: KOİ Giderimi ilk HIZI

ANOVA for Response Surface Linear Model
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Square	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	4.646E+005	3	1.549E+005	93.28	< 0.0001	significant
	<i>A</i> 34024.87	<i>1</i>	<i>34024.87</i>	<i>20.50</i>	<i>0.0003</i>	
	<i>B</i> 4.142E+005	<i>1</i>	<i>4.142E+005</i>	<i>249.53</i>	<i>< 0.0001</i>	
	<i>C</i> 16307.78	<i>1</i>	<i>16307.78</i>	<i>9.82</i>	<i>0.0064</i>	
Residual	26560.65	16	1660.04			
	<i>Lack of Fit</i> 23947.32	<i>11</i>	<i>2177.03</i>	<i>4.17</i>	<i>0.0636</i>	<i>notsignificant</i>
	<i>Pure Error</i> 2613.33	<i>5</i>	<i>522.67</i>			
Cor Total	4.911E+005	19				

The Model F-value of 93.28 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, C are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy),

model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 4.17 implies there is a 6.36% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	40.74	R-Squared	0.9459
Mean	349.44	Adj R-Squared	0.9358
C.V.	11.66	Pred R-Squared	0.9041
PRESS	47090.26	Adeq Precision	32.149

The "Pred R-Squared" of 0.9041 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9358.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 32.149 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
VIF					
Intercept	349.44	1	9.11	330.13	368.75
A-ED	49.91	1	11.03	26.54	73.29
1.00					
B-KY	174.16	1	11.03	150.79	197.53
1.00					
C-PF	34.56	1	11.03	11.18	57.93
1.00					

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{KOI Giderimi ilk HIZI} &= \\
 &+349.44 \\
 &+49.91 \quad * A \\
 &+174.16 \quad * B \\
 &+34.56 \quad * C
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{KOI Giderimi ilk HIZI} &= \\
 &-359.82223 \\
 &+6.71561 \quad * ED \\
 &+8.36854 \quad * KY \\
 &+11.62317 \quad * PF
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	100.80	90.81	9.99	0.270	0.287	0.008	0.278	12
2	179.20	190.64	-11.44	0.270	-0.329	0.010	-0.319	14
3	436.80	439.13	-2.33	0.270	-0.067	0.000	-0.065	16
4	537.60	538.96	-1.36	0.270	-0.039	0.000	-0.038	9
5	168.00	159.92	8.08	0.270	0.232	0.005	0.225	6
6	201.60	259.75	-58.15	0.270	-1.670	0.257	-1.780	17
7	481.60	508.24	-26.64	0.270	-0.765	0.054	-0.755	8
8	705.60	608.07	97.53	0.270	2.801	0.724	3.799 *	18
9	235.20	265.49	-30.29	0.257	-0.863	0.064	-0.855	7
10	380.80	433.39	-52.59	0.257	-1.497	0.194	-1.564	10
11	134.40	56.54	77.86	0.257	2.217	0.425	2.579	20
12	649.60	642.34	7.26	0.257	0.207	0.004	0.200	19
13	302.40	291.32	11.08	0.257	0.315	0.009	0.306	3
14	403.20	407.56	-4.36	0.257	-0.124	0.001	-0.120	4
15	347.20	349.44	-2.24	0.050	-0.056	0.000	-0.055	2
16	369.60	349.44	20.16	0.050	0.508	0.003	0.496	13
17	302.40	349.44	-47.04	0.050	-1.185	0.018	-1.201	1
18	347.20	349.44	-2.24	0.050	-0.056	0.000	-0.055	11
19	358.40	349.44	8.96	0.050	0.226	0.001	0.219	15
20	347.20	349.44	-2.24	0.050	-0.056	0.000	-0.055	5

* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.

EK-5. VERİM ANOVA TESTİ SONUÇLARI

Response: Verim

ANOVA for Response Surface Quadratic Model Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	8378.16	9	930.91	5.56	0.0065	significant
A	1627.48	1	1627.48	9.72	0.0109	
B	217.05	1	217.05	1.30	0.2815	
C	3832.37	1	3832.37	22.88	0.0007	
A ²	578.12	1	578.12	3.45	0.0928	
B ²	96.94	1	96.94	0.58	0.4644	
C ²	1699.41	1	1699.41	10.15	0.0097	
AB	39.60	1	39.60	0.24	0.6373	
AC	176.72	1	176.72	1.06	0.3285	
BC	131.22	1	131.22	0.78	0.3969	
Residual	1674.89	10	167.49			
Lack of Fit	1674.65	5	334.93	6977.72	< 0.0001	significant
Pure Error	0.24	5	0.048			
Cor Total	10053.05	19				

The Model F-value of 5.56 implies the model is significant. There is only a 0.65% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, C, C² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy),

model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 6977.72 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.01% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	12.94	R-Squared	0.8334
Mean	16.02	Adj R-Squared	0.6834
C.V.	80.79	Pred R-Squared	-0.2666
PRESS	12733.13	Adeq Precision	7.969

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 7.969 indicates an adequate signal.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
VIF					
Intercept	6.05	1	5.28	-5.71	17.81
A-ED	-10.92	1	3.50	-18.72	-3.11
1.00					
B-KY	3.99	1	3.50	-3.82	11.79
1.00					
C-PF	-16.75	1	3.50	-24.55	-8.95
1.00					
A ²	6.33	1	3.41	-1.26	13.93
1.02					
B ²	-2.59	1	3.41	-10.19	5.00
1.02					
C ²	10.86	1	3.41	3.26	18.46
1.02					
AB	-2.22	1	4.58	-12.42	7.97
1.00					
AC	4.70	1	4.58	-5.50	14.90
1.00					
BC	-4.05	1	4.58	-14.25	6.15

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \text{Verim} &= \\ &+6.05 \\ &-10.92 * A \\ &+3.99 * B \\ &-16.75 * C \\ &+6.33 * A^2 \\ &-2.59 * B^2 \\ &+10.86 * C^2 \\ &-2.22 * A * B \\ &+4.70 * A * C \\ &-4.05 * B * C \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \text{Verim} &= \\ &+81.35514 \\ &-4.88893 * ED \\ &+1.60805 * KY \\ &-21.23860 * PF \\ &+0.11465 * ED^2 \\ &-5.98824E-003 * KY^2 \\ &+1.22858 * PF^2 \\ &-0.014385 * ED * KY \\ &+0.21270 * ED * PF \\ &-0.065458 * KY * PF \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	24.10	42.76	-18.66	0.670	-2.509	1.276	-3.909 *	12
2	9.20	15.97	-6.77	0.670	-0.911	0.168	-0.902	14
3	50.80	63.28	-12.48	0.670	-1.678	0.571	-1.878	16
4	19.70	27.60	-7.90	0.670	-1.062	0.229	-1.069	9
5	4.70	7.95	-3.25	0.670	-0.437	0.039	-0.419	6
6	1.30	-0.030	1.33	0.670	0.179	0.006	0.170	17
7	7.90	12.28	-4.38	0.670	-0.589	0.070	-0.568	8
8	2.90	-4.61	7.51	0.670	1.009	0.207	1.010	18
9	60.00	42.32	17.68	0.607	2.179	0.735	2.854	7
10	3.70	5.61	-1.91	0.607	-0.235	0.009	-0.224	10
11	2.90	-7.99	10.89	0.607	1.343	0.279	1.407	20
12	10.30	5.42	4.88	0.607	0.602	0.056	0.581	19
13	86.80	64.94	21.86	0.607	2.696	1.124	4.891 *	3
14	2.50	8.59	-6.09	0.607	-0.751	0.087	-0.734	4
15	5.50	6.05	-0.55	0.166	-0.047	0.000	-0.044	2
16	5.50	6.05	-0.55	0.166	-0.047	0.000	-0.044	13
17	5.40	6.05	-0.65	0.166	-0.055	0.000	-0.052	1
18	5.70	6.05	-0.35	0.166	-0.030	0.000	-0.028	11
19	5.50	6.05	-0.55	0.166	-0.047	0.000	-0.044	15
20	6.00	6.05	-0.051	0.166	-0.004	0.000	-0.004	5

* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.
- 3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.
- 4) Box-Cox plot for power transformations.

EK- 6. BULANIKLIK GİDERİMİ ANOVA TESTİ SONUÇLARI

Response: Bulaniklik Giderimi

ANOVA for Response Surface Linear Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	25.55	3	8.52	2.68	0.0819 notsignificant
<i>A</i>	3.76	1	3.76	1.18	0.2931
<i>B</i>	10.51	1	10.51	3.31	0.0877
<i>C</i>	11.28	1	11.28	3.55	0.0778
Residual	50.85	16	3.18		
<i>Lack of Fit</i>	24.39	11	2.22	0.42	0.8936 notsignificant
<i>Pure Error</i>	26.46	5	5.29		
Cor Total	76.40	19			

The Model F-value of 2.68 implies there is a 8.19% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case there are no significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 0.42 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 89.36% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Std. Dev.	1.78	R-Squared	0.3344
Mean	84.42	Adj R-Squared	0.2096
C.V.	2.11	Pred R-Squared	0.0904
PRESS	69.50	Adeq Precision	5.797

The "Pred R-Squared" of 0.0904 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.2096.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 5.797 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
VIF					
Intercept	84.42	1	0.40	83.57	85.26
A-ED 1.00	0.52	1	0.48	-0.50	1.55
B-KY 1.00	-0.88	1	0.48	-1.90	0.15
C-PF 1.00	0.91	1	0.48	-0.11	1.93

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Bulaniklik Giderimi} &= \\
 &+84.42 \\
 &+0.52 \quad * A \\
 &-0.88 \quad * B \\
 &+0.91 \quad * C
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Bulaniklik Giderimi} &= \\
 &+84.13671 \\
 &+0.070552 \quad * ED \\
 &-0.042159 \quad * KY \\
 &+0.30575 \quad * PF
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard	Actual	Predicted			Student	Cook's	Outlier	Run
Order	Value	Value	Residual	Leverage	Residual	Distance	t	Order
1	83.73	83.86	-0.13	0.270	-0.087	0.001	-0.084	12
2	84.89	84.91	-0.021	0.270	-0.014	0.000	-0.014	14
3	82.20	82.11	0.092	0.270	0.061	0.000	0.059	16
4	82.29	83.16	-0.87	0.270	-0.569	0.030	-0.556	9
5	83.89	85.68	-1.79	0.270	-1.175	0.127	-1.190	6
6	85.60	86.73	-1.13	0.270	-0.741	0.051	-0.730	17
7	81.51	83.93	-2.42	0.270	-1.586	0.232	-1.672	8
8	84.82	84.97	-0.15	0.270	-0.101	0.001	-0.098	18
9	84.45	83.54	0.91	0.257	0.594	0.031	0.582	7
10	84.98	85.30	-0.32	0.257	-0.209	0.004	-0.202	10
11	86.37	85.89	0.48	0.257	0.310	0.008	0.301	20
12	83.58	82.94	0.64	0.257	0.415	0.015	0.404	19
13	80.72	82.89	-2.17	0.257	-1.412	0.173	-1.461	3
14	86.49	85.95	0.54	0.257	0.353	0.011	0.343	4
15	89.79	84.42	5.37	0.050	3.091	0.126	4.716 *	2
16	84.95	84.42	0.53	0.050	0.306	0.001	0.297	13
17	86.10	84.42	1.68	0.050	0.968	0.012	0.966	1
18	84.23	84.42	-0.19	0.050	-0.108	0.000	-0.105	11
19	84.44	84.42	0.022	0.050	0.012	0.000	0.012	15
20	83.34	84.42	-1.08	0.050	-0.621	0.005	-0.608	5

EK- 7. ÇÖKELEK MİKTARI ANOVA TESTİ SONUÇLARI

Response: Çökelek Miktarı

ANOVA for Response Surface Linear Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	290.72	3	96.91	54.92	< 0.0001	significant
<i>A</i>	132.26	1	132.26	74.96	< 0.0001	
<i>B</i>	0.14	1	0.14	0.077	0.7847	
<i>C</i>	158.33	1	158.33	89.73	< 0.0001	
Residual	28.23	16	1.76			
<i>Lack of Fit</i>	25.40	11	2.31	4.07	0.0664	notsignificant
<i>Pure Error</i>	2.83	5	0.57			
Cor Total	318.95	19				

The Model F-value of 54.92 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, C are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy),

model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 4.07 implies there is a 6.64% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	1.33	R-Squared	0.9115
Mean	9.45	Adj R-Squared	0.8949
C.V.	14.06	Pred R-Squared	0.8449
PRESS	49.46	Adeq Precision	22.277

The "Pred R-Squared" of 0.8449 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.8949.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 22.277 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
VIF					
Intercept	9.45	1	0.30	8.82	10.08
A-ED	3.11	1	0.36	2.35	3.87
1.00					
B-KY	-0.100	1	0.36	-0.86	0.66
1.00					
C-PF	3.40	1	0.36	2.64	4.17
1.00					

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Çökelek Miktari} &= \\
 &+9.45 \\
 &+3.11 \quad * A \\
 &-0.100 \quad * B \\
 &+3.40 \quad * C
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Çökelek Miktari} &= \\
 &-3.48862 \\
 &+0.41870 \quad * ED \\
 &-4.79773E-003 \quad * KY \\
 &+1.14525 \quad * PF
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard	Actual	Predicted			Student	Cook's	Outlier	Run
Order	Value	Value	Residual	Leverage	Residual	Distance	t	Order
1	4.00	3.03	0.97	0.270	0.852	0.067	0.844	12
2	7.00	9.26	-2.26	0.270	-1.988	0.365	-2.219	14
3	4.00	2.83	1.17	0.270	1.028	0.098	1.030	16
4	9.00	9.06	-0.057	0.270	-0.050	0.000	-0.049	9
5	8.00	9.84	-1.84	0.270	-1.623	0.243	-1.720	6
6	18.00	16.07	1.93	0.270	1.703	0.268	1.822	17
7	10.00	9.64	0.36	0.270	0.314	0.009	0.305	8
8	16.00	15.87	0.13	0.270	0.117	0.001	0.114	18
9	3.00	4.22	-1.22	0.257	-1.062	0.098	-1.067	7
10	14.00	14.68	-0.68	0.257	-0.597	0.031	-0.585	10
11	9.00	9.62	-0.62	0.257	-0.540	0.025	-0.527	20
12	7.00	9.28	-2.28	0.257	-1.993	0.344	-2.226	19
13	5.00	3.72	1.28	0.257	1.115	0.108	1.124	3
14	16.00	15.18	0.82	0.257	0.719	0.045	0.708	4
15	9.00	9.45	-0.45	0.050	-0.348	0.002	-0.338	2
16	10.00	9.45	0.55	0.050	0.425	0.002	0.414	13
17	9.00	9.45	-0.45	0.050	-0.348	0.002	-0.338	1
18	10.00	9.45	0.55	0.050	0.425	0.002	0.414	11
19	10.00	9.45	0.55	0.050	0.425	0.002	0.414	15
20	11.00	9.45	1.55	0.050	1.197	0.019	1.215	5

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.

2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.

3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.

4) Box-Cox plot for power transformations.

EK- 8. ARITILAN KOİ MİKTARI ANOVA TESTİ SONUÇLARI

Response: Aritilan KOI Miktari

ANOVA for Response Surface Quadratic Model
Analysis of variance table [Partial sum of squares]

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F	
Model	1.475E+005	9	16385.70	44.18	< 0.0001	significant
<i>A</i>	2324.71	1	2324.71	6.27	0.0313	
<i>B</i>	1.293E+005	1	1.293E+005	348.55	< 0.0001	
<i>C</i>	9715.18	1	9715.18	26.19	0.0005	
<i>A</i> ²	102.52	1	102.52	0.28	0.6105	
<i>B</i> ²	1615.20	1	1615.20	4.35	0.0635	
<i>C</i> ²	3478.63	1	3478.63	9.38	0.0120	
<i>AB</i>	1415.12	1	1415.12	3.82	0.0793	
<i>AC</i>	35.28	1	35.28	0.095	0.7641	
<i>BC</i>	35.28	1	35.28	0.095	0.7641	
Residual	3708.98	10	370.90			
<i>Lack of Fit</i>	3708.98	5	741.80			
<i>Pure Error</i>	0.000	5	0.000			
Cor Total	1.512E+005	19				

The Model F-value of 44.18 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, B, C, C² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

Std. Dev.	19.26	R-Squared	0.9755
Mean	283.36	Adj R-Squared	0.9534
C.V.	6.80	Pred R-Squared	0.8106
PRESS	28637.57	Adeq Precision	24.031

The "Pred R-Squared" of 0.8106 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9534.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 24.031 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	95% CI Low	95% CI High
VIF					
Intercept	263.70	1	7.85	246.20	281.20
A-ED	13.05	1	5.21	1.44	24.66
1.00					
B-KY	97.29	1	5.21	85.68	108.90
1.00					
C-PF	26.67	1	5.21	15.06	38.28
1.00					
A ²	2.67	1	5.07	-8.64	13.97
1.02					
B ²	10.59	1	5.07	-0.72	21.89
1.02					
C ²	15.54	1	5.07	4.23	26.84
1.02					
AB	13.30	1	6.81	-1.87	28.47
1.00					
AC	-2.10	1	6.81	-17.27	13.07
1.00					
BC	2.10	1	6.81	-13.07	17.27
1.00					

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Aritilan KOI Miktari} &= \\
 &+263.70 \\
 &+13.05 * A \\
 &+97.29 * B \\
 &+26.67 * C \\
 &+2.67 * A^2 \\
 &+10.59 * B^2 \\
 &+15.54 * C^2 \\
 &+13.30 * A * B \\
 &-2.10 * A * C \\
 &+2.10 * B * C
 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned}
 \text{Aritilan KOI Miktari} &= \\
 &+149.02004 \\
 &-4.37535 * ED \\
 &+0.18496 * KY \\
 &-16.65551 * PF \\
 &+0.048280 * ED^2 \\
 &+0.024444 * KY^2 \\
 &+1.75775 * PF^2 \\
 &+0.085984 * ED * KY \\
 &-0.095035 * ED * PF \\
 &+0.033941 * KY * PF
 \end{aligned}$$

Diagnostics Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	173.60	168.78	4.82	0.670	0.436	0.038	0.417	12
2	184.80	172.47	12.33	0.670	1.114	0.252	1.129	14
3	341.60	332.57	9.03	0.670	0.816	0.135	0.802	16
4	380.80	389.46	-8.66	0.670	-0.782	0.124	-0.766	9
5	218.40	222.12	-3.72	0.670	-0.336	0.023	-0.321	6
6	196.00	217.42	-21.42	0.670	-1.935	0.760	-2.321	17
7	369.60	394.31	-24.71	0.670	-2.233	1.011	-2.991	8
8	425.60	442.80	-17.20	0.670	-1.554	0.490	-1.693	18
9	252.00	249.30	2.70	0.607	0.224	0.008	0.213	7
10	308.00	293.19	14.81	0.607	1.227	0.233	1.263	10
11	128.80	130.02	-1.22	0.607	-0.101	0.002	-0.096	20
12	476.00	457.27	18.73	0.607	1.552	0.372	1.690	19
13	246.40	262.79	-16.39	0.607	-1.358	0.285	-1.426	3
14	386.40	352.50	33.90	0.607	2.809	1.220	5.801 *	4
15	263.20	263.70	-0.50	0.166	-0.028	0.000	-0.027	2
16	263.20	263.70	-0.50	0.166	-0.028	0.000	-0.027	13
17	263.20	263.70	-0.50	0.166	-0.028	0.000	-0.027	1
18	263.20	263.70	-0.50	0.166	-0.028	0.000	-0.027	11
19	263.20	263.70	-0.50	0.166	-0.028	0.000	-0.027	15
20	263.20	263.70	-0.50	0.166	-0.028	0.000	-0.027	5

* Case(s) with |Outlier T| > 3.50

Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:

1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.

2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.

3) Outlier t versus run order to look for outliers, i.e., influential values.

4) Box-Cox plot for power transformations.

EK- 9. İŞLETİM PARAMETRELERİN ÇOKLU ETKİLERİ

İşletim parametrelerinin sistem cevapları üzerindeki çoklu etkileri Design-Expert 6.0 programı tarafından elde edilen 3 boyutlu grafiklerle sunulmuştur.

EK- 9.1. %KOİ Giderimi Üzerindeki Etkiler

DESIGN-EXPERT Plot

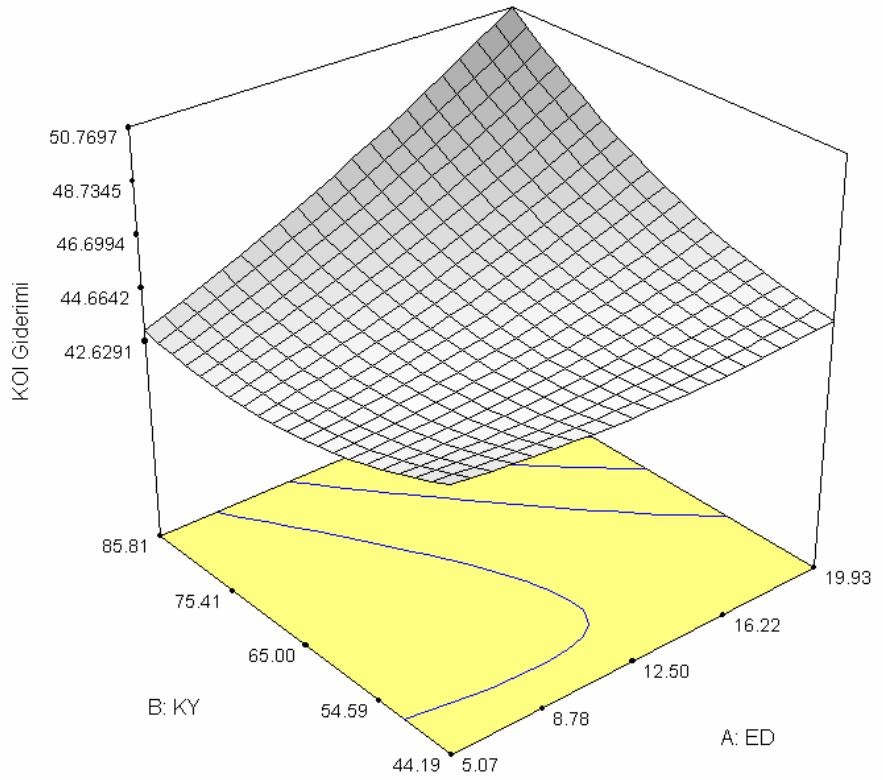
KOI Giderimi

X = A: ED

Y = B: KY

Actual Factor

C: PF = 7.00

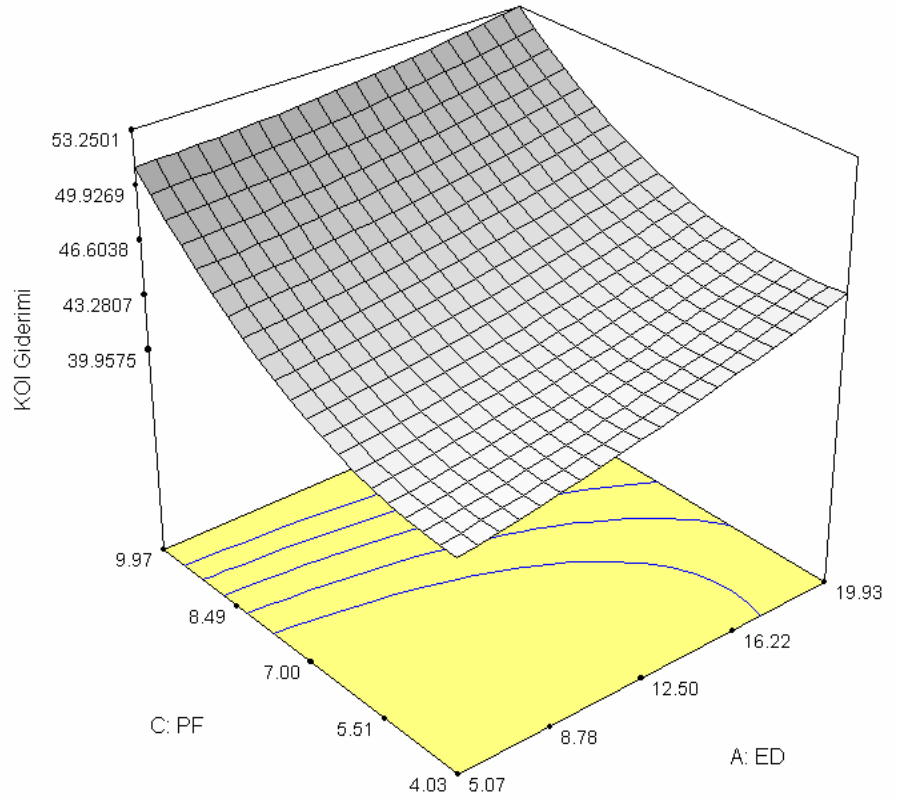


Şekil EK- 9.1. % KOİ Gideriminin % Kirlilik Yüküne (KY) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

KOI Giderimi
X = A: ED
Y = C: PF

Actual Factor
B: KY = 65.00

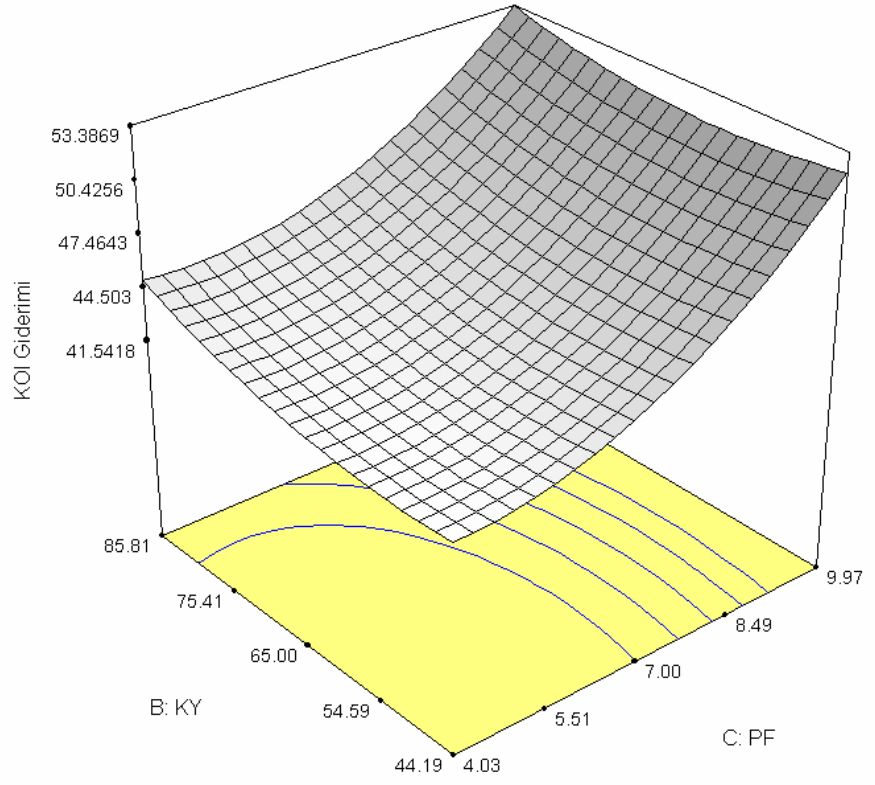


Şekil EK- 9.2. % KOİ Gideriminin Potansiyel Fark (PF) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

KOI Giderimi
X = C: PF
Y = B: KY

Actual Factor
A: ED = 12.50



Şekil EK- 9.3. % KOİ Gideriminin Potansiyel Fark (PF) ve Kirlilik Yüküne (KY) Göre Değişimi

EK- 9.2. KOİ Giderimi İlk Hızı Üzerindeki Etkiler

DESIGN-EXPERT Plot

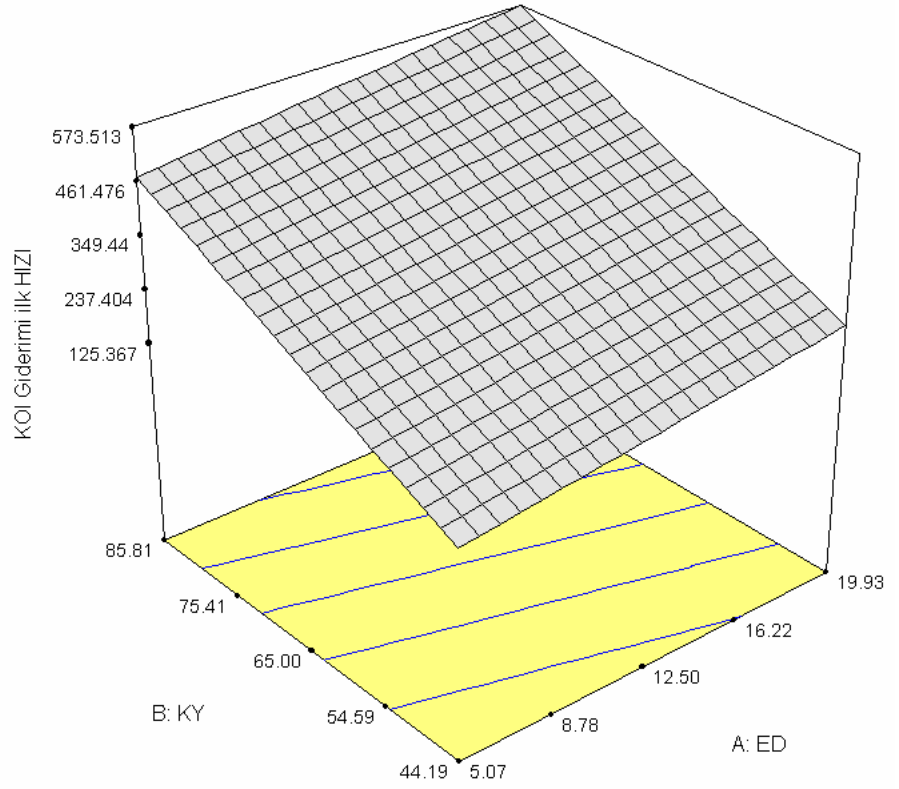
KOİ Giderimi ilk HIZI

X = A: ED

Y = B: KY

Actual Factor

C: PF = 7.00



Şekil EK- 9.4. KOİ Giderimi İlk Hızının % Kirlilik Yüküne (KY) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

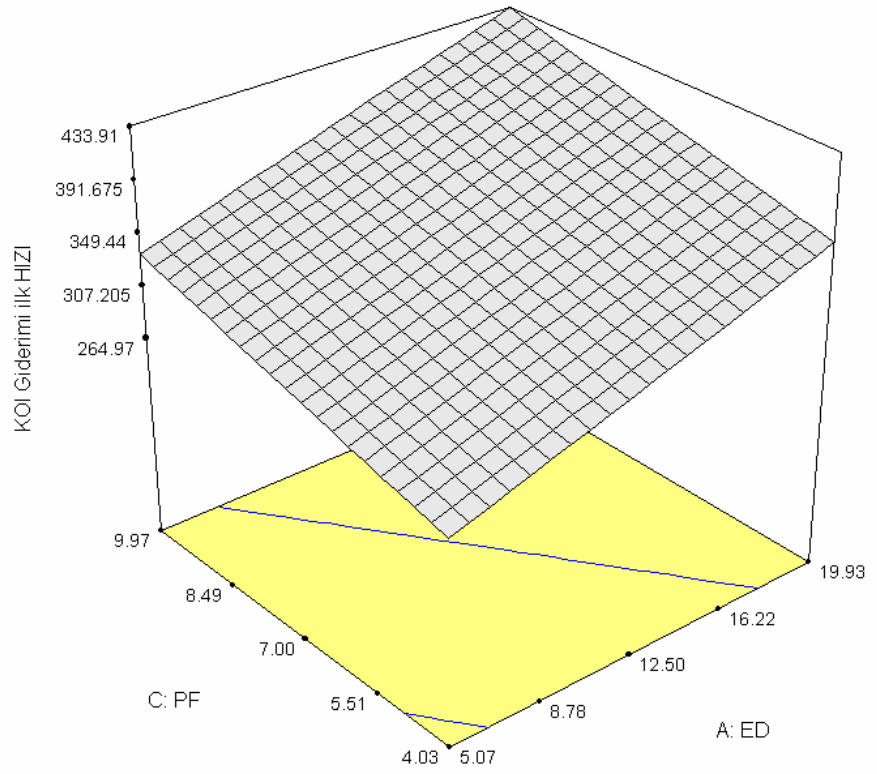
KOI Giderimi ilk HIZI

X = A: ED

Y = C: PF

Actual Factor

B: KY = 65.00



Şekil EK- 9.5. KOİ Giderimi İlk Hızının Potansiyel Fark (PF) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

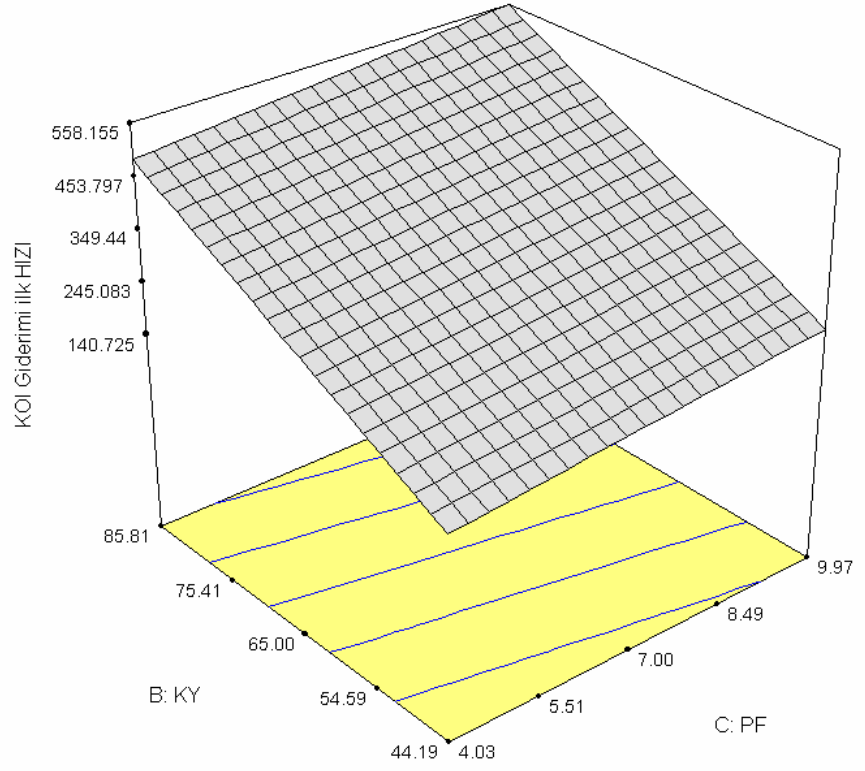
KOI Giderimi İlk HIZI

X = C: PF

Y = B: KY

Actual Factor

A: ED = 12.50



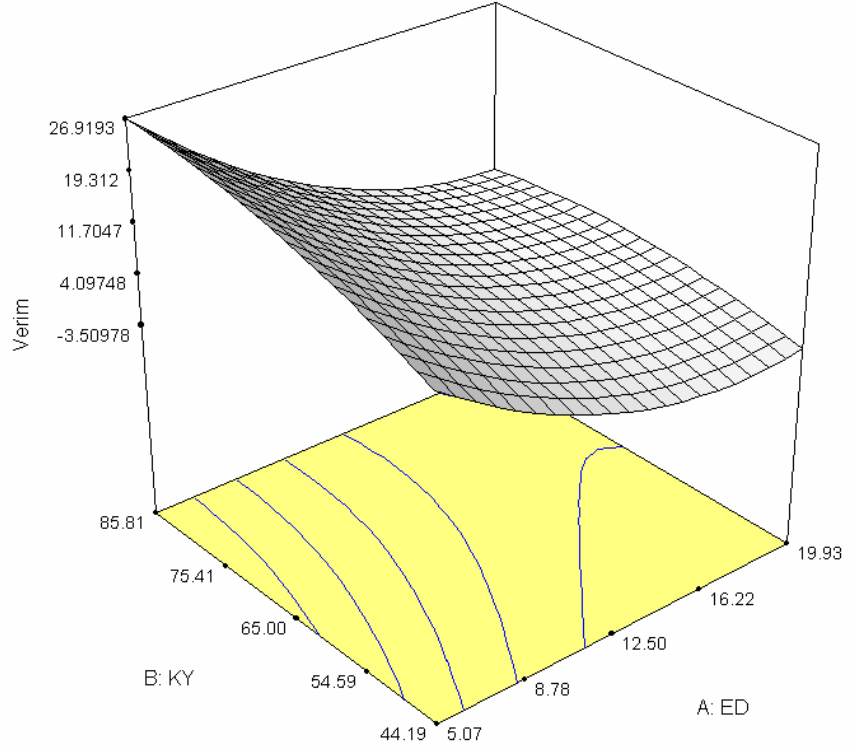
Şekil EK- 9.6. KOİ Giderimi İlk Hızının Potansiyel Fark (PF) ve Kirlilik Yüküne (KY) Göre Değişimi

EK- 9.3. Verim Üzerindeki Etkiler

DESIGN-EXPERT Plot

Verim
X = A: ED
Y = B: KY

Actual Factor
C: PF = 7.00

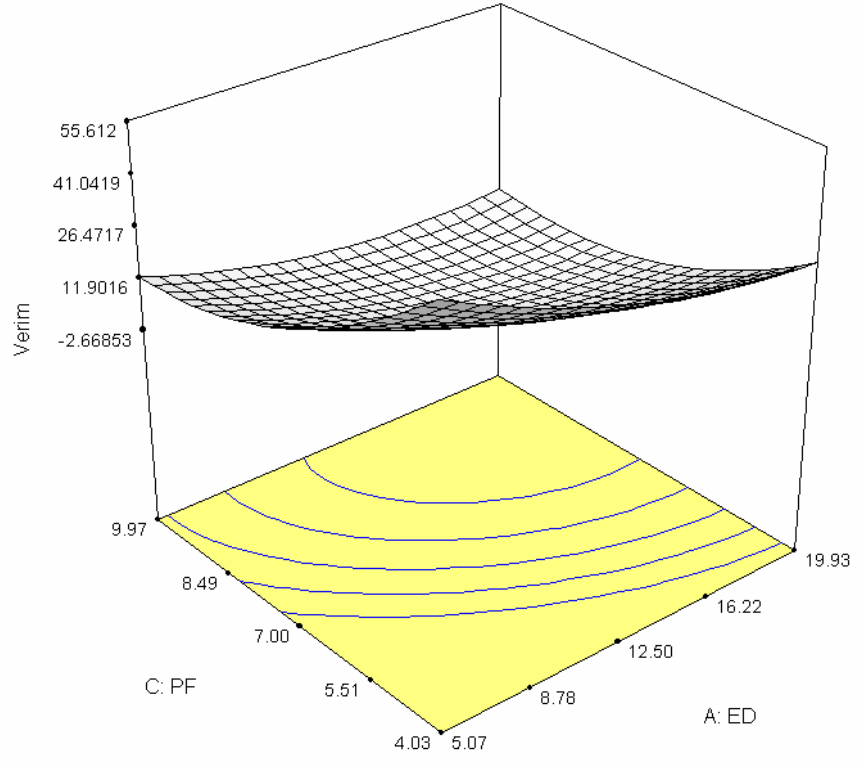


Şekil EK- 9.7. Verimin % Kirlilik Yüküne (KY) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

Verim
X = A: ED
Y = C: PF

Actual Factor
B: KY = 65.00

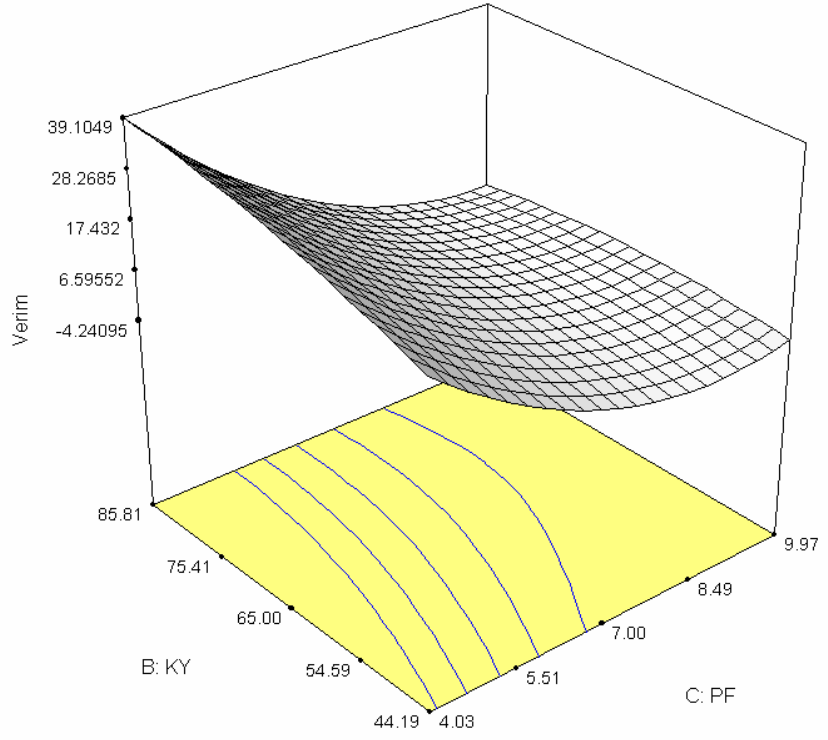


Şekil EK- 9.8. Verimin Potansiyel Fark (PF) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

Verim
X = C: PF
Y = B: KY

Actual Factor
A: ED = 12.50



Şekil EK- 9.9. Verimin Potansiyel Fark (PF) ve Kirlilik Yüküne (KY) Göre Değişimi

EK- 9.4. Bulanıklık Giderimi Üzerindeki Etkiler

DESIGN-EXPERT Plot

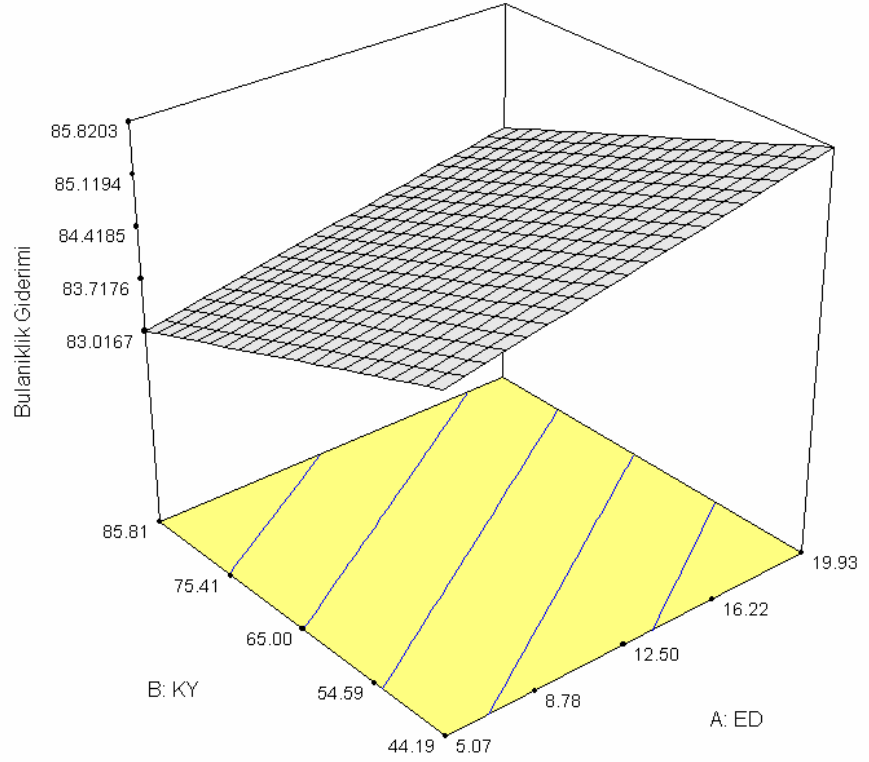
Bulanıklık Giderimi

X = A: ED

Y = B: KY

Actual Factor

C: PF = 7.00



Şekil EK- 9.10. Bulanıklık Gideriminin % Kirlilik Yüküne (KY) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

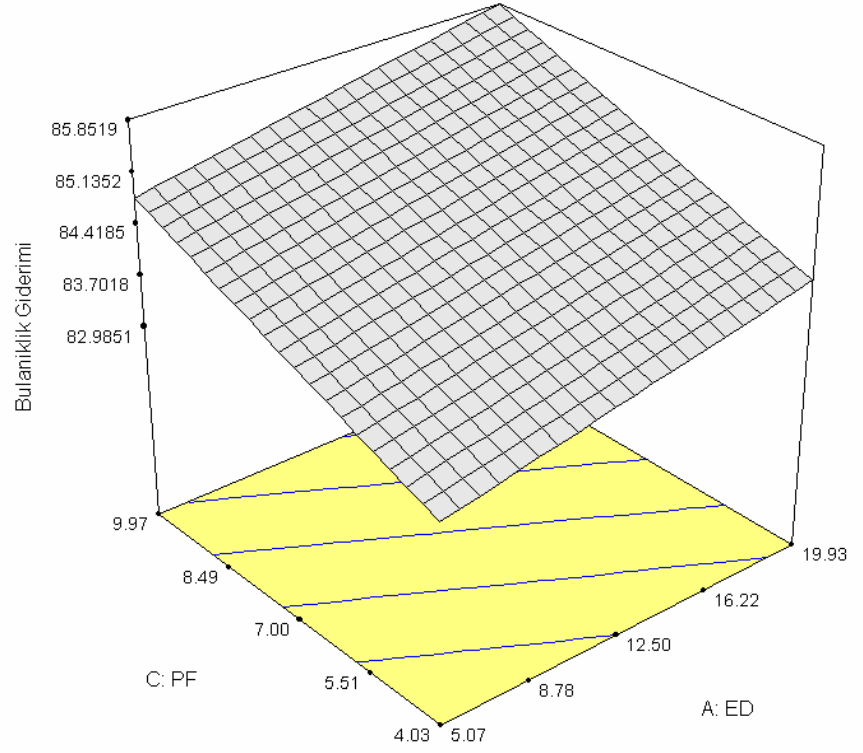
Bulaniklik Giderimi

X = A: ED

Y = C: PF

Actual Factor

B: KY = 65.00



Şekil EK- 9.11. Bulaniklik Gideriminin Potansiyel Fark (PF) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

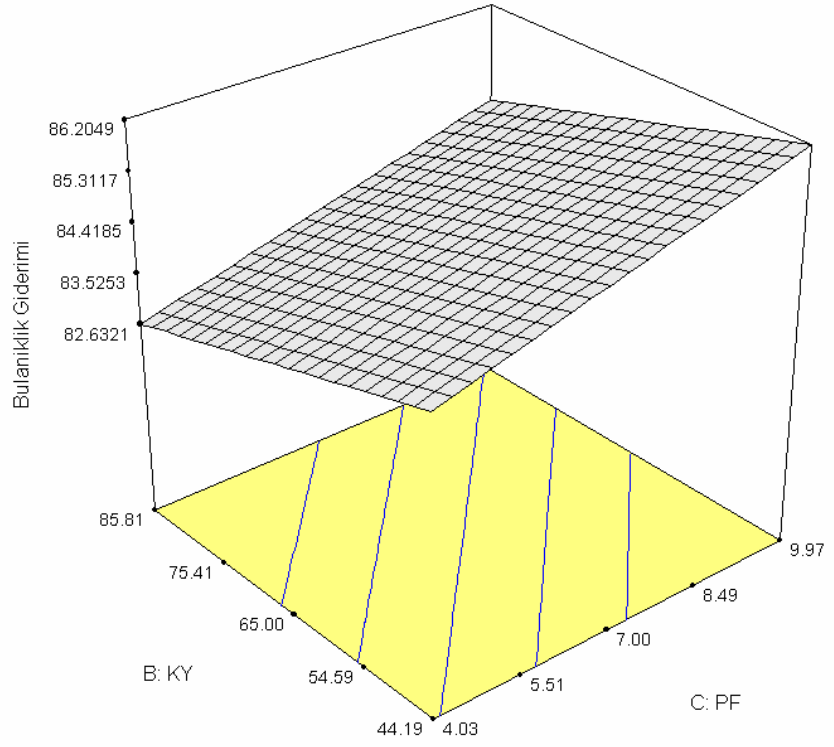
Bulaniklik Giderimi

X = C: PF

Y = B: KY

Actual Factor

A: ED = 12.50



Şekil EK- 9.12. Bulanıklık Gideriminin Potansiyel Fark (PF) ve Kirlilik Yüküne (KY) Göre Değişimi

EK- 9.5. Çökelek Miktarı Üzerindeki Etkiler

DESIGN-EXPERT Plot

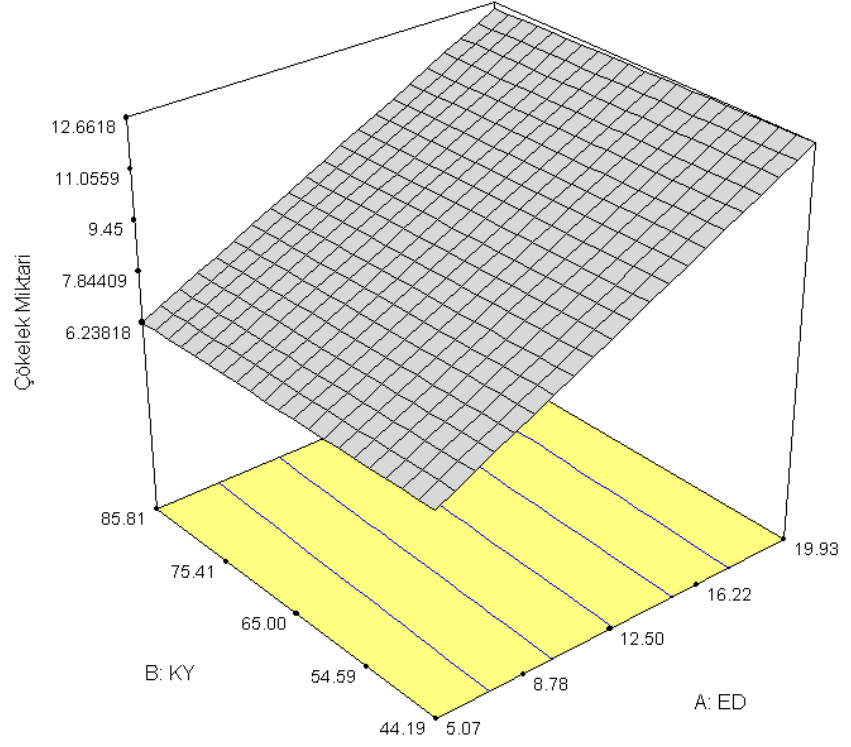
Çökelek Miktarı

X = A: ED

Y = B: KY

Actual Factor

C: PF = 7.00

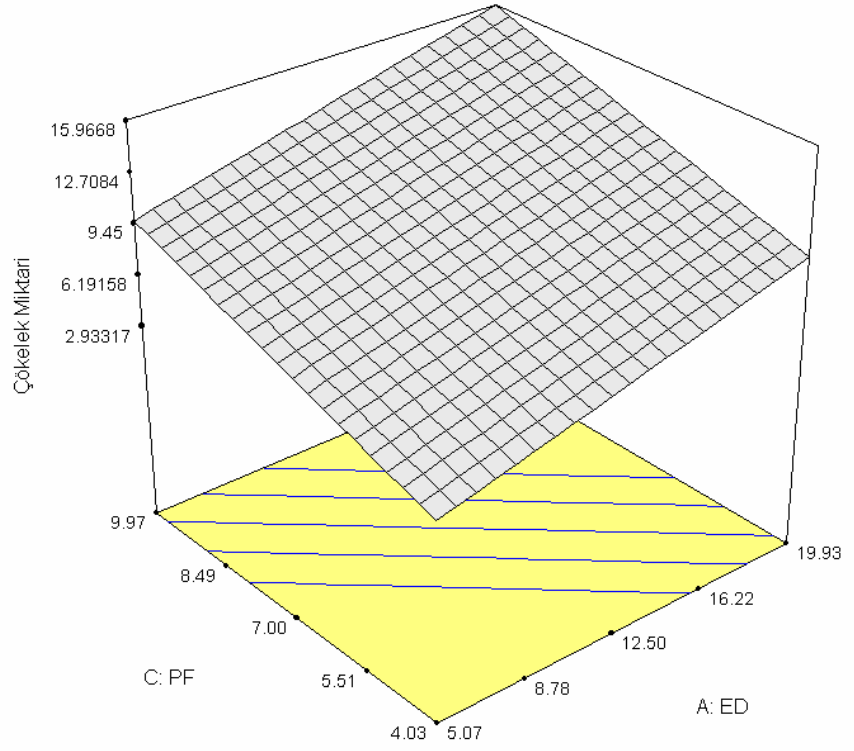


Şekil EK- 9.13. Çökelek Miktarının % Kirlilik Yüküne (KY) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

Çökelek Miktarı
X = A: ED
Y = C: PF

Actual Factor
B: KY = 65.00

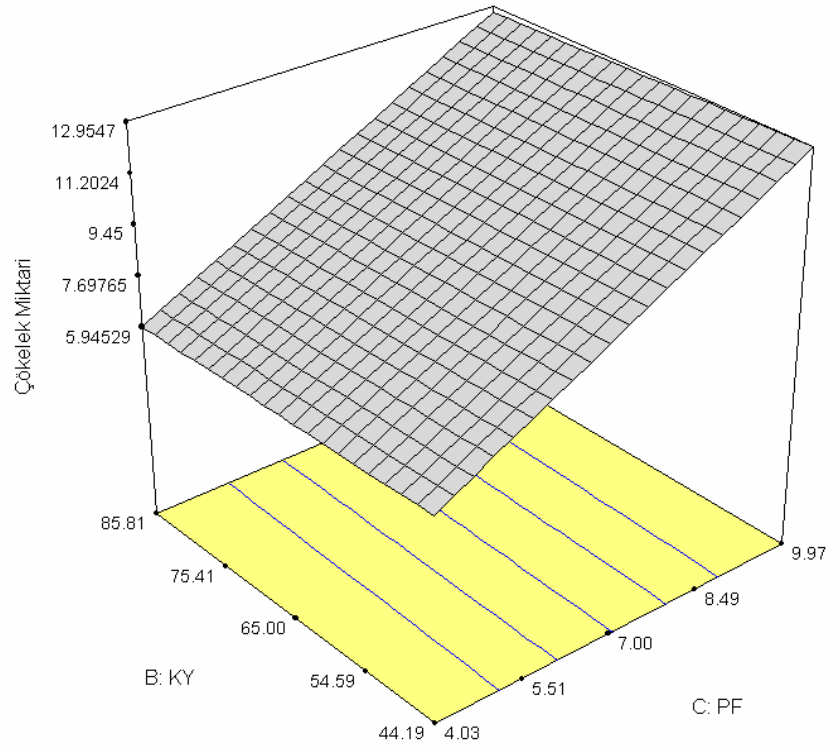


Şekil EK- 9.14. Çökelek Miktarının Potansiyel Fark (PF) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

Çökelek Miktarı
X = C: PF
Y = B: KY

Actual Factor
A: ED = 12.50



Şekil EK- 9.15. Çökelek Miktarının Potansiyel Fark (PF) ve Kirlilik Yüküne (KY) Göre Değişimi

EK- 9.6. Arıtılan KOİ Miktarı Üzerindeki Etkiler

DESIGN-EXPERT Plot

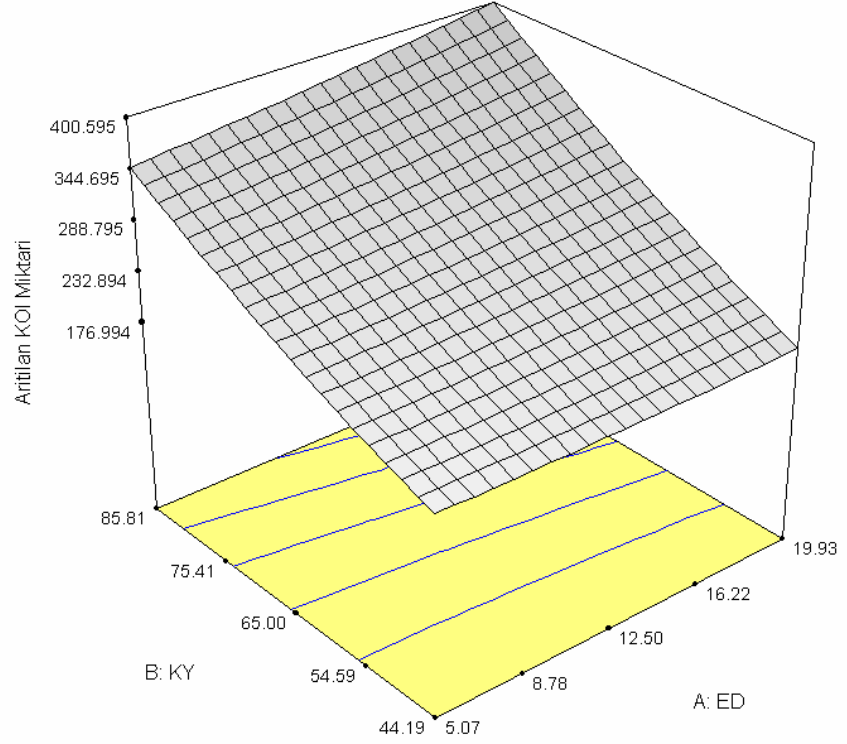
Arıtılan KOİ Miktarı

X = A: ED

Y = B: KY

Actual Factor

C: PF = 7.00



Şekil EK- 9.16. Arıtılan KOİ Miktarının % Kirlilik Yüküne (KY) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

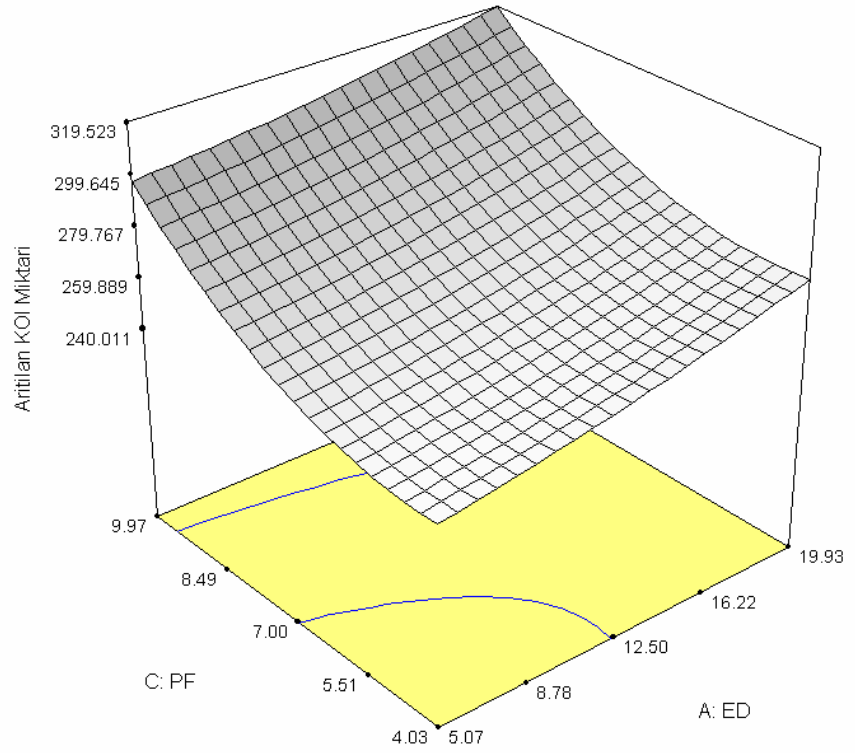
Aritılan KOİ Miktarı

X = A: ED

Y = C: PF

Actual Factor

B: KY = 65.00



Şekil EK- 9.17. Aritılan KOİ Miktarının Potansiyel Fark (PF) ve Elektrolit Derişimine (ED) Göre Değişimi

DESIGN-EXPERT Plot

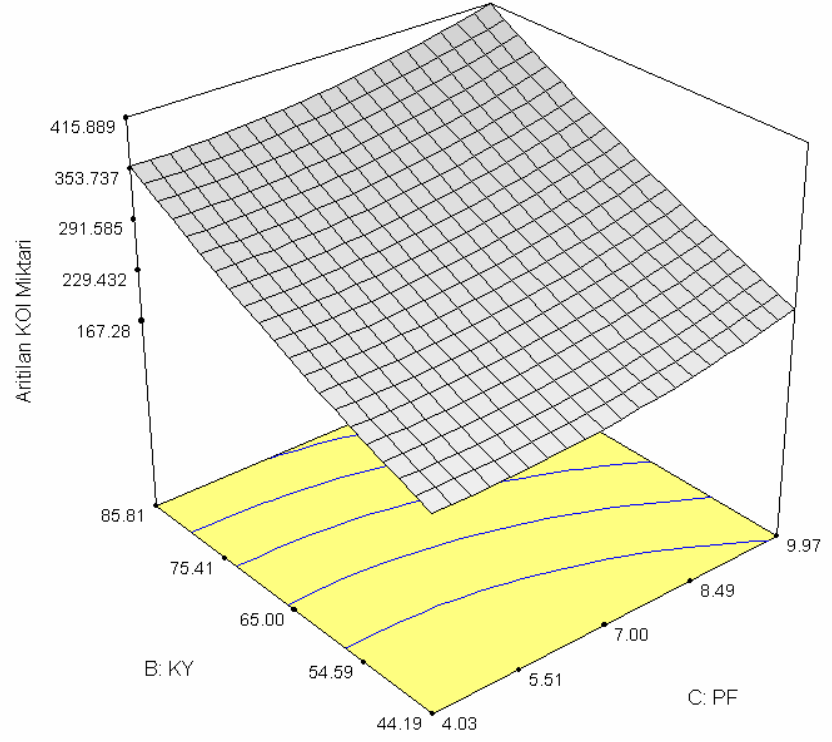
Aritılan KOİ Miktarı

X = C: PF

Y = B: KY

Actual Factor

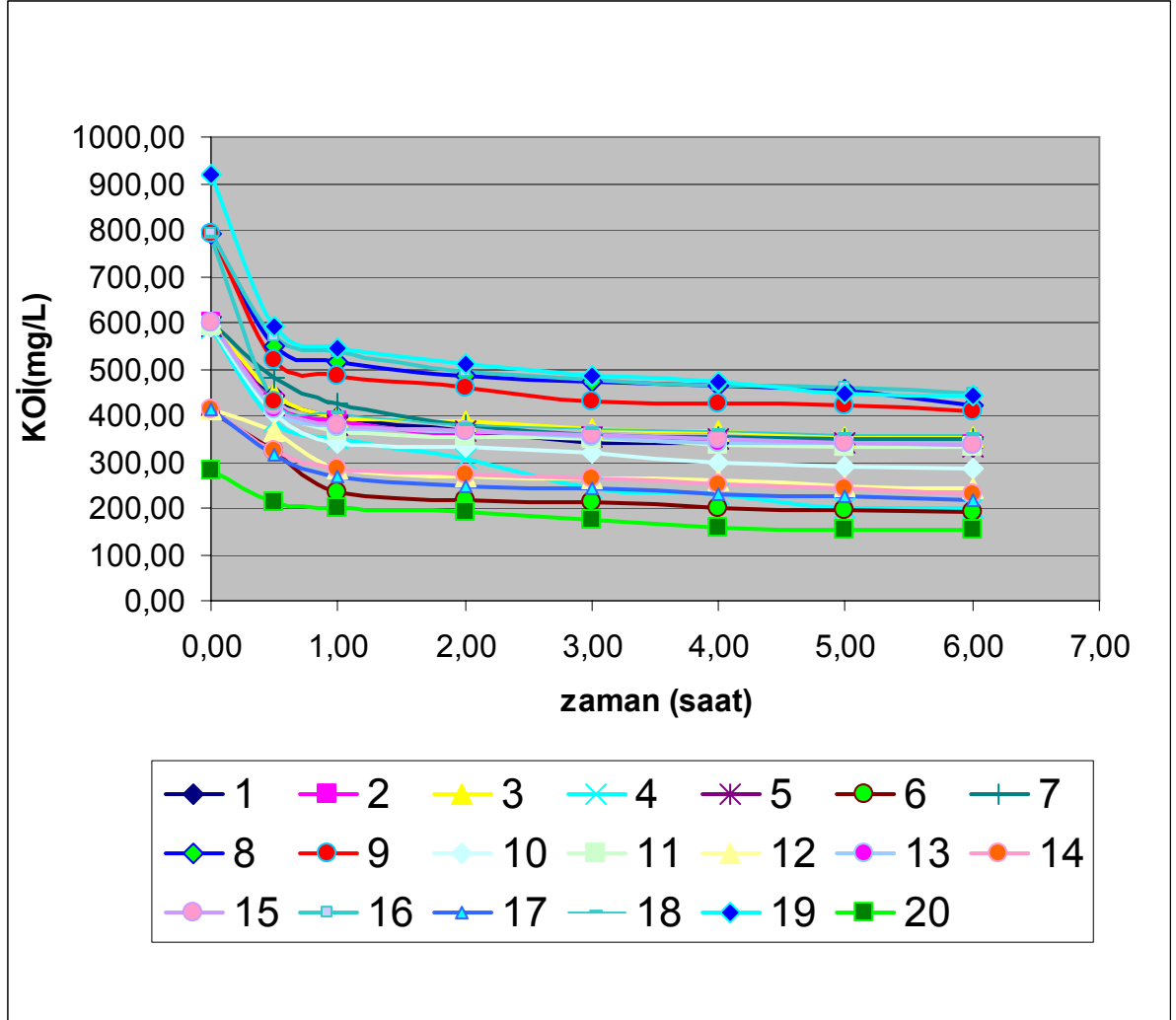
A: ED = 12.50



Şekil EK- 9.18. Aritılan KOİ Miktarının Potansiyel Fark (PF) ve Kirlilik Yüküne (KY) Göre Değişimi

EK-10 Deney Setleri İçin KOİ Giderimi Eğrileri

Design-Expert 6.0 programı tarafından belirlenen koşullarda yürütülen 20 deney setine ait KOİ değerlerinin zamanla değişim eğrileri Şekil Ek-10.1 de verilmiştir.



Şekil Ek-10.1. KOİ Giderimi Eğrileri

BAŞAK MERT

Hacettepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
06532 Beytepe Ankara / Türkiye
e-mail: bmert@hacettepe.edu.tr ve fbasak@gmail.com
Telefon: +90-312-297 74 02 (118) Fax: +90-312-299 2124

Kişisel Bilgiler

Doğum Tarihi: 21.01.1981

Doğum Yeri: Ankara

Medeni Durumu: Bekar

Eğitim

Yüksek Lisans: (2005 – 2007)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
(GAO: 3.79/4.0)

Çalışma Alanı: Elektrokimya Mühendisliği

Lisans: (1999 – 2004)

Çevre Mühendisliği Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
(GAO: 3.41/4.0)

Lisans: (1999 – 2005)

Kimya Mühendisliği Bölümü, Çift Anadal Programı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Ankara
(GAO: 3.48/4.0)

Lise: (1995 – 1999)

Ayrancı Süper Lisesi, Ankara

Lisans – Yüksek Lisans Projeleri:

- ŞAP Aşısı Analizi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara 2007
- Kağıt Fabrikası Atıksuyunun Elektrokimyasal Arıtımı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara 2007
- Bio-etanol Üretimi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 2005
- KKTC ODTÜ Yerleşkesinin Atıksu Arıtma Tesisi Tasarımı, 2004

İş Deneyimi

- Kimya Mühendisi, Araştırma Görevlisi.

Kimya Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara

- Kimya Mühendisi, Stajyer: (Temmuz 2002)

İller Bankası, İçme suyu Laboratuvarı, Ankara

- Kimya Mühendisi, Stajyer: (Temmuz 2003)

Efes Pilsen, Kazan/Ankara

Etkinlikler

- Yönetim ve Mühendislik Konferansı Katılım Sertifikası, ODTÜ, 2005
- Laboratuar Cihazları Eğitimi Sertifikası (Atomik Absorpsiyon, GC, GCMS, HPLC)

Bilgisayar Bilgisi

MS Windows, MS Word, MS Excel, MS Powerpoint, MatLab (Simulink), Design Expert, Internet Applications, AutoCAD

Dil: C , Java

Yabancı Diller

- İngilizce: Çok İyi
- Almanca: Başlangı

