KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT ATIKSULARINDAN YENİLİKÇİ HİBRİT MEMBRAN SİSTEMİ İLE ENDÜSTRİYEL SU GERİ KAZANIMI VE KONSANTRE YÖNETİMİ

ELİF DURNA

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT ATIKSULARINDAN YENİLİKÇİ HİBRİT MEMBRAN SİSTEMİ İLE ENDÜSTRİYEL SU GERİ KAZANIMI VE KONSANTRE YÖNETİMİ

ELİF DURNA

Prof.Dr.Nevim GENÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof.Dr. Nihal BEKTAŞ
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. Esra CAN DOĞAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 05.01.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

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

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol göstererek bilgisi ve desteğiyle yanımda olan danışman hocam Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Nevim GENÇ'e,

Fikir ve bilgileri doğrultusunda tezimin bir parçası olduğu projenin hayata geçmesine vesile olarak tezimin oluşmasında destek ve yol gösterici olan Gebze Teknik Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Coşkun AYDINER'e,

Proje asistanları ekibine beni dahil ederek, bilgi ve tecrübelerini aktarıp, bu yolda bana ışık tutan ve her konuda destek olan değerli hocam Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Esra CAN DOĞAN'a,

Tez çalışması boyunca bana destek olarak keyifli bir çalışma ortamı yaratan değerli çalışma arkadaşlarım Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Arş. Gör Ali Oğuzhan NARCI'ya, Ödül KILIÇOĞLU'na, Sevgi TOPÇU'ya, Selin Mine AKNAR'a ve Tuğba YILMAZ'a

Bugünlere gelebilmem için fedakârlıkları, destekleri, sevgileri ve güvenleri için öncelikle babam ve annem Mehmet DURNA ve Tulin DURNA'ya daha sonra değerli kardeşim Kadir Mert DURNA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2018 Elif DURNA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Kağıt Endüstrisi 3
1.1.1. Kağıt üretim prosesi 4
1.1.2. Kağıt endüstrisinde su kullanımı 5
1.1.3. Kağıt endüstrisinde atıksu oluşumu 7
1.1.4. Kağıt endüstrisi atıksuyu arıtm teknolojileri 9
1.2. İleri Arıtım Teknolojileri 10
1.2.1. Membran prosesleri 11
1.2.1.1. Mikrofiltrasyon (MF) 12
1.2.1.2. Ultrafiltrasyon (UF) 12
1.2.1.3. Nanofiltrasyon (NF) 13
1.2.1.4. Ters osmoz (TO) 13
1.2.1.5. Membran distilasyon prosesi 13
1.2.1.6. Membran konsantreleri yönetim metotları ve karşılaşılan zorluklar 16
1.2.2. İleri oksidasyon prosesleri 18
1.2.3. Bütünleşik ileri arıtım prosesleri 20
1.3. Kağıt Endüstrisi Atıksularına Uygulanan İleri Arıtım Yöntemleri 21
2. MALZEME VE YÖNTEM 25
2.1. Kağıt Atıksuyu Karakterizasyonu 25
2.2. Analitik Yöntemler 26
2.3. Kullanılan Membranlar 30
2.4. Deneysel Düzenekler 30
2.4.1. İOP/batık UF hibrit sistemi 32
2.4.2. Basınç sürücülü membran filtrasyon sistemleri 34
2.4.3. Membran distilasyon Sistemi 35
2.5. Deneysel Düzeneklerin İşletim Esasları 36
2.5.1. {İOP/batıkUF}sisteminin işletim esasları 36
2.5.2. Basınç sürücülü {İOP/batıkUF}/[MP] (UF, $NF_{gevşek}$, $NF_{sıkı}$, TO) işletim esasları 37
2.5.3. {İOP/batıkUF}/[MD] prosesi işletim esasları 38
3. ARAŞTIRMA BULGULARI 44
3.1. Kesikli {Fenton/batıkUF}/[MP] Sistemleri 44
3.2. Sürekli İşletimli {İOP/batıkUF}/[MD] Sistemleri 49
3.1.1. {Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi 49

3.1.2. {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi 54
3.1.3. {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi 57
3.3. Sürekli İşletimli {İOP/batıkUF}/[MD] Sistemlerinin Karşılaştırılması 60
3.4. Konsantre Yönetimi: Analizler, Sınıflandırma ve Değerlendirmeler 65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 70
KAYNAKLAR 72
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 77
ÖZGEÇMİŞ 78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kağıt sektöründe üretim akış şeması 4
Şekil 1.2. Kağıt üretiminde temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler 7
Şekil 1.3. Kağıt endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri 9
Şekil 1.4. MD membran prosesi konfigürasyonları (a) DTMD, (b) SGMD, (c) VMD, (d) HGMD (Qtaishat, ve Banat, 2013). 14
Şekil 1.5. Literatürde 2005 yılına kadar kullanılan MD konfigürasyonları. 16
Şekil 2.1. KOİ-H_2O_2 ilişki grafiği 28
Şekil 2.2. Çoklu Parametre Cihazı a) TDS, İletkenlik ve pH Ölçüm Cihazı, b) Bulanıklık Ölçüm Cihazı. 29
Şekil 2.3. TOK Analiz Cihazı 29
Şekil 2.4. Uygulanan hibrit İOP/UF'e entegre MD sisteminin genel proses akış şeması 31
Şekil 2.5. Sürekli işletimli İOP/batık UF hibrit reaktöründe lamba sayısına bağlı ışık şiddeti değişimleri 32
Şekil 2.6. Pilot ölçek sürekli işletimli iop/batık uf hibrit reaktörü ((a) uvc-254 lambalarla donatılmış genel görünüm (b) sistem otomasyon ünitesi, (c) uva-365 lambalara ait dış reaktör donanımının genel görünümü, (d) batık uf membran modülünün yakın görünümü 33
Şekil 2.7. Basınç Sürücülü Membran Prosesi 34
Şekil 2.8. MD prosesi çalışma düzeneği (a-şematik gösterim, b-fotoğraf) 35
Şekil 2.9. Önerilen İOP/MP sistemi için 3 farklı işletim seçeneği 37
Şekil 3.1. Kâğıt atıksuyunun {Fenton/batıkUF}/[MP ve/veya MD] bütünleşik sistemleri ile arıtım performansları 49
Şekil 3.2. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde pH, (b) Renk, (c) TÇK, (d) Ei, (e) TOK, (f) KOİ değişimleri (Sol eksen; Ham, Fenton, Fenton/UF sonuçlarını, sağ eksen; MD sonuçlarını vermektedir.) 52
Şekil 3.3. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde Top Fe değişimi 53
Şekil 3.4. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde organik madde giderim performansı 53
Şekil 3.5. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde akı değişimi 53
Şekil 3.6. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/UF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde (a) pH, (b) Renk, (c) TÇK, (d) Ei, (e) TOK, (f) KOİ değişimleri (Sol eksen; Ham, Fenton, Fenton/UF sonuçlarını, sağ eksen; MD sonuçlarını vermektedir.) 55
Şekil 3.7. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde Top Fe değişimi 56

Şekil 3.8. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde organik madde giderim performansı 56
Şekil 3.9. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde akı değişimi 56
Şekil 3.10. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/UF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde (a) pH, (b) Renk, (c) TÇK, (d) Ei, (e) TOK, (f) KOİ değişimleri (Sol eksen; Ham, İOP, İOP/UF sonuçlarını, sağ eksen; MD sonuçlarını göstermektedir.) 58
Şekil 3.11. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde Top Fe değişimi 59
Şekil 3.12. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde organik madde giderim performansı 59
Şekil 3.13. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde akı değişimi 59
Şekil 3.14. Sürekli işletimli önerilen (a) {Fenton/batıkUF}/[MD] (b) {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] (c) {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemlerinde organik madde ve renk giderim performansları 64

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kağıt hamuru ve geri kazanılmış kağıt üretimi proseslerinde su tüketimi 6
Tablo 2.1. Kağıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu 25
Tablo 2.2. Kâğıt endüstrilerinde yeniden kullanım suyu için literatür değerleri 26
Tablo 2.3. Kesikli (tezgah-üstü ölçek) ve sürekli (pilot ölçek) İOP/batık UF hibrit reaktörleri için ölçek büyütme oranları 27
Tablo 2.4 Kesikli (tezgah-üstü ölçek) ve sürekli (pilot ölçek) İOP/batık UF hibrit reaktörleri için lamba sayısı, toplam güç değerleri, su çekim ve havalandırma hızları 28
Tablo 2.5. Deneylerde kullanılan basınç sürücülü membranların (UF, NFgevşek, NFsıkı, TO) genel özellikleri 30
Tablo 2.6. Kullanılan MD membranının genel özellikleri 30
Tablo 2.7. Sürekli (pilot ölçek) İOP/batık UF hibrit reaktörleri optimum işletme şartları 36
Tablo 2.8. Kağıt endüstrisi atıksularının Fenton destekli {İOP/BatıkUF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları 39
Tablo 2.9. Kağıt endüstrisi atıksularının foto-Fenton (UVA) destekli {İOP/batık UF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları 40
Tablo 2.10. Kağıt endüstrisi atıksularının foto-Fenton (UVC) destekli {İOP/UF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları 42
Tablo 2.11. Sürekli işletimli tur (konsantre geri devri) ve toplam ardışık işletim sayıları 43
Tablo 3.1. Önerilen (a)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{sıkı}$] (b)-,{Fenton/batıkUF}/[TO] ve (c)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$/TO] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında çıkış suyuTOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü akıları 46
Tablo 3.2. (a)-,{Fenton/batıkUF}/[TO/MD] (b) {Fenton/batıkUF}/[MD] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında,çıkış suyu TOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü akıları 47
Tablo 3.3. Sürekli işletimli önerilen {Fenton/batıkUF}/[MD] ile bütünleşik membran sisteminde geri kazanım suyu eldesi ve toplam verim 61
Tablo 3.4. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde geri kazanım suyu eldesi ve toplam verim 62

Tablo 3.5. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde geri kazanım suyu eldesi ve toplam verim 63
Tablo 3.6. Kağıt atıksularının İOP/batıkUF MP sistemleri ile arıtımı sonucunda oluşan konsantre akımının {İOP/batıkUF} prosesinde Fenton ve foto-Fenton (UVA ve UVC) oksidasyonu sonrası konsantrelerinde analiz/içerik belirleme sonuçları 66
Tablo 3.7. Kağıt atıksularının etkinliği bilinen sistemler ile arıtımı sonucunda oluşan konsantre akımının {İOP/batıkUF} prosesinde Fenton ve foto-Fenton (UVA ve UVC) oksidasyonu sonrası konsantrelerinde tehlikelilik özellikleri, bertaraf/geri kazanım yöntemleri ve yeniden kullanım alternatifleri..... 67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E_i	:	İletkenlik
Iş	:	Işık Şiddeti
J	:	Akı,(LMH)
T	:	Sıcaklık, (^oC)
t	:	Süre, (dk)
ν_H	:	Hava Akış Hızı
$\nu_{SÇ}$	:	Membrandan Su Çekim Hızı

Kısaltmalar

AKM	:	Askıda Katı Madde
AOX	:	Adsorbable Organohalogens (Adsorplanabilen Organik Halojenler)
BOİ	:	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ED	:	Elektrodiyaliz
İOP	:	İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	:	Mikrofiltrasyon
MP	:	Membran Proses
NF	:	Nanofiltrasyon
TÇK	:	Toplam Çözünmüş Katı
TO	:	Ters Osmoz
TOK	:	Toplam Organik Karbon
UF	:	Ultrafiltrasyon
UV	:	Ultraviyole
UVA	:	Ultraviyole A
UVC	:	Ultraviyole C

KAĞIT ATIKSULARINDAN YENİLİKÇİ HİBRİT MEMBRAN SİSTEMİ İLE ENDÜSTRİYEL SU GERİ KAZANIMI VE KONSANTRE YÖNETİMİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında laboratuvar şartlarında yenilikçi hibrit İleri Oksidasyon/Membran Prosesleri (İOP/MP) ile arıtımı gerçekleştirilen kağıt atıksuyu çıkış suyu akısı ve organik madde giderimi üzerinden değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sürecinde endüstriyel su geri kazanımı ve membran prosesleri sonucu oluşan konsantrenin yönetimi amaçlanmıştır.

Çalışmada yürütülecek sürekli deneylerin belirlenmesi amacıyla öncelikle hibrit İleri Oksidasyon/batık Ultrafiltrasyon prosesine ek membran prosesleri entegre edilerek kesikli şartlarda ön denemeler yapılmıştır. Çıkış suyu kalite değerleri yeniden kullanım suyu kalite değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. Uygulanan tüm sistemler içinde teknolojik olarak en uygun prosesin {İOP/batıkUF}/[MD] bütünleşik sistemi olduğuna karar verilip, buradan hareketle, çalışmada yürütülen sürekli deneylerde İleri Oksidasyon Batık Ultrafiltrasyon hibrit prosesine membran distilasyon (MD) prosesi entegre edilerek sürdürülmüştür.

Çalışma sonucunda bütünleşik bir atıksu arıtımı, su geri kazanımı ve konsantre yönetimi uygulamasının, Fenton destekli ve Foto-Fenton destekli {İOP/UF}/[MD] sistemlerin her biri ile sağlandığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon, Kağıt Atıksuları, Konsantre Yönetimi, Membran Prosesler, Su Geri Kazanımı.

INDUSTRIAL WATER RECOVERY AND CONCENTRATE MANAGEMENT WITH INNOVATIVE HYBRID MEMBRANE SYSTEM FROM PAPER WASTE WATER

ABSTRACT

In this thesis study, it has been evaluated on the basis of the effluent stream and organic matter removal of the paper wastewater treated by the innovative hybrid Advanced Oxidation / Membrane Processes (AOP / MP) under laboratory conditions. In this evaluation process, industrial water recovery and management of the resulting concentration of membrane processes was aimed.

In order to determine the continuous experiments to be carried out in the study, preliminary experiments have been carried out on batch conditions by integrating additional membrane processes into the hybrid Advanced Oxidation / Submerged Ultrafiltration process. The effluent water quality values were evaluated based on the recycled water quality values.

It has been decided that the most technologically appropriate process in all applied processes (AOP/submergedUF)/[MD] integrated system. From here for countinuous experiments, membrane distillation (MD) was integrated into the hybrid process of Advanced Oxidation Submerged Ultrafiltration.

As a result, an integrated wastewater treatment, water recovery and concentrate management application has been provided with each Fenton and Photo-Fenton supported {IOP/UF}/[MD] systems.

Keywords: Advanced Oxidation, Paper Wastewater, Concentrate Management, Membrane Processes, Water Recovery.

GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızla artması şehirleşme ve endüstrileşmeyi kaçınılmaz şekilde büyütmekte ve buda su kullanımını ve kirliliğini arttırarak su kaynaklarının kalitelerinin bozulmasına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra günümüzde kuraklığın neden olduğu su sıkıntısının yaşandığı ülkemizde, temiz su kaynaklarının en doğru şekilde kullanılması gerekliliği, endüstrilerde alternatif su kullanım yollarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle endüstriyel üretim sonucunda oluşan atıksuların yeterli düzeyde arıtılması ve geri kazanılarak endüstride tekrar kullanılması ilgi çeken bir konu olmuştur. Günümüzde çevrenin doğanın dengesinin korunabilmesi ve doğaya verilen zararın minimuma indirilmesi açısından son derece önemlidir bu nedenle artık atık kavramı ortadan kalkmakta yerine geri dönüştürülebilir, geri kazanılabilir madde kavramları geçmektedir.

Ülkemizde kişi başına su tüketimi 1650-1700 m^3/yıl civarında olup, Birleşmiş Milletler Dünya Su konseyi (UNCWW) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi kuruluşlar 2050 yılında dünya nüfusunun 2/3'ünün yaşayacağı 66 ülkede, şiddetli su sıkıntısının görüleceğini belirterek küresel su krizinin işaretlerini vermektedirler. Kültürel ve sanayi alanındaki yeri ile insanların uzun yıllardır kullandığı ihtiyaç maddelerinden biri olan kağıdın üretiminde su kullanımının oldukça fazla olması atıksuyun yeniden kullanımı ve geri kazanımını gündeme getirmektedir.

Selüloz ve kağıt endüstrisi, üretim için bol miktarda tatlısu talep etmektedir. Genel olarak, hamur ve kağıt sanayi proses suyu çok yüksek kalitede olmalıdır (Asano, 1996). Kağıt endüstrisi dünya çapında kimya ve metal endüstrilerini takiben 3. En yoğun su tüketimi bulunan endüstri olarak kabul edilmektedir (Kallas ve Munter, 1994). Ayrıca kağıt endüstrisi çıkış sularının biyolojik olarak ayrışamayan kirleticiler içermesi, bu endüstrilerinin atıksularını çevresel yönden önemli bir problem haline getirmiştir (Camcıoğlu, 2015).

Bu bilgiler ışığında bu tez çalışmasında laboratuvar şartlarında yenilikçi hibrit membran prosesleri ile arıtımı gerçekleştirilen kağıt atıksuyunun çıkış suyu akısı ve organik madde giderimi üzerinden değerlendirilerek endüstriyel su geri kazanımı ve membran prosesleri sonucu oluşan konsantrenin yönetimi amaçlanmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kağıt Endüstrisi

Kağıt, bitkilerin lifli hücrelerinin keçeleştirilmesi suretiyle elde edilen yazı yazılabilecek madde olup, kağıt yapımında kullanılan temel hammadde bir çok bitkide lif halinde bulunan "selüloz"dur. Selüloz ara ürünü, kağıt-karton ise nihai ürünü oluşturmaktadır. Kağıt üretiminde kullanılan selüloz, kimyasal veya mekanik yöntemlerle ham liflerden elde edilebileceği gibi hurda kağıtların hamurlaştırılması yöntemiyle de elde edilebilmektedir. Kağıt değirmenleri başka bir tesiste üretilen selülozu yeniden hamur haline getirebilmekte ya da aynı tesiste yer alan hamurlaştırma işlemlerine entegre edilebilmektedir (Şengül, 1991).

Kağıt, kültürel ve sanayi alanındaki yeri ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden biri olup, kağıt sanayinin gelişmesi bir ülkenin sanayi ve kültürel gelişmişlik düzeylerinin belirleyici etmenlerinden biri olarak kabul edilmektedir.

Kağıt sektörü; odun, yıllık bitkiler ve atık kağıt hammaddelerinden selüloz, odun hamuru, eski kağıt hamuru üretilmesi ve bu ara ürünlerin değişik mekanik, kimyasal işlemlerle kağıda dönüştürülmesine kadar geçen aşamaları içeren sanayi koludur (Soyer, 2004).

Kağıt-karton grupları literatürde genel olarak kültürel kağıtlar ve endüstriyel kağıtlar olmak üzere 2 ana başlık altında toplanabilir;

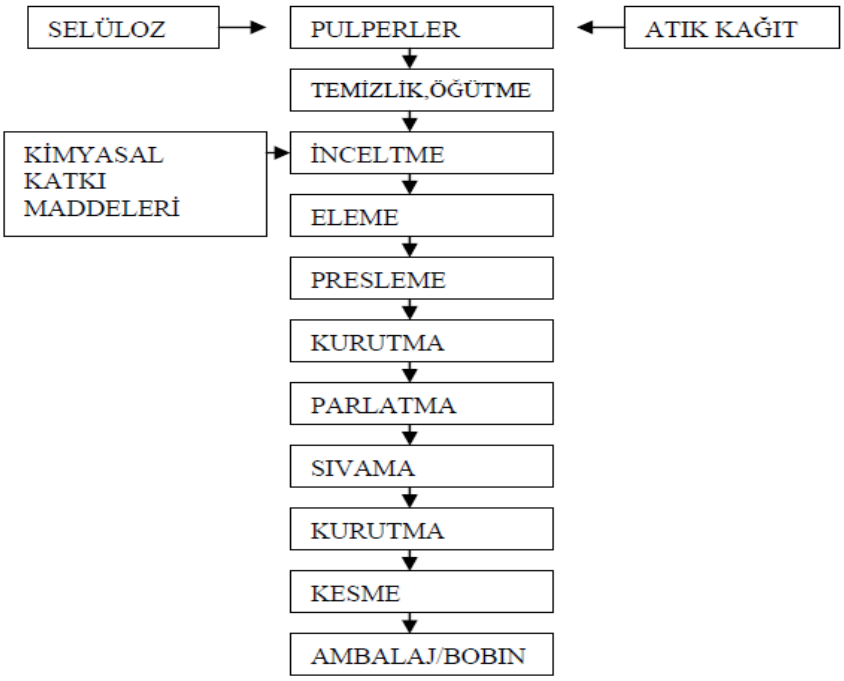
1) Kültürel kağıtlar; yazı kağıtları: Üzerine yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikte kağıtlardır. Kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan üretilmektedir. Gazete kağıdı: Yüksek oranda mekaniksel odun hamuru ile düşük oranlarda kimyasal selüloz içeren ve özellikle gazete basımı için kullanılan kağıtlardır.

2) Endüstriyel kağıtlar; sargılık kağıtlar: Selüloz, atık kağıt ve odun hamurundan elde edilen ambalaj malzemesi olarak kullanılan kağıtlardır. Temizlik kağıtları: Selüloz ve atık kağıttan elde edilen az miktarda odun hamuru da içeren düşük gramajlı kağıtlardır. Kraft torba kağıdı: Beyazlatılmamış ya da beyazlatılmış kraft selülozdan üretilen dayanıklı ambalaj kağıdıdır.

Kağıt üretimi Türkiye de 1936'ya kadar çok sınırlı ölçülerde yapıldıktan sonra büyük işletmeler devreye girmiş ve kağıt endüstrisi büyük gelişme göstermiştir (Deliktaş, 2011).

1.1.1. Kağıt üretim prosesi

Kağıt üretim prosesleri üretilen kağıdın cinsine göre farklılıklar içerse de genel olarak, hammaddelerden kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik yollarla elde edilen hamurların (elyaf karışımı) dövme, kesme, saçaklandırma ve temizleme gibi işlemlere tabii tutularak dolgu ve şartlandırma maddeleri ilave edildikten sonra elek üzerinde safiha oluşturulması, kurutulması ve bunun uygun ebatta kesilmesi işlemlerini kapsar. Şekil 1.1'de kağıt üretim akış şeması gösterilmiştir .



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

Kağıt üretimi kağıt makinalarında gerçekleştirilir. Üretimde kağıt hamuruna eleme, süzme, ve kurutma işlemleri uygulanır. Kağıt makinasında gerçekleştirilen işlemler yaş ve kuru kısımlardan olarak ayrılabilirler. Yaş kısımda basınçlı elekler ile kağıt formu oluşturulmakta, ve silindirlerle ön kurutma yapılmaktadır. Kuru kısımda ise kağıdın yüzeyi nişasta ve yüzey tutkalı ile kaplanır ve kurutma yapılarak yüzeyi düzgünleştirilir (Şengül, 1991).

Kağıt üretiminde temel adımı oluşturan selüloz üretimi; mekanik, kimyasal veya bu iki yöntemin kombinasyonu ile gerçekleştirilir. Bu yöntemler arasında kimyasal yöntem, oluşturduğu atıksuyun kirlilik yükünün fazla olması nedeni ile çevresel açıdan sorun teşkil etmektedir. Mekanik selüloz üretimi öğütme, temizleme, eleme ve bazı durumlarda termal işlemleri kapsar. Kimyasal selüloz üretiminde amaç odundaki lignini ayrıştırarak elyaf formundaki selüloz ve hemiselülozu ayırmaktır. Buda günümüzde en yaygın kullanılan alkali ortamda gerçekleşen kraft (sülfat) ya da sülfit prosesi ile gerçekleştirilir. Genellikle her tür ağaç için uygulanabilir (Şengül, 1991).

1.1.2. Kağıt endüstrisinde su kullanımı

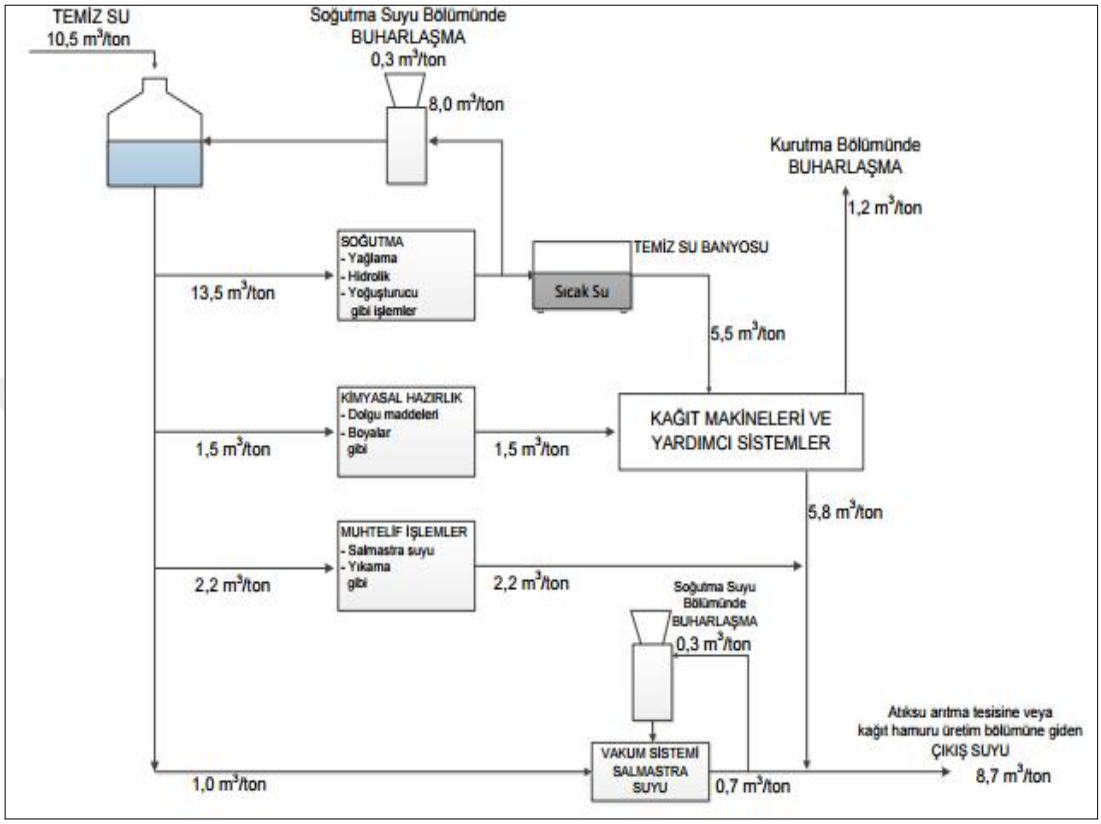
Kağıt endüstrisi çok fazla su tüketimi olan sektörlerden birisidir. Su tüketimi, üretilen kağıdın üretim şekline ve tipine göre değişmektedir.

Kağıt endüstrisinde en fazla atıksu üreten kademeler, kağıt üretim prosesi ve hamur yıkama aşamasıdır. Bu üretim süreçlerinde $BOİ_5$, KOİ, toplam çözünmüş katı madde, renk, AOX, dioksinler ve furanlar, aseton, metil etil keton, kloroform ve klorlu fenolik bileşikler gibi kirleticiler oluşmaktadır (Ali ve Sreekrishnan, 2001). Ortalama olarak bir ton kağıt üretmek için 50 ton suya ihtiyaç olduğu ve aynı zamanda, çıkış suyunda yaklaşık 300 klorlu organik birleşiğe rastlandığı söylenebilir (Nemerow, 2006; Bennani, 2012). Kağıt endüstrisinde temiz su; üretim prosesi, soğutma suyu ve kazan besleme suyu gibi olarak çeşitli bölümlerde yoğun olarak kullanılır. Tablo 1.1'de kağıt hamuru üretimi ve geri kazanılmış kağıttan kağıt üretim proseslerindeki su tüketimi gösterilmiştir (Remus ve diğ., 2011).

Tablo 1.1. Kağıt hamuru ve geri kazanılmış kağıt üretimi proseslerinde su tüketimi (Remus ve diğ., 2011).

Üretim Türü	Üretim türüne bağlı su tüketiminin gerçekleştiği proses	Su tüketim miktarı (m^3 su / ton ürün)
Kraft (sülfat) hamuru prosesi	Genel olarak sülfat hamuru üretimi	15 – 100
Sülfit hamuru prosesi	Magnezyum bisülfit bazlı kağıt hamuru üretimi	40 – 100
Mekanik kağıt hamuru üretim prosesleri	Mekanik odun selülozu	5 – 15
	Termo mekanik selüloz	4 – 10
	Kimyasal termo mekanik selüloz	15 – 50
Geri kazanılmış kağıttan kağıt üretimi prosesleri	Kaplanmamış katlanır kutu	2 – 10
	Kaplanmış katlanır kutu	7 – 15
	Ambalaj kağıdı	1,5 – 10
	Gazete kağıdı	10 – 20
	İnce kağıtlar (peçete vs.)	5 – 100
	Yazı ve baskı kağıdı	7 – 20

Kağıt endüstrisinde temiz su; üretim, soğutma suyu ve kazan besleme suyu gibi birçok bölümde yoğun olarak kullanılır. Kağıt üretimi yapan bir fabrikadaki temiz su ihtiyacı olan prosesler Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



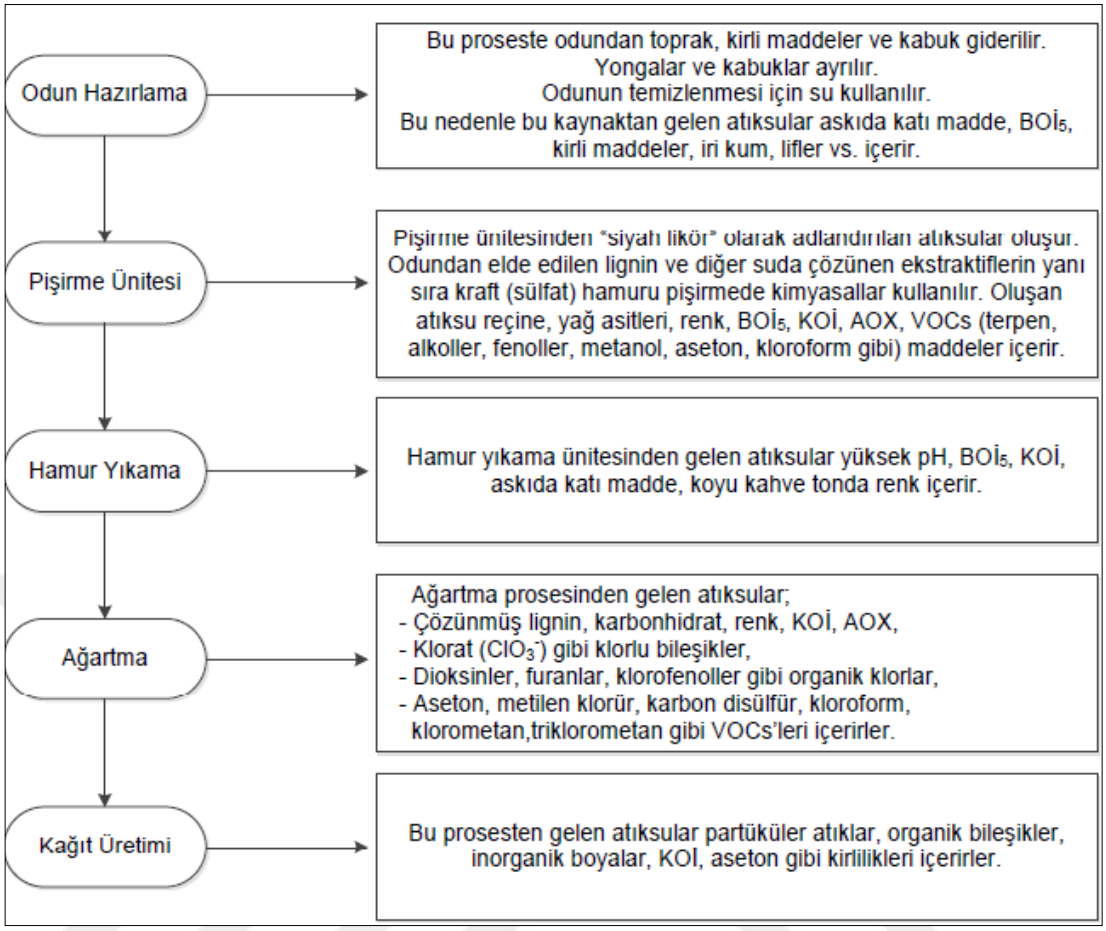
Şekil 1.2. Kağıt üretiminde temiz su ihtiyacının bulunduğu prosesler (Remus, 2001)

1.1.3. Kağıt endüstrisinde atıksu oluşumu

Kağıt endüstrisi, kullanılan su miktarı ve oluşturduğu atıksu miktarı atıksuda bulunan kirlilik yükü bakımından ciddi boyutta çevre kirlenmesine yol açan endüstrilerden birisidir. Üretim prosesine bağlı olarak 1 ton kağıt başına 15-60 m^3 su kullanılmaktadır. En iyi cins kağıt üretimi için ise 1000 m^3/ton atıksu oluşmaktadır (Şengül, 1991). Kağıt üretiminde meydana gelen kirliliğin büyük bir kısmı kağıt hamuru hazırlama proseslerinden oluşur. Kağıt makinesi atıkları ise eleklerden, duşlardan, kağıt makinesinden karıştırma tanklarından geçen sulardan oluşur. Kağıt yapımında, nihai ürüne çeşitli özellikler kazandırabilmek için eklenen çeşitli dolgu malzemeleri sebebiyle kullanılan sulara, dolayısı ile atıksulara karışmaktadır. Kağıt

hamuru yapan tesislerde çözünmüş biyokimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde içeriği yüksek atıklar oluşur.

Atık maddelerde kağıt yapımının farklı evrelerinde üretilen 250'den fazla kimyasal madde tespit edilmiştir (Tambosi ve diğ., 2006). Kağıt üretiminden kaynaklanan kirleticiler de üretilen kağıt cinsine ve prosese göre farklılıklar göstermektedir. Örneğin, Mohamed ve ark. (1989) çalışmalarında sert ağaç kraft değirmeninin atık suyundaki klorlu fenollerin ve asitlerin yumuşak ahşap kraft fabrikasından atıksularından üç ila sekiz kat daha düşük olduğunu belirtmişlerdir (Mohamed ve diğ., 1989). Kağıt üretimi sonrası kirleticilerin bazıları doğal olarak odun özütleri (tanenler, reçine asitleri, stilbenler, lignin) oluştururken diğerleri pulp ve kağıt yapma işlemi sırasında oluşan ksenobiyotik (klorlanmış ligninler, reçineler, fenoller, dioksinler ve furanlar) bileşiklerdir (Tambosi ve diğ., 2006). Kağıt sanayi atıklarının temel kontrol parametreleri organik içerikli olmaları nedeniyle BOİ, KOİ, AKM, N ve P gibi parametrelerdir (Deliktaş, 2011). Kâğıt fabrikalarında parlak beyaz kâğıt üretimi için klor dioksit gibi beyazlatıcı maddeler kullanılmaktadır. Bu işlem dioksinler ve diğer yüksek toksisiteli maddeler dâhil birçok zehirli maddeden oluşan bir kokteyl üretmektedir. Kağıt ve kağıt hamuru üretiminde; KOİ ve $BOİ_5$ cinsinden ifade edilen oksijen tüketen organik maddeler ve klorlu bileşikler içeren atıksular oluşmaktadır Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri Şekil 1.3'de görüldüğü gibidir (Thompson ve diğ., 2001).



Şekil 1.3. Kağıt endüstrisi proseslerinden kaynaklanan atıksular ve içerikleri (Thompson ve diğ., 2001)

1.1.4. Kağıt endüstrisi atıksuyu arıtm teknolojileri

Günümüzde kağıt endüstrisi atıksuları endüstrinin su tüketimi ve kirletici parametreleri göz önünde bulundurularak çeşitli arıtım yöntemleri ile arıtılabilir. Fizikokimyasal arıtım yöntemleri (sedimentasyon/flotasyon, koagülasyon ve çöktürme, adsorpsiyon, elektrokimyasal oksidasyon, kimyasal oksidasyon, membran filtrasyonu, ozonlama). Biyolojik arıtma yöntemleri (aerobik arıtma, havalandırmalı lagünler, anaerobik arıtma, anaerobik+aerobik arıtma, alglerle arıtım). Hibrit arıtım prosesleri (koagülasyon+ıslak oksidasyon, ozonlama+biofilm reaktörleri, kimyasal oksidasyon+ozonlama, ozonlama+aktif çamur prosesi) (Thompson ve diğ., 2001).

Geleneksel kağıt ve kağıt hamuru atıksu arıtımı fiziko-kimyasal ve biyolojik yöntemleri içerir (Bryant ve diğ., 1992). Kağıt atıksularının arıtımında biyolojik arıtım yöntemleri, çeşitli pulp ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır;

ancak, aerobik işlem için gerekli olan mikroorganizma popülasyonunun kontrolü zorluğu ve pH, sıcaklık ve besin maddelerinin titiz kontrolü gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca, toksik ve kalıcı organik bileşiklerin varlığı biyolojik bozunmaya zararlıdır (Tambosi, 2006). Kâğıt endüstrisi atıksuları genellikle geri kazanma yöntemleri, mekanik arıtma yöntemleri, kimyasal arıtma, aktif çamur arıtımı, oksidasyon hendekleri, mekanik havalandırmalı havuzlar ve stabilizasyon havuzları gibi yöntemler ile arıtılabilir (Thompson ve diğ., 2001).

Kağıt atıksularının arıtımında genellikle birincil arıtmayı takiben biyolojik arıtım kullanılır Ancak bu tür konvansiyonel arıtımların aerobik biyolojik arıtmada gerekli olan geniş alan, mikroorganizmaların popülasyonunun kontrolü zorluğu ve pH, sıcaklık ve besin maddelerinin titiz kontrolü gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır (Bautista ve diğ., 2008).

Kâğıt endüstrisi atıksularının konvansiyonel arıtma sistemleriyle arıtılması, bazı şartlarda kötü kalitede çıkış suyu üretilmesine, etkili arıtma şartlarında dahi düşük oranlarda su geri kazanımına neden olduğundan dolayı bu atıksuların deşarj kalitesini ve proses suyu olarak yeniden kullanımını iyileştirmek için mutlaka ileri arıtıma ihtiyaç duyulmaktadır (Gönder ve diğ., 2011).

Kağıt üretiminden kaynaklanan atıksuyun içindeki organik madde genellikle biyolojik olarak parçalanabilir. Bununla rağmen, KOİ ve $BOİ_5$'in başlangıç değerleri yüksektir ve konvansiyonel biyolojik reaktörler yeterli olmaz (Tambosi, 2006).

1.2. İleri Arıtım Teknolojileri

Konvansiyonel arıtma sistemleri çıkışında atıksuda kalan kirleticilerin arıtımı için ilave arıtma sistemleri gerekmektedir. Günümüzde ileri arıtım sistemi olarak kabul edilmiş bazı sistemler şu şekilde sıralanabilir; Membran Prosesleri, iyon değiştirici Prosesler, adsorpsiyon prosesleri, ozonlama, UV/Ozon/H_2O_2 Kombinasyonları, Fenton yöntemi, azot ve fosfor giderim teknolojileri (Barlas, 2002). Literatürde, ozon, ozon + hidrojen peroksit ve Fenton reaktifi de dahil olmak üzere ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) kullanımı, OH radikalinin yüksek oksidatif gücü nedeniyle hamur ve kağıt atığından refrakter organik maddelerin ve rengin giderilmesi için başarıyla uygulandığı söylenenebilir.

Bu tez kapsamında ileri arıtım teknolojileri olarak membran prosesleri ve ileri oksidasyon (Fenton, Foto- Fenton) prosesleri kullanıldığından ilerleyen bölümlerde bu ileri arıtım teknolojileri açıklanacaktır.

1.2.1. Membran prosesleri

Membranlar ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılırlar. Membran prosesleri fiyat/arıtma oranı, düşük yer gereksinimi gerektirmemeleri, düşük ilk kurulum maliyeti, taşınabilir olmaları, sıcaklık değişimlerinden çok etkilenmemeleri, çok yüksek konsantrasyonlarda bile çalışılabilmeleri ve yüksek kalitelerde çıkış suyu sağlamaları, bakımından hızlı bir şekilde su ve atıksu endüstrisinde kendini kabul ettirmiştir (Cath, 2006). Son yıllarda gelişen teknoloji ile özellikle endüstriyel atıksu arıtımı ve geri kazanımı konusunda yaygınlaşmakta olan membran prosesleri, atıksularda yeniden kullanım alternatiflerinden biri olarak yaygınlaşmaktadır Membran proseslerinin genel uygulama alanları; içme suyu arıtımı, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı ve geri kullanımı, hafif tuzlu sulardan ve deniz sularından tuz giderilmesi, yumuşatma ve atıksudan organiklerin giderimi ve endüstriyel proses suyu eldesi olarak sıralanabilir. Herhangi bir türün membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler bir kimyasal potansiyel veya elektrik potansiyel değişiminden kaynaklanırlar. Kimyasal potansiyel değişimi, konsantrasyon veya basınç değişiminden yada her ikisinden kaynaklanabilir (Kitiş, 2009).

İleri arıtım prosesleri arasında membran teknolojisi, kağıt atıksularının arıtımı için cazip bir alternatif sunmaktadır. Membran proseslerinde basınç sürücülü prosesler; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) olarak sınıflandırılır. Membran prosesler İhtiyaç ve hedeflere bağlı olarak kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde arıtım ve aynı zamanda su geri kazanımı için etkili bir şekilde kullanılabilir (Chen ve diğ., 2015). Membran prosesleri ile kağıt atıksuyu arıtımında görülen en önemli kısıt, hızlı bir akı düşüşüne neden olan membran tıkanıklığıdır. Membran seçimi ve çalışma koşulları membran tıkanıklığının asgariye indirilmesi için önemlidir (Gönder ve diğ., 2011).

Membran prosesleri kağıt ve kağıt hamuru üretiminden gelen BOİ, KOİ, toplam çözünmüş katılar (TDS), toplam askıda katı madde (TSS), adsorbe edilebilir organik

halojenler (AOX) ve rengi etkili bir şekilde azaltmaktadır (Köken ve Büyükkamacı, 2010). MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekülsel eleme prensibine dayanır. RO membranlarında ise gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısıl hareketine dayanır. ED'de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvettir (Judd ve Jefferson, 2003).

Son yıllarda membran prosesleri kağıt endüstrisinde "sıfır sıvı atık" oluşumu konsepti çerçevesinde kullanılmaktadır. Endüstriyel üretim sırasında oluşan atıksularının arıtımında ve bu atıksularından değerli maddelerin geri kazanımında mevcut arıtma tesisinin deşarj kalitesinin iyileştirilmesi ve tesis atıksuyunun geri kazanılarak proses suyu olarak yeniden kullanılmasında gibi alanlarına sahiptir (Schäfer ve diğ., 2005).

1.2.1.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) ayırma mekanızması olarak boyut farklılığının etkin olduğu bir membran prosestir, geleneksel filtrelere benzerler. Basınç sürücülü bir membran prosestir. Boyutu 0,1'den 20 μm'ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. MF, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde süzüntü akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişik hale getirilmesinde de kullanılır (Cheremisinoff, 2002). Mikrofiltrasyonun gıda, ilaç, nükleer, kimya ve meşrubat endüstri alanlarında kullanılır. Ayrıca, ultra saf su elde etmek için partikül uzaklaştırılmasında da kullanılır. Mikrofiltrasyon, tekstil boya banyosundan ve birbirini izleyen durulama işlemlerinden kaynaklanan koloidal maddelerin giderilmesi amacıyla da kullanılabilmektedir (Tangsubkul ve diğ., 2006).

1.2.1.2. Ultrafiltrasyon (UF)

0.1-0.01 μm aralığındaki partikülleri tutmak amacıyla Ultrafiltrasyon (UF) kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlarıında por büyüklüğü dağılımını belirlemek çok zor olduğundan ultrafiltrasyonda ayırma büyüklüğü olarak molekül ağırlığı kullanılır. Membran filtrasyonunda moleküllerin % 90-95'inin tutulduğu molekül ağırlığına MWCO (Molecular Weight Cut Off) 'ayırma sınırı' denir. Ultrafiltrasyon

membranları için molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000-100.000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır (Leung ve diğ., 1979).

1.2.1.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon (NF), membranları iyon seçici membranlardır ve düşük moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin ve iki değerlikli iyonların ayırımında kullanılırlar. Nanofiltrasyon membranlarında ayırma sınırı 200 D (kg/kmol) değerinin üzerindedir. NF membranları suyun demineralizasyonu, suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOK (toplam organik madde) giderilmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması, şarabın alkolünün giderimi, biyolojik arıtma basamağından önce, atıksudaki zor parçalanan maddelerin ayrılması, içme suyu arıtımı, tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularının renk giderimi, peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin geri kazanımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Pervov ve diğ., 2000).

1.2.1.4. Ters Osmoz (TO)

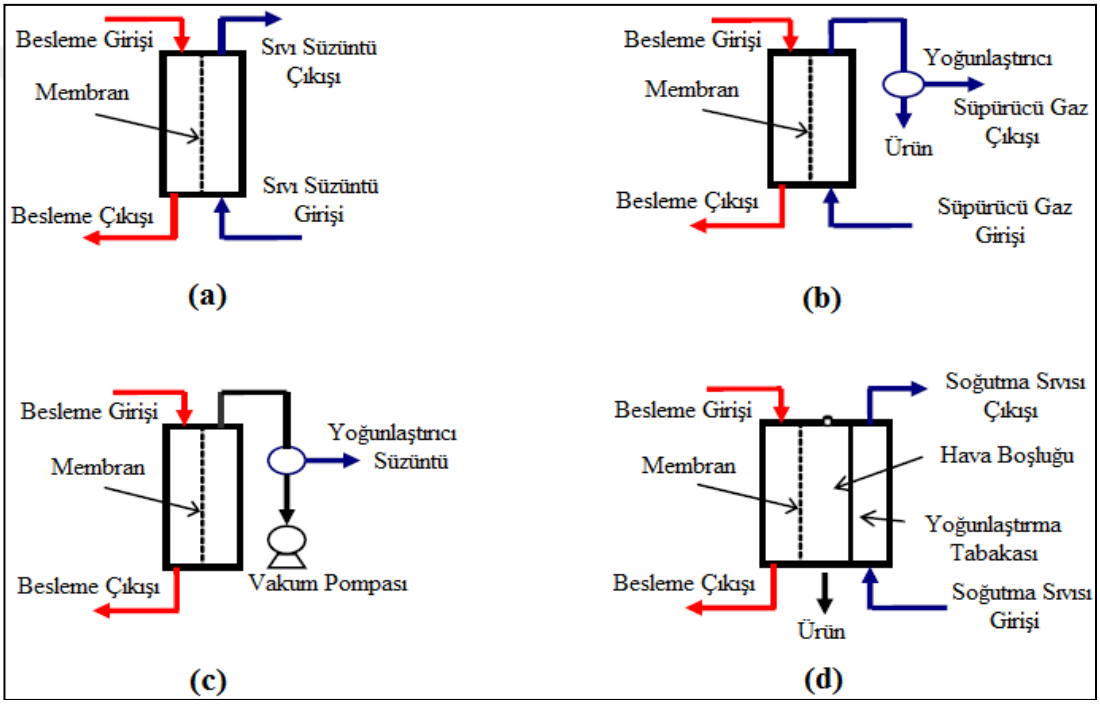
Ters Osmoz (TO) prosesi su içinde mevcut çözünmüş bakteri,virüs ve diğer mikropları giderebilen, membran gözenek çapı <0.001 μm olan ve genellikle. deniz suyundan içme suyu eldesinde kullanılan bir membran prosesidir. Su TO tekniğinde filtre tekniğinden farklı olarak TO membranı yüzeyine paralel olarak hareket eder, membranın iki tarafındaki basınç farkı ile mineralli yada daha yoğun kirletici içeren suyun bir kısmı saf olarak membranın diğer tarafına geçer. Mineralli veya kirli sular TO membranı boyunca hareket ederken su miktarı giderek azalır ancak kalan suyun konsantrasyonu gittikçe artar. Deniz suyundan içme suyu eldesi, gıda işleme ve ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe için yüksek kalitede su eldesi, ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Madaeni, 1999).

1.2.1.5. Membran distilasyon prosesi

Bodell'in 1963'te membran destilasyonu (MD) icadından bu yana, daha geleneksel tuzdan arındırma proseslerinde ve ters ozmoz (TO) 'da sahip olmayan önemli avantajlara sahip, dikkat çekici bir desalinasyon işlemi olmuştur (Susanto, 2011).

MD, (1) besleme tarafındaki uçucu bileşenin buharlaştırılması, (2) uçucu buhar moleküllerinin membran gözenek boyunca geçirgen tarafa göçü ve (3) Buhar

moleküllerinin süzüntü tarafında yoğunlaşması gibi üç ana aşamadan oluşan gözenekli bir hidrofobik zar kullanılan termal bir ayırma işlemidir (Hou ve diğ., 2013, Susanto, 2011). Membran distilasyon prosesi sonucunda, geleneksel distilasyonun aksine, uçucu olmayan türlerin sürüklenmesinden kaynaklı çok yüksek saflığa sahip bir damıtma ürünü elde edilir (Charcosset, 2009). Membran distilasyonu direkt temas membran distilasyonu (DTMD), süpürücü gaz membran distilasyonu (SGMD) hava geçişli membran distilasyonu (HGMD), ve vakum membran distilasyonu (VMD) olmak üzere sürücü kuvvet olarak kullanılan işleme bağlı olarak dört farklı MD konfigürasyonu vardır Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. MD membran prosesi konfigürasyonları (a) DTMD, (b) SGMD, (c) VMD, (d) HGMD (Qtaishat, ve Banat, 2013).

MD konvansiyonel sistemlere kıyasla düşük çalışma sıcaklıkları gibi birçok cazip özelliklere sahiptir. Bununla birlikye, MD'de gerekli olan hidrostatik basınç, ters osmoz (TO) gibi basınca dayalı membran işlemlerinde kullanılan hidrostatik basınç dan daha düşüktür. Bundan dolayı MD'nin maliyet-etkin bir proses olması beklenmektedir (Alkhudhiri, 2012). Son yıllarda MD, meyve sularından konsantre elde edilmesi, su geri kazanımı, farmasötik endüstrisi, biyomedikal uygulamalar, atık su arıtımı ve suyun tuzdan arındırılması gibi, sıvı çözeltilerden kirletici maddeleri ayıran ve yüksek oranda saflaştırılmış süzüntü sağlayan alanlarda kullanılmıştır

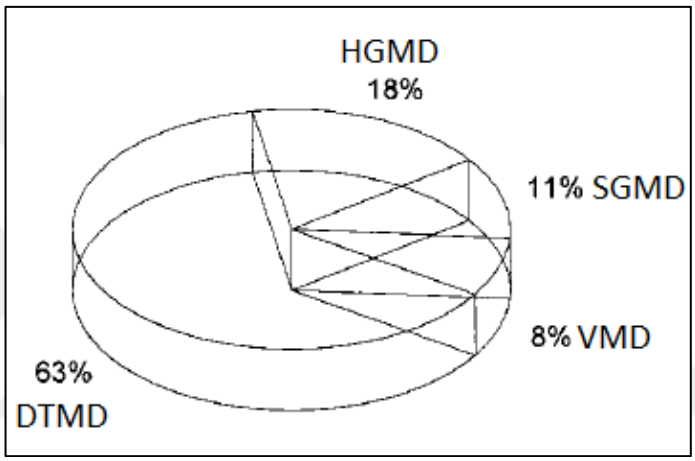
(Aydıner, 2014). Bunların dışında MD asitlerin konsantre edilmesi için de uygulanabilir, hem DCMD hem de VMD tarafından sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit konsantrasyonu % 60'a kadar ulaşılmıştır (El-Bourawi ve diğ., 2006).

En çok kullanılan membran distilasyon prosesi olan direkt temas membran distilasyonunda sıcak solüsyon (besleme) sıcak membran yan yüzeyi ile doğrudan temas halindedir. Bu nedenle, buharlaşma membranı yüzeyinde gerçekleşir. Buhar membran boyunca basınç farkı ile geçirgen tarafa taşınır ve membran modülünün içinde yoğunlaşır. Hidrofobik özellik nedeniyle, besleme membrana nüfuz etmez (sadece membran gözenekleri içerisinde gaz fazı bulunur) (Alkhudhiri, 2012). DTMD kurulum kolaylığı ve diğer MD konfigürasyonlarına göre daha yüksek akıya sahip olmasından ötürü en kapsamlı olarak çalışılan konfigürasyon olarak belirtilir (Lei ve diğ., 2005).

Hava geçişli membran distilasyonunda ise soğutma haznesi membrandan bir plaka yardımıyla ayrılır ve arada bir hava boşluğu oluşturulur böylece membran gözeneklerinden dışarı geçiş yapan buhar molekülleri hava boşluğundan geçmek zorunda kalır ve sonrasında plaka üzerinde yoğunlaşırlar. Yoğunlaşan kısım hava boşluğundan atılır. Hava boşluğunda durgun havanın varlığı kütle transferinde membrandan düşük kütle akısı geçmesine neden olan yeni bir direnç meydana getirir. Çünkü çoğu zaman hava boşluğunun kalınlığı membrandan daha fazla olmaktadır. Bu nedenle HGMD'de hava boşluğundan taşınım süreci genelde kısıtlayıcı basamağı oluşturmaktadır. Buna rağmen, havanın düşük ısı iletkenliğinden dolayı, hava boşluğu ısı kaybını bir hayli düşürmektedir. Bu nedenle HGMD'de termal etkinlik, DTMD"den daha büyüktür. DTMD"nin uygulama alanının genişliğinin yanında, HGMD sulu çözeltilerden uçucu iz bileşenlerinin giderilmesinde de kullanılabilmesi HGMD nin avatajlarından birisidir (Lei ve diğ., 2005).

SGMD düşük ısı kayıplı HGMD ve yüksek kütle transferi katsayılı DTMD'nin birleşimi olarak düşünülebilir. HGMD'ye benzer, sıcaklık kaybını azaltır, ve kütle transfer katsayısını artıran bir gaz bariyeri bulunur. Bu konfigürasyonun başlıca dezavantajı süpürücü gaz hacminin fazla olması ve süzüntü hacminin az olması olmasıdır.

VMD konfigürasyonunda, permeasyon membranı tarafında vakum oluşturmak için bir pompa kullanılır. Yoğunlaşma membran modülünün dışında gerçekleşir. İletim tarafından kaybedilen ısı ihmal edilebilir, bu da büyük bir avantaj olarak kabul edilir. Bu MD konfigürasyonu genelde sulu uçucu çözeltileri ayırmak için kullanılır (Alkhudhiri, 2012). VMD'nin kütle akısı genellikle diğer MD konfigürasyonlarından daha büyüktür. 2005 yılına kadar literatürde kullanılan MD konfigürasyon yüzdeleri Şekil 1.5' de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere DTMD diğer konfigürasyonlarla kıyaslandığında çok daha fazla çalışma içermektedir. Bunun nedeninin DTMD nin kurulumunun kolay olması ve kabul edilir bir kütle akısına sahip olması denebilir.



Şekil 1.5. Literatürde 2005 yılına kadar kullanılan MD konfigürasyonları (Lei ve diğ., 2005).

1.2.1.6. Membran konsantresi yönetim metotları ve karşılaşılan zorluklar

Membran konsantreleri, suyun/atıksuyun membrandan geçirilmesi suretiyle ortaya çıkan, daha yoğun ve içerikleri sebebiyle de çoğu zaman yeniden kullanımları pek mümkün olmayan ve daha fazla arıtıma ihtiyaç gösteren sular/atıksulardır. Basınca dayalı membran işlemlerinde oluşan konsantre büyük bir kısıt oluşturmaktadır çünkü konsantre genellikle kullanılamaz ve bertaraf edilmesi veya daha ileri arıtılması gerekebilir. Literatürde membran konsantreleri için kullanılan belli başlı yöntemler ; daha ileri arıtım, yakma, yüzey sularında doğrudan veya dolaylı deşarj, yer altı sularında doğrudan veya dolaylı deşarj ve bir depolama sahasında deşarj konsantrenin gıda, gübre, yakıt gibi yeniden kullanımı olarak sıralanabilir (Bruggen ve diğ., 2003). Bunların ilave olarak, ileri osmoz ve membran distilasyon gibi

proseslerle daha çok konsantre etmeye dayalı uygulamaları da, gelişmekte olan konsantre yönetim uygulamaları arasında sayılabilir.

Membran konsantreleri bertarafı için pratikte birçok metodun varlığından söz edilse de, konsantre yönetiminde mutlak çevreci bir yaklaşımdan söz etmek mümkün olamamaktadır. Örneğin; ters osmoz prosesi ile deniz suyundan içme ve kullanma suyu temini durumunda yüksek tuzluluk ve çeşitli arıtma kimyasalları içeren konsantreler, ağırlıklı olarak tekrar deniz ortamına deşarj edilmekte, bu da deşarj ortamı ve yakın çevresindeki deniz ekolojik yaşamı üzerinde çevresel olumsuzluklar meydana getirmektedir (Greenlee ve diğ., 2009).

Membran Konsantrelerinin arıtımı için 2 seçenek tartışılmaktadır bunlar; konsantre hacminin azaltılması ve belli başlı arıtım methotları ile belirli bileşenlerin arıtılması işlemleridir. İlk seçenek buharlaştırma göletleri, elektrodiyaliz yada distilasyon kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu seçenek eğer mümkünse çamurun yada katı atığın yeniden kullanımı, depolanması yada yakılmasının önünü açar. Belirli bileşenlerin arıtılması işlemi ise aktif çamur, oksidasyon prosesleri yada adsorpsiyon ve iyon değişimi ile sağlanabilir. Bu şekilde arıtılan konsantreler yeniden kullanılabilir (mümkünse), yüzey yada yer altı sularına verilebilir hale getirilebilir. Genelde membran filtrasyon tesisleri konsantrelerinin arıtımını yapmamaktadırlar (Chelme-Ayala, 2009). Malmrose ve diğ tarafından 2004 te yapılan bir çalışmaya göre konsantrelerini yüzey sularına veren 59 membran filtrasyon tesisinden 42 sinin hiçbir arıtım yapmadığını buna ek olarak 35 inin kanalizasyonlara deşarj ettiğini sadece 3 tesisin konsantrelerini arıttığını belirlenmiştir. Aynı zamanda Herhangi bir su birimine membran konsantresi verilmeden önceki tipik arıtımlar havalandırma, pH düzenlemesi, dezenfeksiyon, ve deklorizasyon olduğunu belirtmişlerdir (Chelme-Ayala, 2009).

Endüstriyel membran konsantrelerinin bertarafında arıtılacak atıksuya özgün olarak kullanılmakla birlikte; "(i)-Düzenli depolama yapmak, (ii)-insinerasyonla yakmak ya da (iii)-merkezi bir atıksu arıtma tesisine vermek" suretiyle bertaraf etme seçenekleri ülkemizde yaygın kabul görmüş başlıca uygulamalardır. Ancak endüstride bu tür bertaraf yöntemleri, genellikle, düşük/çok düşük hacimli membran konsantrelerine uygulanmaktadır. Yoğun su tüketiminin söz konusu olduğu

endüstriler için ise, sadece ülkemiz için değil aynı zamanda Dünya geneli için, daha etkin çevre korumaya odaklanmış yenilikçi konsantre yönetim yaklaşımlarının geliştirilmesine/pratiğe dönüştürülmesine ihtiyaç bulunmaktadır ve bu uygulamanın, en iyi şekliyle sıfır sıvı deşarjı yaklaşımı ile sağlanabileceği, metodolojisi ve teknolojisiyle birlikte ilk olarak 2004 yılında önerilmiştir (Bruggen et al., 2003).

Sıfır sıvı deşarjı, membran proseslerle atıksulardan su geri kazanımında mevcut en iyi endüstriyel atıksu yönetimi olarak düşünülmektedir. Bu yaklaşımın yaygınlaştırılmasının önündeki en önemli engel konsantre yönetimi problemidir. Membran konsantrelerinin bütüncül yönetimi olmaksızın endüstriyel su geri kazanımının yapıldığı membran uygulamalarında, atıksu debisinin yaklaşık %27-yaygın olarak %19-36'sına varabilen oranlarda konsantre atık oluşmaktadır (Pérez-Gonzalez ve diğ., 2012). Bununla birlikte, oluşan konsantre akımlarda membran distilasyon (MD) yenilikçi prosesi ile hacim azaltımı yapılmak suretiyle bu oran, %5-10 değerlerine kadar azaltılabilmektedir. Buna karşın MD prosesinin yeni gelişen bir teknoloji olması ve saha uygulamalarına yönelik araştırmaların azlığı, bu tür yenilikçi uygulamaların yaygınlaşmasının önünde engel oluşturmaktadır (Vergili ve diğ., 2012). Yukarıda bahsedilen konsantre bertaraf/arıtım yöntemleri ülkemizde genellikle, düşük düşük hacimli membran konsantrelerine uygulanmaktadır. Yoğun su tüketiminin söz konusu olduğu endüstriler için ise, daha etkili yenilikçi konsantre yönetim yaklaşımlarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Türkiye'deki uygulamalarda, kâğıt konsantresinin tonu başına vergi hariç, sırasıyla, 150 (tehlikesiz atık grubuna giriyor olması sebebiyle) ve 400 TL (tehlikeli atık grubunda bulunuyor olması sebebiyle) da dikkate alındığında; Yoğun su tüketen sanayilerde sıfır sıvı deşarjı odaklı su geri kazanımı ve konsantre yönetiminin, mali ölçütler açısından kısıtlanıyor olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Bu husus, hem çevrenin en üst düzeyde korunabilmesi hem de asgari maliyetlerde teknolojik uygulamaların geliştirilmesini eşzamanlı sağlanamayacağı algısını oluşturmaktadır.

1.2.2. İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), su arıtım teknolojilerinde son zamanlarda bilimsel ve teknolojik bir ilgi konusu olmuştur. İleri oksidasyon proseslerinde organik bileşiklerin bozunması esas olarak HO • reaksiyon mekanizmalarına bağlıdır (Aytaç,

2013). Hidroksil radikalleri (OH•), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın reaksiyona girerler Bu sebeple atıksularda bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırlar (Sedlak, 1991). Günümüzde kullanılan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin veya yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin reaksiyonlarına dayanan fenton prosesi yer almaktadır.

Gelişmiş oksidasyon proseslerinin pulpa ve kağıt fabrikalarının atıklarından geri dönüşümlü bileşiklerin uzaklaştırılması için teknik olarak uygulanabilir olduğu açıktır. Bu endüstrilerin çeşitli proseslerinden çıkan atıklar arasındaki farklardan ötürü, uzaklaştırma verimliliğini arttırmak için bazı oksidatif prosesler, birleştirilebilir (Covinich ve diğ., 2014). İleri arıtm prosesleri, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonunu sağladığı için avantajlı sayılabilirler bunun yanında işletme maliyetini arttıran reaktif kimyasalların kullanımından dolayı bir dezavantajları da bulunur.

1.2.2.1. Fenton ve Foto-Fenton tipi prosesler

Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ileri oksidasyon konfigürasyonları arasında en çok ilgi gören yöntemlerden biridir. Fenton prosesi ilk olarak 1894 yılında İngiliz kimyager organic maddelerin parçalanması amacıyla bir oksidasyon prosesi olarak kullanılmaya başlanmıştır (Legrinive ve diğ., 1993). Fenton prosesinde H_2O_2, Fe^{+2} katalizörlüğünde asidik bir ortam içerisinde OH• oluşturabilmesi özelliğinden yararlanılır (Kitiş ve diğ., 1999).

Fenton reaksiyonu : $Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + OH\bullet + OH$ (1.1)

Fenton [Fe(II)/H_2O_2] ve Fenton benzeri [Fe(III)/H_2O_2] olarak da adlandırılan, proseslerde HO• oluşumu ile birçok reaksiyon zincirini başlamaktadır .Denklem (1.2)'de Fenton benzeri reaksiyon süresinde oluşan reaksyionlar gösterilmektedir.

Fenton benzeri reaksiyon: $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\text{-}OOH^{2+} + H^+$ (1.2)

$Fe\text{-}OOH^{2+} \rightarrow HO_2\bullet + Fe^{2+}$ (1.3)

$$H_2O_2 + HO\bullet \rightarrow H_2O + HO^2\bullet \quad (1.4)$$

$$Fe^{2+} + HO\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (1.5)$$

$$Fe^{2+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (1.6)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (1.7)$$

$$RH + HO\bullet \rightarrow H_2O + R\bullet \quad (1.8)$$

$$R\bullet + Fe^{2+} \rightarrow R^- + Fe^{3+} \quad (1.9)$$

$$R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (1.10)$$

$$R\bullet + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO\bullet \quad (1.11)$$

Fenton reaksiyonunun oksitleme gücü ultraviyole (UV) ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılır (Haag. ve diğ.,1992).

Foto Fenton prosesi Fenton prosesine göre daha fazla hidroksil radikali üretir ve organik kirleticilerin ayrışma ve mineralizasyon hızını arttırır. Denklem 1.12' de Foto-Fenton reaksiyonu gösterilmektedir (Perez ve diğ., 2002).

$$Fe\,(OH)^{2+}\,hv \rightarrow [Fe(OH)^{2+}] \rightarrow Fe^{2+}\,OH \quad (1.12)$$

1.2.3. Bütünleşik ileri arıtım prosesleri

İleri arıtım sistemleri tek başlarına kullanıldıklarında işletme maliyetleri çok yüksek boyutlara ulaşabileceği gibi proseste düşük miktarda da olsa oluşan çamur için ilave ayırma işlemine gerek duyulabilir. Bu nedenle İOP'nin bir arada kullanılmasıyla; hem İOP performansında düşüş olmaksızın işletim sağlanabildiği hem de verim artışı ile işletme maliyetleri azaltılabilir. İleri oksidasyon proseslerinin membran prosesleri ile bütünleşik bir kullanımında membran konsantreleri yüklerinin azaltılarak konsantrelerin etkin yönetilebilirliği açısından da önemli bir bütünleşik uygulama avantajı sağlanabilir.

Moravia ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada fenton oksidasyonu ile mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon entegre sistemleri ile sızıntı suyunun arıtım performansı değerlendirmişlerdir. Optimize koşullar altında İOP / Fenton bütünleşik sistemi ile yüksek verimli KOİ (% 63), gerçek renk (% 76) ve humik madde (% 50) giderimi elde etmişlerdir (Moravia ve diğ., 2012).

Vilar ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada entegre ileri oksidasyon prosesleri ile tekstil endüstrisi atık suyunun arıtımını değerlendirmişlerdir. Heterojen (TiO_2 / UV, TiO_2 / H_2O_2 / UV) ve homojen (H_2O_2 / UV, Fe^{+2}/ H_2O_2 / UV) solar gelişmiş oksidasyon işlemleri sonucunda H_2O_2 bulunan tüm proseslerde etkili bir renk giderimi olduğunu, renk giderme ve mineralleştirme için en verimli sürecin optimum katalizör konsantrasyonuna sahip olan solar-Foto-Fenton prosesi olduğunu gözlemlemişlerdir (Vilar ve diğ., 2011).

1.3. Kağıt Endüstrisi Atıksularına Uygulanan İleri Arıtım Yöntemleri

Brink ve ark. (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada biyolojik olarak arıtılmış kâğıt ve kağıt hamuru değirmeni atık suyunda bulunan biyo-bozunmayan organik maddelerin Fenton oksidasyonu (Fe^{+2} / H_2O_2) araştırılmıştır. Denemeler için biyolojik olarak işlemden geçirilmiş bir geri dönüşüm değirmeni atığı ve bir nötr sülfit yarı kimyasal (NSSC) değirmen atığı kullanmışlardır. Maksimum KOİ giderimi için Fe^{+2}/ H_2O_2 oranı geri dönüşüm değirmeni atığı ve nötr sülfit değirmen atıkalrı için sırasıyla 2,22 ve 0,32 bulunmuştur. COD / H_2O_2 oranı ise sırasıyla 0,96 ve 1,19 olduğu bulunmuştur. 60 dakika reaksiyondan sonra, atıklarının maksimum COD giderim verimi sırasıyla % 44 ve % 63 olarak belirlenmiştir (Brink ve diğ., 2017).

Gholami ve diğ., (2017) çalışmalarında ultrafiltrasyon (UF) membranı ve ileri oksidasyon proseslerini (İOP) birleştirerek hamur ve kağıt fabrikası atık suyunun arıtımını tezgah ölçekte araştırılmışlardır. Çalışmada membran tıkanıklığına $CaCl_2$ (mg / L), pH ve sıcaklık (° C) parametrelerin etkisi, tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 45 ° C sıcaklıkta, pH 10 da ve $CaCl_2$ konsantrasyonu 400 mg / L'nin üzerinde iken kirlilik minimuma (% 32) gelmiştir. Sonuçlar UF süzüntüsünün kalitesinin yeterli olmadığını gösterdiğinden membran süzüntü suyuna ileri oksidasyon uygulanmıştır. Bu yolla, persülfat ($S_2O_2^{-8}$) ve H_2O_2 gibi oksidanların, verimliliğe etkisi de gözlemlenmiştir. Bu çalışma,

Filtrasyon / İOP'lerinini hamur ve kağıt fabrikası atık suyunun arıtılmasına yönelik süreçlerde çok yararlı olabileceğini göstermektedir (Gholami ve diğ., 2017).

Perez ve ark. fenton ve foto-fenton reaksiyonlarının kombinasyonunun ağartıcı kraft değirmen atıksuyunun arıtımı için uygulanabilirliği üzerine çalışmışlardır. Işık yoğunluğu, sıcaklık, pH, Fe^{+2} ve H_2O_2 başlangıç konsantrasyonları ve çözeltideki O_2 varlığı ana parametreleri ile optimum koşulları belirlemişlerdir. Fenton ve Foto-Fenton reaksiyonlarının kombinasyonunun ağartıcı kraft değirmen atıksuyunun arıtımı için oldukça etkili olduğunu kanıtlamışlardır (Perez ve diğ., 2002c).

Hermosilla ve arkadaşları (2012) kağıt endüstrisi atıksuyunun ters osmoz membranı konsantresinin konvansiyonel Fenton, Foto-Fenton ve Fotokataliz ileri arıtım yöntemleri ile optimizasyon çalışmaları sonucunda foto-fenton arıtımını, tamamen KOİ ve TOK giderimi açısından en etkili yöntem olarak belirlemişlerdir (Hermosilla ve diğ. 2012).

Zhang ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışma da kağıt mendil üreten bir fabrikanın atıksularının yeniden kullanımı için membran filtrasyonunda teknoloji performanslarını çalışmışlardır. Arıtma sürecini optimize etmek için, trans-membran basıncı (TMP), akış hızı ve hacim konsantrasyon oranı (VCR) dahil olmak üzere farklı membranlar türleri ve filtrasyon koşulları test etmişlerdir. Mikrofiltrasyon membranı sonrası süzüntü üzerinde bir TO filtrasyon adımı, orijinal atık suyun % 80'den fazlasının geri kazanılmasına ve tekrar kullanılmasına izin verdiğini göstermişlerdir (Zhang ve diğ., 2011).

Gönder ve arkadaşları (2012) Ultrafiltrasyon membran prosesi ile kağıt endüstrisi atıksuyunun arıtımını çalışarak optimum koşulları membran tıkanıklığını ve rejeksiyon için araştırmışlardır. Deney tasarımı için üç farklı seviyedeki dört faktör, yani pH, sıcaklık, transmembran basıncı ve hacim azaltma faktörü (VRF) belirlemişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında, kirlenme nedeniyle oluşan% 35'lik bir akış düşüşü gözlemlemişlerdir. Toplam sertlik (% 83), sülfat (% 97), spektral emilim katsayısı (SAC254) (% 95) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (% 89) gibi yüksek rejeksiyonlar gözlemlemişlerdir (Gönder ve diğ., 2012)

Chanworrawoot ve Hudson (2012) yaptıkları çalışmada elektrokimyasal yöntemler kullanılarak bir kağıt hamuru fabrikasından atık suyun arıtılması laboratuvar tezgah ölçeğinde gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, bu yöntemlerin renk, toplam biyolojik ve toplam kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam askıda ve çözünmüş katıların giderilmesi açısından verimli olduğunu ortaya koymuştur. Optimizasyondan sonra, renk, BOİ ve KOİ'nin sırasıyla yaklaşık %98, %98 ve %97'de giderilmesini sağlanmıştır (Chanworrawoot ve Hudson, 2012).

Jaafarzadeh ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada selüloz ve kağıt atıksuyundan organik bileşiklerin uzaklaştırılması için UV / oksidan sistemini ile izlenen elektro koagülasyon (EC) kullanmışlardır. Optimum koşullar altında (orjinal pH, zaman:33,7 dakika ve akım yoğunluğu = 5,55 mA / cm^2) yaklaşık % 61 KOİ giderimi sağlanmıştır. Elde edilen atık UV / persülfat (PS) ve UV / peroksimonosülfat (PMS) ile arıtılmıştır Sonuçlar UV / PS'nin doğal pH değerinde en iyi performansı gösterdiğini, UV / PMS'nin ise pH ayarlaması ile pH = 4'e getirildiğinde en iyi verimi sağladığını göstermişdir (Jaafarzadeh ve diğ., 2016).

Camcioglu ve diğ., çalışmalarında (2017) kağıt endüstrisi atıksularında kimyasal oksijen ihtiyacı, renk, bulanıklık ve toplam askıda katı madde giderimi ve enerji tüketimi üzerine ileri bir kontrol stratejisi belirlemektir. Alüminyum ve demir elektrot sistemleri için merkezi kompozit tasarımında 5 bağımsız değişken kombinasyonu oluşturulmuştur. Sonuçlar, pulp ve kâğıt fabrikası atık suyunun elektro koagülasyon işlemi sırasında sabit bir elektrik iletkenliği, pH ve sıcaklık halinde kontrolü arttırılmış bir arıtma verimliliği gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Camcioglu ve diğ., 2017).

Zhang ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışma da kağıt mendil üreten bir fabrikanın atıksularının yeniden kullanımı için membran filtrasyonunda teknoloji performanslarını çalışmışlardır. Arıtma sürecini optimize etmek için, trans-membran basıncı (TMP), akış hızı ve hacim konsantrasyon oranı (VCR) dahil olmak üzere farklı membranlar türleri ve filtrasyon koşulları test etmişlerdir. Mikrofiltrasyon membranı sonrası süzüntü üzerinde bir TO filtrasyon adımı, orijinal atık suyun % 80'den fazlasının geri kazanılmasına ve tekrar kullanılmasına izin verdiğini göstermişlerdir (Zhang ve diğ., 2011).

Mänttäri ve diğ (2008) tarafından yapılan bir çalışmada kağıt endüstrisi atık sularının NF membran prosesi ile arıtımından sonra oluşan konsantrenin ozon kullanılarak arıtımını araştırmışlardır. Sonuç olarak ozon arıtımının etkili bir şekilde konsantreden renk, koku lignin kalıntısı ve bulanık giderimi gösterdiğini belirtmişlerdir. Arıtımdan sonra toplam çözünmüş organik karbonun %20 düşüş gösterdiğini ve biyoçözünürlüğünün 1,2 g/L ozon dozlaması ile 2-4 kat arttığını gözlemlemişlerdir (Mänttäri ve diğ., 2008)

Verenich ve diğ (2000) tarafından yapılan bir çalışmada kağıt endüstrisinde yoğunlaştırma ve membran kullanımı ile oluşan konsantrelerin ıslak oksidasyon ile arıtımı çalışılmıştı. Çalışmanın amacı konsantrelerin organik içeriğinin azaltılması ve biyolojik çözünürlüğünün arttırılmasıdır. Çalışmada ıslak oksidasyona pH'ın sıcaklığın ve homojen, heterojen katalizörlerin oksidasyon hızına etkisi çalışılmıştır. Çalışmalar sıcaklığı 130-200 ^{0}C aralığında paslanmaz çelik bir batch reaktörde pH 2,5 ve 10 şartlarında gerçekleştirilmiştir. Kısmi oksijen basıncı tüm deneylerde 1 MPa düzeyinde tutulmuştur. Sonuçlar sıcaklığın 160 dan 200 e doğru artışıyla KOİ ve TOK gideriminde %50 den %80'e artış gözlenmiştir. Buna rağmen biyoçözünürlük parametrelerin en düşük şartlarında artış gçstermiştir (Verenich ve diğ., 2000).

Kağıt atıksularının arıtımında günümüzde kullanılan konvansiyonel arıtma sistemlerinin kağıt endüstrisi atıksuyunun proseste geri kazanımı için yeterli olmayacağı açıktır. Bu tez kapsamında kağıt endsütrisi atık sularının yenilikçi hibrit İOP/MP arıtımları ile arıtımı, su geri kazanımı ve konsantre yönetimi değerlendirilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kağıt Atıksuyu Karakterizasyonu

Kağıt endüstrisi (atık kağıt/kartondan kağıt ve karton üretimi atıksuları ön çöktürme çıkış suyu) atıksuları karakterizasyon sonuçları Tablo 2.1'de ve kağıt atıksuyu proseste yeniden kullanımı için literatürde yer alan değerler Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kağıt endüstrisi atıksularının karakterizasyonu

Parametre	Ölçüm Yöntemleri	Birim	Kağıt Atıksuyu	
			Ortalama	Std. Sapma
pH	Multiparametre cihazı	-	6,76	0,132
Sıcaklık	Multiparametre cihazı	ºC	22,64	1,638
İletkenlik	Multiparametre cihazı	µS/cm	1995	162,54
TÇK	Multiparametre cihazı	mg/L	1006	84,704
$ÇO_2$	Multiparametre cihazı	mg/L	0,60	0,260
KOİ	Kapalı reflux kalorimetrik yöntem	mg/L	1520	309,61
TOK	Yüksek sıcaklıkta persülfat oksidasyon	mg/L	519	151,81
AKM	^{0}C Gravimetrik	mg/L	56,20	5,154
AOX	UV Absorbsiyon	mg/L	2,91	0,377
Bulanıklık	Neflometrik yöntem	NTU	182	145,34
Amonyak	NH_3 B nolu "Ön Destilasyon Metodu	mg/L	1,84	0,053
Renk	Spektrofotometrik yöntem	λ:436 nm	1,34	0,072
		λ:525 nm	1,08	0,095
		λ:620 nm	0,91	0,087
Nitrat	Spektrofotometrik	mg/L	1,60	0,365
Sülfat	Spektrofotometrik	mg/L	483	86,136
Klorür	Spektrofotometrik	mg/L	85,9	11,52
Demir II	Spektrofotometrik	mg/L	0,66	0,129
Demir III	Spektrofotometrik	mg/L	0,16	0,073
Toplam Azot	Spektrofotometrik	mg/L	5,37	0,551
Toplam Sertlik	Spektrofotometrik	mg/L	56,5	6,84
Fenol	Spektrofotometrik	mg/L	4,18	0,806
Toksisite*	ISO 11348-3	TU	14,42	7,22

* Toksisite parametresi, RLU (Relative Light Unit) biriminde; 0: toksik değil, >1: az toksik, 1-10:toksik, 11-100: çok toksik, >10: aşırı toksik olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 2.2. Kâğıt endüstrilerinde yeniden kullanım suyu için literatür değerleri (Mauchauffee ve diğ., 2012)

Parametre	Yeniden kullanım suyu kalitesi
İletkenlik	500 µS/cm
Renk	0
KOİ	<50 mg/L
AKM	10 mg/L
Cl-	<200 mg/L

2.2. Analitik Yöntemler

Yapılan atıksu karakterizasyon ve performansı belirleyen kalite analizleri Standart Metodlar (APHA 2005)' a uygun olarak yapılmıştır. Sürekli denemelerin yapıldığı büyük hacimdeki İOP/UF hibrit reaktörü, daha önce (Kılıçoğlu, 2015) tarafından yapılan çalışmalarda kesikli işletimli 3 L'lik reaktöründeki çalışma şartlarının aynıyla 20'lik pilot ölçeğinde oluşturulabilmesi için lamba sayısı (ışık şiddeti), havalandırma hızı ve su çekim hızı değişkenleri baz alınarak ölçek büyütme işlemi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan İOP/batık UF reaktörü için ölçek büyütme oranları Tablo 2.3'de özetlenmiştir. Sürekli sistemde İOP reaktörünün içerisinde tam karışımın gerçekleşmesi için reaktör tabanından reaktör içerisine verilen havanın hızı, büyük ve küçük ölçek reaktörlerin en kesit alanlarının oranıyla ölçek büyütmeye tabi tutulmuştur.

Tablo 2.3. Kesikli (tezgah-üstü ölçek) ve sürekli (pilot ölçek) İOP/batık UF hibrit reaktörleri için ölçek büyütme oranları (Aydıner, 2017)

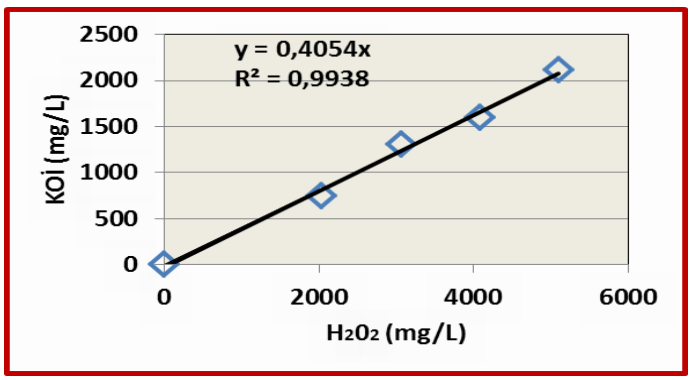
Parametre	Küçük Sistem		Büyük Sistem	
	UVA-365	UVC-254	UVA-365	UVC-254
Lamba Sayısı (adet)	5	4	10	5
Lamba Gücü (Watt/lamba)	8	10	20	40
Toplam Güç (Watt)	40	40	200	200
Membran Alanı (cm^2)	39,4		298	
Reaktör Hacmi (L)	3		20	
Reaktör Çapı (cm)	13,3		22,1	
Reaktör Yüksekliği (cm)	30		61	
Borosilikat Cam Kalınlığı (cm)	1,6		2,1	

Havalandırma hızı büyütme katsayısı 2,76 olarak belirlenmiştir. Membran alanı büyütme oranı (1) 7,56, reaktör hacmi büyütme oranı (2) 6,67 olarak bulunmuştur. Ölçek büyütmedeki oransal sapma, İOP ve UF prosesleri arasındaki ölçek büyütmeden kaynaklanan sapmadır ve [[(1)-(2)]/(1)] formülüyle 0,119 olarak hesaplanmıştır. Büyük ölçek İOP/batık UF reaktörü için ölçek büyütme oranları belirlendikten sonra, projenin ilk döneminde önerilen hibrit sistem ile İOP'ta 2 farklı teknoloji (Fenton ve foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254)) uygulanarak, kâğıt ve tekstil atıksuları için ayrı ayrı belirlenen endüstriyel atıksuların optimum şartlarda işletim şartları; büyük hibrit İOP/batık UF sistemi deneylerinde kullanılmak üzere büyük sistemin proses işletme şartlarına uyarlanmıştır (Tablo 2.4).

Tablo 2.4 Kesikli (tezgah-üstü ölçek) ve sürekli (pilot ölçek) İOP/batık UF hibrit reaktörleri için lamba sayısı, toplam güç değerleri, su çekim ve havalandırma hızları (Aydıner, 2017)

Küçük Sistem	UVA-365	UVC-254
Lamba Sayısı	3	3
Toplam Güç (Watt)	24	30
Büyük Sistem	UVA-365	UVC-254
Lamba Sayısı	3	2
Toplam Güç (Watt)	60	80
– UF Su Çekim Hızı Ölçek Büyütme Denklemi	*$y = 0.0001x^2 + 0{,}0176x$ $R^2 = 0{,}987$	
– Reaktör Havalanma Hızı Ölçek Büyütme Katsayısı	*$y = 2.76 \times (x)$	

KOİ ölçümlerinde kalıntı H_2O_2 kaynaklı girişimlerin tespit edilmesi amacıyla, Şekil 2.1'de verilen KOİ- H_2O_2 grafik verileri kullanılarak düzeltmeleri yapılmış ve elde edilen y=0,4054x denkleminden ([KOİ]=0.4054x[H_2O_2]) tüm deneyler için KOİ değerleri düzeltilmiştir.



Şekil 2.1. KOİ-H_2O_2 ilişki grafiği (Aydıner, 2017)

pH, sıcaklık, iletkenlik ve TÇK parametrelerinin analizleri multiparametre ölçüm cihazı (Hach HQ440d-Hach-Lange GmBH) ile gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık değerleri 2130 B: Neflometrik yöntem prensibi ile ölçülmüştür. Hach marka multiparametre ve bulanıklık ölçüm cihazlarına ait fotoğraflar Şekil 2.2 (a) ve Şekil 2.2 (b)' de gösterilmiştir. Toplam Organik karbon (TOK) (Teledyne Tekmar, model Torch) bir karbon analiz cihazinda analiz edilmiştir. Cihazın ölçüm aralığı mg/L, tespit limiti 50 µg/L ve doğruluk yüzdesi maksimum yüzde 1,5 tur Cihaz yüksek sıcaklıkta (750 C^0) ve yüksek basınç ekipmanı NDIR ile katalitik oksitleme yöntemi ile ölçüm yapmaktadır. Şekil 2.3' de TOK analiz cihazı gösterilmiştir.

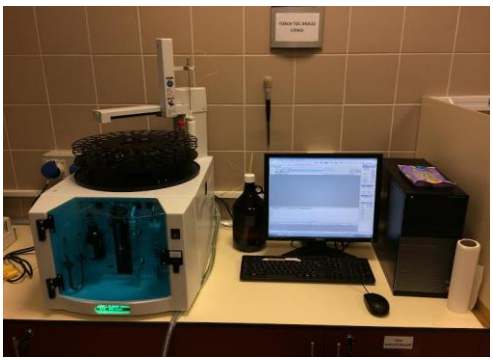


(a)



(b)

Şekil 2.2. Çoklu Parametre Cihazı a) TDS, İletkenlik ve pH Ölçüm Cihazı, b) Bulanıklık Ölçüm Cihazı.



Şekil 2.3. TOK Analiz Cihazı.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 5220 D: Kapalı reflux kalorimetrik yöntemi, AKM 2540 D: 103-105 0C Gravimetrik yöntem, AOX 5910 B: UV Absorbsiyon yöntemi, ve amonyak 4500 NH3 B: Ön Destilasyon Metodu ile yapılmıştır. Renk, nitrat, sülfat, klorür, demir (Fe^{+2}, Fe^{+3}) ve toplam azot analizleri HACH Lange DR5000

spektrofotometre ile Dr Lange küvet testleri kullanılarak yürütülmüştür. Toksisite ölçümleri ISO 11348-3' e göre ışık saçan bakteri test yöntemi ile Abaotox 1253 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3. Kullanılan Membranlar

Tablo 2.5. Deneylerde kullanılan basınç sürücülü membranların (UF, $NF_{gevşek}$, $NF_{sıkı}$, TO) genel özellikleri

Membran Türü	Üretici Firma	Materyal	MWCO (Da)	pH	Temiz Su Akısı (L/m^2 sa bar) (25 C^0)	Max. Sıcaklık	Kaynaklar
UH050	Microdyn ®Nadir	PES*	50000	0-14	>250	95	www.microdyn-nadir.com
UV150	Microdyn ®Nadir	PVDF*	150000	2-11	>200	95	www.microdyn-nadir.com

PES: Polietersülfon; RC: Rejenere Selüloz; PVDF: Polivinilidenflorür; SPS: Sülfonatlı polietersülfon; PAp: semi-aromatik piperazin-bazlı poliamid; TFC: İnce film kompozit; PA_{MPD}: meta-fenilen daimin (MPD)-bazlı poliamid

Deneysel çalışmalarda kullanılan MD membranlarına ilişkin genel bilgiler Tablo 2.6'da ki gibidir.

Tablo 2.6. Kullanılan MD membranının genel özellikleri (Narcı, 2015)

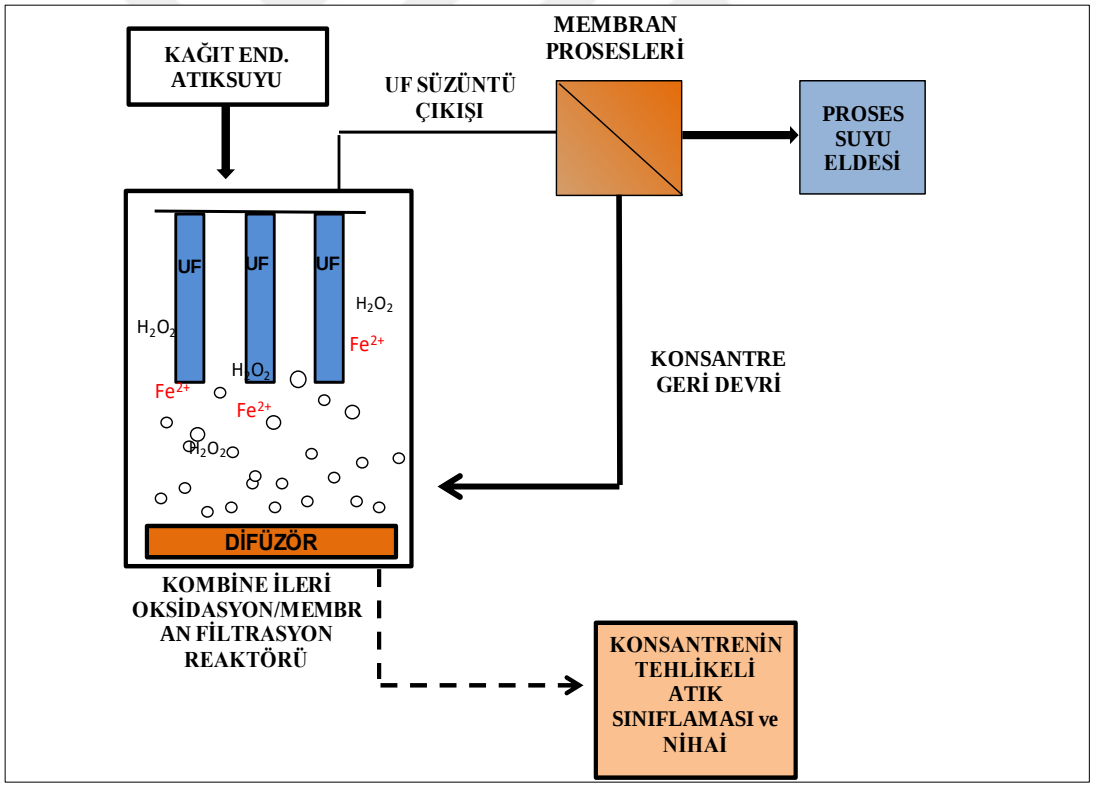
Membran	Üretici firma	Teknik özellikler			
		Gözenek boyutu (µm)	Kalınlık (µm)	Temas açısı (^{0})	Sıvı giriş basıncı (LEP, kPa)
PTFE	Membrane Solutions	0,45	160±40	126±10	81,1±2.5

2.4. Deneysel Düzenekler

Bu çalışmada kâğıt endüstrisi yoğun su tüketimi nedeniyle yoğun su tüketilen endüstriyel atıksular için temsil edici olarak seçilmiştir. Yürütülen deneyler Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği su-atıksu laboratuvarında ve Gebze Teknik

Üniversitesi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kararlı işletimli şartlarda gerçekleştirilmiştir.

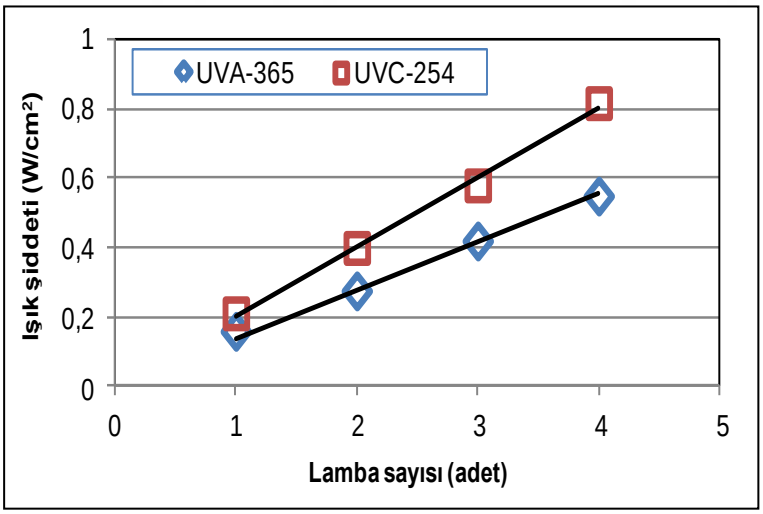
Kağıt endüstrisi atıksularında hedeflenen kalitede geri kazanım suyu eldesi ön çöktürme çıkış suyu olarak alınan ve ham su olarak adlandırılan kağıt endüstrisi atık suyunun öncelikle yenilikçi İOP/batıkUF sistemi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu yenilikçi hibrit reaktör sonrası UF membranı süzüntü suları yeniden kullanım suyu eldesi üretimek amacıyla çeşitli membran konfigürasyonlarına tabi tutularak arıtılmıştır. Bu arıtımdan meydana gelen konsantre ise belirli oranlarda kağıt ham atıksuyu ile karıştırılarak tekrar İOP/batıkUF reaktörüne verilmiştir. Bu şekilde sürekli bir döngü halinde geri kazanım suyu ve konsantre yönetimi amaçlanmıştır. Uygulanan hibrit İOP/UF'e entegre MD sistemi proses akış şeması da Şekil 2.4'de sunulmuştur.



Şekil 2.4. Uygulanan hibrit İOP/UF'e entegre MD sisteminin genel proses akış şeması

2.4.1. İOP/batık UF hibrit sistemi

Tez kapsamında yapılan deneyler sürekli hal şartlarında çalışılmış, yenilikçi İOP/batık UF hibrit sistem 20 L (azami 25 L) kapasiteli borosilikat camdan üretilmiş bir reaktöre sahip olup, reaktöre su banyosu bağlantısı bulunmaktadır. Reaktör ile birlikte kullanılan bütün metal parçalar paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Foto-Fenton prosesi işletimleri için reaktör içeriden UVC-254 ve dışarıdan UVA-365 olmak üzere farklı ışık kaynakları ile donatılarak işletilebilmektedir. UVC-254 için reaktör, içerisine monte edilip sökülüp takılabilir kuvars cam korumalı 5 adet 40 Watt (toplam 200 Watt) lamba sistemi ile simetrik yerleşimde donatılmıştır. Her bir UVC lamba, harici bir enerji kaynağı kullanılarak ayrı ayrı devreye alınabilmektedir. UVA-365 için ise reaktöre dışarıdan monte edilen 10 adet 20 Watt (toplam 200 Watt) simetrik lamba sistemi sayesinde, aynı UVC-254'teki gibi, reaktörün işletimi harici bir güç kaynağı kullanılarak, sayısı ayarlanabilir lamba yakılması üzerinden foto-oksidasyonun istenilen ışık şiddetinde yerine getirilmesi sağlanmaktadır. Şekil 2.5' de sürekli işletimli İOP/batık UF hibrit reaktöründe lamba sayısına bağlı ışık şiddeti değişimleri görülmektedir.



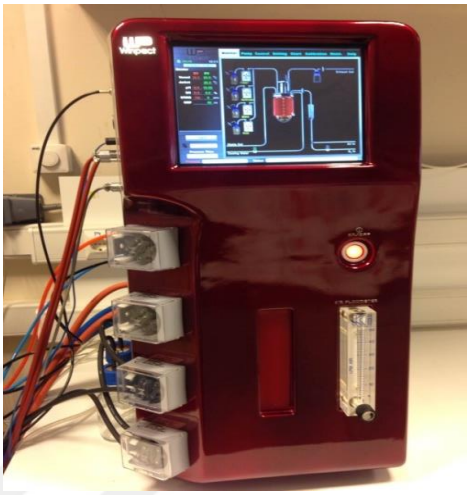
Şekil 2.5. Sürekli işletimli İOP/batık UF hibrit reaktöründe lamba sayısına bağlı ışık şiddeti değişimleri

Batık membran filtrasyon sistemi 298 cm^2 (kesikli sistemdeki modül membran alanının yaklaşık 7,5 katı olmak üzere dikdörtgen ebatlı, 8,5 cm x 35 cm) aktif membran alanına sahip bir batık membran modül içermektedir. Membran modül, 20 L'lik İOP reaktörü içerisinde tamamıyla suya batık olarak işletilebilir özelliktedir.

Modül, Delrin® malzemeden imal edilmiş, batık İOP reaktör sisteminde yer alan reaktör haznesi içerisine monte edilip, sökülüp takılabilir ve yüzeyde hava sıyırma amacıyla istenen açıda eğimlendirilebilir niteliktedir.



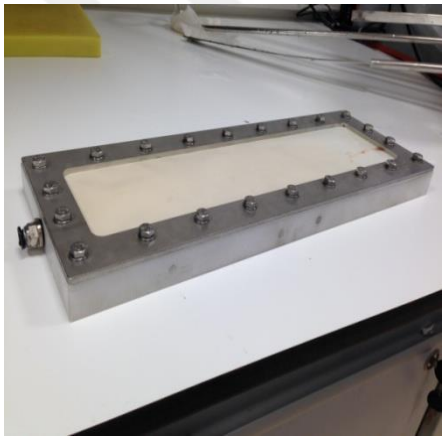
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.6. Pilot ölçek sürekli işletimli iop/batık uf hibrit reaktörü ((a) UVC-254 lambalarla donatılmış genel görünüm (b) sistem otomasyon ünitesi, (c) UVA-365 lambalara ait dış reaktör donanımının genel görünümü, (d) batık uf membran modülünün yakın görünümü

Sürekli işletimli batık membran filtrasyon sistemi, su akısının belirlenmesi amacıyla peristaltik pompa yardımı ile membrandan geçen su hacmini ölçen bir terazi ile işletilmekte; bilgisayar ve otomasyona bağlı yazılım üzerinden membranın su akısı izlenebilmekte, reaktöre hava besleme hızı ile reaktördeki atıksuyun pH'ı, sıcaklığı

ve çözünmüş oksijen içeriği ölçülerek kontrol edilebilmekte ve tüm veriler anlık olarak izlenip kaydedilebilmektedir.

$$J= [\frac{1}{A} * \frac{dv}{dt}] \quad (2.1)$$

Denklemde; J ($L/m^2 \cdot sa$), membrandan geçen süzüntü suyu akısı; A (m^2), etkili membran alanı; V (L), membrandan geçen suyun hacmi; ve t (sa), filtrasyon süresini ifade etmektedir.

$$R=100*[\frac{C_k - C_s}{C_k}] \quad (2.2)$$

Denklemde, R (%) kirletici giderim verimini, C_s süzüntü, C_k ise konsantre akımlarındaki kirletici parametre ölçüm sonuçlarını ifade etmektedir.

2.4.2. Basınç sürücülü membran filtrasyon sistemleri

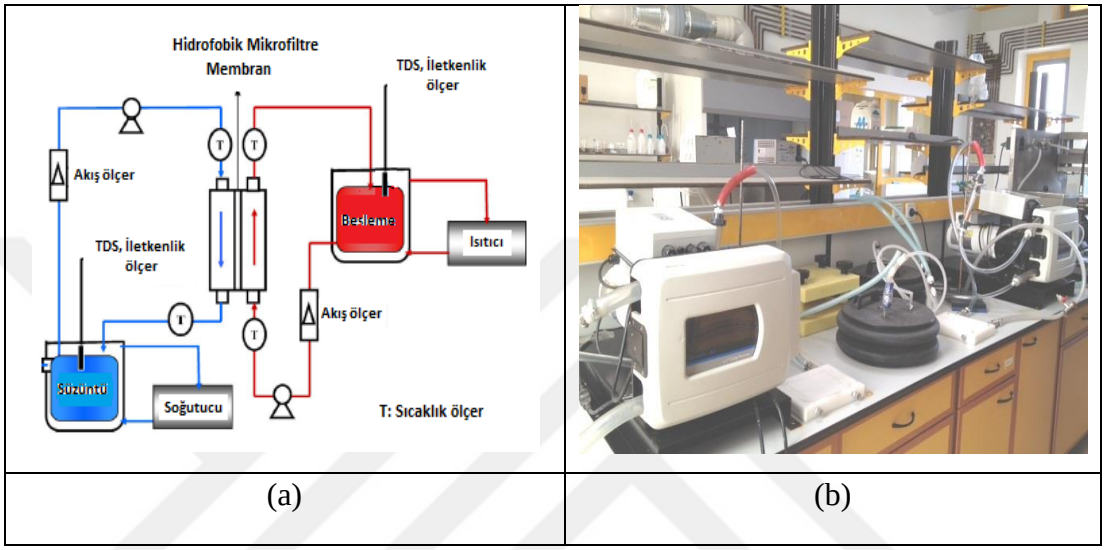
Çalışmada, su geri kazanım etkinlikleri literatürden bilinen sırasıyla $NF_{gevşek}/NF_{sıkı}$ ve $UF/NF_{sıkı}/TO$ bütünleşik membran sistemlerinin kararlı haldeki işletimleri, Şekil 2.7'de verilen yüksek basınçlı işletime sahip pilot ölçek çapraz akış membran filtrasyon sistemi kullanılarak yerine getirilmiştir. 12 L atıksu besleme hacmi kapasitesine sahip, yüksek basınç çapraz akış membran filtrasyon sisteminde %75-80'lere varan seviyelerde su geri kazanımlarında membran proses işletimleri sağlanabilmektedir.



Şekil 2.7. Basınç Sürücülü Membran Prosesi

2.4.3. Membran distilasyon sistemi

Kağıt endüstrisi atıksularının arıtımında yenilikçi "İOP/batık UF hibrit reaktör sonrası MD proses kullanılarak temiz su üretimi sağlanmış olup; kesikli ve sürekli şartlarda yürütülen MD deneylerinin her ikisinde de kullanılan MD prosesi çalışma düzeneğinin şematik gösterimi ve fotoğrafı Şekil 2.8'da sunulmuştur.



(a) (b)

Şekil 2.8. MD prosesi çalışma düzeneği (a-şematik gösterim, b-fotoğraf)

Yürütülen sürekli İOP/batık UF hibrit sistemi sonrasında tezgah-üstü membran distilasyon sistemi ile en uygun membran türününü belirlenmesi için gerçekleştirilen kesikli yürütülen deneylerde PTFE ve PVDF membranları kullanılmıştır. MD besleme tankına, sürekli İOP/UF hibrit prosesinden çıkan UF süzüntü suyu, MD süzüntü tankına ise distile su konularak membran modulüne yerleştirilen düz tabaka membran (PTFE:0.45-1 µm) ile çözeltilerin birbirine karışması önlenmiştir. Kullanılan peristaltik pompalar (Cole-Parmer Masterflex B/T) aracılığıyla sistem hem kesikli hem de sürekli çalışmalarda çapraz akışlı olarak işletilmiştir. Elle ayarlanabilir debi ölçerler sayesinde akış hızı istenen seviyelerde tutularak, batık UF çıkış suyu (MD besleme akımı) ve distile su (temiz su akımı), 100 L/sa akış hızlarında, kullanılan su banyoları vasıtasıyla sıcaklık farkı altında deneyler yürütülebilmektedir.

2.5. Deneysel Düzeneklerin İşletim Esasları

2.5.1. {İOP/batıkUF}sisteminin işletim esasları

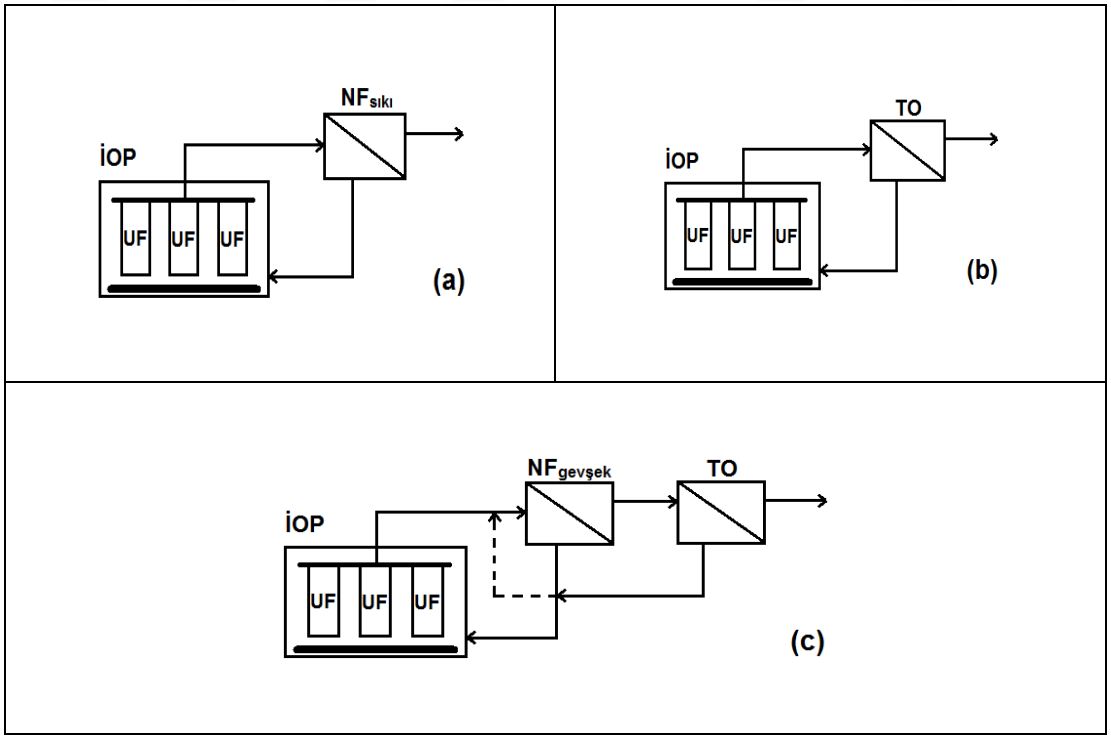
Uzun süreli lab-pilot ölçek İOP/batık UF hibrit reaktörü optimum işletme şartları tez kapsamına dahil olmayan ancak tezin dahil olduğu proje kapsamında önceki çalışmalarda 32'li Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile belirlenmiştir, Tablo 2.7'de verilmiştir. Uzun süreli İOP/UF-MP deneyleri, hibrit İOP/UF reaktörde günde 2 arıtma işletimi uygulaması yapılarak; kararlı hal işletim performanslarının belirlenmesi amacıyla sistemde her bir ileri oksidasyon işlemi (Fenton, Fenton-UVA ve Fenton-UVC) için toplamda farklı sayıda işletim uygulamaları altında tamamlanmıştır. Deneyler, her bir kararlı akım işletim döngüsünde (reaktöre ham atıksuyla beraber sonraki adımdaki MP konsantresi beraberce ilavesi döngüsü), hibrit İOP/UF reaktöründe kalan arıtılmış atıksu TOK değeri, 80-120 mg/L aralığına düşürülene kadar sürdürülmüştür.

Tablo 2.7. Sürekli (pilot ölçek) İOP/batık UF hibrit reaktörleri optimum işletme şartları

Parametre	Açıklaması	Birim	Fenton Prosesi	Foto-Fenton Prosesi (UVA)	Foto-Fenton Prosesi (UVC)
t	zaman	dk	56,0	42,0	60,0
T	sıcaklık	^{0}C	39,1	30,7	40,0
pH	pH	–	3,88	3,0	5,0
H_2O_2/TOK	H_2O_2/TOK oranı	g/g	6,0	9,94	6,0
H_2O_2/Fe^{2+}	H_2O_2/Fe^{2+} oranı	g/g	11,1	6,0	7,0
v_H	İOP reaktörü havalandırma hızı	L/dk	7,1	8,3	5,5
$vSÇ$	UF membranda su çekim hızı	rpm	55,0	55,1	55,0
$I_Ş$	Işık şiddeti	adet	-	3 lamba	2 lamba
I_T	Işık türü	-	-	UVA-365	UVC-254
-	Membran türü	-	UH050	UP020	UH050

2.5.2. Basınç sürücülü {İOP/batıkUF}/[MP] (UF, $NF_{gevşek}$, $NF_{Sıkı}$, TO) işletim esasları

İOP/batık UF hibrit prosesi sonrası membran proseslerin de hibrit reaktör ile ardışık sürekli kararlı hal işletim performanslarının belirlenmesi çalışmaları yürütülmüştür. İOP/batık UF hibrit prosesi sonrası basınç sürücülü proseslerin işletiminde %50 ve %80 su geri kazanım oranı işletim şartları altında, besleme akımının konsantre olmasına bağlı kirletici giderme verimi performansları da ayrıca dikkate alınmak suretiyle; membran filtrasyon sonunda elde edilen çıkış suyunun örnek endüstride yeniden kullanım için istenen su kalite değerlerine ulaştırılması hedeflenmiştir. İşletimler, hibrit İOP/UF proses deneylerinde reaktörün içine ilave edilen hidrojen peroksitin reaktör içerisinde bütünüyle tüketiminin sağlandığı optimum sürelerde devam ettirilmiş olup, her işletim sonunda reaktörden batık UF filtrasyonu yapılarak, 5L UF süzüntü suyu alınmıştır. Buradan alınan süzüntü suyu, $NF_{sıkı}$, TO ve $NF_{gevşek}$/TO, filtrasyonuna tabi tutularak, kesikli ardışık işletimleri sağlanmıştır. Tez kapsamında çalışmaları yapılan İOP/MP'nin basınç sürücülü membran proseslerde 3 farklı yenilikçi seçeneğine ait proses akış şemaları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Önerilen İOP/MP sistemi için 3 farklı işletim seçeneği.

(a)- {İOP/UF}/[$NF_{sıkı}$],

(b)- {İOP/UF}/[TO] ve

(c)- {İOP/UF}/[$NF_{gevşek}$/TO]

Bu ardışık kesikli işletimler sonucu yeniden kullanım suyu için yeterli arıtıma ulaşılamadığı sonucuna varıldığından sistem bütünlüğüne TO/MD ve MD konfigürasyonları eklenmiştir.

2.5.3. {İOP/batıkUF}/[MD] prosesi işletim esasları

Yeniden kullanım suyu kriterlerini sağlamak amacıyla İOP/batıkUF hibrit prosesi sonrası membran konfigürasyonları olarak TO/MD ve MD prosesleri ile de kesikli şartlarda çalışmalar yapılmıştır. Buna göre, hibrit reaktör UF çıkış suyu TO/MD ve sadece MD filtrasyon işlemlerine tabi tutularak, değişmeyen seviyelerdeki süreklilik sağlanmış işletme performansları, tespit edilmiştir.

MD proseste de %60 su geri kazanım oranı işletim şartları altında, besleme akımının konsantre olmasına bağlı kirletici giderme verimi performansları dikkate alınarak, membran filtrasyon sonunda elde edilen çıkış suyunun örnek endüstride yeniden kullanım için istenen su kalite değerlerine ulaştırılması amacına ulaşılma düzeninde işletimler gerçekleştirilmiştir. İşletimler, hibrit İOP/UF proses deneylerinde reaktörün içine ilave edilen hidrojen peroksitin reaktör içerisinde bütünüyle tüketiminin sağlandığı optimum sürelerde devam ettirilmiş olup, her işletim sonunda reaktörden batık UF filtrasyonu yapılarak, 5L UF süzüntü suyu alınmıştır. Buradan alınan süzüntü suyu, MD filtrasyonuna tabi tutularak, uzun süreli bütünleşik sistemlerin ardışık sürekli işletimi sağlanmıştır. Lab pilot ölçekli ardışık sürekli her işletim başına ilave edilen kimyasalar (hidrojen peroksit ve demir), ve atıksu miktarları ile toplam işletim sayıları, Fenton, foto-Fenton (UVA-365) ve foto-Fenton (UVC-254) proseslerini içerir haliyle sırasıyla Tablo 2.8, 2.9, ve 2.10'da verilmiştir.

{İOP/batıkUF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtımlarda uygulanan konsantre geri devri veya tur sayıları ve toplam ardışık işletim sayıları, Tablo 2.11'de sunulmuştur.

Tablo 2.8. Kağıt endüstrisi atıksularının Fenton destekli {İOP/BatıkUF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları

İşletme Zamanı (gün)	1. Gün		2. Gün		3. Gün		4. Gün		5. Gün		6. Gün		7. Gün		8. Gün		9. Gün		10. Gün	Toplam
Arıtma İşletimi Sayısı	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	19
Reaktöre ham atıksu İlavesi (L)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	3	-	-	-	26
Reaktörden çekilen su hacmi (L)	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	5	-	-	-	5	15
MD' den konsantre geri devri (L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	2	-	-	-	4
Reaktöre ilave edilen Fe^{+2} miktarı (gr)	39,2	21,2	14,7	12,4	9,6	6,0	8,6	7,2	6,7	14,4	11,3	10,3	8,5	8,3	7,2	16,9	10,2	6,9	6,7	226,4
Reaktöre ilave edilen H_2O_2 miktarı (mL)	221,3	119,2	83,0	70,1	54,0	34,0	48,7	40,9	37,7	81,3	63,8	58,1	47,9	46,8	40,7	95,1	57,5	39	37,6	1276,7

Tablo 2.9. Kağıt endüstrisi atıksularının foto-Fenton (UVA) destekli {İOP/batık UF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları

İşletme Zamanı (gün)	1. Gün		2. Gün		3. Gün		4. Gün		5. Gün		6. Gün		7. Gün		8. Gün		9. Gün	
Arıtma İşletimi Sayısı	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Reaktöre ham atıksu İlavesi (L)	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
Reaktörden çekilen su hacmi (L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
MD' den konsantre geri devri (L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Reaktöre ilave edilen Fe^{+2} miktarı (gr)	1099,9	558,8	467,4	355	325	315,7	296,5	290	287	276	255	232	210	205	516,5	394,1	325,1	298,9
Reaktöre ilave edilen H_2O_2 miktarı (mL)	333,7	169,5	141,8	99,7	117,9	95,8	89,9	86,9	87,3	83,9	83,9	62,8	56,2	70,0	156,7	119,6	98,6	90,7

Tablo 2.10. (Devam) Kağıt endüstrisi atıksularının foto-Fenton (UVA) destekli İOP/batık UF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları

İşletme Zamanı (gün)	10. Gün		11. Gün		12. Gün		13. Gün		14. Gün		15. Gün	Toplam
Arıtma İşletimi Sayısı	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	1	29
Reaktöre ham atıksu İlavesi (L)	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	26
Reaktörden çekilen su hacmi (L)	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	5	15
MD' den konsantre geri devri (L)	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	4
Reaktöre ilave edilen Fe^{+2} miktarı (gr)	24,1	24,1	26,2	25,6	22,3	38,1	30,5	27,7	24,0	24,7	23,0	961,1
Reaktöre ilave edilen H_2O_2 miktarı (mL)	73,4	73,4	79,8	77,9	67,9	116,1	92,9	84,5	73,2	75,4	70,0	1855,6

Tablo 2.11. Kağıt endüstrisi atıksularının foto-Fenton (UVC) destekli {İOP/UF}/[MD] sisteminde uzun süreli arıtım, su geri kazanım ve konsantre arıtımı pilot ölçek deneylerinin ardışık sürekli işletme şartları

İşletme Zamanı (gün)	1. Gün		2. Gün		3. Gün		4. Gün		5. Gün		6. Gün		7. Gün		8. Gün		9. Gün	Toplam
Arıtma İşletimi Sayısı	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	17
Reaktöre ham atıksu İlavesi (L)	20	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	3	-	-	-	-	26
Reaktörden çekilen su hacmi (L)	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	5	-	-	-	5	15
MD' den konsantre geri devri (L)	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	2	-	-	-	-	4
Reaktöre ilave edilen Fe^{+2} miktarı (gr)	62,4	34,1	26,7	19,9	16,4	15,3	14,0	10,3	19,5	15,3	14,1	11,2	11,2	20,3	19,5	11,6	14,8	336,5
Reaktöre ilave edilen H_2O_2 miktarı (mL)	221,8	121,4	94,9	70,8	58,2	54,4	49,9	36,6	69,5	54,4	50,1	39,7	39,7	72,2	69,2	41,3	52,5	1196,4

Tablo 2.12. Sürekli işletimli tur (konsantre geri devri) ve toplam ardışık işletim sayıları

Atıksu Kaynağı	Uygulanan İOP/UF prosesi	Uygulanan membran prosesi	1. Tur	2.Tur	3.Tur	4.Tur	Toplam işletim sayısı
Kâğıt	Fenton/UF	MD	9	6	4	-	19
	UVA-Fenton/UF		14	9	6	-	29
	UVC-Fenton/UF		8	5	4	-	17

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Kesikli {Fenton/batıkUF}/[MP] sistemleri

Tez kapsamından önce yürütülen çalışmalarda yenilikçi sistem seçenekleri Taguchi deneysel tasarım ile planlanarak gerçekleştirilmiş ve yenilikçi hibrit İOP/batıkUF sistemindeki her bir proses (Fenton, UVA/UVC destekli Fenton) işletimi için optimum işletme şartları tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek giderim Fenton prosesi ile 56 dakikada %64,0 TOK ve %74,9 KOİ giderimi elde edilmiştir (Kılıçoğlu, 2015). Bu bilgiler ışığında tez kapsamında yürütülen sürekli deneylerin belirlenmesi için öncelikle Fenton/batık UF-$NF_{sıkı}$, Fenton/batık UF-TO, Fenton/batık UF-$NF_{gevşek}$-TO {Fenton/batık UF}/[TO/MD] ve {Fenton/batık UF}/[MD] entegre sistemleri ile kesikli şartlarda ön denemeler yapılarak çıkış suyu kalite değerleri hedeflenen yeniden kullanım suyu kalite değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında deneylerin yürütüldüğü optimum şartlar yine daha önce Kılıçoğlu, (2015) tarafından yapılan çalışmada belirlenen 3 L'lik reaktöründeki çalışma şartlarının tez kapsamında kullanılan 20'lik pilot ölçeğinde oluşturulabilmesi için lamba sayısı (ışık şiddeti), havalandırma hızı ve su çekim hızı değişkenleri baz alınarak ölçek büyütme işlemi yapılmıştır. Ön çalışmalar sonucu {Fenton/batıkUF}/[$NF_{sıkı}$] (b)-,{Fenton/batıkUF}/[TO] ve (c)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$/TO] %80 konsantre etme oranında {Fenton/batık UF}/[TO] sistemi ile çok düşük TO süzüntü akısı ve çıkış suyunda düşük giderim verimleri elde edilmesine rağmen, %50 konsantre etme oranında {Fenton/batık UF}/[TO-MD] sistemi ile 17,8 L/m^2 sa süzüntü akısında TOK değeri 15,3 mg/L'ye, KOİ değeri 68 mg/L'ye ve TÇK değeri 19,7 mg/L' ye kadar düşürülerek, MD prosesinin Fenton destekli İOP/batıkUF prosesine entegre edilmesi ve sürekli şartlarda kullanılabileceği doğrultusunda bir ışık oluşturmuştur. {Fenton/batıkUF}/[$NF_{sıkı}$] (b)-,{Fenton/batıkUF}/[TO] ve (c)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$/TO] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında çıkış suyu TOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü

akıları Tablo 3.1 ‘de ve {Fenton/batıkUF}/[TO/MD], {Fenton/batıkUF}/[MD] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında, çıkış suyu TOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü akıları Tablo 3.2‘de verilmiştir. Elde edilen düşük akı değerleri ve yüksek çıkış suyu TOK ve KOİ değerleri nedeniyle, deneysel çalışmaların devamında Fenton ve Foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) destekli İOP/batıkUF-MD entegre sistemleri ile kağıt endüstrisi atıksularının sürekli şartlarda arıtımı çalışılmıştır. Şekil 3.1’de ön denemelerde uygulanan tüm yenilikçi sistemlerin TOK, KOİ ve TÇK giderim verimleri ile kullanılan membranların süzüntü akı değerleri özet olarak verilmiştir. Buradan açıkça görüldüğü üzere, uygulanan tüm sistemler içinde en yüksek verimin {Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik sistemi ile elde edildiği söylenebilir. Buradan hareketle, çalışmada yürütülen sürekli deneylerde membran distilasyon (MD) prosesi kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Önerilen (a)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{sıkı}$] (b)-,{Fenton/batıkUF}/[TO] ve (c)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$/TO] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında çıkış suyuTOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü akıları

(a)								
Parametre	Birim	Ham Atıksu	{Fenton/batıkıUF}		{Fenton/batıkUF}/[$NF_{sıkı}$]			
			Fenton/Batık UF	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (50% konsantre)	Giderim Verimi (%)	Geri Kazanım Suyu (80% konsantre)	Giderim Verimi (%)
TOK	mg/L	358,2	227,6	36,5	89,7	75,0	119,2	66,7
KOİ	mg/L	1128	536	52,5	262,5	76,7	420	62,8
TÇK	mg/L	1691,5	1962	-	464,4	72,5	743	56,1
Akı	L/m^2 sa	-	440,1		182,1		185,3	
(b)								
Parametre	Birim	Ham Atıksu	{Fenton/batıkUF}		{Fenton/batıkUF}/[TO]			
			Fenton/batık UF	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (%50 konsantre)	Giderim Verimi (%)	Geri Kazanım Suyu (%80 konsantre)	Giderim Verimi (%)
TOK	mg/L	356,9	171,9	51,8	65	81,8	91,8	74,3
KOİ	mg/L	1904	470	75,3	181,3	90,5	320,8	83,2
TÇK	mg/L	1815	2009	-	297	83,6	620	65,8
Akı	L/m^2 sa	-	503,5		7,0		7,0	

Tablo 3.1. (Devam) Önerilen (a)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{sıkı}$] (b)-,{Fenton/batıkUF}/[TO] ve (c)-,{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$/TO] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında çıkış suyuTOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü akıları

(c)										
Parametre	Birim	Ham Atıksu	{Fenton/batıkUF}		{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$]				{Fenton/batıkUF}/[$NF_{gevşek}$ /TO]	
			Fenton/batık UF	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (%50 konsantre)	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (%80 konsantre)	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (% 50 konsantre)	Giderim Verimi (%)
TOK	mg/L	514,7	252,7	50,9	125,6	75,6	105,8	79,4	66	87,2
KOİ	mg/L	1928	848	56	418,6	78,3	356,0	81,5	195,2	89,9
TÇK	mg/L	3420	3240	5,3	780,5	77,2	655,6	80,8	133	96,1
Akı	L/m^2sa	-	395,0		22,3		24,9		7,7	

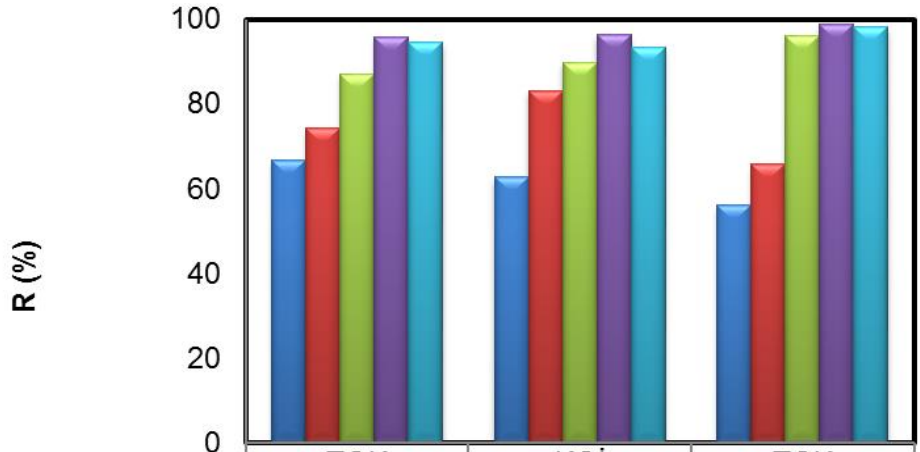
Tablo 3.2. (a)-,{Fenton/batıkUF}/[TO/MD] (b) {Fenton/batıkUF}/[MD] sistemlerinde farklı konsantre etme oranlarında,çıkış suyu TOK, KOİ ve TÇK değerleri, toplam verimleri ve membran süzüntü akıları

(a)

Parametre	Birim	Ham Atıksu	{Fenton/batıkUF}		{Fenton/batıkUF}/[TO/MD]	
			Fenton/batık UF	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (%50 konsantre)	Giderim Verimi (%)
TOK	mg/L	357	171,9	51,8	15,3	95,7
KOİ	mg/L	1904	320,8	83,2	68	96,4
TÇK	mg/L	1815	2009	-	19,7	98,9
Akı	L/m^2sa	-	503,5		17,8	

(b)

Parametre	Birim	Ham Atıksu	{Fenton/batıkUF}		{Fenton/batıkUF}/[MD]		{Fenton/batıkUF}/[MD]	
			Fenton/batık UF	Giderim Verimi (%)	Geri kazanım suyu (%50 konsantre)	Giderim Verimi (%)	Geri Kazanım Suyu (%80 konsantre)	Giderim Verimi (%)
TOK	mg/L	417	287,1	31,2	15,8	96,2	22,9	94,5
KOİ	mg/L	1168	716	38,7	56,8	95,1	75,4	93,5
TÇK	mg/L	1686	1840	-	22,3	98,7	30,8	98,2
Akı	L/m^2sa	-	494,6		20,8		17,3	



	TOK	KOİ	TÇK
İOP/UF-NFsıkı	66.7	62.8	56.1
İOP/UF-TO	74.3	83.2	65.8
İOP/UF-NFgevşek-TO	87.2	89.9	96.1
İOP/UF-TO-MD	95.7	96.4	98.9
İOP/UF-MD	94.5	93.5	98.2

Şekil 3.1. Kâğıt atıksuyunun {Fenton/batıkUF}/[MP ve/veya MD] bütünleşik sistemleri ile arıtım performansları

3.2. Sürekli İşletimli {İOP/batıkUF}/[MD] sistemleri

3.1.1. {Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi

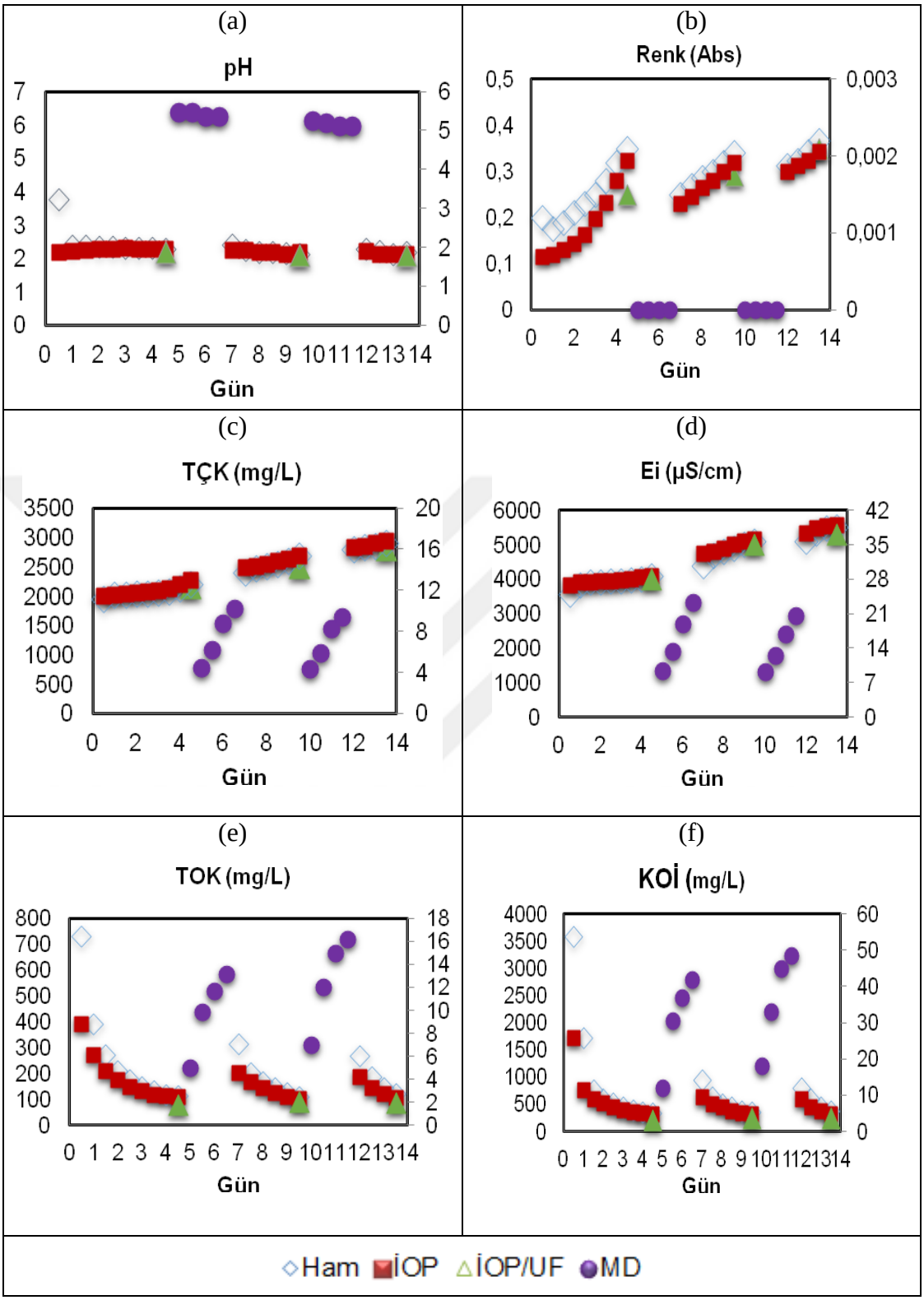
Atıksuyun yapılan karakterizasyon çalışmalarında, TOK değeri 729,2 mg/L olarak bulunmuş ve bu doğrultuda Fenton/batıkUF prosesinin gerçekleşmesi için Tablo 2.7' da verilen optimum işletme şartlarında H_2O_2/TOK (g/g) oranı 6, H_2O_2/Fe^{2+} (g/g) oranı 11 olacak şekilde demir ve hidrojen peroksit, Tablo 3.18'de verilen miktarlarda İOP/batık UF reaktörüne eklenmiştir. Reaktör içindeki atıksuda gerekli pH ayarlaması sülfirik asit ilavesi ile yapıldıktan sonra deneyler başlatılmıştır.Her işletimin sonunda başlangıçta reaktöre ilave edilen kimyasallar tükenmiş olup, günde iki işletim gerçekleştirilmiştir. Her işletimin başlangıcında Fenton/batıkUF reaktöründeki atıksuyun TOK değerine bağlı olarak gerekli hidrojen peroksit ve demir ilaveleri tekrarlanmıştır.

Yapılan ön denemeler ile, İOP/batıkUF reaktöründe oksidasyon sonrasında kalan atıksuyun TOK değeri 100-110 mg/L seviyelerine düşürüldükten sonra UF filtrasyonu gerçekleştirilmiş olup, daha sonra %60 konsantre etme oranında işletilen MD prosesi ile hedeflenen sulama suyu kriterlerine ulaşılabileceği sonucuna

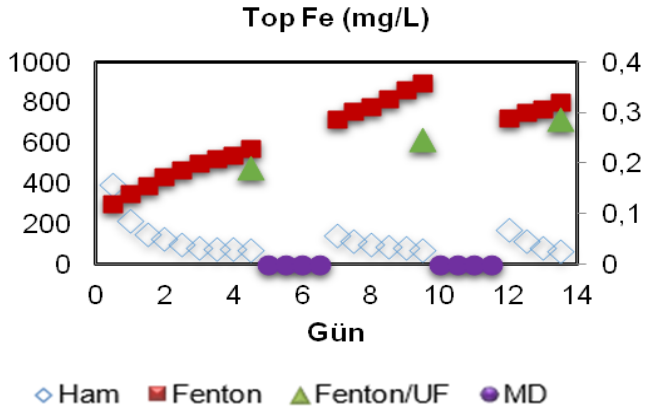
varılmıştır. Birinci turda 4,5 gün süren 9 işletim sonrasında reaktördeki TOK değeri istenen seviyeye (109,15 mg/L) düşürülmüş ve sonrasında UF membranı (UH050) ile 5 L su çekimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen UF çıkış suyuna membran distilasyon uygulanmış ve %60 geri kazanım oranında 20 C^o sıcaklık farkında iki gün süreyle MD reaktörü işletilmiştir. Daha sonra oluşan 2L MD konsantresi 3L ham kağıt atısuyu ile karıştırılarak pH ayarlaması yapıldıktan sonra Fenton/batık UF reaktörüne ilave edilmiş ve bu sayede reaktör hacmi 20 L'ye tamamlanmıştır. Reaktördeki suyun yeni TOK değerine bağlı olarak gerekli kimyasal ilavelerinden sonra 2. tur başlatılmış olup, Fenton/batıkUF reaktöründe oksidasyon TOK değeri yaklaşık 100-110 mg/L'ye düşene kadar tekrarlanmıştır. Fenton/batıkUF reaktöründe 2. turda gerçekleşen oksidasyon adımından sonra UF filtrasyonu ile 5 L süzüntü suyu tekrar MD prosesine tabi tutulmuştur. UF filtrasyonu ile süzüntü suyu eldesi beşinci, sekizinci ve onuncu günlerde olmak üzere 3 turda gerçekleşmiş olup, MD prosesinde oluşan konsantre akım Fenton/batık UF reaktörüne beşinci ve sekizinci günlerin 2. işletimlerinde geri devredilmiştir. 2. tur deneyler 6 işletim, 3. tur deneyler 4 işletim devam etmiş olup İOP/batıkUF deneyleri 9,5 günde tamamlanmıştır.

Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF ve sonrası MD bütünleşik membran sisteminde pH, Renk, TÇK, Ei, TOK, KOİ değişimleri ham atıksu, Fenton, Fenton/batıkUF ve MD çıkış suları için Şekil 3.2'de ayrı ayrı verilmiştir. Toplam 10 günlük deney süresince her işletim sonundaki toplam demir konsantrasyonları da ham atıksu, Fenton, Fenton/batıkUF ve MD çıkış suları için Şekil 3.3 deki gibidir. Şekil 3.4'de ise organik madde giderimi açısından {Fenton/UF} prosesi ile {Fenton/UF}/[MD] sistemi TOK ve KOİ giderim verimleri üzerinden karşılaştırılmıştır. Batık UF ve MD membran distilasyon kararlı hal akıları UF için 3 tur, MD için 2 işletim olmak üzere Şekil 3.5'da gösterilmiştir. MD işletimlerinde %60 geri kazanım için 2 gün gerekmektedir. Bunun için günde 360 dk olmak üzere her gün için toplamda 720 dk MD işletilmiştir. MD işletimi süresince her 180. dk da ölçülen su kalite parametreleri ile birlikte kararlı hal akılarıda Şekil 3.2 ve Şekil 3.5 da gösterilmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü üzere pH parametresi Fenton/batık UF reaktöründe kararlı halde ham atıksu, Fenton oksidasyonu sonrası ve Fenton/UF filtrasyon çıkışında yaklaşık 2,1 civarında iken, çıkış suyu distile su akımında 5,1 değerine çıkmıştır. Konsantre olma etkinliğine bağlı olarak, TÇK konsantrasyonu 9,4

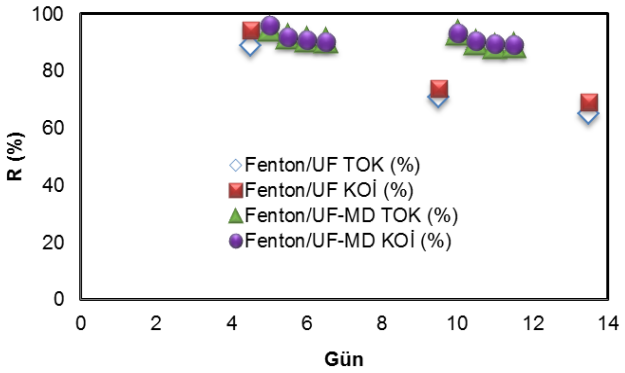
mg/L; Ei konsantrasyonu 20,66 µS/cm değerlerini alırken, renk ve Şekil 3.3'de verilen toplam demir değişimlerinden bu iki kalite parametresinin tamemen giderildiği görülmektedir. Atıksudaki organik madde giderimi ile suyun yeniden kullanılabilirliğinin hedeflendiği bu çalışmada, {Fenton/batıkUF} prosesi ile {Fenton/batıkUF}/[MD] entegre sisteminin performansları karşılaştırıldığında süzüntülerdeki TOK değerleri sırasıyla 85,7 mg/L ve 16,2 mg/L iken; KOİ değerleri sırasıyla 248 mg/L ve 48,6 mg/L'dır. Şekil 3.4'de verildiği şekliyle, kararlı hal durumunda {Fenton/batıkUF} prosesi ile 875 L/m^2 sa süzüntü akısında TOK ve KOİ giderimi sırasıyla %65 ve %69,15 seviyelerinde olup, {Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi ile 15,43 L/m^2 sa MD akısında TOK ve KOİ giderim verimleri yaklaşık %89,3 seviyelerindedir.



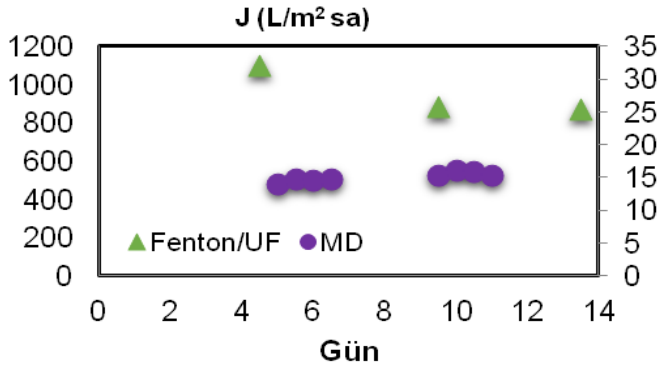
Şekil 3.2. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde pH, (b) Renk, (c) TÇK, (d) Ei, (e) TOK, (f) KOİ değişimleri (Sol eksen; Ham, Fenton, Fenton/UF sonuçlarını, sağ eksen; MD sonuçlarını vermektedir.)



Şekil 3.3. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde Top Fe değişimi



Şekil 3.4. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde organik madde giderim performansı

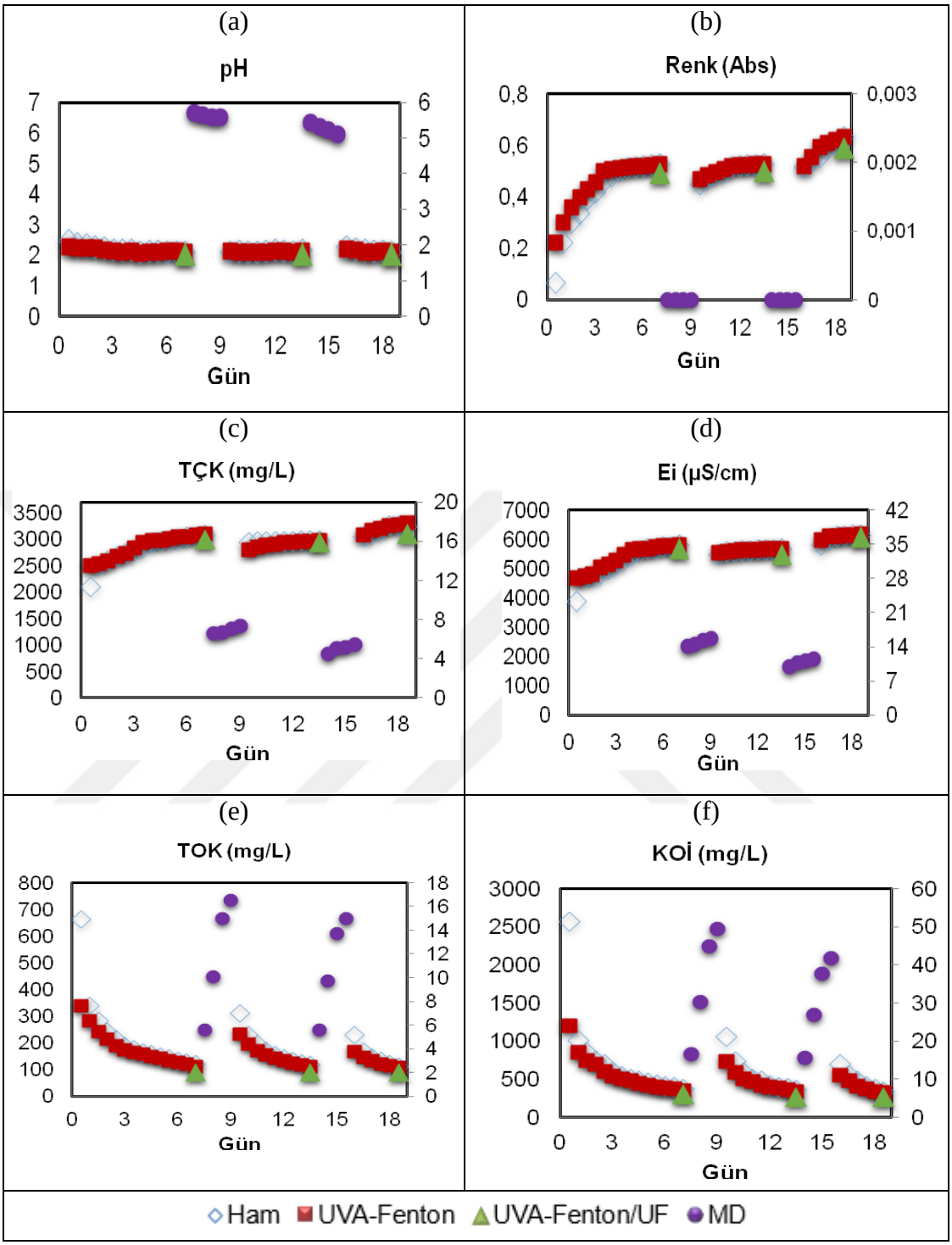


Şekil 3.5. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batıkUF-MD bütünleşik membran sisteminde akı değişimi

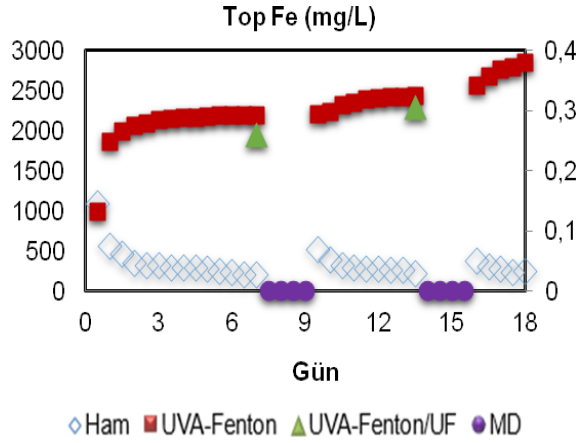
3.1.2. {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi

Atıksuyun yapılan karakterizasyon çalışmalarında, TOK değeri 663,9 mg/L olarak bulunmuş ve bu doğrultuda optimum işletme şartlarında {Fenton/batıkUF}/[MD] prosesi işletme esasları ile aynı şekilde işletilmiştir. Birinci turda 7 gün süren 14 işletim sonrasındaki deneylerde reaktördeki TOK konsantrasyonu 113,09 mg/L'ye düştüğünden, UF (UP050) filtrasyonu ile reaktörden 5 L su çekimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen UF çıkış suyuna membran distilasyon uygulanmış ve %60 geri kazanım oranında 20 C^o sıcaklık farkında iki gün süreyle MD reaktörü işletilmiştir. %60 geri kazanım oranında işletildiğinde oluşan 2 L MD konsantresi 3 L ham kağıt atısuyu ile karıştırılarak pH ayarlaması yapıldıktan sonra Fenton/batıkUF reaktörüne ilave edilmiş ve bu sayede reaktör hacmi 20 L'ye tamamlanarak 2. tur deneyler başlatılmıştır.

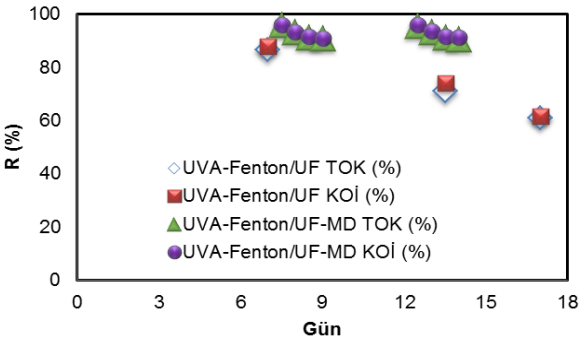
Reaktördeki suyun yeni TOK değerine bağlı olarak gerekli kimyasal ilavelerinden sonra Fenton/batık UF reaktöründe oksidasyon TOK değeri yaklaşık 100-110 mg/L'ye düşene kadar tekrarlanmıştır. Fenton/batık UF reaktöründe 2. turda gerçekleşen oksidasyon adımı 9 işletim sürmüş ve daha sonraİOP/batık UF reaktöründeki atıksuyun 5 L'si UF filtrasyonu ile reaktörden çekilerek MD prosesine tabi tutulmuştur. UF filtrasyonu ile süzüntü suyu eldesi yedinci, onikinci ve onbeşinci günlerde gerçekleşmiş olup, MD prosesinde oluşan konsantre akım Fenton/batık UF reaktörüne sekizinci ve onüçüncü günlerin 1. işletimlerinde geri devredilmiştir. 2. tur deneyler 9 işletim, 3. tur deneyler 6 işletim devam etmiş olup İOP/batık UF deneyleri 14,5 günde tamamlanmıştır. Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batık UF ve sonrası MD bütünleşik membran sisteminde pH, Renk, TÇK, Ei, TOK, KOİ değişimleri ham atıksu, UVA-Fenton, UVA-Fenton/batık UF ve MD çıkış suları için Şekil 3.6'da ayrı ayrı verilmiştir. Deney süresince her işletim sonundaki toplam demir konsantrasyonları da ham atıksu, Fenton, Fenton/batık UF ve MD çıkış suları için Şekil 3.7'deki gibidir. Şekil 3.8'de ise organik madde giderimi açısından {UVA-Fenton/batıkUF} prosesi ile {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi TOK ve KOİ giderim verimleri üzerinden karşılaştırılmıştır. Batık UF ve MD membran distilasyon kararlı hal akıları Şekil 3.9'da gösterilmiştir



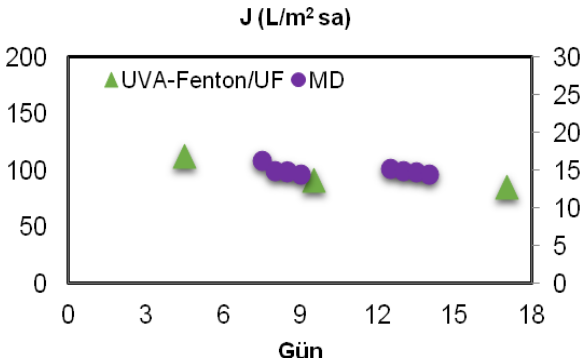
Şekil 3.6. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/UF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde (a) pH, (b) Renk, (c) TÇK, (d) Ei, (e) TOK, (f) KOİ değişimleri (Sol eksen; Ham, Fenton, Fenton/UF sonuçlarını, sağ eksen; MD sonuçlarını vermektedir.)



Şekil 3.7. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde Top Fe değişimi



Şekil 3.8. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde organik madde giderim performansı

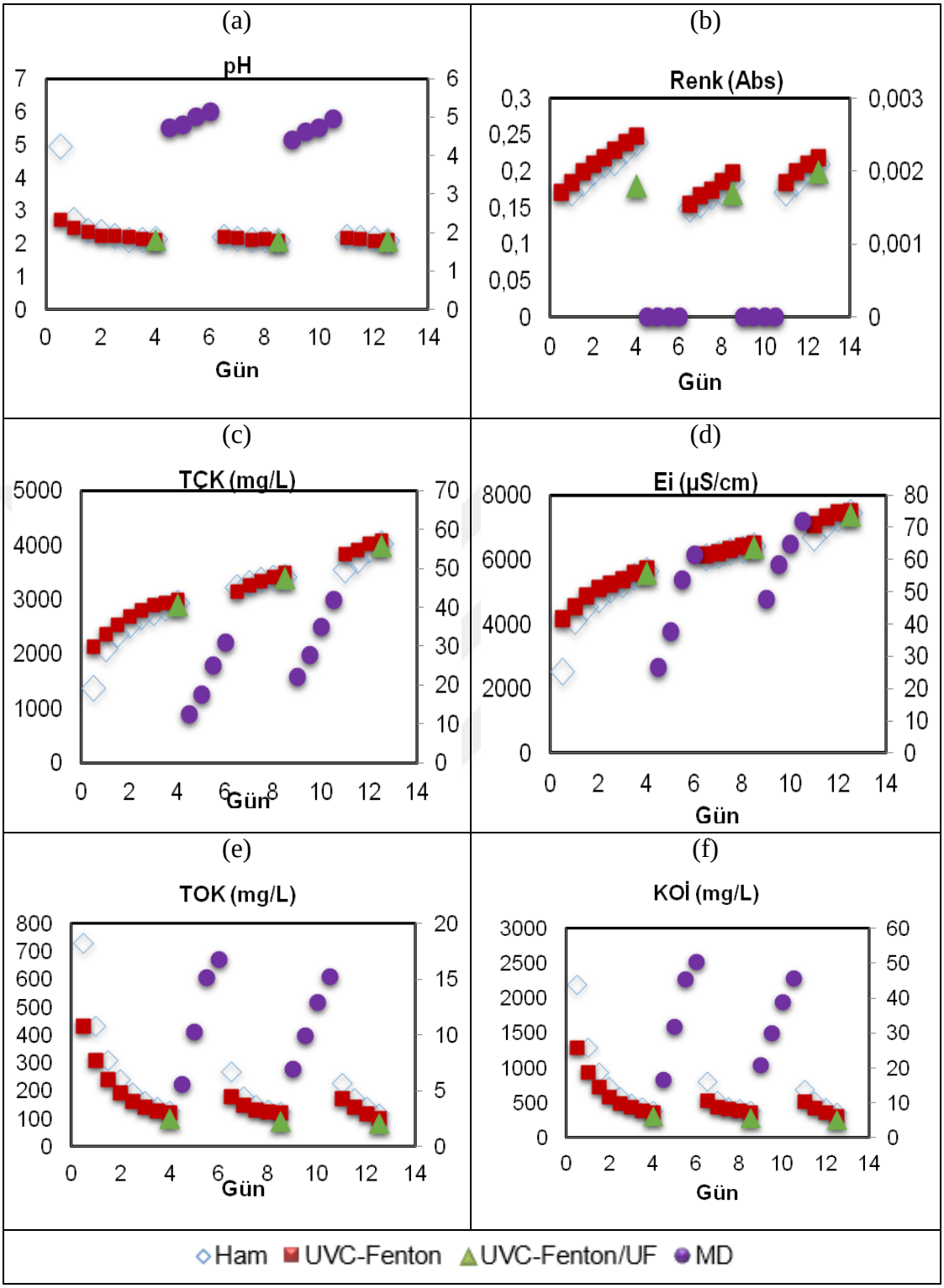


Şekil 3.9. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde akı değişimi

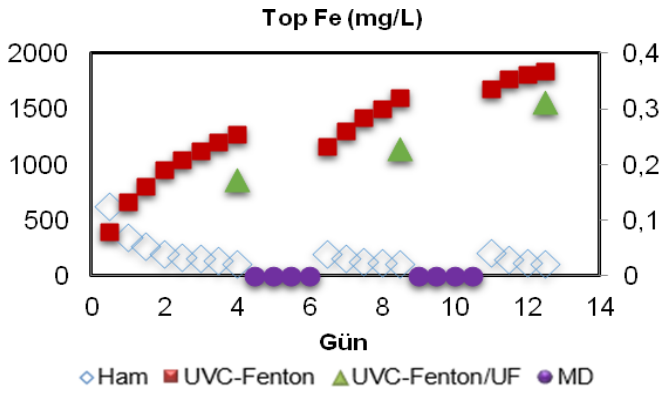
3.1.3. {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi

Ham kağıt atıksuyunun TOK değeri 729,22 mg/L olarak bulunmuş olup,UVC-Fenton oksidasyonun deneyleri, günde 2 işletim üzerinden her işletimin başında reaktöre atıksuyun TOK değerine bağlı olarak gereken hidrojen peroksit ve demir ilaveleri yapılarak gerçekleşmiştir. 4 gün (8 işletim) süren 1. tur sonunda reaktördeki TOK değeri istenen seviyeye (120,7mg/L) indirilmiş ve sonrasında UF membranı (UH050) ile 5 L su çekimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra UF filtrasyonundan elde edilen süzüntü suyuna membran distilasyon uygulanmış ve %60 geri kazanım oranında 20 ^{0}C sıcaklık farkında iki gün süreyle MD reaktörü işletilmiştir. Daha sonra oluşan 2L konsantre suyu 3L ham kağıt atıksuyu ile karıştırılarak pH ayarlamasından sonra tekrar Fenton/batık UF reaktörüne ilave edilmiş ve tekrar UVC-Fenton oksidasyonuna tabi tutulmuştur. 2. tur deneyler 5 işletim, 3. tur deneyler 4 işletim devam etmiş olup İOP/batık UF deneyleri 9 günde tamamlanmıştır.

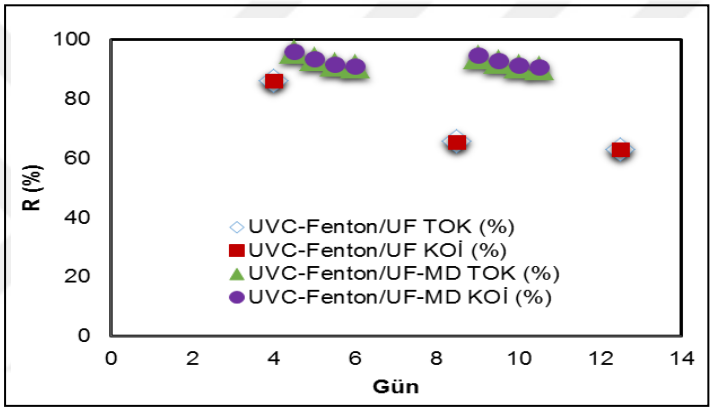
Sürekli işletimli önerilen Fenton destekli İOP/batık UF ve sonrası MD bütünleşik membran sisteminde pH, Renk, TÇK, Ei, TOK, KOİ değişimleri ham atıksu, UVC-Fenton, UVC-Fenton/batık UF ve MD çıkış suları için Şekil 3.10'da ayrı ayrı verilmiştir. Deney süresince her işletim sonundaki toplam demir konsantrasyonları da ham atıksu, UVC-Fenton, UVC-Fenton/batık UF ve MD çıkış suları için Şekil 3.11'deki gibidir. Şekil 3.12'de ise organik madde giderimi açısından {UVC-Fenton/batıkUF} prosesi ile {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemi TOK ve KOİ giderim verimleri üzerinden karşılaştırılmıştır. Batık UF ve MD membran distilasyon kararlı hal akıları Şekil 3.13'de gösterilmiştir.



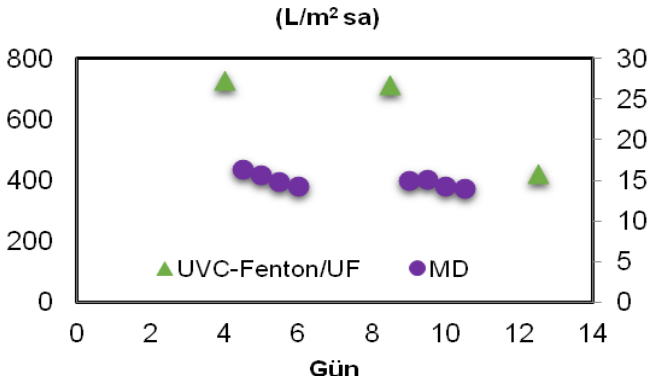
Şekil 3.10. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/UF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde (a) pH, (b) Renk, (c) TÇK, (d) Ei, (e) TOK, (f) KOİ değişimleri (Sol eksen; Ham, İOP, İOP/UF sonuçlarını, sağ eksen; MD sonuçlarını göstermektedir.)



Şekil 3.11. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde Top Fe değişimi



Şekil 3.12. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD]bütünleşik membran sisteminde organik madde giderim performansı



Şekil 3.13. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde akı değişimi

3.3. Sürekli İşletimli {İOP/batıkUF}/[MD] Sistemlerinin Karşılaştırılması

Fenton destekli ve Foto-Fenton destekli {İOP/batıkUF}/[MD] entegre membran arıtma sistemlerinde uzun süreli işletimlerle kararlı hale ulaşıldığında her bir proses adımı için organik madde ve renk giderim performansları Şekil 3.14'de özetlenmiştir. Bu sistemlerin geri kazanım suyu kalitesi ve toplam sistem verimleri sırasıyla Tablo 3.3, Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'da ayrı ayrı sunulmuştur.

Fenton destekli ve Foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) destekli {İOP/batıkUF}/[MD] entegre membran arıtma sistemleri ile kağıt atıksularının {İOP/batıkUF} prosesi ile arıtımı sonrasında elde edilen UF çıkış suyunun MD ile konsantre modda işletilerek %60'lara kadar konsantre edilebildiği görülmüştür. Oluşan MD konsantreleri ise belirli günlerde Fenton/batık UF reaktörüne geri devredilerek, atıksu ile birlikte konsantre bertarafını da içerisine alan bir yaklaşımla kararlı hal durumu bozulmadan geri kazanım suyu temin edilebilmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm sistemlerde pH ve sadece {Fenton/batıkUF}/[MD] sisteminde TOK ve KOİ parametreleri hariç; diğer iki sistemin çıkış suyu kalite değerlerinin literatürde verilen ve hedeflenen yeniden kullanım suyu kriterleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Fenton destekli {Fenton/UF}/[MD] sistemideki TOK ve KOİ değerlerini karşıladığı görülmüştür.

{Fenton/batıkUF}/[MD], {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD], {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sistemlerinde, MD işletimleri sonu 3 ölçüm ortalama değerleri TOK için sırasıyla 16,2 mg/L, 15,0 mg/L, 15,3 mg/L; KOİ için sırasıyla 48,6 mg/L, 42 mg/L ve 45,9 mg/L bulunmuştur.

Tablo 3.3. Sürekli işletimli önerilen {Fenton/batıkUF}/[MD] ile bütünleşik membran sisteminde geri kazanım suyu eldesi ve toplam verim

Parametre	Birim	Ham atıksu	{Fenton/batıkUF}/[MD]		
			Konsantre Atıksu	Geri Kazanım Suyu	Toplam Verim (%)
pH	-	6,09	2,04	5,1	-
Sıcaklık	^{0}C	25	25	25	-
İletkenlik	µS/cm	1974	5640	20,66	99,6
TÇK	mg/L	995	2980	9,4	99,7
ÇO_2	mg/L	1,53	8,58	0,0	100
KOİ	mg/L	3584	420	48,6	87,4
TOK	mg/L	729,2	129,8	16,2	86,6
AKM	mg/L	82,9	-	-	-
AOX	mg/L	1,815	5,63	1,13	79,9
Bulanıklık	NTU	190	169	0,27	99,8
Amonyak	mg/L	18,2	45,70-	0,28	99,4
λ436	abs	0,751	0,372	0,0	100
λ525		0,142	0,098	0,0	100
λ620		0,014	0,013	0,0	100
Nitrat	mg/L	7,1	7,22	0,05	99,3
Sülfat	mg/L	919	2441	2,0	99,9
Klorür	mg/L	97,5	96,5	0,0	100
Demir II	mg/L	2,51	30,7	0,0	99,9
Demir III	mg/L	14,7	757,8	0,0	100
Toplam Demir	mg/L	17,21	788,5	0,0	99,9
Toplam Azot	mg/L	25,3	52,9	0,34	99,4
Toplam Sertlik	mg/L	55,6	41,4	1,21	97,1
Fenol	mg/L	6,5	-	0,04	99,8

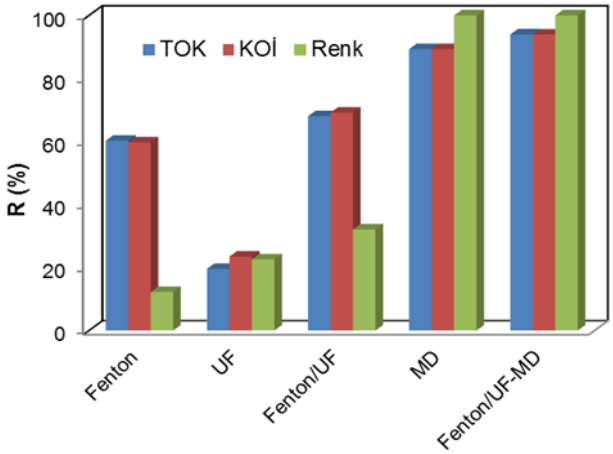
Tablo 3.4. Sürekli işletimli önerilen {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde geri kazanım suyu eldesi ve toplam verim

Parametre	Birim	Ham Atıksu	{UVA-Fenton/batıkUF}/[MD]		
			Konsantre Atıksu	Geri Kazanım Suyu	Toplam Verim (%)
pH	-	6,09	<2	5,12	-
Sıcaklık	0C	25	25	25	-
İletkenlik	µS/cm	1974	6630	11,56	99,8
TÇK	mg/L	995	3530	5,46	99,9
ÇO_2	mg/L	1,53	9,03	-	-
KOİ	mg/L	3584	368	42,0	89,13
TOK	mg/L	729,2	114,8	15,0	88,84
AKM	mg/L	82,9	-	-	-
AOX	mg/L	1,815	1,21	0,57	52,9
Bulanıklık	NTU	190	51,1	0,42	99,2
Amonyak	mg/L	18,2	79,5	0,0	100
λ436	A	0,751	0,987	0,0	100
λ525		0,142	0,244	0,0	100
λ620		0,014	0,049	0,0	100
Nitrat	mg/L	7,1	8,0	0,16	98
Sülfat	mg/L	919	3025	0,0	100
Klorür	mg/L	97,5	167	0,0	100
Demir II	mg/L	2,51	12,1	0,0	100
Demir III	mg/L	14,7	3591	0,0	100
Toplam Demir	mg/L	17,21	3603	0,0	100
Toplam Azot	mg/L	25,3	87,5	0,16	99,8
Toplam Sertlik	mg/L	55,6	55	0,04	99,9
Fenol	mg/L	6,5	-	0,06	99,5

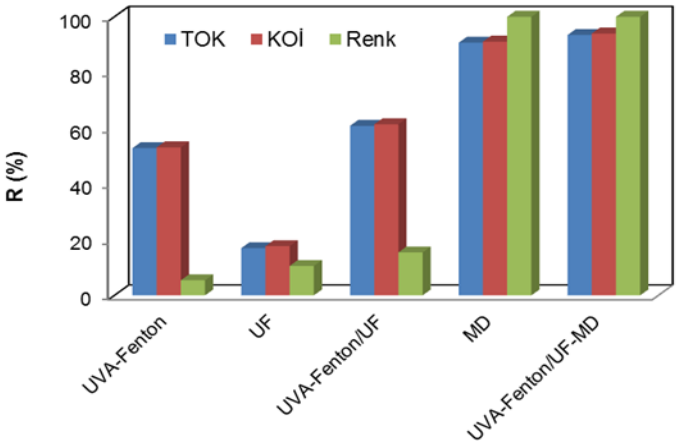
Tablo 3.5. Sürekli işletimli önerilen {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] bütünleşik membran sisteminde geri kazanım suyu eldesi ve toplam verim

Parametre	Birim	Ham atıksu	{UVC-Fenton/batık UF}/[MD]		
			Konsantre Atıksu	Geri Kazanım Suyu	Toplam Verim (%)
pH	-	6,09	2,07	4,95	-
Sıcaklık	0C	25	25	25	-
İletkenlik	µS/cm	1974	7510	61,7	99,2
TÇK	mg/L	995	4030	30,9	99,2
ÇO_2	mg/L	1,53	8,24	9,84	-
KOİ	mg/L	3584	339	45,9	85,1
TOK	mg/L	729,2	113,7	15,3	85,2
AKM	mg/L	82,9	-	-	-
AOX	mg/L	1,815	9,24	1,01	89,1
Bulanıklık	NTU	190	29,4	0,51	98,3
Amonyak	mg/L	18,2	22,9	0,14	99,4
λ436	A	0,570	0,421	0,0	100
λ525		0,138	0,164	0,0	100
λ620		0,051	0,102	0,0	100
Nitrat	mg/L	7,1	9,2	0,29	96,8
Sülfat	mg/L	919	7680	6,6	99,9
Klorür	mg/L	97,5	182,9	0,0	100
Demir II	mg/L	2,51	45	0,0	95,2
Demir III	mg/L	14,7	1509	0,0	100
Toplam Demir	mg/L	17,21	1554	0,0	99,8
Toplam Azot	mg/L	25,3	32,1	0,43	98,7
Toplam Sertlik	mg/L	55,6	9,3	0,58	93,8
Fenol	mg/L	6,5	-	0,01	99,9

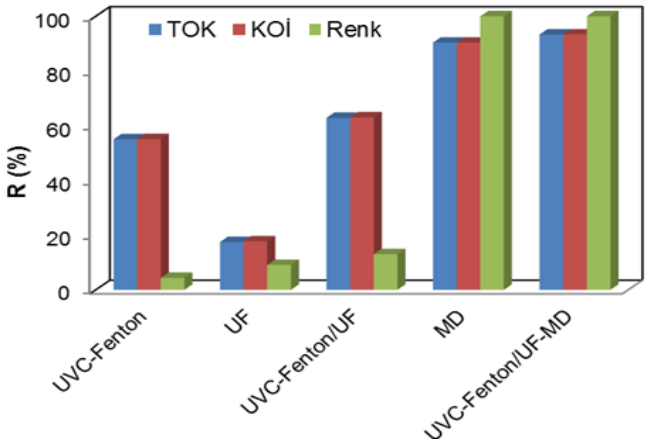
(a)



(b)



(c)



Şekil 3.14. Sürekli işletimli önerilen (a) {Fenton/batıkUF}/[MD] (b) {UVA-Fenton/batıkUF}/[MD] (c) {UVC-Fenton/batıkUF}/[MD] sistemlerinde organik madde ve renk giderim performansları

3.4. Konsantre Yönetimi: Analizler, Sınıflandırma ve Değerlendirmeler

Bu tez kapsamında, bütünleşik İOP/MP kombinasyonunda oluşacak konsantre atıklar (atık sıvılar) için daha önceki çalışmalarla kesikli olarak elde edilen konsantre analizlerinden yola çıkılarak sürekli işletilen sistemler için konsantre atıkların tehlike sınıflamaları yapılarak, arıtma seçenekleri içerisinde değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Üretilen membran konsantre akımlarının farklı bertaraf etme yöntemleri ile (insinerasyon, düzenli depolama, merkezi endüstriyel atıksu arıtma tesisine verme) yönetimi değerlendirilerek, sistemler bütününde en uygun çevresel konsantre yönetim metodolojisi"ne karar verilmiştir. Bunun için temel ölçüt de, İOP reaktöründeki atıksu kalitesinin membran çıkış suyu kalitesini bozmadığı zamana/şartlara göre uzun süreli işletimin deneysel işletimlerde sağlanması olmuştur.

Kağıt atıksularının {İOP/batık UF} proseste Fenton ve foto-Fenton (UVA ve UVC) kesikli oksidasyonu sonrası konsantrelerinde analiz/içerik belirleme sonuçları ile tehlikelilik özellikleri, bertaraf/geri kazanım yöntemleri ve yeniden kullanım alternatiflerinin değerlendirmeleri sırasıyla Tablo 3.6 ile 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.6. Kağıt atıksularının İOP/batıkUF MP sistemleri ile arıtımı sonucunda oluşan konsantre akımının {İOP/batıkUF} prosesinde Fenton ve Foto-Fenton (UVA ve UVC) oksidasyonu sonrası konsantrelerinde analiz/içerik belirleme sonuçları

Numune Kodları	Fiziko-kimyasal Analiz	Organik İçerik	İnorganik İçerik	Akut Toksisite (balıklarda)	Akut Toksisite (farelerde)
K1 Fenton	-Asidik ve nötral -Yağ ve gres 2,05 mg/L olup SKKY'ye göre düşüktür. -KOİ 1456 mg/L olup evsel atıksuların yaklaşık 3 katıdır. -$ÇO_2$ 8,30 mg/L ile risk oluşturmaz.	-FTIR analizi sonucunda zayıf aromatk halka ve güçlü alkil gerilimi gözlemlenmiştir. Alifatik bileşiklerin olabileceği söylenmiştir. -GC-MS ile yapılan ölçümlerde uçucu/yarı uçucu organiklere rastlanmamıştır.	-ICP-MS analizleri sonucunda inorganik açıdan AAY'ye göre tehlikesiz özelliktedir.	ZSF=1 Tehlikesiz	Global Harmonize Sistemine göre kategori 5 (GHS 5) veya sınıflandırılamayan LD50 değeri >10000 mg/kg vücut ağırlığı
K2 Foto-Fenton (UVA-365)	-Asidik ve nötral -Yağ ve gres 1,91 mg/L olup SKKY'ye göre düşüktür. -KOİ 1451 mg/L olup evsel atıksuların yaklaşık 3 katıdır. -$ÇO_2$ 7,12 mg/L ile risk oluşturmaz.	-FTIR analizi sonucunda zayıf aromatk halka ve güçlü alkil gerilimi gözlemlenmiştir. Alifatik bileşiklerin olabileceği söylenmiştir. -GC-MS ile yapılan ölçümlerde uçucu/yarı uçucu organiklere rastlanmamıştır.	-ICP-MS analizleri sonucunda inorganik açıdan AAY'ye göre tehlikesiz özelliktedir.	ZSF=1 Tehlikesiz	Global Harmonize Sistemine göre kategori 5 (GHS 5) veya sınıflandırılamayan LD50 değeri >10000 mg/kg vücut ağırlığı
K3 Foto-Fenton (UVC-365)	-Asidik ve nötral -Yağ ve gres 0,77 mg/L olup SKKY'ye göre düşüktür. -KOİ 1223 mg/L olup evsel atıksuların yaklaşık 3 katıdır. -$ÇO_2$ 8,39 mg/L ile risk oluşturmaz.	-FTIR analizi sonucunda zayıf aromatk halka ve güçlü alkil gerilimi gözlemlenmiştir. Alifatik bileşiklerin olabileceği söylenmiştir. -GC-MS ile yapılan ölçümlerde uçucu/yarı uçucu organiklere rastlanmamıştır.	-ICP-MS analizleri sonucunda inorganik açıdan AAY'ye göre tehlikesiz özelliktedir.	ZSF=1 Tehlikesiz	Global Harmonize Sistemine göre kategori 5 (GHS 5) veya sınıflandırılamayan LD50 değeri >10000 mg/kg vücut ağırlığı

Tablo 3.7. Kağıt atıksularının etkinliği bilinen sistemler ile arıtımı sonucunda oluşan konsantre akımının {İOP/batıkUF} prosesinde Fenton ve Foto-Fenton (UVA ve UVC) oksidasyonu sonrası konsantrelerinde tehlikelilik özellikleri, bertaraf/geri kazanım yöntemleri ve yeniden kullanım alternatifleri

Örnek No	Fenton Prosesi	Foto-Fenton (UVA-365)	Foto-Fenton (UVC-254)
AYY Analiz Sonucu	Tehlikeli (Zararlı) Atık	Tehlikeli (Zararlı) Atık	Tehlikeli (Zararlı) Atık
Tehlikelilik Özelliği	H4-Tahriş Edici H5-Zararlı	H4-Tahriş Edici H5-Zararlı	H4-Tahriş Edici H5-Zararlı
Bertaraf/Geri Kazanım Yöntemi			
Düzenli Depolama	Nem içeriğinin <%50 olması ve pH dengelenmesi halinde mümkün; ayrıca EK-2 analizi yapılarak depolama sınıfı belirlenmeli	Nem içeriğinin <%50 olması ve pH dengelenmesi halinde mümkün; ayrıca EK-2 analizi yapılarak depolama sınıfı belirlenmeli	Nem içeriğinin <%50 olması ve pH dengelenmesi halinde mümkün; ayrıca EK-2 analizi yapılarak depolama sınıfı belirlenmeli
Yakma (Lisanslı)	Kek haline kadar (yaklaşık %60-70) mekanik susuzlaştırma yapılması halinde yakma için organik içeriği uygun	Kek haline kadar (yaklaşık %60-70) mekanik susuzlaştırma yapılması halinde yakma için organik içeriği uygun	Kek haline kadar (yaklaşık %60-70) mekanik susuzlaştırma yapılması halinde yakma için organik içeriği uygun
Katılaştırma	Zeolit, perlit, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve/veya çimento ile katılaştırma yapılabilir. pH değeri açısından kireç ile katılaştırılmasında yüksek verim alınması olasıdır, denenmelidir.	Zeolit, perlit, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve/veya çimento ile katılaştırma yapılabilir. pH değeri açısından kireç ile katılaştırılmasında yüksek verim alınması olasıdır, denenmelidir.	Zeolit, perlit, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve/veya çimento ile katılaştırma yapılabilir. pH değeri açısından kireç ile katılaştırılmasında yüksek verim alınması olasıdır, denenmelidir.
Dengeleme+Distilasyon	pH nötralizasyonuna ilaveten vakum distilasyonu ile organik açıdan zengin yan ürün üretimi denenmelidir (farklı reaktifler ile farklı yan ürünlerin üretimi mümkün olabilir)	pH nötralizasyonuna ilaveten vakum distilasyonu ile organik açıdan zengin yan ürün üretimi denenmelidir (farklı reaktifler ile farklı yan ürünlerin üretimi mümkün olabilir)	pH nötralizasyonuna ilaveten vakum distilasyonu ile organik açıdan zengin yan ürün üretimi denenmelidir (farklı reaktifler ile farklı yan ürünlerin üretimi mümkün olabilir)
Yeniden Kullanım			
Dengeleme+Distilasyon sonrası	Kek kıvamındaki atığın tarımda gübre kullanımı denenmelidir (Sodyum içeriği kısıtlayıcı olabilir)	Kek kıvamındaki atığın tarımda gübre kullanımı denenmelidir (Sodyum içeriği kısıtlayıcı olabilir)	Kek kıvamındaki atığın tarımda gübre kullanımı denenmelidir (Sodyum içeriği kısıtlayıcı olabilir)
Merkezi atıksu arıtmaya vererek	Arıtılmış sular tehlikeli atık grubunda yer alsa bile, ön arıtılmış atıksu kapsamında değerlendirilerek; uygun debi ve/veya karışım oranları sağlanmak şartıyla ya merkezi endüstriyel atıksu arıtma tesisi ya da kentsel atıksu arıtma tesisinde verilerek paçallama yapılmak suretiyle nihai arıtım sayesinde bertaraf edilebilir.		

14.03.2005 tarih ve 25755 sayılı "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği"'nde "Tanımlar" başlığı altında RG-4/9/2009-27339 ile değiştirilmiş "tehlikeli atık" tanımı dahilinde, "Ayrıca doğal karakterleri ya da oluşmalarına neden olan aktiviteye bağlı olarak bu Yönetmeliğin ekinde yer alan EK-3 A'da veya EK-3-B'de bulunup E-4'te verilen maddeleri içeren atıkların, Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliğin ekinde yer alan EK-III A'daki özelliklerden bir veya birkaçına sahip olmaları ve aynı Yönetmeliğin ekinde yer alan EK-III B'de verilen tehlikeli özellikleri göstermeleri durumunda tehlikeli atık olarak sınıflandırılan atıkları ifade eder" denmektedir. İlgili tanımın altı çizili verilmiş kısmından, mevzuat hükümlerine göre H3-H8 ile H10-H11 özelliklerinden bir ya da birkaçını barındıran atıkların, "M kodlu muhtemel tehlikeli atık" olarak değil, "A kodlu tehlikeli atık" olarak değerlendirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmaktadır.

Tablodaki sonuçlar ve ilgili mer'i mevzuatlardan yapılan değerlendirmeler; etkinliği bilinen ve önerilen sistemlerle üretilen nihai konsantre atıksuların, "1902: Atıkların fiziksel/kimyasal arıtımından kaynaklanan atıklar" kodu altındaki "190211*: Tehlikeli maddeler içeren diğer atıklar" kapsamında olduğu ve "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği"' uyarınca bu atıkların "Tehlikeli Atık" sınıfında yer aldığı sonucunu ortaya koymuştur. Konsantre atıkların sahada nihai bertarafları için pratikte tercih edilebilir 3 bertaraf etme yöntemi olarak;

- İnsinerasyonla yakma,
- Düzenli depolama ve,
- Merkezi arıtma tesisine vererek arıtma,

olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemler esas alınarak, yoğun su tüketimli endüstrilerin atıksularının arıtıldığı tesislerde, günlük yüksek debilerde bertaraf edilecek nihai konsantre atıksu oluşumları söz konusu olabileceğinden, bu atıkların doğrudan düzenli depolama yapılmasının, pratikte tercih edilir bir uygulama metodu olmayacağı değerlendirilmiştir. Tez kapsamında önerilen sistemlerin konsantre atık bertaraf yöntemlerinin 2 ana esasta uygulanmasına karar verilmiştir. Bunlar;

1.Sıfır Sıvı Deşarjı: Konsantre atığın, tesise yaklaşık 10 km mesafede olduğu varsayılan bir insinerasyon tesisinde yakılarak kalan katısının endüstriyel nihai düzenli depolama sahasında depolanarak bertarafının sağlandığı uygulamayı,

2.Sıfıra Yakın Sıvı Deşarjı: Konsantre atığın, yine tesise yaklaşık 10 km mesafede konuşlandığı varsayılan bir merkezi endüstriyel atıksu arıtma tesisinde arıtılması sonrası kanala/alıcı ortama deşarj edilerek bertarafının sağlandığı uygulamayı ifade etmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yoğun su tüketimi bulunan endüstriler için temsil edici olarak seçilen kağıt endüstrisi atık suları bütünleşik ileri oksidasyon/membran filtrasyon sistemi ile arıtılarak yenilikçi arıtma sistemleri geliştirilmiştir. Kağıt atıksularından su geri kazanımında, çıkış suyu kalitesi değerlerinin İOP/batık UF prosesi ile entegre edilen [$NF_{sıkı}$], [TO] ve [$NF_{gevşek}$/TO] uygulama düzenlerinin tümü için sağlanamamıştır. Buna karşın [MD] ve [TO/MD] uygulamalarında hedef çıkış suyu kalite değerleri sağlanmış olmakla birlikte, [MD]'de daha yüksek süzüntü suyu akısı elde edilmiş ve prosesin tek adım içerikli olması (aynı zamanda daha kolay konsantre yönetilebilirliği) sebebiyle kağıt atıksularının önerilen yenilikçi membran filtrasyon sistemleri ile arıtımının, {İOP/batıkUF}/[MD] bütünleşik ileri oksidasyon/membran filtrasyon sistemiyle yapılmasının teknolojik olarak en uygun çözüm olacağı düşünülmüştür. TOK parametresinin <20 mg/L ile ölçülen değerlerinin hedef 10-20 mg/L aralığını sağladığı ve çıkış sularındaki KOİ değerleri, literatürdeki <50 mg/L'lik sınır değeri sağladığı belirlenmiştir. Kağıt endüstrisi atıksularının etkinliği bilinen $NF_{gevşek}/NF_{sıkı}$ ve $UF/NF_{sıkı}$:/TO membran konfigürasyonları ile arıtımı sonucunda oluşan konsantre akımlarının Fenton, foto-Fenton (UVA-365) ve (UVC-254) prosesleri ile oksidasyonu sonrası oluşan konsantrelerin tehlikelilik özellikleri, bertaraf/geri kazanım yöntemleri ve yeniden kullanım alternatifleri değerlendirilerek konsantrelerin bertaraf/geri kazanım yöntemleri ayrıntılı olarak verilmiş olup, gerekli düzenlemeler (nem içeriği, susuzlaştırma, uygun debi ve/veya karışım oranları) yapıldığı takdirde bu konsantreler düzenli depolama, yakma ve merkezi atıksu arıtma sistemine verme gibi seçeneklerle bertaraf edilebilecekleri belirlenmiştir.

Fenton destekli İOP/UF prosesi sonrasında membran filtrasyon ile hedeflenen sulama suyu kalite değerlerine ulaşılamadığı için membran distilasyon prosesi ile kararlı hal işletimine dayalı konsantre akım döngüsü (reaktöre ham atıksuyla beraber sonraki adımdaki MD konsantresi beraberce ilave edildiği konsantre geri besleme) altında; sistem bütününde Fenton destekli İOP/batık UF entegre prosesi ile birlikte istenen seviyelerde organik madde giderimi sağlanmıştır.

İOP/batık UF hibrit proses uygulaması ile batık membranda istenmeyen tıkanma problemlerine sebep olmadan, geri beslemeli atık minimizasyonuna dayalı konsantre yönetimi etkisi altında endüstriyel su geri kazanımı başarıyla yerine getirilmiştir. Bütünleşik bir atıksu arıtımı, su geri kazanımı ve konsantre yönetimi uygulamasının, önerilen Fenton destekli ve Foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) destekli {İOP/UF}/[MD] sistemlerin her biri ile sağlandığı açıkça görülmektedir.

Nihai çıkış suyu kalite değerlerinden kağıt endüstrisi atıksularının Fenton ve foto-Fenton (UVA-365 ve UVC-254) destekli İOP/batık UF reaktörü sonrasında MD ile %60 konsantre etme oranlarında işletilerek, üretilen endüstriyel yeniden kullanım sularının pH değerleri istenilen aralığa getirildiği takdirde, membran konsantre yönetimini de içine alan bir yaklaşım ile saha ölçeğine uygulanabilir olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak {İOP/batıkUF}/[MD] prosesi esaslı hibrit bir endüstriyel atıksu arıtma teknolojisinin Fenton, UVA-Fenton ve UVC-Fenton oksidasyonlu uygulamalarının her birinde nihai çıkış suyundaki hedef kalite değerlerini sağladığı belirlediğinden kâğıt atıksularının {İOP/batıkUF}/[MD] bütünleşik sistemi kullanılarak kağıt atıksularından proses suyu geri kazanılabileceği ve membran konsantrelerinde hacim/yük azaltılmasına dayalı sıfır/sıfıra yakın sıvı deşarjı odaklı atıksu yönetimi sağlanabileceği bu sayede, temiz su kaynaklarının korunmasına ve sürdürülebilir su yönetimine katkı sağlandığı söylenebilir.

.

KAYNAKLAR

Ali M., Sreekrishnan T. R, Aquatic Toxicity From Pulp And Paper Mill Effluents: A Review, *Advances in Environmental Research*, 2001, **5**, 175-196.

Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N., Membrane Distillation: A Comprehensive Review, *Desalination*, 2012, **287**, 2-18.

Asano T., Levine A., Wastewater Reclamation, Recycling and Reuse: Introduction, *Water Science and Technology*, 1996, **33**(10-11), 1-14.

Aydıner C., Şen Ü., Topçu S., Ekinci D., Altınay A. D., Derya Y. Köseoğlu-İmer, Keskinler B., Techno-Economic Viability of İnnovative Membrane Systems in Water and Mass Recovery from Dairy Wastewater, *Journal of Membrane Science*, 2014, **458**, 66-75.

Aydıner C., Can Doğan E., Yoğun Su Tüketilen Endüstrilerde Bütünleşik İleri Oksidasyon/Membran Filtrasyon Sistemi ile Su Geri Kazanımı ve Konsantre Yönetimi, *TÜBİTAK,* 113Y352-113Y369, 2017.

Aytaç E., Oxidation Of Aqueous Bisphenol a with The Fenton's Reagent: The Effects of Operating Parameters On Process Performance and Toxicity Evaluations**,** Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 335885.

Barlas H., Suların Arıtımında İleri Teknolojiler Ders Notları, *İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, 2002, Avcılar, İstanbul.

Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo A.J., Rodriquez J.J., Overview of The Application of Fenton Oxidation to Industrial Wastewaters Treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, **83**,1323–1338.

Bennani Y., Kosutic K., Drazevic E., Rozie M., Waste Water from Wood and Pulp İndustry Treated by Combination of Coagulation, Adsorption on Modified Clinoptilolite Tuff and Membrane Processes, *Environmental Technology*, 2012, **33**(10), 1159-1166.

Bryant C.W., Avenell J.J., Barkley W.A., Thut R.N., The Removal of Chlorinated Organics from Conventional Pulp and Paper Wastewater Treatment Systems, *Water Science and Technology*, 1992, **26** (1-2), 417-425.

Brink A.,Sheridan CM.,Harding K.G., The Fenton Oxidation Of Biologically Treated Paper And Pulp Mill Effluents: A Performance and Kinetic Study, *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, **107**, 206-215.

Bruggen B. V., Lejon L., Vandecasteele C., Critical review: Reuse, Treatment, and Discharge Of The Concentrate Of Pressure-Driven Membrane Processes, *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(17), 3733-3738.

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

Cath T.Y., Emerging Applications for Water Treatment and Potable Water Reuse, *International Conference on Environmental Systems*, Colorado, USA, 17-20 July 2006.

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

Charcosset C., A Review of Membrane Processes and Renewable Energies For Desalination, *Desalination*, 2009, **245,** 214-231.

Chelme-Ayala P., Smith D., El-Din M., Membrane Concentrate Management Options: A Comprehensive Critical Review, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2009, **36**(6), 1107-1119.

Chen C., Mao S., Wang J., Bao J., Xu H., Su W., Dai H., Application of Ultrafiltration in a Paper Mill: Process Water Reuse and Membrane Fouling Analysis, *BioResource*s, 2015, **10**(2), 2376- 2391.

Cheremisinoff N. P., *Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies,* Butterworth-Heinemann, 3rd ed., USA, 2002.

Covinich L., Bengoechea B., Fenoglio R., Area M., Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: *A Review, American Journal of Environmental Engineering*, 2014, **4**(3), 56-70.

Deliktaş E., Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2011, 291213.

El-Bourawi M. S., Ding Z., Ma R., Khayet M., A Framework For Better Understanding Membrane Distillation Separation Process, *Journal of Membrane Science*, 2006, **285**, 4-29.

Gholami M., Souraki B.A., Pendashteh A., Marzouni M.B., Efficiency Evaluation Of The Membrane/Aops For Paper Mill Wastewater Treatment, *Environmental Technology*, 2016, **38**(9), 1127-1138.

Gönder Z. B., Arayici S., Barlas H., Advanced Treatment Of Pulp And Paper Mill Wastewater By Nanofiltration Process: Effects of operating conditions on membrane fouling, *Separation and Purification Technology*, 2011, **76**, 292-302.

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

Greenlee L. F., Lawler D. F., Freeman B. D., Marrot B., Moulin P., Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges, *Water Research,* 2009, **43**, 2317-2348.

Haag W. R., Yao C. C. D., Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.,* 1992, **26**, 1005-1013.

Hermosılla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A., Optimization Of Conventional Fenton And Ultraviolet-Assisted Oxidation Processes for The Treatment Of Reverse Osmosis Retentate from a Paper Mill, *Waste Management*, 2012, **32**, 1236-1243.

Hou D., Dai G., Wang J., Fan H., Luan Z., Fu C., Boron Removal and Desalination From Seawater by PVDF Flat-Sheet Membrane Through Direct Contact Membrane Distillation, *Desalination,* 2013, **326**(1), 115-124.

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

Judd S., Jefferson B., *Membranes For Industrial Wastewater Recovery And Reuse* 1st Edition, Elsevier Science, United States, 2003.

Kallas J., Munter R., Post-Treatment of Pulp and Paper İndustry Wastewaters Using Oxidation and Adsorption Processes, *Water Science and Technology*, 1994, **29**, 259-272.

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

Kitis M., Adams C. D., Daigger G. T., The Effects of Fenton's Reagent Pretreatment on the Biodegradability of Nonionic Surfactants, *Wat.Res.*, 1999, **33**(11), 2561-2568.

Kitis M., Yiğit N.Ö., Köseoğlu H., Harman B.I., Civelekoğlu G., Sayılgan E., Bekaroğlu Ş., Çelik E. (2009) Membran biyoreaktör (MBR) Prosesleri- Genel Değerlendirme, *Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu (MEMTEK),* İTÜ, İstanbul, 2-3 Kasım 2009.

Köken E., Büyükkamacı N., Kağıt Endüstrisi Atıksu Arıtma Tesislerinde Çamur İşleme Ünitelerinin Toplam Maliyete Etkisi, *İtüdergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü,* 2010, **20**(1), 66-76.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical Processes For Water Treatment, *Chem.* Res., 1993, **93**, 671-698.

Lei Z., Chen B., Ding Z., *Special Distillation Processes*, 1st Edition, Elsevier, China, 2005.

Leung W.F., Probstein R.F., Low Polarization in Laminar Ultrafiltration of Macromolecular Solutions, *Ind. Eng. Chem. Fundam*., 1979, **18**(3), 274–278.

Madaeni S. S., The Application of Membrane Technology for Water Disinfection, *Water Research*, 1999, **33**(2), 301-308.

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

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

Mohamed M., Matayun M., Lım T.S., Chlorinated Organics in Tropical Hardwood Kraft Pu1p and Paper Mill Effluents and Their Elimination in An Activated Sludge Treatment System, 1989, *Pertanika*, **12**(3), 387-394.

Moravia W. G., Amaral M .C .S., Lange L. C., Evaluation of Landfill Leachate Treatment by Advanced Oxidative Process By Fenton's Reagent Combined with Membrane Separation System, *Waste Management*, 2013, **33** 89-101.

Narcı A., Membran Distilasyon Prosesi İle Deniz Suyundan İçme Suyu Üretiminin Tekno-Ekonomik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 379733.

Nemerow N.L., *Industrial Waste Treatment,* Elsevier Science & Technology, Burlington USA 2006.

Nıkravan A., Amoxicillin And Ampicillin Removal from Wastewater by Fenton And Photo-Fenton Processes, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015, 392715.

Perez-Gonzales A., Urtiaga A. M., Ibanez R., Ortiz I. State of The Art And Review on The Treatment Technologies of Water Reverse Osmosis Concentrates, *Water Research*, 2012, **46**, 267-283.

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

Pervov A. G., Dudkin E. V., Sidorenko O. A., Antipov V. V., Khakhanov S. A., Makarov R. I., RO and NF Membrane Systems for Drinking Water Production And Their Maintenance Techniques, *Desalination* 2000, **132**, 315-321.

Qtaishat M. R., Banat F., Desalination by Solar Powered Membrane Distillation Systems, *Desalination,* 2013, **308**, 186–197.

Remus R., Aguado-Monsonet M. A., Roudier S., San L. D., Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, *European Commission (EC),* 2011, 130-142.

Schäfer A.I., Fane A.G., Waite T.D., *Nanofiltration Principles And Applications*, Elsevier , 2nd ed., UK, 2005.

Sedlak D., Andren A., Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals, *Environ. Sci. Technol*., 1991, **25**(25), 1419-1427.

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

Susanto H., Towards Practical İmplementations Of Membrane Distillation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, **50**(2), 139-150.

Tambosi J., Domenico M., Schirmer W., Jose H., Moreira R., Treatment of Paper and Pulp Wastewater and Removal Odorous Compounds by A Fenton-like Process at the Pilot Scale. *Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, **81,** 1426-1432.

Tangsubkul N., Parameshwaran K., Lundie S., Fane A.G., Waite T.D.,Environmental Life Cycle Assessment Of The Microfiltration Process, *Journal of Membrane Science*, 2006, **284**, 214–226.

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

Usta H., İstanbul Ticaret Odası Kağıt Sektörü Profil Araştırması, İstanbul Ticaret Odası, GTİP 48.00/KAĞ, 2003.

Verenich S. Laari A., Kallas J., Wet Oxidation of Concentrated Wastewaters of Paper Mills for Water Cycle Closing, *Waste Management,* 2000, **20**(4), 287-293.

Vergili I., Kaya Y., Sen U., Gönder Z. B., Aydiner C., Techno-Economic Analysis of Textile Dye Bath Wastewater Treatment By İntegrated Membrane Processes Under The Zero Liquid Discharge Approach, *Resources Conservation and Recycling*, 2012, **58**, 25-35.

Vilar V.J.P., Pinho L. X., Pintor A., Boaventura R. A. R., Treatment of Textile Wastewaters by Solar-Driven Advanced Oxidation Processes, *Solar Energy,* 2011, **85**(9), 1927-1934.

Zhang L., Chen X., Zeng C., Xu N., Preparation and Gas Separation of Nano-Sized Nickel Particle-Filled Carbon Membranes, *Journal of Membrane Science*, article in press, 2006, **281**(1), 281-290.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aydıner C., Can Dogan E., Kırıl Mert B., Narcı A.O., **Durna E**., Akbacak U.A., Kağit Atıksularından Bütünleşik Membran Sistemi ile Su Geri Kazanimi ve Konsantre Atık Minimizasyonu, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2017, **21**(2).

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

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

Can Doğan E., Narcı A.O.,Yatmaz H.C., **Durna E**., Aknar M.S., Topcu S., Yılmaz T.N., Aydıner C., Determination of Appropriate Technology for Reuse of Paper Industry Wastewater, *II. International Conference on Environmental Science and Technology*, Belgrade, Serbia, 28-29 September 2016.

Genç N., Özbay İ., **Durna E**., Biohydrogen production from molasses: Effect of Photooxidation to molasses, *Book of Procedings II. International Conference on Environmental Science and Technology*, Belgrade, Serbia,, 28-29 September 2016.

Can Doğan E., Narcı A.O., H.C., **Durna E**., Aknar M.S., Topcu S., Yılmaz T.N., Aydıner C., Kâğıt Sanayinde Sıfır Sıvı Deşarjına Dayalı Sürdürülebilir Su Yönetimi için Eko-Yenilikçi Endüstriyel Atıksu Arıtma Sistemi, *5. Ulusal Membran Teknolojileri Ve Uygulamaları Sempozyumu* , 21-23 Eylül 2017.

Genç N., **Durna E**., Removal of Metribuzin from Aqueous Solution by Microwave Enchanced Persulfate Oxidation: Multi Response Optimization of Efficiency and Operating Cost Using Taguchi Design, *V. Internatıonal Chemıcal Engıneerıng And Technologıes Conference (CHEMTECH'17*), 6-7 October 2017.

Durna E., Genç N., Optimization of operational parameters by Taguchi design for imidacloprid oxidation by Ultraviolet (UV) light -activated persulfate, *The 3rd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST),* 19-23 October 2017.

Genç N., **Durna E.**, Activated Persulfate Oxidation for the Treatment of Concentrated Leachate From Membrane Process, *The 3rd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST),* 19-23 October 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Tekirdağ ilinde doğdu. İlköğretimini Tekirdağ Hayrabolu ilçesinde, orta ve lise öğrenimini ise Düzce ilinde tamamladı. 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında mezun olarak aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2017 yılı Mayıs Ayı'ndan bu yana Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.