

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**kağıt endüstrisi atık suyunun çöktürme ile iyileştirilmesi ve adaptif keşifsel ph  
kontrolü**

**Büşra MERAL**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2012**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KAĞIT ENDÜSTRİSİ ATIK SUYUNUN ÇÖKTÜRME İLE İYİLEŞTİRİLMESİ VE ADAPTİF KEŞİFSEL pH KONTROLU

Büşra MERAL

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zehra ZEYBEK

Kağıt hamuru ve kağıt üretim prosesleri doğal kaynaklardan yüksek miktarlarda kullanıp aynı doğrultuda çevreye yüksek oranda atık bırakan endüstri kuruluşlarıdır. Üretilen her bir ton kağıt başına 60 m<sup>3</sup> su harcanmakta, yaklaşık 10-50 m<sup>3</sup> atık su açığa çıkmaktadır. Üretim sonucunda çevreye deşarj edilen atık su toprağı ve canlılara zarar verebilecek derecede yüksek miktarda çeşitli kirleticiler içermekte ve bu atık suyun karakterizasyonu; biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıdaki katı madde miktarı (AKM), toksisite ve renk parametreleri ile değerlendirilmektedir.

Çöktürme, kimyasal bir arıtma yöntemi olup, kağıt endüstrisi atık sularının arıtımında çoklukla kullanılan bir prostedir. Kağıt endüstrisinde çöktürme prosesi ile atık su içindeki kirlilikleri çöktürmek için kullanılan koagülant maddeler; demir klorür, demir sülfat, alüminyum klorür, polialüminyum klorür ve alüminyum sülfattır. Bu çalışma kapsamında yapılan deneylerde demir klorür, demir sülfat, alüminyum klorür ve alüminyum sülfat kullanılmıştır. Çöktürme için en uygun koagülant miktarı ve ortam pH'ını belirlemek için yapılan deney ve analiz sonuçları ile *Design Expert* programında bir optimizasyon çalışması yapılmış ve koagülant maddeler için en uygun derişim ve pH değerleri sırasıyla; 1200 mg/L – 8.0, 1000 mg/L – 9.0, 1200 mg/L – 6.8 ve 1200 mg/L – 6.0 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında *Adaptif Keşifsel Kontrol(AKK)* algoritması ile pH kontrolü deneyleri yapılmıştır. Optimizasyon çalışması ile belirlenen derişim değerlerinde koagülant maddenin ortama eklenmesi ile başlatılan deneylerde optimum pH değerleri sisteme set noktası olarak verilmiş ve AKK algoritması ile atık suyun pH kontrolü gerçekleştirilmiştir. Deneyler ardından alınan numuneler ile *Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)* analizleri yapılarak çöktürme prosesinin etkinliği incelenmiştir. Arıtma yapılmamış atık suyun başlangıç KOİ değeri 978.66mg/L iken arıtmadan sonra elde edilen sonuçlar ise şöyledir; FeCl<sub>3</sub> ile arıtmada 180 mg/L %82 giderim, FeSO<sub>4</sub> ile arıtmada 142 mg/L %86 giderim, AlCl<sub>3</sub> ile arıtmada 127 mg/L %87 giderim ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile arıtmada 110 mg/L %89 giderim oranları elde edilmiştir.

**Aralık 2012, 79 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Kağıt endüstrisi, kağıt hamuru, atık su, koagülasyon, pH kontrol, kimyasal oksijen ihtiyacı.

## ABSTRACT

Master Thesis

the treatment of the paper mill wastewater by coagulation and adaptive heuristic ph control

Büşra MERAL

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zehra ZEYBEK

Pulp and paper manufacturing processes use large amounts of natural resources in line with a high rate of waste left to the environment. 60 m<sup>3</sup> of water is used for producing per tonne of paper and nearly 10-50 m<sup>3</sup> of waste water is released after processing. As a result of producing of waste water that is discharged into the environment can damage the soil and the living creatures because of including the high rate of pollutants. Biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), suspended solids (SS), toxicity and colour are the parameters for evaluating the waste water characterization.

Coagulation is a chemical treatment process which is mostly used for treatment of Paper industry waste water. In paper industry the cogulants used for Coagulation process are ferric chloride, ferric sulphate, polyaluminium chloride, aluminium chloride and aluminium sulphate. In this study ferric chloride, ferric sulphate, aluminium chloride and aluminium sulphate have been used for experimental studies. The optimum coagulant concentration and pH have been determined by experiments and analysis. The results of these experiments and analysis have been used in an optimization study in *Design Expert* software. After that the optimum concentrations and pH values are 1200 mg/L – 8.0, 1000 mg/L – 9.0, 1200 mg/L – 6.8 and 1200 mg/L – 6.0 for given coagulants in order.

The second stage of this study is on-line pH control. The control mechanism is managed by *Adaptive Heuristic Control (AHC)* algorithm. The optimum pH values are given to the programme as the set points, then the system pH controlling studies has been carried out. After the control experiments waste water samples have been taken from the reactor. Chemical oxygen demand (COD) analysis has been done with these samples for researching the effect of the coagulation processes. The untreated waste water sample COD value is 978.66 mg/L. The treated samples COD values are with FeCl<sub>3</sub> 180 mg/L, with FeSO<sub>4</sub> 142 mg/L, with AlCl<sub>3</sub> 127 mg/L and with Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 110 mg/L.

**December 2012, 79 pages**

**Key Words:** Papermill, pulp, wastewater, coagulation, pHcontrol, chemical oxygen demand.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince tüm bilgi ve tecrübesiyle bana her anlamda yardımcı olan, çalışmalarına yön veren, değerli öneri ve fikirlerini benimle paylaşan çok saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Zehra ZEYBEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü) teşekkür ederim.

Deneyleirim için gerekli atık su teminini sağlayan Alkim Kağıt Sanayi ve Ticaret A.Ş'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimi vermiş olduğu başarı bursu ile maddi yönden destekleyen ülkemizin nadide kurumlarından TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi bu süreç içerisinde de hep yanımda olan ve destekleyen çok sevgili aileme teşekkür ederim.

Büşra MERAL  
Ankara, Aralık 2012

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>5</b>
<b>3.KURAMSAL TEMELLER</b> .....	<b>12</b>
<b>3.1 Kağıt Hamuru ve Kağıt Endüstrisi Genel Özellikleri</b> .....	<b>12</b>
<b>3.1.1 Kağıt hamuru üretim prosesi</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1.2 Kağıt üretim prosesi</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2 Endüstriyel Atık Su Arıtımı ve Yönetimi</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2.1 Atık su arıtımında belirleyici parametreler</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.2 Atık su arıtım yöntemleri</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2.3 Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi atık suları ve arıtımı</b> .....	<b>25</b>
<b>3.3 Arıtımda Kullanılacak Kontrol Yöntemi</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.1 Yapay sinir ağları</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.2 Adaptif keşifsel denetim</b> .....	<b>31</b>
<b>4. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>33</b>
<b>4.1 Deney Sistemi</b> .....	<b>34</b>
<b>4.2 Koagülant Seçimi, Optimum Koagülant Miktarlarının ve Optimum pH Değerlerinin Belirlenmesi</b> .....	<b>35</b>
<b>5. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....	<b>39</b>
<b>5.1 Türbidite Analiz Sonuçları</b> .....	<b>39</b>
<b>5.2 Optimizasyon Çalışması Sonuçları</b> .....	<b>41</b>
<b>5.3 Adaptif Keşifsel Kontrol Deneyleri Sonuçları</b> .....	<b>47</b>

Analiz Sonuçları .....	54
<b>6. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>60</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>63</b>
<b>EK 1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analiz Prosedürü.....</b>	<b>64</b>
<b>EK 2 İşletim Parametrelerinin Çoklu Etkileri.....</b>	<b>65</b>
<b>EK 3 Design Expert ANOVA Sonuçları.....</b>	<b>68</b>
<b>EK 4 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O İle Yapılan Ek Deneyler.....</b>	<b>76</b>
<b>EK 5 FeCl<sub>3</sub> İle Yapılan Ek Deney.....</b>	<b>77</b>
<b>EK 6 Hata Analizi .....</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>79</b>

AAE	Adaptif Araştırıcı Eleman
AEE	Adaptif Eleştiri Elemanı
AKE	Adaptif Kritik Eleman
AKK	Adaptif Keşifsel Kontrol
AKM	Askıdaki Katı Madde Miktarı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇED	Çevre Etki Değerlendirme
ÇHE	Çamur Hacim Endeksi
IAE	İntegral Mutlak Hata
ISE	İntegral Standart Hata
İAE	İlişkili Araştırma Elemanı
İBA	İleri Beslemeli Ağ
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKT	Merkezi Kompozit Tasarım
PACl	Polialüminyum Klorür
TAKM	Toplam Askıdaki Katı Madde Miktarı

Şekil 1.1 En genel haliyle kağıt hamuru ve kağıt üretim süreci.....	2
Şekil 3.1 Kağıt hamuru ve hamur beyazlatma prosesi şeması .....	15
Şekil 3.2 Kağıdın yapısı.....	18
Şekil 3.3 Basit bir nöron modeli.....	29
Şekil 3.4 Doğrusal Olmayan Etkinleştirme Fonksiyonu Örnekleri.....	29
Şekil 3.5 İleri Beslemeli Yapay Sinir Ağı Modeli.....	30
Şekil 3.6 Gözetimli Öğrenme Şeması.....	30
Şekil 3.7 Adaptif Keşifsel pH Denetim Algoritması.....	32
Şekil 4.1 Adaptif keşifsel yöntem ile pH kontrolü için kullanılan deney sistemi.....	34
Şekil 5.1 FeSO <sub>4</sub> ile arıtımda pH ve derişimin türbidite üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafik.....	43
Şekil 5.2 FeCl <sub>3</sub> ile arıtımda pH ve derişimin türbidite üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafik.....	44
Şekil 5.3 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ile arıtımda pH ve derişimin türbidite üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafiği.....	45
Şekil 5.4 AlCl <sub>3</sub> ile arıtımda pH ve derişimin türbidite üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafik.....	46
Şekil 5.5 FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (880 mg/L, pH 9.0).....	47
Şekil 5.6 FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1000 mg/L, pH 9.0).....	48
Şekil 5.7 FeCl <sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (800 mg/L, pH 9.0).....	49
Şekil 5.8 FeCl <sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (800 mg/L, pH 9.0).....	49
Şekil 5.9 FeCl <sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 8.0).....	50
Şekil 5.10 FeCl <sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 8.0).....	50
Şekil 5.11 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (800 mg/L, pH 8.0).....	51
Şekil 5.12 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (800 mg/L, pH 8.0).....	51
Şekil 5.13 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 6.0).....	52
Şekil 5.14 Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 6.0).....	52
Şekil 5.15 AlCl <sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1000 mg/L, pH 7.0).....	53
Şekil 5.16 AlCl <sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1000 mg/L, pH 7.0).....	53
Şekil 5.17 AlCl <sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 6.8).....	54
Şekil 5.18 AlCl <sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1200 mg/L, pH).....	54



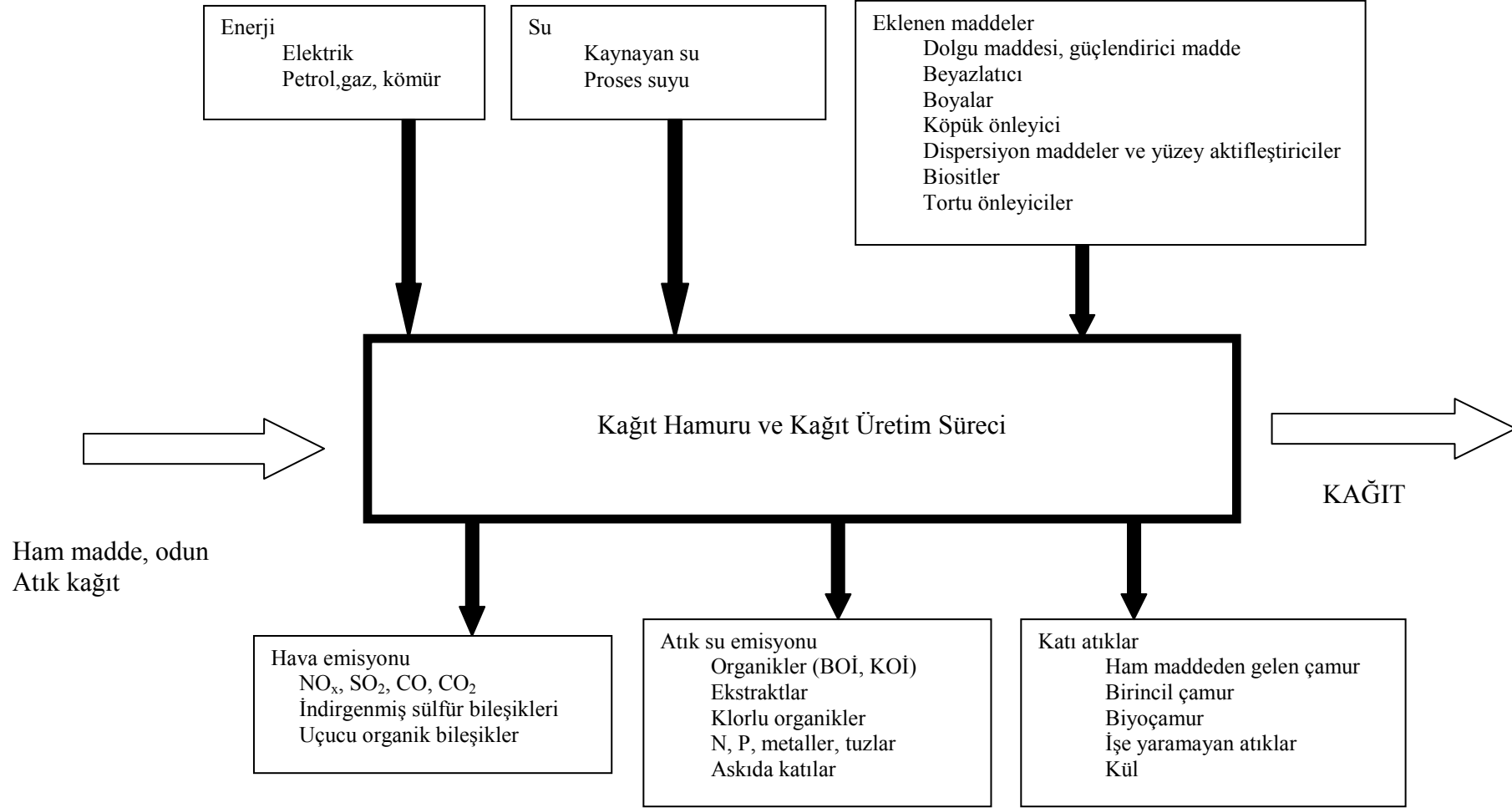
Çizelge 3.1 Bazı endüstri dallarında birim üretim için gerekli su miktarı.....	19
Çizelge 3.2 Kağıt ve kağıt hamuru için kullanılacak sular.....	20
Çizelge 4.1 Demir sülfat ( $\text{FeSO}_4$ ) ve Demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) için deney tasarımı.....	38
Çizelge 4.2 Alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ve Alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) için deney tasarımı.....	38
Çizelge 5.1 Demir sülfat, $\text{FeSO}_4$ ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları.....	39
Çizelge 5.2 Demir klorür, $\text{FeCl}_3$ ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları.....	40
Çizelge 5.3 Alüminyum sülfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları.....	40
Çizelge 5.4 Alüminyum klorür, $\text{AlCl}_3$ ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları.....	41
Çizelge 5.5 AKK pH kontrol deneyleri toplu sonuçlar.....	55

## 1. GİRİŞ

Günümüzden yaklaşık 5500 yıl önce Mısırlılar tarafından papirüs bitkisinin kökleri ve saplarının taşlar yardımıyla bastırılarak düzleştirilmiş tabakalar haline getirilip üzerine yazı yazmak için kullanmış oldukları biliniyor olsa da modern anlamda bildiğimiz ve kullandığımız kağıt MS 105 yılında Çin'de icat edilmiştir (Biermann 1996, Thompson vd. 2001). Ts'ai Lun 20 yıl süren bir çalışmanın ardından dut ağaçlarının kabuklarından kağıt üretmeyi başarmıştır. Çinliler kağıdın kilit bir buluş olduğunu düşünüp, bir savaş sırasında Arapların içinde bir kağıt fabrikası bulunan bir Çin şehrini ele geçirene dek beş asır boyunca bu icadı dünya ile paylaşmamışlardır. Bu olaydan sonra kağıdın bilinirliği ve kullanımı dünya çapında yaygınlaşmıştır.

İlk kağıt fabrikası 1496 yılında İngiltere'de kurulmuştur (Biermann 1996). Kağıt üretim makinelerinin bulunuşu ve geliştirilmesi endüstri için çok önemli bir kilometre taşıdır. Sürekli kağıt üretiminin yapıldığı ilk makine 1796 yılında Louis Robert tarafından yapılmıştır. 1801 yılında Henry ve Sealy Fourdriner kardeşler bu makineyi daha da geliştirmiş ve patent haklarını almışlardır. 1817 yılında John Dickenson ilk kez buhar ile kurutma silindirlerini kullanarak var olan teknolojiyi daha da geliştirmiştir (Biermann 1996).

En genel haliyle ham maddeden kağıt üretim süreci şöyle gerçekleşmektedir; odun kıymıkları hazırlanır, kıymıkların içindeki fiber (elyaf) madde çeşitli işlemler (sıcak suda bekletme, kıvamaştırma/seyreltme, arıtma, temizleme, karıştırma) ile kıymık parçalarından özütlenir, çeşitli kimyasallar ve pigment maddeler eklenir, elde edilen hamur uzun elekler üzerine serilir, keçe ve bobin arasında basılır, buhar ile ısıtılan silindirlerde kurutulur, kimyasallar ile yüzey uygulamaları yapılır, düzleştirilerek parlatma yapılır ve kesilerek şekil verilir (Anonymous 2002). Şekil 1.1'de en genel haliyle kağıt üretimi süreci verilmiştir.



Şekil 1.1 En genel haliyle kağıt hamuru ve kağıt üretim süreci (Lacorte vd. 2003)

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve bu artışın paralelinde insanların ihtiyaçlarındaki artış, dünya doğal kaynaklarının bilinçsiz tüketimine hatta sömürülmesine ve beraberinde toprak, hava ve su gibi doğal kaynakların kirlenmesine neden olmaktadır. Kağıt hamuru ve kağıt üretim prosesleri de doğal kaynaklardan yüksek miktarlarda kullanıp aynı doğrultuda çevreye yüksek oranda atık bırakan endüstri kuruluşlarındandır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Kağıt hamuru ve kağıt üretim prosesleri endüstriyel alanda çok yüksek miktarda lignoselülozik madde, su ve enerji gereksinimi olan üretim prosesleridir. Üretilen her bir ton kağıt başına 60 m<sup>3</sup> su harcanmakta, yaklaşık 10-50 m<sup>3</sup> atıksu açığa çıkmaktadır (Anonymous 2001, Thompson vd. 2001). Üretim sonucunda çevreye deşarj edilen atıksu toprağa ve canlılara zarar verebilecek, yüksek miktarda çeşitli kirleticiler içermekte ve bu atık suyun karakterizasyonu; biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıdaki katı madde miktarı (AKM), toksisite ve renk parametreleri ile değerlendirilmektedir. Bu endüstrinin bıraktığı atıklar; çamur ve köpük oluşumuna, ısı etkilerine, renk problemlerine, suda toksik madde birikimine, balık ve zooplankton ölümlerine, ekosistemin bozulmasına ve estetik açıdan hoş olmayan görüntülere sebebiyet vermektedirler (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Bu durumların giderilmesi için atık sulara çeşitli arıtma prosesleri uygulanır. Bu prosesleri üç genel başlıkta şöyle sıralayabiliriz: *Fiziksel*, *Kimyasal* ve *Biyokimyasal* arıtma prosesleri.

Bu çalışmada; kağıt endüstrisinin atık sularında bulunan toksik kirleticilerin kimyasal yolla ÇED raporu standartlarında arıtılması ve arıtmayı etkileyen çöktürücü miktarı, pH, kimyasal oksijen ihtiyacı gibi parametrelerin optimum değerine ulaştırılması amaçlanmıştır. Aynı zamanda bu tür atık suların yüksek pH değerine sahip olması döküleceği akarsuyun yaşamsal faaliyetlerini etkilemektedir. Arıtım esnasında ve arıtmadan sonra suyun uygun pH değerine getirilmesinde az enerji sarfiyatlı, yapay sinir ağı denetim de yapılacak çalışmanın ikinci amacını oluşturmaktadır. Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK) temelinde yüksek gerilimli kağıt endüstrisi atık suyunun iki aşamalı arıtımında pH denetim gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda bu çalışma ile AKK tipli denetim tasarımının haklılığı ve denetim problemini çözme kapasitesi gösterilmeye çalışılmıştır. Bu algoritma birim topolojide güçlendiricili öğretmenli öğrenmeyi kullanan üç tabakalı ileri beslemeli Yapay Sinir Ağı (YSA)'dır. Bu sistem nörona

benzeyen iki adaptif elemanın öğrenilmesi zor bir denetim probleminin nasıl çözülebileceğini gösterir. Yani öğrenme sistemi tek bir ilişkili araştırma elemanı (İAE) ve tek bir adaptif eleştiri elemanı (AEE) içerir. Göreviasit ve bazın eklenmesiyle ayarlanabilen değışkene menteşe takmış gibi iki kutup arasında dengelemektir. Böylece AKK denetleci, çıktının +1 ve -1 olduğunda bir on-off denetimi kullanır. Bunun bir yararı sürecin denetiminde süreçten verileri on-line olarak amaca uygun ağırlıkla güncelleştirecek olan denetleci “tecrübesizce” çalıştırabilmemizdir. Yapılan çalışma, bu hedefler gerçekleştirildikten sonra sanayiye ekonomik arıtma süreci olarak önerilecektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kağıt ve kağıt hamuru üretim prosesleri, dünyada çevreyi en fazla kirleten endüstri kollarındandır (Thompson vd. 2001). Üretim prosesi iki ana basamaktan oluşmaktadır; kağıt hamuru hazırlanması ve beyazlatma prosesleri. Kağıt hamuru hazırlanması aşaması prosesin çevreye en fazla kirletici bırakıldığı basamağıdır. Bu basamakta ağaç kabuğu parçalarından, hamur üretiminde ana madde olan ligninin ayrılması ve kağıt üretimi için fiberlerin hazırlanma işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu endüstrinin tüm prosesi çok yüksek miktarda enerji ve temiz su gerektirmekte ve kullanılmaktadır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Bu endüstrinin çevreye verdiği zarar ve bu zararın nasıl giderileceğine dair araştırmalar bilim insanları tarafından yoğun olarak çalışılmaktadır. Özellikle bu endüstrinin atık suyunun arıtılmasında kullanılan arıtma teknikleri ve bu tekniklerin modellenmesi önemli araştırma konularındandır.

**Stephenson ve Duff (1995)** yaptıkları çalışmada, mekaniksel yöntemle hazırlanan odun hamuru atığında toksisitenin giderilmesi ve atıktaki metal tuzlarının geri kazanılmasını amaçlamışlardır. Atık suya uygulanan koagülasyonda demir ve alüminyum bileşikleri koagülant olarak kullanılmıştır. Atığın seyreltilmesinin ardından çökeltme ile toksisitenin giderilmesi arttırılmaya çalışılmış, atığın  $\frac{1}{4}$ 'ünün tüm toksikliğinin giderilmesi çöktürücü olarak demirklorür ( $FeCl_3$ ) kullanılmasıyla sağlanmıştır.  $FeCl_3$ 'ün optimal değerinden daha fazla eklenmesi ile Fe ve Al tuzlarının toksik etki gösterdiği saptanmıştır. Sonuç olarak; metal tuzlarınca zenginleştirilmiş koagülasyon ortamında atığın toksisitesinde belirgin bir düşüş, koagülant maddelerin derişimlerinin toksisitenin giderilme verimi üzerinde etkin bir rol oynadığı, düşük koagülant derişiminin yüksek derişimlere oranla toksisitenin giderilmesinde daha etkin olduğu belirlenmiştir.

**Thompson vd. (2001)**yaptıkları çalışmada, kağıt üretim prosesleri ve bu proseslerin çevreye olan etkilerini incelemişlerdir. Proseslerin çevreye olan zararlı etkilerini minimize edebilecek alternatif yöntemler ve kağıt üretimi sıvı atığının arıtılmasında anaerobik parçalanmanın uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Hamur ve kağıt üretimlerinde oluşan atığın arıtılmasında başlıca kullanılan prosesin

sedimentasyon/flotasyon temelli birincil arıtma olduğunu; bazı oluşabilecek özel durumlardan ötürü aerobik ve anaerobik arıtmayı içeren ikincil arıtma tekniğinin de kullanılabilceği görülmüştür. Çok daha ileri bir arıtma için –çevre koruma yasaları gereği - üçüncül arıtma tekniğinin (KOİ gereksinimi ölçümü, toksisite ve renk giderimi) kullanılabilceği belirlenmiştir.

**Zeng vd. (2003)** kağıt fabrikası atık suyunun koagülasyon prosesi ile iyileştirilmesinde yapay sinir ağı ile kontrol sistemi tasarlamışlardır. Çok tabakalı geri yayımlı yapay sinir ağı; kirleticiler ve kirletici kimyasalların giderim oranları arasındaki doğrusal olmayan ilişkiyi modellemek ve sistemin çeşitli işletme koşullarına adapte olması için kullanılmıştır. Kullanılan yapay sinir ağı algoritması MATLAB programında optimizasyon ve yapay ağ araç kutuları kullanılarak tasarlanmıştır. Farklı koşullar altında yapılan simülasyon çalışmalarında KOİ ve BOİ<sub>5</sub> değerleri öngörülen değerlere uygun çıkmış, kirletici deşarj limitleri optimizasyon modeli doğrusal kısıtlayıcıları olarak ifade edilmiş, gerçek çıktı olan kirletici uzaklaştırma oranları olması gereken değerlerden daha yüksek olarak bulunmuştur. Sonuç olarak optimizasyon temelli kontrol sisteminin etkin bir şekilde çevre ve ekonomik açıdan gerçek zamanlı sistem gibi kullanılabilceği belirlenmiştir.

**Lacorte vd. (2003)** kağıt fabrikası atık sularının toksisitesine katkıda bulunan organik bileşiklerin atık sudaki miktarlarını, toksikolojik karakterizasyonunu ve analizleri için hangi yöntemlerin kullanılacağını belirlemek için yaptıkları bu çalışmada organik kökenli maddeleri üç gruba ayırıp incelemişlerdir. Bunlar; odun ekstraktından doğal olarak suya geçen reçine ve yağ asitleri, kağıt imalatı sürecinde ortama eklenen biositler, yüzey aktif maddeler ve fenolik bileşikler, beyazlatma prosesinin yan ürünleri dioksin ve furanlardır. Bu maddelerin atık sudan uzaklaştırılması ve maddelerin nicel analizi için sıvı-sıvı ekstraksiyon veya katı faz ekstraksiyonu takiben gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) veya sıvı kromatografi-kütle spektrometre (LC-MS) ayırma ve analiz yöntemlerini önermişlerdir.

**Pokhrel ve Viraraghavan (2004)** kağıt hamuru ve kağıt fabrikası atık suyunun iyileştirilmesi için uygulanan arıtma yöntemlerini inceledikleri bu çalışmada;

- aerobik ve anaerobik arıtma proseslerinin kombinasyonu ile oluşturulan proseslerin organik kirleticilerin giderilmesinde diğer arıtma proseslerine oranla çok daha etkin olduğu,
- atık sularda renk gideriminde koagülasyon, kimyasal oksidasyon ve ozonlama işlemlerinin etkin yöntemler olduğunu,
- klorlu fenolik bileşiklerin ve organik halidlerin adsorpsiyon, ozonlama ve membran filtrasyon teknikleriyle etkin biçimde azaltıldığını

belirlenmiştir.

**Garg vd. (2004)** hamur ve kağıt fabrikası atığını heterojen katalizör eşliğinde ıslak hava oksidasyonu yöntemiyle arıtmayı denemişlerdir. Islak hava oksidasyon yönteminin yüksek yapılı organik kirleticiler ve yüksek toksik özellikte kimyasal madde içeren atıkların arıtımında çok etkin bir arıtma tekniği olduğundan, bu çalışmada atığın CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO/CeO<sub>2</sub> ve LaCoO<sub>3</sub> katalizörleri üzerinde ıslak hava oksidasyonu ile arıtılması denenmiştir. Yapılan çalışmada arıtmanın etkinliği; pH, sıcaklık ve katalizör derişiminin KOİ azalmasına olan etkileri analizlenerek bulunmuştur. Çalışma pH aralığı 2-10, sıcaklık aralığı 60-100°C ve katalizör derişim aralığı 1-4 kg/m<sup>3</sup>'tür. Analizler sonucunda maksimum KOİ azalması %83 ile CuO-ZnO/CeO<sub>2</sub> katalizörü varlığında gerçekleşmiştir. Katalizör derişimi 5 kg/m<sup>3</sup> ve atıksu başlangıç pH'sı 3.0. Analizin yapıldığı pH aralığında CuO-ZnO temelli katalizörler maksimum KOİ azalmasını asidik ortamda, LaCoO<sub>3</sub> ise bazik ortamda göstermiştir.

**Zeybek vd. (2004)** stiren serbest radikal çözeltisi polimerizasyon tepkimesinin sıcaklık kontrolünü adaptif keşifsel kontrol mekanizması kullanarak gerçekleştirmiş ve kontrol mekanizmasının performansını değerlendirmişlerdir. Sistem için geliştirilen adaptif keşifsel kritik kontrol algoritmasının avantajı; oldukça düzgün kontrol değişkeni davranışı göstermesi ve eşdeğer hızlı kapalı döngü dinamiği sağlamasıdır. Yapılan çalışmanın sonuçları kullanılan kontrol mekanizmasının doğruluğunun, genel doğrusal olmayan model öngörmeli kontrol mekanizması ile karşılaştırılabilir olduğunu ortaya koymuştur.



**Wong vd. (2006)** hamur ve kağıt fabrikası atık suyunun iyileştirilmesinde çeşitli poliakrilamid flokülant maddelerin flokülasyon verimi üzerine etkisini araştırmış ve flokülasyon için en uygun flokülant maddeyi çeşitli analizler ile belirlemişlerdir. Çalışmada flokülant olarak toplamda dokuz adet katyonik ve anyonik yapıda poliakrilamid malzeme kullanılmıştır. Bu malzemeler farklı moleküler ağırlıklı ve farklı yük yoğunluklarına sahiptirler. Kullanılan katyonik poliakrilamidler; Organopol 5415, 5020, 5470, 5450 ve Chemfloc 1515C, anyonik poliakrilamidler; Organopol 5540, Chemfloc 430A, AN 913 ve AN 913SH dir. Kullanılan poliakrilamidlerin etkinliği atık suda ki; turbiditenin azalması, toplam askıdaki katı maddelerin giderilmesi ve kimyasal oksijen ihtiyacının azalması parametreleriyle belirlenmiştir. Analizlerde katyonik poliakrilamidlerin anyonik olanlara göre çok daha iyi arıtma yaptıkları belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda katyonik bir poliakrilamid olan Organopol 5415 (yüksek moleküler ağırlık, düşük yük yoğunluğu) ile atık suda %98 ışık geçirgenliği azalması, %98 AKM giderimi, %93 KOİ azalması sonuçları elde edilerek flokülasyonda en yüksek verim sağlanmıştır.

**Ahmad vd. (2007)**bu çalışmada koagülasyon-flokülasyon ile hamur ve kağıt fabrikası atık suyunun iyileştirilmesi prosesinin en önemli iki işletme parametresi olan koagülant miktarı ve sistem pH'ını optimize edebilmek için merkezi kompozit yüzey-merkezli tasarım ve cevap yüzey optimizasyon yöntemlerini uygulamışlardır. Araştırmanın amacı; koagülant miktarı ve pH optimizasyonu ile uzaklaştırılan en yüksek toplam askıdaki katı miktarını, çamur hacim endeksinde en düşük değeri ve atık sudan en yüksek oranda su geri kazanımını elde etmektir. Arıtma için kullanılan koagülasyon-flokülasyon prosesinde alüminyum bağlı katyonik poliakrilamid kullanılmıştır. Yapılan deney sonucunda koagülant miktarı ile pH arasındaki etkileşmenin AKM uzaklaştırılması ve ÇHE üzerinde kayda değer bir etkisi olduğu, fakat koagülant miktarı ile su geri kazanımı arasında herhangi bir ilişki bulunmadığı belirlenmiştir. Cevap değişkenleri (AKM, ÇHE ve su geri kazanımı) için 2. dereceden matematik modeller geliştirilmiş; bu modellere bağlı olarak sistemin optimum koagülant miktarı 1045 mg/L ve pH'sı 6.75 olarak bulunmuştur.

**Wang vd. (2007)**koagülasyon-flokülasyon prosesinin optimizasyonunu ve koagülant miktarı, flokülant miktarı, pH gibi deneysel faktörlerin birbirlerini nasıl etkilediklerini araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda kağıt geri dönüşüm prosesi atık suyu, koagülant olarak alüminyum klorür ve flokülant olarak kitosan-g-PDMC kullanılmıştır. Optimizasyonda cevap yüzey yöntemi kullanılmış; arıtma yapılan suyun ışık geçirgenliği ve çamur hacim endeksi bağımlı çıkış değişkeni olarak seçilmiştir. Deneyle sonuçunda minimum ışık geçirgenliği için optimum koşullar olarak; koagülant derişimi 877 mg/L, flokülant derişimi 22.6 mg/Lve pH 6.2 olarak belirlenmiştir. Minimum çamur hacim endeksi için optimal değerler ise sırasıyla 338mg/L, 19.1mg/L ve 4.5'tir. Kontrol amaçlı yapılan deneylerin ardından cevap yüzey yönteminin yaklaşımının koagülasyon-flokülasyon prosesinin optimizasyonu için uygun olduğuna karar verilmiştir.

**Mingzhi vd.(2009)**kağıt fabrikası atık suyunun koagülasyon prosesi ile arıtımında proses kontrolunu bulanık sinir ağı öngörmeli kontrol ile gerçekleştirebilmek için araştırma yapmışlardır. Adaptif bulanık sinir ağı, kirleticilerin sistemden uzaklaştırılma hızı ve sisteme eklenen kimyasal miktarları arasındaki doğrusal olmayan ilişkiyi modellemek için kullanılmıştır. Oluşturulan bulanık sinir ağı kontrol sistemi ile arıtma prosesi çok farklı işletme koşullarında çalıştırılabilmektedir. Kontrol algoritması MATLAB programında optimizasyon, bulanık ve sinir ağı araç kutuları kullanılarak programlanmıştır. Farklı koşullar için yapılan MATLAB simülasyonlarında beklenen KOİ ve BOİ<sub>5</sub> değerlerine ulaşılmıştır.

**Zeybek vd. (2007)**yaptıkları çalışmada bir boya fabrikası atıksuyunun koagülasyon prosesi ile arıtımında Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)'ün deneysel bir uygulamasını sunmuşlardır. Bu amaçla koagülant olarak FeCl<sub>3</sub> ve FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, asitolarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, baz olarak ise Ca(OH)<sub>2</sub> kullanılmış ve pH 11'de tutulmuştur. Her iki koagülant için PID ile karşılaştırıldığında AKK set noktasına doğru daha hızlı yanıtım göstermiştir. Model temelli olmayan bir kontrol yaklaşımının yarı kesikli bir reaktörde pH'ı kontrol etmek için başarılı bir şekilde uygulandığı görülmüştür.

**Chaudhari vd. (2010)** koagülasyon prosesi ile kağıt fabrikası atık suyunun kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve renk iyileştirme çalışmaları yapmışlardır. Kesikli koagülasyon prosesinde koagülant olarak  $AlCl_3$ , polialüminyum klorür(PAC) ve  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  kullanılmıştır. Yapılan analizlerle pH'nın KOİ ve renk giderimine olan etkisi ve ayrıca koagülant derişiminin KOİ, renk giderimi ve pH'ya olan etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak pH'nın atığın KOİ ve renk gideriminde çok önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Ayrıca ortama koagülant eklenmesiyle atığın pH'sının düştüğü gözlenmiştir. Koagülasyon prosesinde çalışılan  $AlCl_3$ , PAC,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  koagülantlar için optimum pH değerleri sırasıyla; 4.0, 5.0 ve 6.0'dır. Kullanılan üç koagülant madde içinde PAC diğer ikisine oranla daha iyi sonuçlar vermiştir. En yüksek KOİ ve renk gideriminde 8 ml/L derişimde PAC koagülantının kullanıldığı ortamda %83 KOİ ve %92 renk giderim değerlerine ulaşılmıştır. Ortama eklenen koagülant ile atığın pH'sında maksimum düşüş görülen koagülant  $AlCl_3$ 'dür. Bunu sırasıyla PAC ve  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  izlemektedir.

**Razali vd. (2011)** kağıt fabrikası atık suyunun arıtımı için flokülant olarak farklı moleküler ağırlıklarda polidialildimetil amonyum klorür (poliDADMAC) kullanılarak yaptıkları flokülasyon prosesinde farklı molekül ağırlıklarındaki flokülant maddenin flokülasyon verimine olan etkisini araştırmışlardır. Çalışmada  $8.5 \cdot 10^4$ ,  $8.8 \cdot 10^4$ ,  $10.5 \cdot 10^4$ ,  $15.7 \cdot 10^4$  g/mol ağırlıklı (PDM01, PDM02, PDM03 ve PDM04) dört farklı poliDADMAC kullanılmıştır. Flokülasyonun arıtma üzerindeki etkinliği jar testi ile; ışık geçirgenliği azalması, AKM miktarında azalma ve KOİ azalması ölçülerek belirlenmiştir. Moleküler ağırlığı yüksek olan flokülantın flokülasyon verimliliği açısından belirgin bir üstünlüğü olduğu görülmüştür.

**Simonic ve Vnucec (2012)** koagülasyon-flokülasyon ve ultrafiltrasyon yöntemlerini hamur ve kağıt fabrikası atık sularını arıtmak için uygulamış ve bu iki yöntemi birbirlerine göre kıyaslamışlardır. Işık geçirgenliği ve KOİ'de azalma, toplam askıdaki katı madde miktarı ve 254 nm'de ölçülen absorbans değerleri bu iki yöntemin karşılaştırılmasında kullanılan parametrelerdir. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde alum ve polialüminyum klorür (PACl) koagülant olarak kullanılmıştır. Bu koagülantlar hem yalnız hem de flokülant eklenmesiyle birlikte kullanılmışlardır. Analizlerde

PACl'ün alüminyumdan daha iyi bir koagülant olduğu kanıtlanmıştır. PACl'ün optimum derişiminde (840 mg/L) optimum pH 9.0 iken atık sudaki turbidite azalması %94.5 olarak bulunmuştur. İnorganik koagülant olan PACl ile birlikte bir polielektrot (Organapol WPB20 ve WPB40) kullanılmasıyla yine pH 9.0 iken daha etkin bir sonuç elde edilmiş; atık sudaki ışık geçirgenliği azalması %98.3 olarak, askıdaki katı madde miktarındaki azalma %91.9 olarak bulunmuştur. Ultrafiltrasyon membranlar ile yapılan arıtma da ise çok daha etkili sonuçlara ulaşılmış; pH 6.0'da %99 ışık geçirgenliği azalmasına ulaşılmıştır. Yine askıdaki katı madde miktarında da %99 düşüş, KOİ %50 azaltılmıştır. Ultrafiltrasyon arıtma tekniklerinin koagülasyon-flokülasyon prosesine göre daha üstün olduğu sonucuna varılmıştır.

### 3. KURAMSAL TEMELLER

#### 3.1Kağıt Hamuru ve Kağıt Endüstrisi Genel Özellikleri

Kağıt hamuru ve kağıt üretimi; hammaddesi selülozik elyaf olan odun, geri dönüştürülebilir kağıt atıkları ve tarımsal ürün atıklarından gerçekleştirilir. Gelişmiş ülkelerde üretim için kullanılan selülozik elyafın yaklaşık olarak %60'ı odun olmayan hammaddelerden; şeker üretimi atığı olan küspe, tahıl atığı, kamış, hasır otu, hint keneviri, keten ve sisal lifinden elde edilmektedir.

Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde ana basamak hammaddenin hazırlanma sürecidir. Bu basamakta odun soyulur ve kıymıklar oluşturulur, ardından kağıt hamuru hazırlanır, hamur beyazlatma işlemi yapılır, kağıt üretimi gerçekleştirilir ve atık fiberlerin geri dönüşüm işlemi yapılır. Üretim tesislerinde bu işlemler ayrı ayrı ya da entegre bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Kağıt hamuru üretimi mekaniksel, kimyasal, termo-mekaniksel ve kimyasal-mekaniksel yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Mekaniksel yöntemde aşındırma ile hammaddeden fiberler ayrılır. Kimyasal-mekaniksel yöntemde hem mekaniksel aşındırma hem de çeşitli kimyasallar eklenmesi suretiyle üretim yapılır. Termo-mekaniksel yöntemde mekanik etkilerin yanı sıra ısı etkisi kullanılmaktadır. Kimyasal-mekaniksel yöntem ve kimyasal-termo-mekaniksel yöntem diğer yöntemlere benzer olmakla birlikte, bu yöntemlerde daha az mekaniksel enerji harcanmakta, hamurun yumuşatılması için sodyum sülfat, karbonat veya hidroksit kullanılmaktadır.

Kimyasal hamur, hammaddenin sülfat ya da sülfat ile pişirilmesi sonucunda elde edilir. Sülfat ile pişirme işlemine *Kraft prosesi* denir. Kraft prosesi ile üretilen hamurlar ile çoğunlukla paketlenen kağıdı, mukavva ve yüksek kaliteli kağıt üretimi gerçekleştirilir. Mekaniksel hamur üretiminde beyazlatma işlemi çoğunlukla uygulanmaz. Düşük kaliteli kağıt (gazete kağıdı gibi) ihtiyacı nedeniyle bu tip hamur üretimi gerçekleştirilir.

Mekaniksel hamur üretiminde işlenememiş ligninin büyük bir kısmı ham hamur içinde kalır, bunlar peroksitler ve hidrosülfidlerle beyazlatılır. Kimyasal hamurda ise pişirme işleminin ardından beyazlatma yapılarak hamur içinde kalmış en küçük lignin artığı dahi uzaklaştırılır. Oksijen, hidrojen peroksit, ozon, perasetik asit, sodyum hipoklorit, klordioksit, klor ve diğer kimyasallar ligninin alkali-çözünür yapıya geçmesi için kullanılırlar.

Modern üretim tesislerinde oksijen, beyazlatma prosesinin ilk basamağında kullanılır. Yeni nesil üretim tekniklerinde trend, olabildiğince klorlu kimyasalların kullanımını azaltmak, hatta tamamen klorlu kimyasalların kullanımını kaldırmaktır. Tamamen klorsuz beyazlatma prosesinin artıkları buhar üretimi için geri dönüşüm kazanına beslenir. Buradan elde edilen buhar elektrik üretimi için kullanılır.

Kağıt hamurundan çözülebilir organik maddelerin uzaklaştırılması, hamur beyazlatma işleminde klor ve klorlu bileşikler kullanılarak gerçekleştirilir. Klor ve organiklerin etkileşimi ile oluşan klorlu organiklerin bazıları (dioksinler, klorlu fenoller) toksik özelliktedir. Klorlu organiklerin atıklardan geri kazanılması pratik bir yöntem değildir. Çünkü bu maddeler aşırı korozif özelliktedirler.

Tüm proses sonucunda elde edilen kağıt hamuru piyasaya sunulmak üzere kurutulur ya da kağıt yapımı için kağıt üretim fabrikalarına gönderilir. Kağıt veya mukavva üretimi için hazır halde olan hamur, suyunun uzaklaştırılması için ilk prosese alınır. Bu işlemin ardından hamur içindeki tüm su uzaklaştırılmamış olacağından bir başka proseste hamur preslenir, ince tabakalar haline gelen hamur sıcak silindirler üzerinde kurutulur. Ardından üretilmek istenen kağıdın özelliğine göre çeşitli kimyasal eklemeleri ve diğer proses işlemleri ile üretime devam edilir (Austin 1984, Biermann 1996, Anonymous 1998).

### 3.1.1 Kağıt hamuru üretim prosesi

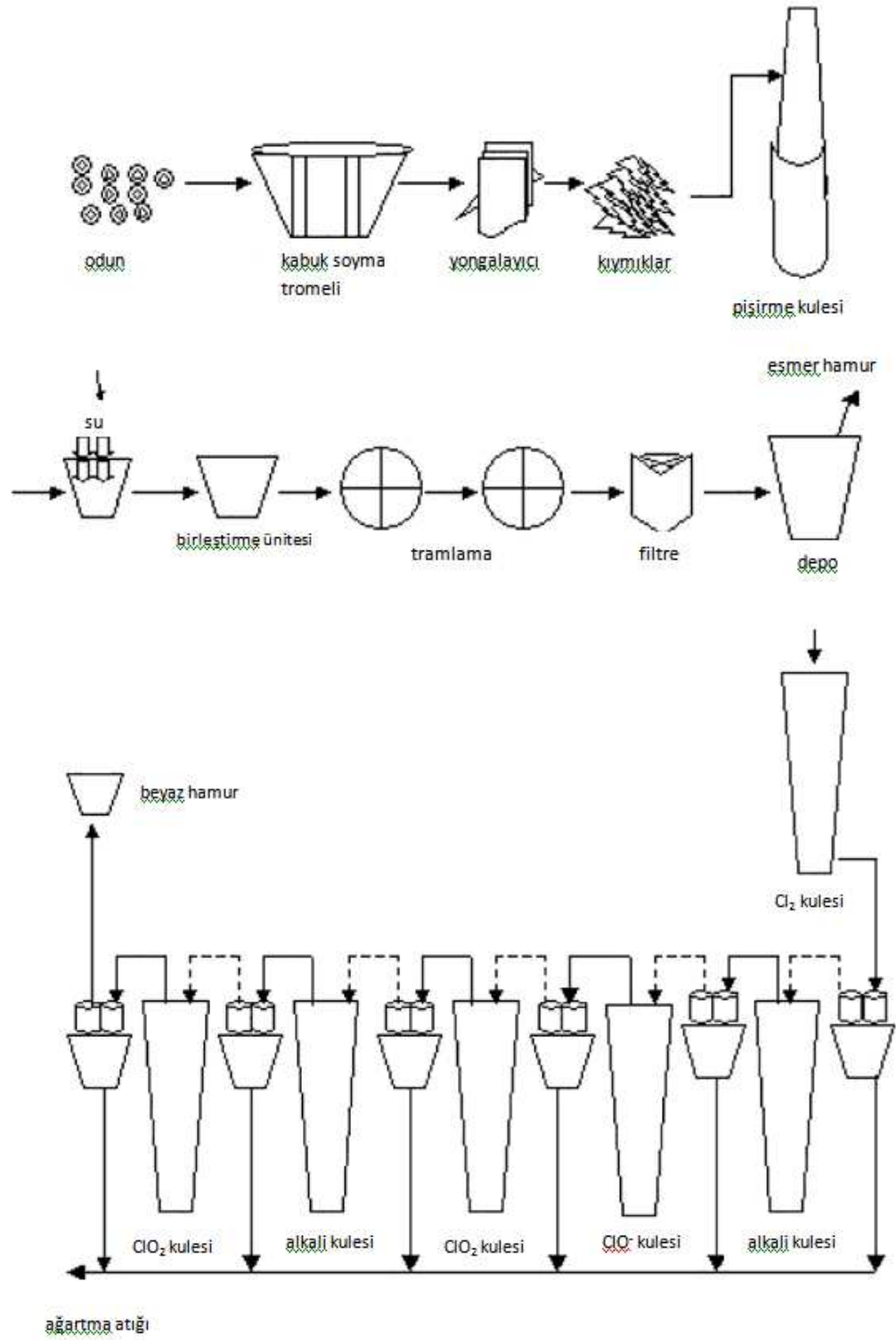
Kağıt hamuru üretimi aşaması, kağıt üretim prosesinin ilk aşamasıdır. Bu aşama, tüm kağıt üretim prosesi dahilinde çevreye en fazla atığın bırakıldığı basamaktır. Bu prosesin çeşitli basamaklarında çok yüksek miktarda atık su deşarjı yapılmaktadır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004).Kağıt hamuru prosesinde sırasıyla; odun kabuklarının soyulması, yongalama ve kıymık oluşumu, kıymıkların öğütülmesi, hamurun bölünmesi, kalınlaştırılması ve yıkanması basamakları mevcuttur (Sumathi 2006). Kağıt hamuru dört farklı proses ile üretilebilir. Bunlar; mekaniksel, kimyasal, kimyasal-mekaniksel ve termo-mekaniksel proseslerdir. Mekaniksel ve kimyasal proses iki temel üretim yöntemidir (Pokhrel ve Viraraghavan 2004, Sumathi 2006).Şekil 3.1’de hamur üretimi ve beyazlatma prosesinin akım şeması verilmiştir.

#### **Mekaniksel Üretim**

Mekaniksel prosesle üretilen kağıt hamuru %90-95 gibi yüksek verimle üretilmesine rağmen kalitesi çok düşük, renkli ve kısa fiberler içerdiği için pek tercih edilen bir üretim yöntemi değildir (Pokhrel ve Viraraghavan 2004). Bu üretim metodunda mekaniksel basınç, disk rifayneri, ısıtma ve çok zayıf kimyasal etkilerle verimli üretim yapılması sağlanır (Sumathi 2006).

#### **Kimyasal Üretim**

Kimyasal prosesle hamur üretiminde; ağaç kıymıkları uygun kimyasallar ile yüksek sıcaklık ve basınçta içerdikleri lif kütlelerini serbest bırakmaları için pişirilir. Bu prosesin verimi %40-45 civarındadır. Eğer pişirme işlemi sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum sülfid (Na<sub>2</sub>S) çözeltileri ile yapılıyorsa bu prosese “*Kraft prosesi*”, sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve bisülfat iyonları (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) karışımı ile yapılıyorsa bu prosese “*Sülfid prosesi*” denir (Pokhrel ve Viraraghavan 2004).



Şekil 3.1 Kağıt hamuru ve hamur beyazlatma prosesi şeması (Sumathi 2006)



### ***Kraft Prosesi***

Kraft prosesinde odun kıymıkları 170-177°C sıcaklık ve 100-135 psi basınçta, içinde sodyum hidroksit, sodyum sülfite ve sodyum karbonat bulunan likörde pişirilirlir. Bu proseste lignin içindeki çeşitli eter bağları ayrılır ve indirgenmiş ürünler alkali hamur likörü içinde çözünürler (Sumathi 2006). Kraft prosesi, kağıt hamuru yapımında ana prosestir. Bu prosesin bazı avantaj ve dezavantajları vardır (Austin 1984, Biermann 1996, Broniewicz 2011).

Avantajları;

- Bu proseste tüm odun çeşitleri hammadde olarak kullanılabilir.
- Bu proses kolaylıkla odun özütlerini işleyebilir.
- Proses sonucu oluşan hamur yapısal olarak çok sağlamdır.
- Proses sonucu oluşan artık kimyasalların geri dönüşümü sağlanır.

Dezavantajları;

- Proses verimi oldukça düşüktür (%45-50).
- Kimyasal geri dönüşüm için kullanılan ekipmanlar oldukça fazla ve kurulumu pahalıdır.
- Proses süresince sülfüroz bileşikler oluşur.
- Bu prosesle üretilen hamurun beyazlatılması işlemi için oldukça karışık bir beyazlatma prosesi gerekir.

### ***Sülfite Prosesi***

Sülfite prosesinde lignin, 124-176°C sıcaklık ve 90-110 psi basınçta sülfonizasyon tepkimesi ile çözülür. Bu proseste hamur likörü sülfüroz asit ( $H_2SO_3$ ) ve bisülfite ( $HSO_3^-$ ) karışımından oluşmaktadır. Bisülfite ile hamur yapımında pH aralığı 3-5 arasında değişirken, sülfüroz asit ile hamur yapımında pH 1-2 aralığındadır. Sülfite ile hamur üreten fabrikalar  $SO_2$ , magnezyum, sodyum veya amonyum içeren likörü geri kazanmak için çeşitli yöntemler uygularlar (Sumathi 2006).

### **Kimyasal-Mekaniksel Üretim**

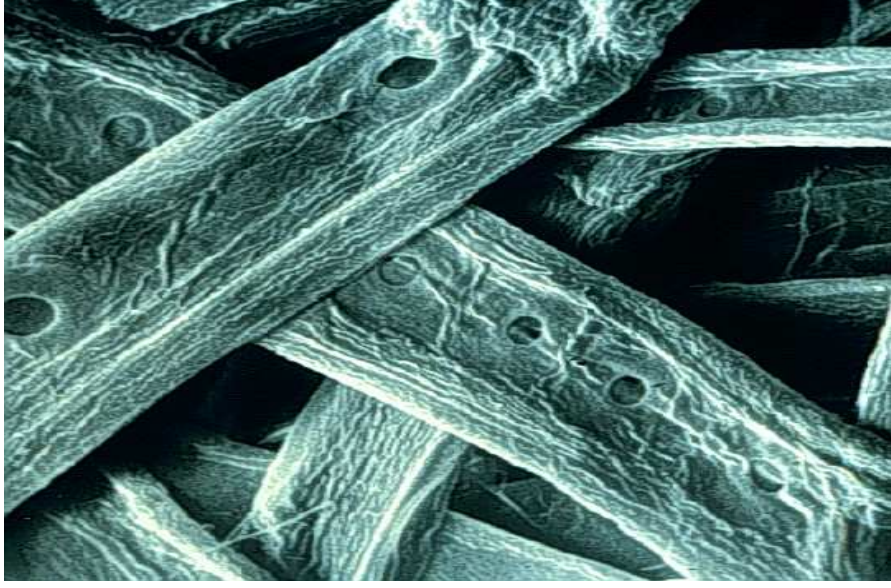
Kimyasal-mekaniksel prosesle hamur üretiminde; ham madde öncelikle kimyasallar ile etkileştirilir, ardından içindeki fiberlerin ayrılması için çok güçlü mekanik etkilerle karışıma muamele edilir. Bu prosesin verimi % 85-90 civarlarındadır. Yalnızca mekaniksel etkilerle elde edilen kağıt hamuruna göre bu yolla elde edilen kağıt hamuru daha sağlam bir yapıdadır (Pokhrel ve Viraraghavan 2004).

### **Termo-Mekaniksel Üretim**

Termo-mekaniksel prosesle kağıt hamuru üretiminde; hamurun öğütülerek kağıt yapımına uygun hale getirilmesi sırasında ve öncesinde ham madde kısa bir süre basınç altında buhar ile muamele edilir. Bu yöntem buhar ile muamele basamağında kimyasal maddelerin kullanılmasıyla kimyasal-termo mekaniksel hamur üretimi olarak geliştirilmiştir (Pokhrel ve Viraraghavan 2004).

#### **3.1.2 Kağıt üretim prosesi**

Kağıt, selülozik elyafların birbir üzerine gelerek ve sonrasında aralarında hidrojen bağlarının kurulması için kurutulmasıyla oluşan ince ve esnek bir maddedir. Şekil 3.2'de kağıdın yapısı görülmektedir.



Şekil 3.2 Kağıdın yapısı (Biermann 1996)

Selülozik elyafların birbiri ile temas edip düğümler oluşturması için, su ile seyreltilerek süspansiyon çözeltileri haline getirilirler. Süspansiyon çözeltileri ince eleklerden süzülürler. Ardından elyafların gelişigüzel dağılımı için çözeltiler karıştırılır. Birbiri ile bağlanan elyafların düzeni bozulmadan süspansiyon içindeki suyun büyük kısmının uzaklaştırılması sağlanır. Yine içeride kalan suyun diğer kısmını uzaklaştırmak ve elyaf moleküllerinin birbirine daha fazla yakınlaşmasını sağlamak için presleme işlemi gerçekleştirilir. Preslenen kağıt kurutulurken içindeki suyun tamamının uzaklaşması sağlanır (Anonymous 2002).

### 3.2 Endüstriyel Atık Su Arıtımı ve Yönetimi

Su, endüstrinin her dalı için gerekli bir maddedir. Bira, kola gibi bazı endüstrilerde su üretimde hammadde olarak kullanılır. Birçok endüstri dalında proses suyu olarak yüksek miktarda suya ihtiyaç duyulur. Özellikle tekstil, dericilik, kağıt, gıda, şeker ve meşrubat sanayilerinde fazla miktarda su kullanılır. Örneğin rafinelere 1 litre benzine üretimi için 10 litre su harcanır. 1 kg şeker üretimi için de 80 litre su kullanılması gerekir. 1 ton kağıt üretimi için ise 60 m<sup>3</sup> su harcanmaktadır (Yalçın ve Gürü 2010,

Thompson vd. 2001). Bazı endüstri dallarında birim üretim başına gerekli su miktarı çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bazı endüstri dallarında birim üretim için gerekli su miktarı (Yalçın ve Gürü 2010)

<b>Endüstri türü</b>	<b>Birim üretim için gerekli su</b>
Bira	20 L/L
Petrol	180 L/kg
Çelik	20-200 L/kg
Otomotiv	380 m <sup>3</sup> /adet
Amonyak	180-400 L/kg
Kağıt	400-1000 L/kg
Süt	4-5 L/L
Şeker	80 L/kg
Deri	70 L/kg
Soda	60 L/kg
Sülfürik asit	15 L/kg
Kök	6 L/kg

Yeterli miktarda suyun bulunmasının yanında, sağlanan suyun kalitesinin de istenen düzeyde olması endüstri için hayati önem taşır. Üretim türü ve şekline göre her sanayi kuruluşu için gerekli suyun kalitesi ve beklenen özellikleri farklıdır. Gereken suyun, bulunan doğal sudan farklı olması halinde arıtma ve saflaştırma işlemleri uygulanır. Her endüstri dalı için su kalitesi standartlarla saptanmıştır (Yalçın ve Gürü 2010). Aşağıdaki çizelgede kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için kullanılacak olan suyun özellikleri sıralanmıştır.

Çizelge 3.2 Kağıt ve kağıt hamuru için kullanılacak sular (Yalçın ve Gürü 2010)

Özellikler	Kaliteli kağıt	Kraft kağıdı	Kağıt hamuru	Sülfid hamuru
Bulanıklık, mg/L SiO <sub>2</sub>	< 10	< 40	< 50	< 25
Renk, platin skalası	< 5	< 25	< 30	< 5
Toplam sertlik, FS°	< 10	< 10	< 20	< 10
Kalsiyum sertliği, FS°	< 5	-	-	< 5
Magnezyum sertliği, FS°	-	-	-	< 5
Metil oranj alkalinitesi, ppm CaCO <sub>3</sub>	< 75	< 75	< 150	< 75
Demir, mg/L	< 0.1	< 0.2	< 0.3	< 0.1
Manganez, mg/L	< 0.05	< 0.1	< 0.1	< 0.05
Klor bakiyesi, mg/L	< 2	-	-	-
Çözünmüş silika, mg/L	< 20	< 50	< 50	< 20
Toplam çözünmüş madde, mg/L	< 200	< 300	< 500	< 250
Serbest CO <sub>2</sub> , mg/L	< 10	< 10	< 10	< 10
Klorür, mg/L	-	< 200	< 75	< 75

Artan nüfus ve sanayileşme sonucunda su kaynaklarının çokça ve bilinçsizce tüketilmesi ve kirletilmesini nedeniyle su kaynaklarının korunması için çeşitli yasal düzenlemelerin yapılması zorunluluğu doğmuştur.

Ülkemizde su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılan ilk yasal düzenleme 1971 yılında çıkartılan 1380 sayılı “Su Ürünleri Kanunu” dur. Sanayi atık sularının alıcı ortama deşarjı konusundaki ilk kısıtlamalar bu kanunun 20. maddesiyle getirilmiştir (Anonim 1971). Ağustos 1983 tarihli Resmi Gazete’de 2872 nolu çevre kanununun 8. maddesinde her türlü atık ve artığı, çevreye zarar verecek şekilde, ilgili yönetmeliklerde belirlenen standartlara ve yöntemlere aykırı olarak doğrudan ve dolaylı biçimde alıcı ortama vermek, depolamak, taşımak, uzaklaştırmak ve benzeri faaliyetlerde bulunmanın yasak olduğu belirtilmiştir (Anonim 1983). Eylül 1988 tarihinde yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde derin denize deşarj edilecek atık su miktarı ve deşarj standartları belirtilmiş, tehlikeli ve zararlı maddelerin uygun şekilde zararsız hale getirilmesi gerektiğinin ve bu durumun belgelendirilmesi gerektiği karara bağlanmıştır (Anonim 1988).

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin öngördüğü İdari Usuller Tebliği ile Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliği, Mart 1989 tarihinde yayımlanmıştır. Bu tebliğin amacı; idari usullerin ve sudaki zararlı maddeler ile ilgili hükümlerin düzenlenmesidir (Anonim 1989). 2004 yılında yayımlanan Resmi Gazete'nin Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde kağıt üretim tesisleri için kimyasal oksijen ihtiyacı, askıdaki katı madde miktarı ve çökebilir katı madde miktarları yeniden düzenlenmiştir.

### **3.2.1 Atık su arıtımında belirleyici parametreler**

#### **pH**

pH, su içinde bulunan  $H^+$  iyonları konsantrasyonunun eksi logaritması olarak tanımlanır.

$$pH = -\log [H^+]$$

Bu bağıntıya göre hidrojen iyonu derişimi arttıkça pH değeri düşer. Doğal suların pH değeri, su içinde çözülmüş bulunan karbondioksit ve bikarbonat iyonlarının konsantrasyonu ile değişir. İçme ve kullanma sularının pH değerinin 6.5 – 8.5 arasında olması istenir (Yalçın ve Gürü 2010).

#### **Renk**

İçinde yabancı madde bulunmayan su renksizdir. Suyun rengi esas olarak içinde bulunan organik bileşiklerin (toprakta bulunan humik asit ve tanin grubu bileşikler) bozunmasından kaynaklanır. Su içinde bulunan plankton ve yosunların parçalanması sonucunda su renkli hale gelir. Kağıt, tekstil vd. organik maddeler üreten tesislerin atık suları da renklidir. Endüstride kullanılan suların renk limiti çeşitli endüstri dalları için farklıdır. Kağıt endüstrisi için renk sınırı 360 ünedir (Yalçın ve Gürü 2010).

## **Türbidite (Işık Geçirgenliği)**

Su içinde bulunan süspansiyon halindeki maddeler suya bulanıklık verir. Bunlar genellikle koloidal haldeki kil ve silt gibi ince inorganik taneciklerden ve mikroorganizmalardan ileri gelir. Suda bulunan bulanıklığı belirlemek için su içinden ışık geçirilir ve ışığın ne derece engellenmiş olduğu ölçülür. Işık şiddetinde meydana gelen azalma ile bulanıklık derecesi belirlenebilir. İçme, normal ve endüstriyel alanda kullanılan sularda bulanıklık olması istenmez. Koagülasyon, sedimentasyon ve filtrasyon işlemleriyle su içinde bulunan bulanıklık büyük ölçüde giderilebilir (Alley 2000).

## **Kimyasal Oksijen İhtiyacı**

Kimyasal oksijen ihtiyacı çevre kirlenmesinde en çok kullanılan parametrelerden biridir. Organik maddelerin redoks reaksiyonları ile oksitlenmesi esasına dayanır. Su içinde bulunan organik maddeler ve diğer indirgeyici maddelerin asidik dikromat veya permanganat çözeltileri kullanarak kimyasal reaksiyonlar ile parçalanması sırasında harcanmış olan oksijen miktarıdır. Bu parametre ile atık suların bünyesindeki organik maddeler, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden verilir. Bu yöntemle birkaç istisna dışında tüm organik maddeler kuvvetli oksitleyicilerle asit ortamında oksitlenebilir. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler karbondioksit ve suya, azotlu organik maddeler ise amonyağa dönüşür. KOİ aynı amaçla kullanılmakta olan BOİ'ye göre daha kısa sürede sonuçlandırılmaktadır(Zhang 2007).

## **Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı**

Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ) aerobik koşullarda mikroorganizmaların sudaki organik maddeleri ayrıştırılmaları için gerekli oksijen miktarı olarak tanımlanır. Alıcı

ortamlara verildiklerinde, evsel ve endüstriyel atıksuların tüketecikleri çözünmüş oksijen miktarının belirlenmesiyle, kirlenme potansiyelinin ve alıcı ortamın özümleme kapasitesinin tayininde kullanılan bir parametredir. BOİ parametresi biyolojik olarak ayrışabilen organik maddelerin toplamını gösteren kolektif bir parametredir. BOİ parametresi arıtma sistemlerinin tasarımı ve işletilmesi, alıcı ortama atıksu deşarj limitlerine uygunluğunun kontrol edilmesi ve biyolojik arıtma sistemlerinin performanslarının ölçülmesinde kullanılmaktadır (Zhang 2007).

### **Askıda Katı Maddeler**

Su içinde askıda kalan ve uzun süre içinde çökebilen çok küçük çaplı organik ve inorganik katı maddelere *Askıdaki Katı Maddeler* (AKM) denir. Bunlar gözenek boyutu 2µm olan filtrelerden süzülerek ayrılabilir. Askıdaki katı madde tayini için su santrifüj edilerek veya süzülerek toplam katı madde miktarı belirlenebilir. Askıdaki katı madde tayini hızlı bir şekilde yapılmalıdır. Su numunelerinin çoğu kararlı yapıda değildir. Madde miktarı; su numunelerinin muhafaza süresine, taşıma koşullarına, pH değerine ve suyun kimyasal bileşimine bağlı olarak zamanla değişebilir (Alley 2000).

### **Çökebilen Katı Maddeler**

Çökebilen katı madde, belirli koşullar altında ve sürede bulunduğu kabın dibine çökerek birikebilen ve genellikle sediment maddeleri, kum tanecikleri, çok ince kil, silt, çamur ve organik madde içeren bir karışımdır (Yalçın ve Gürü 2010).

### **Elektriksel İletkenlik**

Bir suyun elektriksel iletkenliği, su içinde çözünmüş olarak bulunan iyonların cinsi ve konsantrasyonuna bağlıdır. Çözünmüş tuz konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenlikte de artış olur. Bu nedenle suların elektriksel iletkenliği ölçülerek su içinde çözünmüş toplam tuz miktarı hakkında fikir elde edilebilir (Yalçın ve Gürü 2010).



## **Asitlik**

Bir suyun asitliği, suyun pH derecesini belli bir değere çıkarıncaya dek kuvvetli bazlar ile nötralize edilmesi sırasında harcanan baz miktarıdır. Suyun asitliği esas olarak su içinde bulunan mineral asitlerden ve karbonik asit, silisik asit, borik asit vb. zayıf asitlerden kaynaklanır (Yalçın ve Gürü 2010).

## **Alkalinite**

Alkalinite, su içinde bulunan başta karbonat ve bikarbonat iyonları olmak üzere pH değerinin 4.3'ten daha yukarıda olmasına neden olan bileşenlerin toplamı olarak tanımlanır. Suyun hidrojen iyonları ile verdiği reaksiyonun kantitatif lsdr (Yalçın ve Gürü 2010).

### **3.2.2 Atık su arıtım yöntemleri**

Doğal kaynaklardan sağlanan sular içerisinde çeşitli türde ve büyüklükte safsızlıklar bulunabilmektedir. Bu safsızlıklar fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilip, kullanılacak olan su istenen standartlara uygun hale getirilebilir.

Arıtılacak su içerisinde bulunan katı partiküllerin büyüklüklerine göre uygulanacak olan fiziksel arıtma prosesleri; ızgaradan geçirme, sedimentasyon, koagülasyon, flotasyon, filtrasyon ve membran prosesleridir. Bu prosesler verilen sırası ile  $10^5 - 10^{-5}$   $\mu\text{m}$  aralığında değişen partikül büyüklüğüne sahip katı maddelerin sudan ayrılmasını sağlar.

Kimyasal olarak suların arıtılması iki ana gruba ayrılır; kimyasal çöktürme yoluyla yapılan arıtma ve iyon değiştiriciler ile yapılan arıtma. Kimyasal ktrme ile arıtmada suya sertlik veren magnezyum ve kalsiyum iyonlarının suda çözünmeyen bileşikler haline çevrilerek çökeltilmesi amaçlanmaktadır. İyon değiştiriciler ile yapılan arıtmada

ise sular iyon değiştirici maddeler içinden geçirilerek, taşımış oldukları anyon ve kationlar başka iyonlar ile değiştirilir. Burada da amaç sudaki sertliği gidermektir.

Biyolojik arıtım ile fiziksel ve kimyasal arıtma işlemleriyle sudan ayrılmayan, ayrışabilen organik maddelerin mikroorganizma faaliyetleri ile giderilmesi sağlanır. Burada ökemeyecek kadar küçük olan askıdaki madde veya çözünmüş haldeki organik maddeler, azot ve fosfor gibi kirletici unsurlar ya okside edilerek veya biyokütle haline dönüştürülerek giderilir. Bu işlemdede esas görevi yapan kontrol edilmiş bir ortamda bakterilerden oluşturulmuş mikroorganizmalardır. Biyolojik arıtmada asıl amaç; atıksu içerisindeki organik maddenin mikroorganizmalar tarafından besin maddesi olarak kullanılıp parçalanması yolu ile organik madde miktarının azaltılmasıdır. Bu amaçla kullanılan yöntemler; aerobik ve anaerobik prosesler, aktif çamur metodu, stabilizasyon havuzları, havalandırılmalđ lagünler, damlatılmalđ filtre, biyodisk ve biyokafes sistemleri, dolgulu yatak reaktörler, anoksis sistemler, anaerobik filtrelerdir (Alley 2000, Pokhrel ve Viraraghavan 2004, Yalçın ve Gürü 2010).

### **3.2.3 Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi atık suları ve arıtımı**

Kağıt hamuru ve kağıt endüstrileri, dünyanın çevreyi en fazla kirleten endüstri kuruluřlarındanđdır. Hamur hazırlanması ve beyazlatma işlemleri çok fazla enerji ve taze su gerektiren, çok yüksek miktarda kimyasal maddenin kullanıldığı (sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum sülfid, bisülfidler, elementel klor/klor dioksit, kalsiyum oksit, hidroklorik asit vd.) proses basamaklarıdır. Kağıt üretim prosesinin iki temel aşaması olan kağıt hamurunun hazırlanması ve beyazlatma işlemlerinde yüksek miktarda katı, sıvı ve gaz haldeki atıklar çevreye bırakılmaktadır. Kağıt hamuru hazırlanması aşaması; ham maddeye kimyasal ve mekaniksel etkilerle müdahale edilerek hammadde içindeki ligninin, fiberlerin hazırlanması için ekstrakte edildiği proses basamağıdır. Buradan çıkan atık su içinde odun kıymıkları ve odun içindeki suda çözülebilir kimyasallar bulunmaktadır. Beyazlatma, çok kademeli bir işlemdir ve burada hamur lignin atıklarından arındırılır, beyazlatılır ve parlatılır. Bu basamaktan çıkan atık suda ise yüksek toksik etkili kimyasallar (reçine asitleri, doymamış yağ asitleri, diterpen

alkoller) bulunmaktadır (Thompson vd. 2001, Pokhrel ve Viraraghavan 2004, Sumathi ve Hung 2006, Broniewicz 2011).Kağıt hamuru ve kağıt üretimi fabrikalarından çıkan atıkların yol açtığı başlıca problemler şunlardır;

- Alıcı ortamlara deşarj edilen atık suların kahverengi oluşu alıcı ortam sularında ışık penetrasyonunu düşürmekte, bu durum ortamda yaşayan canlıların ve habitatın büyümesini engellemektedir. Bu renk oluşumu, lignin ve ligninin bozunmasıyla ortaya çıkan atıklardan kaynaklanmaktadır.
- Atık sudaki yüksek kapasiteli organik maddeler alıcı ortamdaki biyolojik oksijen gereksinimini artırır ve çözülmüş oksijen miktarını azaltır.
- Atık sularda kalıcı, biyo-birikimli ve toksik kirleticilerin bulunması.
- Adsorplanabilir organik halidlerin (AOX) alıcı ortamlarda birikmesi.
- Organik halidlerin uzun mesafelere kadar taşınması deniz ve göllerin en uzak noktalarına dahi kontaminasyona yol açar (Sumathi ve Hung 2006).

Kağıt hamuru ve kağıt üretimi sonucunda oluşan katı atıklar; odun kabuğu, atık fiberler, atıksu arıtma ünitesinden çıkan çamur, yıkama kulesinden çıkan çamur, kireç çamuru (kalsiyum karbonat), yeşil likör artığı, buhar kazanı ve fırından çıkan küldür. Katı atıkların tümü atıksu arıtımı sürecinde oluşur. Havaya bırakılan kirliliğin tümü kimyasal geri kazanım kazanları ve fırınlardan gelen sülfür oksitler ( $SO_x$ ), indirgenmiş sülfür gazları, uçucu organik bileşikler (karbon disülfid, metanol, metil etil keton, fenoller, terpenler, aseton, alkoller, kloroform, klorometan, triklorometan), buharlaşan likör ve beyazlatmada kullanılan azot oksitlerden ( $NO_x$ ) kaynaklanmaktadır.(Smook 1992, Sumathi ve Hung 2006).

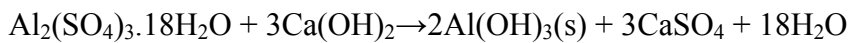
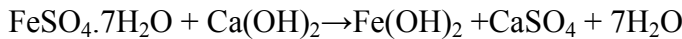
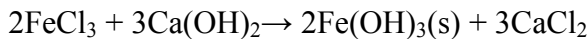
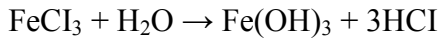
Kağıt hamuru ve kağıt üretimi atık sularının kirliliğinin giderilmesinde yukarıda da bahsettiğimiz üzere çeşitli arıtma prosesleri kullanılır. Bu prosesleri dört genel başlıkta şöyle sıralayabiliriz (Eckenfelder 2000, Pokhrel ve Viraraghavan 2004, Yalçın ve Gürü 2010):

- 1) Fizikokimyasal Arıtma Prosesi: Sedimentasyon, Flotasyon, Koagülasyon/Çöktürme, Adsorpsiyon, Kimyasal oksidasyon, Membran filtrasyon, Ozonlama.
- 2) Biyolojik Arıtma Prosesi: Aerobik arıtma, Anaerobik arıtma.
- 3) Mantar ile Arıtma Prosesi
- 4) Birleştirilmiş Arıtma Prosesi

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda atık su arıtımı için bir fizikokimyasal arıtma yöntemi olan *Koagülasyon & Çöktürme Prosesi* kullanılmıştır.

Koagülasyon & Çöktürme, atık su içerisinde askıda veya kolloidal yapıda bulunan safsızlıkların giderilmesi için kullanılan bir arıtma tekniğidir. Kolloidal partiküllerin büyüklüğü 1 - 0.1 nm arasında değişmektedir. Çöktürme havuzuna alınan suya bir miktar koagülant katılması ile askıdaki katı maddelerin çökeltilmesi sağlanır. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddelerin kirletici maddeyi sürüklemesi ile gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi atık sudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artmasına neden olabilir. Koagülant olarak kullanılan başlıca kimyasal maddeler alüminyum sülfat, alüminyum klorür, demir-III klorür ve demir sülfat heptahidrattır. Çöktürme işlemi suyun yumuşatılmasında kullanıldığı gibi ağır metal ve toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak da uygulanabilir. Koagülasyon işlemini kolaylaştırıcı olarak polielektrolit maddeler kullanılır. Polielektrolitler; anyonik, katyonik ve poliamfolit türlerinde olurlar.

Aşağıdaki tepkimeler ile koagülasyon işlemi gerçekleşir.



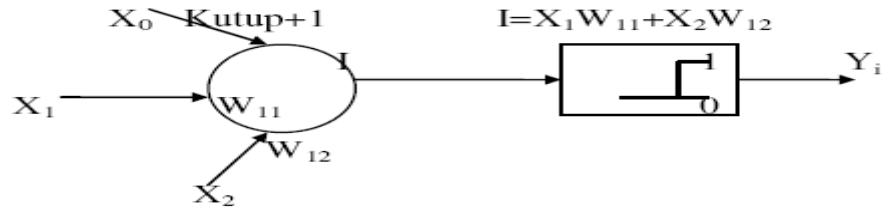
### 3.3 Arıtımda Kullanılacak Kontrol Yöntemi

Bu çalışmada, atık su arıtımında pH kontrolü *Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* mekanizması ile gerçekleştirilmiştir.

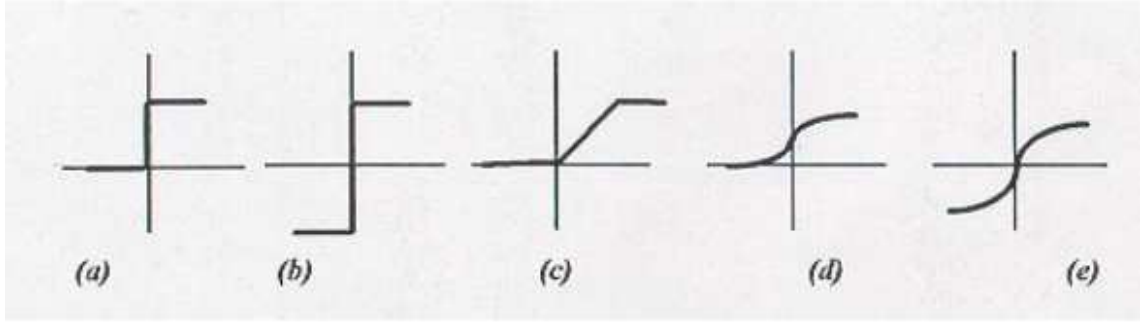
#### 3.3.1 Yapay sinir ağları

En genel anlamıyla yapay sinir ağları, birbirlerine ağırlıklı bağlantılarla bağlanmış basit işlem birimlerinden oluşan paralel dağıtık sistemlerdir. Mühendislikte de pek çok uygulama alanı bulan bu sistemler, özellikle öğrenme ve en iyileme işlevleriyle yaygın bir kullanıma sahiptir. Yapay sinir ağlarında bilgi, işlem birimleri arasındaki bağlantıların ağırlıklarında depolanır. Öğrenme, sistemin bir bütün olarak istenen bir işlevi yerine getirecek şekilde ağırlıklarının ayarlanması sürecidir. En iyileme özelliği ise, ağırlıkları sabitlenen bir yapay sinir ağında, işlem birimlerinin sadece yerel olarak etkileşmeleriyle ağın bütünüdür. Durumunun en iyileştirilmesidir.

Yapay sinir ağları, beynin yapısal ve işlevsel özelliklerinden esinlenerek gerçekleştirilen matematiksel modellerdir. Bu modeller genellikle oldukça basite indirgenmiş olup, özellikle alternatif hesaplama sistemleri olarak kullanılan pek çok model biyolojik gerçeklerle çok fazla uyum içinde değildir. Bu yönden mühendislik açısından bakıldığında genel anlamıyla yapay sinir ağları, birbirlerine ağırlıklı bağlantılarla bağlanmış nöron adı verilen basit işlem birimlerinden oluşan paralel dağıtık sistemler olarak tanımlanır (Zeybek vd. 2002, Karapınar 2003). Şekil 3.3’de basit bir nöron modeli görülmektedir. Nöron, girdilerin ağırlıklı toplamından eşik değerini çıkararak net girdisini hesaplar ve bu net toplamı doğrusal olmayan bir etkinleştirme fonksiyonundan geçirerek çıkış değerini üretir. Nöronun girdileri doğrudan dış çevreden gelen girdiler olabileceği gibi, ağdaki diğer nöronların çıkışları da olabilir. Doğrusal olmayan etkinleştirme fonksiyonu Şekil 3.4’de görüldüğü gibi katı sınırlayıcı, eşikleme, sigmoid vb. fonksiyonlardan biri olabilir. Bu en basit modelde, giriş bağlantılarının ağırlıkları pozitif veya negatif gerçel değerler olabilir. Pozitif ağırlıklar uyarıcı etkileri, negatif ağırlıklar ise engelleyici etkilere karşılık gelir.

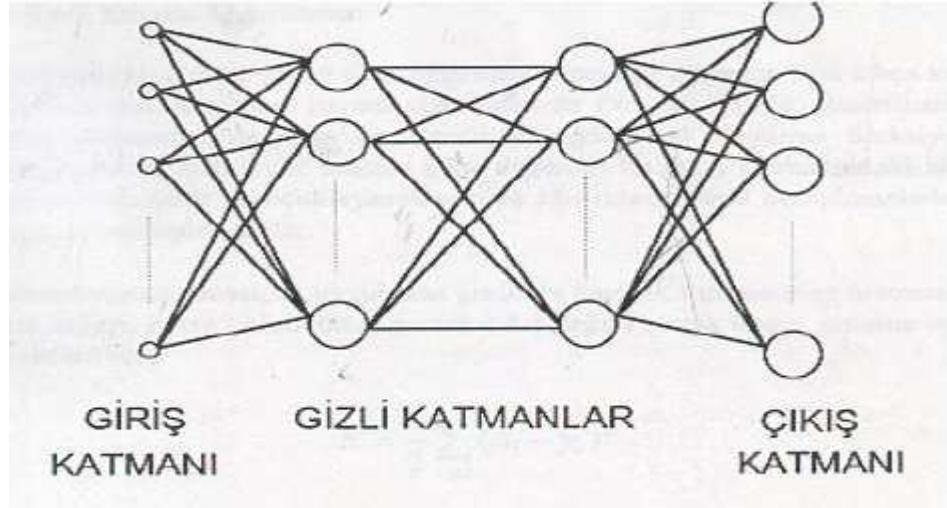


Şekil 3.3 Basit bir nöron modeli (Sutton 1981)



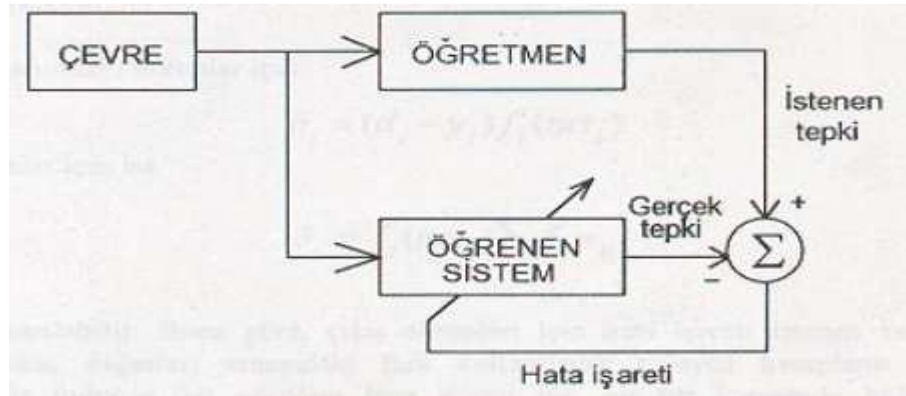
Şekil 3.4 Doğrusal Olmayan Etkinleştirme Fonksiyonu Örnekleri (Sutton 1981)  
a,b. Katı Sınırlayıcı, c. Eşikleme, d,e. Sigmoid

Yapay sinir ağlarında birbirlerine ağırlıklı bağlantılarla bağlı birden fazla nöronun yerel olarak etkileşmesiyle, ağın bütünü arzu edilen bir işlevi yerine getirebilir. Şekil 3.5'den de görüleceği üzere hiçbir geri besleme döngüsü içermeyen ağlara *İleri Beslemeli Ağlar* (İBA) adı verilir. N girişli tek bir nöron, N boyutlu bir uzayda bir hiperdüzlem tanımlar. Bu nedenle tek katmandan oluşan bir yapay sinir ağı, sadece doğrusal olarak ayrılabilen problemleri çözmede kullanılabilir. Çok katmanlı yapay sinir ağları için öğrenme algoritmaları geliştirilene kadar, bu kısıtlayıcı durum yapay sinir ağlarına olan ilgiyi önemli ölçüde azaltmıştır. N değişkenli herhangi bir sürekli fonksiyonun, sürekli artan ve doğrusal olmayan etkinleştirme fonksiyonlarına sahip  $N(2N+1)$  nöronlu üç katmanlı bir ağ ile hesaplanabileceği sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.5 İleri Beslemeli Yapay Sinir Ağı Modeli (Mingzhi 2009)

Yapay sinir ağlarında bilgi, ağdaki bağlantıların ağırlıklarında depolanır. Öğrenme, sistemin bir bütün olarak istenen bir işlevi yerine getirecek şekilde ağırlıklarının ayarlanması sürecidir. Öğrenme gözetimli ve gözetimsiz öğrenme olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir. Şekil 3.6'da görüldüğü üzere gözetimli öğrenmede, sistem belli giriş-çıkış ilişkilerini öğrenecek şekilde eğitilir. Sisteme bir giriş uygulandığında, o girişe karşılık üretilmesi arzu edilen çıkış da beraberinde verilir ve sistemin çıkış değerlerindeki hatayı en küçükleyecek şekilde bağlantı ağırlıklarının düzeltilmesi sağlanır. Gözetimsiz öğrenmede, sisteme sadece giriş değerleri uygulanır, arzu edilen çıkış değerleri verilmez. Sistem giriş uzayının dağılımına uygun biçimde kendi kendini düzenler.



Şekil 3.6 Gözetimli Öğrenme Şeması (Sutton 1981)

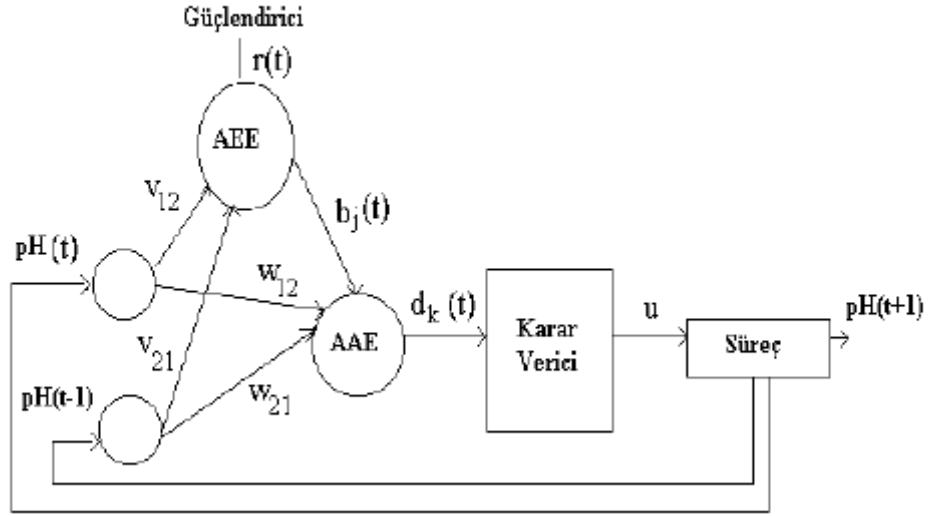
### 3.3.2 Adaptif keşifsel denetim

Bu denetim, alışlagelen yapay sinir ağı denetimden farklı olup, birim topolojide yeniden güçlendirmeye sahip öğretmenli üç tabakalı ileri beslemeli yapay sinir ağı denetimdir. Bu denetimin yararlarından biri, prosesin denetiminde amaçlanan set değerine ulaşmak için verileri on-line olarak, ağırlıklarla güncelleştirip tecrübesizce yani önceden sistemi eğitmeden denetleci çalıştırabilmemizdir.

İki adaptif elemana sahip bir denetim algoritmasını inceleyelim. Bu elemanlardan birini İlişkisel Araştırma Elemanı (İAE) ve diğerini Adaptif Kritik Eleman (AKE) olarak adlandırıyoruz. Bu elemanların yapılarının bazıları tam olarak nöron gibi olmamakla birlikte, daha çok nöral standartlardaki limitlere ulaştırmaya çalışır. Örneğin bir İAE negatif ve pozitif çıktılarının her ikisini ateşleyebilir ve bunu her biri pozitif ve negatif kapasiteye sahip karşılıklı engelleyici çiftlerle yerine getirebilmektedir. Sonuç olarak, “nörona benzer eleman” terimi literatürdeki nöron model anlamına gelmemektedir.

Bu çalışmada kullanılan algoritmaya göre; sunulan problemde açık olarak fonksiyonel rolü olan iyi bilinen nöron özellikleri hariç tutulmuştur. Bu algoritmaya göre, eleman çıktısı girdi sinyallerinin ağırlıklandırılmış toplamlarıyla olasılıklı eğilendirilmesiyle şans olarak belirlenir. Eğer toplam sıfırsa, negatif ve pozitif kontrol ediciler muhtemelen birbirine eşittir. Bu yüzden ağırlık değeri süreçte lokal uyarıcı tarafından depolanan negatif ve pozitif etkiler için beklenen cevap verme süresi arasındaki farklara uygun bir rol oynar. Öğrenme prosesi etki olasılıklarını güncelleştirir. Ağırlıkların nasıl değiştiği seçilen periyod boyunca alınan güçlendiricilere bağlıdır. Eğer güçlendirici gelişmiş bir performans gösterirse, izlerdeki ağırlıkları elverişli olacak biçimde değiştirir. Pozitif güçlendirici mükafatlandırma olaylarını gösterirken negatif güçlendirici cezalandırma olayını gösterir. Bu olay denetim teorisinde alışageldiği gibi performans kriteri değerindeki değişimin bir ölçüsü olarak kabul edilebilir. Daha genel olarak, bir izin seçilebilirliği geçmişteki çıktı aktivitesiyle tertiplenen iz üzerindeki girdi aktivitesinin genişletilmesini yansıtır. Süreç denetimi tasarımında da bu bir sınır teşkil eder. Böylece bu algoritma için *Visual Basic (Visidaq)*'da bir program geliştirilmiştir.





Şekil 3.7 Adaptif Keşifsel pH Denetim Algoritması (Zeybek 2004)

Şekil3.7’de bir kutup-dengeleme ödevi için yapılandırılan Adaptif Kritik Eleman (AKE) ile birlikte Adaptif Araştırmacı Eleman (AAE)’yi göstermektedir. AKE, AAE’ye gönderdiği bir güçlendirici sinyali gibi girdi durum vektörü temelinde, nasıl hesaplanacağını belirlemek için kullanan harici olarak sağlanan güçlendirici sinyallerini alır. Nöron sistemi terimi ile açıklandığında, AKE’nin işi her bir nöronda bir tahmini veya nöron için seçilen bir etkiyi sonuçta çevreden bulunabilecek güçlendirici beklentilerini depolamaktır. AKE, çıktı tarafından herhangi bir zamanda nörona girdiğinde AAE’ye dağıtılan bir güçlendirici sinyalini belirlemek için bu öngörüü kullanır. Böylece izin verilen öğrenme süreci sadece hatadan çok çıktı-girdi ilişkisini dengelemeyi amaçlar. AKE, pH çıktıları tarafından nörona girdiğinde, bir AAE’ye dağıtılan güçlendirici sinyalini belirlemek için bu tahmini kullanır, böylece kutup-dengelemeleri boyunca gelecek izin ne olacağını hatalardan hesaplamaktan çok denemelerle yapar. Bu AAE tarafından karşılaşılabacak olan belirsizliğin böylelikle büyük kısmını azaltır.

#### 4. MATERYAL VE YÖNTEM

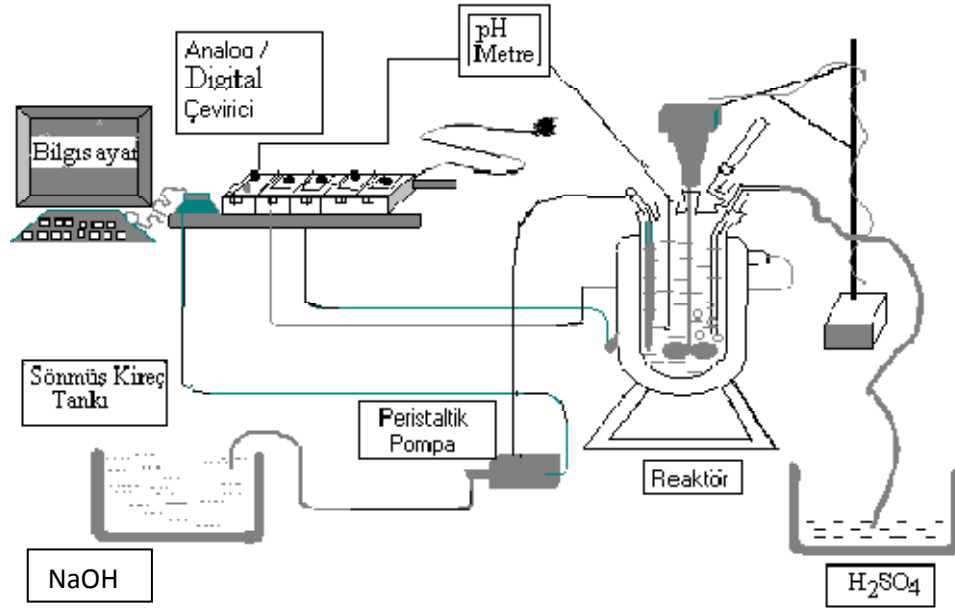
Atık su arıtımı için gerekli olan kağıt endüstrisi atık suyu Alkim Kağıt Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir. Alınan atık su kağıt üretim prosesinin son ünitesinden çıkan, hiçbir arıtma işlemine uğramamış, tüm kirlilikleri içeren proses atık suyudur. Bu atık suyun pH, KOİ ve ışık geçirgenliği analizleri yapılmış, sırasıyla; pH 9.4, KOİ 978.66 mg/L ve ışık geçirgenliği değeri %72.4 olarak bulunmuştur. Yapılacak olan deneyler ile çeşitli koagülant maddeler yardımıyla bu atık suyun deşarj standartlarına uygun olarak arıtılması amaçlanmaktadır. 2004 yılında 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği* kapsamında atık suyun pH'sının 6 – 9 aralığına çekilmesi, KOİ'nin 100 mg/L'ye kadar inmesinin sağlanması ve bunlara bağlı olarak da ışık geçirgenliği değerinin yükseltilmesi için çalışılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan deney sistemi ve koşulları Bölüm 4.1'de, kullanılan kimyasallar ve optimum koşulların belirlenmesi çalışmaları Bölüm 4.2'de verilmiştir.

Suda bulunan bulanıklığı belirlemek için su içinden ışık geçirilir ve ışığın ne derece engellenmiş olduğu ölçülür. Işık şiddetinde meydana gelen azalma ile bulanıklık derecesi belirlenebilir. Yapılan ışık geçirgenliği analizlerinde *Orbeco – Hellige 975 MP Su Analiz Cihazı* kullanılmıştır. Işık geçirgenliği değerinin okuması spektrofotometrede 420 nm'de yapılmıştır.

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir. Yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı analizinde *Orbeco – Hellige* marka KOİ analiz cihazı kullanılmıştır. EK1'de KOİ analiz prosedürü verilmiştir.

#### 4.1 Deney Sistemi

Kağıt üretim prosesi atık suyunun arıtımı için 2L'lik yarı kesikli bir reaktör kullanılmıştır. Sistemde iki pompa, pH elektrotu, akış ölçerler, A/D çeviriciler ve bilgisayar bulunmaktadır. Şekil 4.1'de kullanılan deney sistemi verilmiştir.



Şekil4.1 Adaptif keşifsel yöntem ile pH kontrolü için kullanılan deney sistemi

Sistemde çalışma hacmi 1L olarak belirlenmiştir. Reaktöre beslenen atık su optimum karıştırma hızında karıştırılmaya başlandıktan sonra optimum değeri yapılan ön deney ve analizlerle belirlenen koagülant madde reaktöre eklenmiştir. Sisteme baz akımı olarak %20'lik NaOH çözeltisi on-line pompa tarafından sistem pH'ını istenen değere getirmek için kontrollü bir şekilde verilirken, dengeleyici olan asit akımı olarak %10'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ise sabit bir akış hızında ayarlanarak sisteme beslenmiştir. Reaktör sistemine on-line olarak bağlı bilgisayarda *Visual Basic* programlama diliyle yazılmış olan *Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* algoritması ile sistem pH'ı istenen değerde tutulmuştur. Burada 1 saniyelik zaman aralıklarıyla pH ölçümleri yapılmış ve

ölçülen değerler bilgisayara on-line olarak iletilmiş, AKK kontrol algoritması gerekli hesaplamaları yapıp sistem pH'ını istenen değerde tutabilmek için on-line pompanın akış hızını ayarlamıştır. Değişen baz akış hızı ile sistem pH'ı istenen değere getirilmiştir. 300 saniye süre ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda pH kontrolü sağlandıktan sonra sisteme polielektrolit madde eklenmiş, topaklanma sağlanmıştır. Reaktörden alınan deney numuneleri bir gün süre ile bekletilmiş ve ardından gerekli analizler yapılmıştır.

#### **4.2 Koagülant Seçimi, Optimum Koagülant Miktarlarının ve Optimum pH Değerlerinin Belirlenmesi**

Kağıt üretim prosesi atık suyunun kimyasal arıtım yöntemlerinden çöktürme ile arıtımında öncelikle kullanılacak olan koagülant kimyasallar, bu kimyasalların optimum derişim miktarları ve pH değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan literatür taraması sonucunda koagülant maddeler olarak; demir sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), alüminyum sülfat (alum,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ) ve alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) uygun çöktürücü kimyasallar olarak belirlenmiştir.

Optimum koagülant derişiminin ve pH değerinin belirlenmesi için yine yapılan literatür çalışması paralelinde koagülant maddeler için derişim aralıkları ve pH aralıkları belirlenmiş, bu aralıklarda en iyi derişim ve pH değerleri yapılan deney ve analizlerle belirlenmiştir.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{FeCl}_3$  için 800 – 1000 – 1200 mg/L derişimlerde ve 8.0 – 9.0 – 10.0 pH değerlerinde;  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{AlCl}_3$  için 800 – 1000 – 1200 mg/L derişimlerde ve 6.0 – 7.0 – 8.0 pH değerlerinde, her bir derişim değeri için üç farklı pH değerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda alınan numuneler bulanıklık testine tabi tutulmuştur. Bulanıklık analizleri sonucunda her bir koagülant madde için çöktürme prosesinde en uygun derişim ve pH değeri belirlenmiştir.

Herbir koagülant maddenin optimum koagülant derişiminin belirlenmesi amacıyla, 50 ml atık su örneğine ilgili koagülant madde için literatür çalışma ile belirlenen

miktarlarda koagülant madde eklenmiş; örnekler 2 dk süre ile 100 rpm, 20 dk süre ile 40 rpm karıştırma hızlarında karıştırılmış, karıştırma esnasında ilgili örneğin pH ayarı yapılmıştır. Karıştırma işlemi ardından ortama topaklaştırıcı madde ilave edilmiştir. Örnekler 1 gün süre ile dinlendirilmiş, ardından ışık geçirgenliği analizleri yapılmıştır. Analizin ardından elde edilen ışık geçirgenliği verileri ile derişim ve pH değerleri kullanılarak *Design Expert* programında bir optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. *Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)* ile yapılan optimizasyon çalışması sonucunda, koagülant maddeler ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{AlCl}_3$ ) için en uygun derişim ve pH değerleri belirlenmiştir. Bu optimum derişim ve pH değerleri, çalışmanın ikinci kısmı olan *Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* algoritması ile atık suyun pH ayarının yapıldığı kontrol deneylerinde kullanılmıştır.

Deneyleerde kullanılan koagülant maddeler;

#### Demirsülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

Moleküler ağırlığı 278.01 g/mol (CAS no: 7782-63-0, EC no: 231-753-5)'dür. Deneyleerde Merck marka demirsülfat heptahidrat (ürün no: F8048) kullanılmıştır. Demirsülfat heptahidrat oda koşullarında mavi yeşil mono klinik kristaller halinde bulunur. Suda çözünebilir. 25°C'de 50 g/L çözeltisinin pH'sı 3.0 – 4.0 aralığındadır. Ticari olarak titanyum dioksidin üretiminde bir yan ürün olarak oluşur. Mürekkep üretiminde, su saflaştırmada, gübre olarak ve yem katkısı olarak kullanılır. Magnetik demir oksit üretmek için de kullanılmaktadır. Demir sülfat ayrıca tehlikeli atık muamelesinde, su şartlandırma ve kimyasal reaksiyonlarda bir katalizör olarak kullanılmaktadır.

#### Demirklorür ( $\text{FeCl}_3$ )

Moleküler ağırlığı 162.20 g/mol (CAS no: 7705-08-0, EC no: 231-729-4)'dür. Deneyleerde Merck marka demirklorür (ürün no: 803945) kullanılmıştır. Oda koşullarında yeşilimsi siyah toz kristaller halinde bulunur. Endüstride başlıca atık su arıtımı için kullanılan demir klorür ayrıca madenlerin asitle işlenmesinde de kullanılır.

Örneğin; bakırdan iki basamaklı redoks tepkimesi ile bakır (I) klorür ve bakır (II) klorür üretimi. Bir başka uygulama alanı etilendiklorür üretiminde, etilen ve klor arasındaki reaksiyonda katalizör olarak görev alır.

#### Alüminyumsülfat ( $Al_2(SO_4)_3$ )

Moleküler ağırlığı 342.15 g/mol (CAS no: 10043-01-3, EC no: 233-135-0)'dür. Deneylede Sigma – Aldrich marka alüminyum sülfat(ürün no: 202614) kullanılmıştır. Oda koşullarında beyaz kristaller halinde bulunan alüminyum sülfat, başlıca içme suyu arıtımında flokülant madde olarak ve endüstriyel atık su arıtımında kullanılır.

#### Alüminyumklorür ( $AlCl_3$ )

Moleküler ağırlığı 342.15 g/mol (CAS no: 10043-01-3, EC no: 233-135-0)'dür. Deneylede Sigma – Aldrich marka alüminyum klorür(ürün no: 202614) kullanılmıştır. Alüminyum klorür oda koşullarında beyaz ya da çok açık sarı renkli toz halde bulunur. 20°C'de 100 g/L çözeltisinin pH'sı 2.4'tür. Alüminyum klorür hidroskopik (su tutan) bir kimyasaldır. İçme suyu ve endüstriyel atık su arıtımında çöktürücü olarak kullanılır.

Aşağıdaçizelge4.1 ve 4.2'de bağımsız değişkenler olan *koagülant derişimi* ve *ortam pH*'ının *Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)* ile yapılan optimizasyon çalışması için deney tasarımı (kod ve gerçek değer) verilmiştir.

Çizelge 4.1Demir sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ve Demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) için deney tasarımı

Deney No	Kod Değerler		Gerçek Değerler	
	Koagülant Miktarı, A	pH, B	Koagülant Mik. (mg/L), A	pH, B
1	-1	-1	800	8.0
2	1	-1	1200	8.0
3	-1	1	800	10.0
4	1	1	1200	10.0
5	-1	0	800	9.0
6	0	0	1200	9.0
7	0	-1	1000	8.0
8	0	1	1000	10.0
9	0	0	1000	9.0
10	0	0	1000	9.0
11	0	0	1000	9.0
12	0	0	1000	9.0
13	0	0	1000	9.0

Çizelge 4.2Alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ve Alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) için deney tasarımı

Deney No	Kod Değerler		Gerçek Değerler	
	Koagülant Miktarı, A	pH, B	Koagülant Miktarı (mg/L), A	pH, B
1	-1	-1	800	6.0
2	1	-1	1200	6.0
3	-1	1	800	8.0
4	1	1	1200	8.0
5	-1	0	800	7.0
6	1	0	1200	7.0
7	0	-1	1000	6.0
8	0	1	1000	8.0
9	0	0	1000	7.0
10	0	0	1000	7.0
11	0	0	1000	7.0
12	0	0	1000	7.0
13	0	0	1000	7.0

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 5.1 Işık Geçirgenliği Analiz Sonuçları

Arıtma yapılmamış atık su numunesinin ışık geçirgenliği %72.4 olarak belirlenmiştir. Her bir koagülant madde ile yapılan arıtma işlemlerinin ardından elde edilen ışık geçirgenliği değerleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 5.1 Demir sülfat heptahidrat,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları

Deney No	Kod Değerler		Gerçek Değerler		
	Koagülant Miktarı, A	pH, B	Koagülant Mik. (mg/L), A	pH, B	Işık geçirgenliği, %
1	-1	-1	800	8.0	94.0
2	1	-1	1200	8.0	80.0
3	-1	1	800	10.0	94.7
4	1	1	1200	10.0	86.0
5	-1	0	800	9.0	97.5
6	1	0	1200	9.0	88.0
7	0	-1	1000	8.0	95.7
8	0	1	1000	10.0	94.0
9	0	0	1000	9.0	99.0*
10	0	0	1000	9.0	98.0
11	0	0	1000	9.0	97.0
12	0	0	1000	9.0	97.3
13	0	0	1000	9.0	96.7

\*En yüksek ışık geçirgenliği değerini simgeler.



Çizelge 5.2 Demir klorür, FeCl<sub>3</sub> ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları

Kod Değerler			Gerçek Değerler		
Deney No	Koagülant Miktarı, A	pH, B	Koagülant Mik. (mg/L), A	pH, B	Işık geçirgenliği, %
1	-1	-1	800	8.0	93.0
2	1	-1	1200	8.0	97.4
3	-1	1	800	10.0	93.8
4	1	1	1200	10.0	96.0
5	-1	0	800	9.0	98.7*
6	1	0	1200	9.0	95.8
7	0	-1	1000	8.0	96.7
8	0	1	1000	10.0	96.4
9	0	0	1000	9.0	90.3
10	0	0	1000	9.0	90.2
11	0	0	1000	9.0	90.0
12	0	0	1000	9.0	90.8
13	0	0	1000	9.0	90.6

\*En yüksek ışık geçirgenliği değerini simgeler.

Çizelge 5.3 Alüminyum sülfat, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları

Kod Değerler			Gerçek Değerler		
Deney No	Koagülant Miktarı, A	pH, B	Koagülant Mik. (mg/L), A	pH, B	Işık geçirgenliği, %
1	-1	-1	800	6.0	90.0
2	1	-1	1200	6.0	98.4
3	-1	1	800	8.0	99.0*
4	1	1	1200	8.0	98.0
5	-1	0	800	7.0	92.2
6	1	0	1200	7.0	97.6
7	0	-1	1000	6.0	98.4
8	0	1	1000	8.0	85.0
9	1	0	1000	7.0	87.8
10	0	0	1000	7.0	83.0
11	0	0	1000	7.0	85.0
12	0	0	1000	7.0	84.5
13	0	0	1000	7.0	84.0

\*En yüksek ışık geçirgenliği değerini simgeler.

Çizelge 5.4 Alüminyum klorür, AlCl<sub>3</sub> ile yapılan ışık geçirgenliği analiz sonuçları

Deney No	Kod Değerler		Gerçek Değerler		
	Koagülant Miktarı, A	pH, B	Koagülant Mik. (mg/L), A	pH, B	Işık geçirgenliği, %
1	-1	-1	800	6.0	97.3
2	1	-1	1200	6.0	98.1
3	-1	1	800	8.0	97.0
4	1	1	1200	8.0	96.4
5	-1	0	800	7.0	98.1
6	1	0	1200	7.0	99.0
7	0	-1	1000	6.0	94.4
8	0	1	1000	8.0	91.8
9	0	0	1000	7.0	99.6*
10	0	0	1000	7.0	97.6
11	0	0	1000	7.0	99.0
12	0	0	1000	7.0	98.7
13	0	0	1000	7.0	98.8

\*En yüksek ışık geçirgenliği değerini simgeler.

Bu analiz sonucunda herhangi bir optimizasyon çalışması yapmadan yalnızca en yüksek ışık geçirgenliği değerlerini değerlendirerek;

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O için en iyi arıtma koşullarının 1000 mg/L derişim ve pH 9.0'da

FeCl<sub>3</sub> için en iyi arıtma koşullarının 800 mg/L derişim ve pH 9.0'da

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için en iyi arıtma koşullarının 800 mg/L derişim ve pH 8.0'de

AlCl<sub>3</sub> için en iyi arıtma koşullarının 1000 mg/L derişim ve pH 7.0'de olduğu görülmektedir.

## 5.2 Optimizasyon Çalışması Sonuçları

Işık geçirgenliği analizi sonucunda elde edilen değerler ile derişim ve pH değerleri kullanılarak *Design Expert* programında *Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)* ile yapılan optimizasyon çalışması ile her bir koagülant madde için ikinci dereceden model denklemini kurulmuştur. Oluşturulan model denklemin en genel hali;

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_{12}AB + \beta_{11}A^2 + \beta_{22}B^2 \quad (5.1)$$

Burada;

Y: Sistemin bağımlı değişkeni (ışık geçirgenliği)

A ve B: Sistemin bağımsız değişkenleri (derişim ve pH)

$\beta_0$ : Regresyon eşitliğinin sabit terimi

$\beta_1$  ve  $\beta_2$ : Doğrusal terimlerin katsayısı

$\beta_{11}$  ve  $\beta_{22}$ : Kuadratik terimlerin katsayıları

$\beta_{12}$ : Etkileşim terimlerinin katsayılarını

$\epsilon$ : Hata oranı

simgelemektedir.

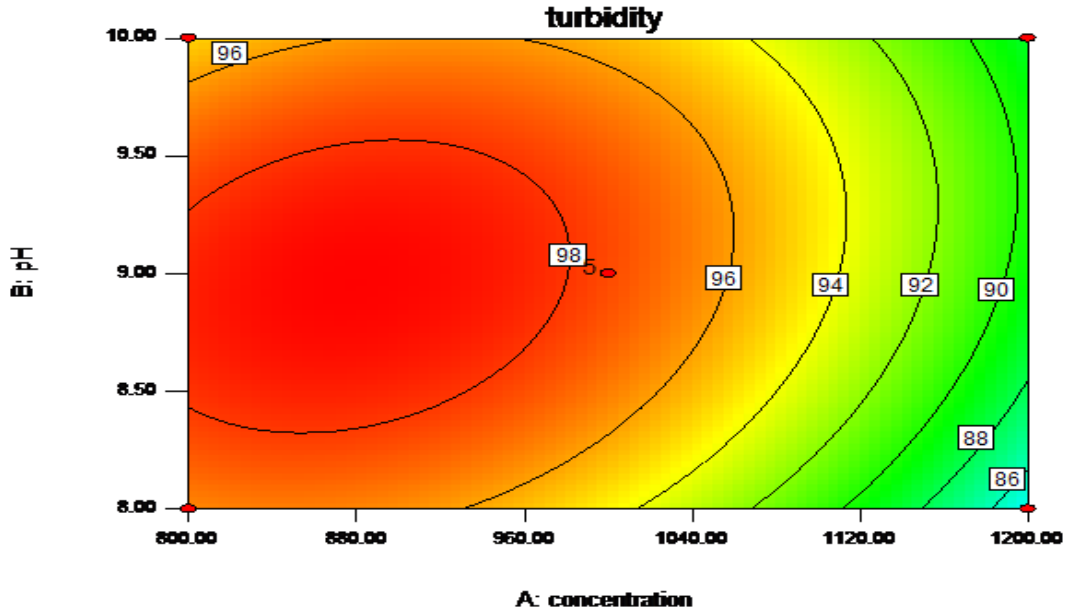
Her bir koagülant madde için yapılan model çalışması sonuçları aşağıda verilmiştir. İşletim parametrelerinin sistem cevapları üzerindeki çoklu etkileri Design-Expert 8.0 programı tarafından elde edilen iki ve üç boyutlu grafiklerle incelenmiştir. İki boyutlu grafikler şekil 5.1-5.4 ile verilmiştir. Üç boyutlu grafikler ise EK 2'de sunulmuştur. Optimizasyon çalışmasının ANOVA test sonuçları EK3'de verilmiştir.

### ❖ Demirsülfat heptahidrat (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) için yapılan optimizasyon çalışması

Demir sülfat için yapılan optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Türbidite} = 97.8 - 5.37*A + 0.83*B + 1.33*AB - 5.49*A^2 - 3.39*B^2 \quad (R^2 = 0.9624)$$

Model denklemine ve şekil 5.1’de verilen grafiğe göre FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile arıtma yapılırken kullanılacak olan en uygun derişim 880 mg/L ve en uygun pH 9.0’dur. Yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları değerlendirildiğinde en uygun derişim 1000mg/L ve en uygun pH 9.0 idi. En uygun pH değerlerinin aynı (9.0) olması ve en uygun derişim değerlerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle on-line pH kontrol deneylerinde FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile arıtma yapılırken modelin öngördüğü en uygun değerlerin (880 mg/L, pH 9.0) kullanılmasına karar verilmiştir.



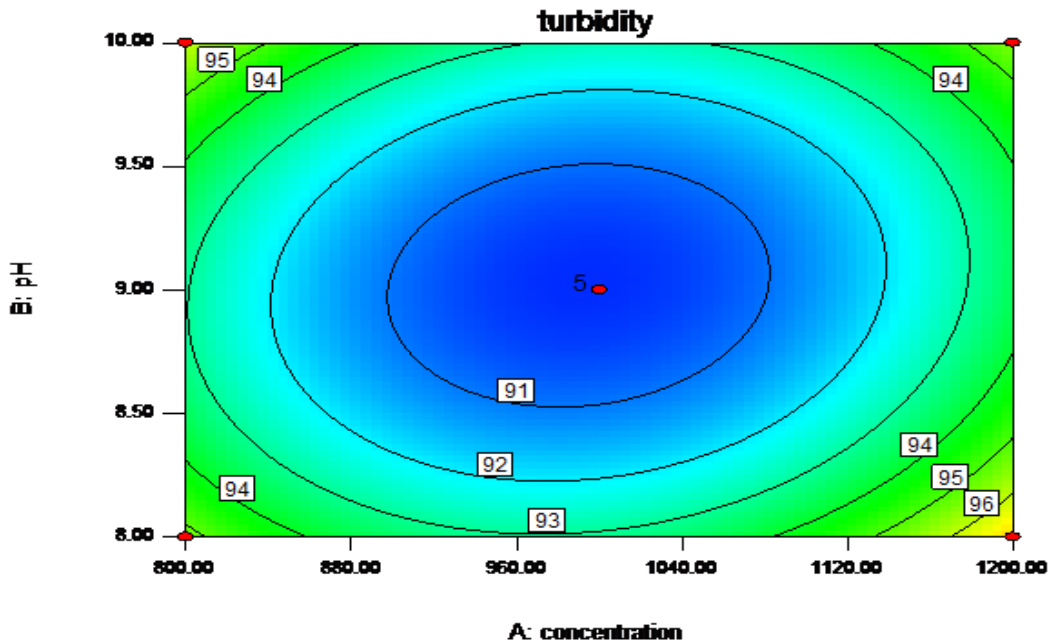
Şekil 5.1 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile arıtımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafik

### ❖ Demirklorür (FeCl<sub>3</sub>) için yapılan optimizasyon çalışması

Demirklorür için yapılan optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen model denklemini aşağıda vermiştir.

$$\text{Türbidite} = 97.3 - 4.12 * A - 0.03 * B + 0.8 * AB - 4.91 * A^2 - 2.66 * B^2 \quad (R^2 = 0.9697)$$

Model denklemine ve şekil 5.2’de verilen grafiğe göre FeCl<sub>3</sub> ile arıtma yapılırken kullanılacak olan en uygun derişim 1200 mg/L ve en uygun pH 8.0’dir. Yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları değerlendirildiğinde en uygun derişim 800mg/L ve en uygun pH 9.0 idi. Model sonuçları ve yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları karşılaştırılınca en uygun pH ve en uygun derişim değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu sebeple on-line pH kontrol deneylerinde FeCl<sub>3</sub> ile arıtma yapılırken bu iki farklı koşul ile iki kontrol deneyi yapılmasına karar verilmiştir.



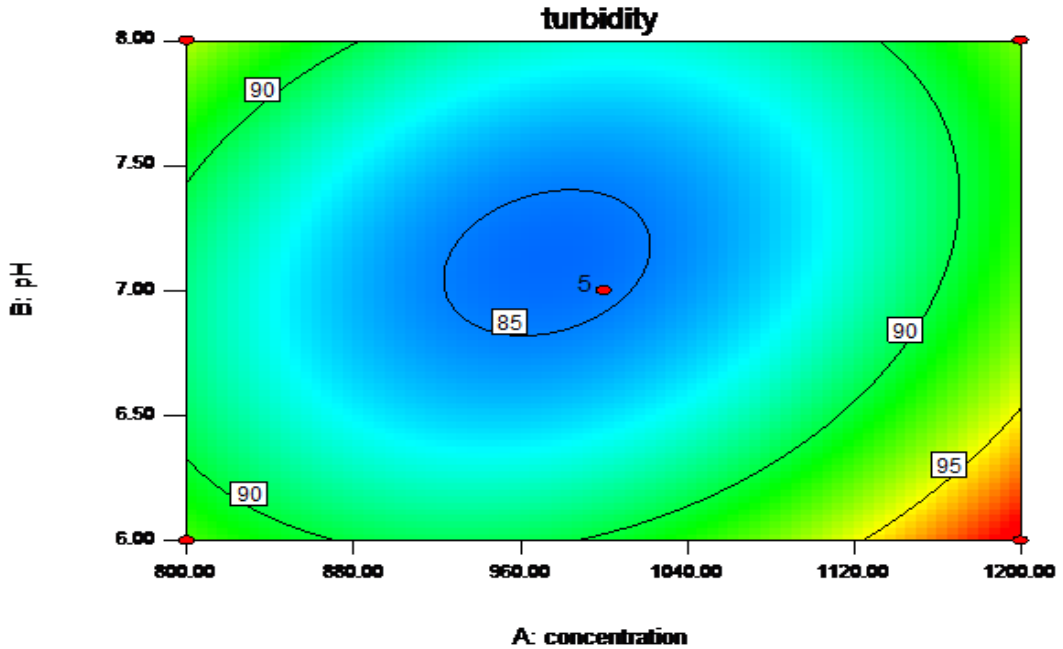
Şekil 5.2 FeCl<sub>3</sub> ile arıtımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafik

### ❖ Alüminyum sülfat ( $Al_2(SO_4)_3$ ) için yapılan optimizasyon çalışması

Alüminyum sülfat için yapılan optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Türbidite} = 96.1 - 4.62*A + 1.52*B - 2.13*AB - 8.05*A^2 + 1.55*B^2 \quad (R^2 = 0.9401)$$

Model denklemine ve şekil 5.3’de verilen grafiğe göre  $Al_2(SO_4)_3$  ile arıtma yapılırken kullanılacak olan en uygun derişim 1200 mg/L ve en uygun pH 6.0’dır. Yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları değerlendirildiğinde en uygun derişim 800mg/L ve en uygun pH 8.0 idi. Model sonuçları ve yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları karşılaştırılınca en uygun pH ve en uygun derişim değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu sebeple on-line pH kontrol deneylerinde  $Al_2(SO_4)_3$  ile arıtma yapılırken bu iki farklı koşul ile iki kontrol deneyi yapılmasına karar verilmiştir.



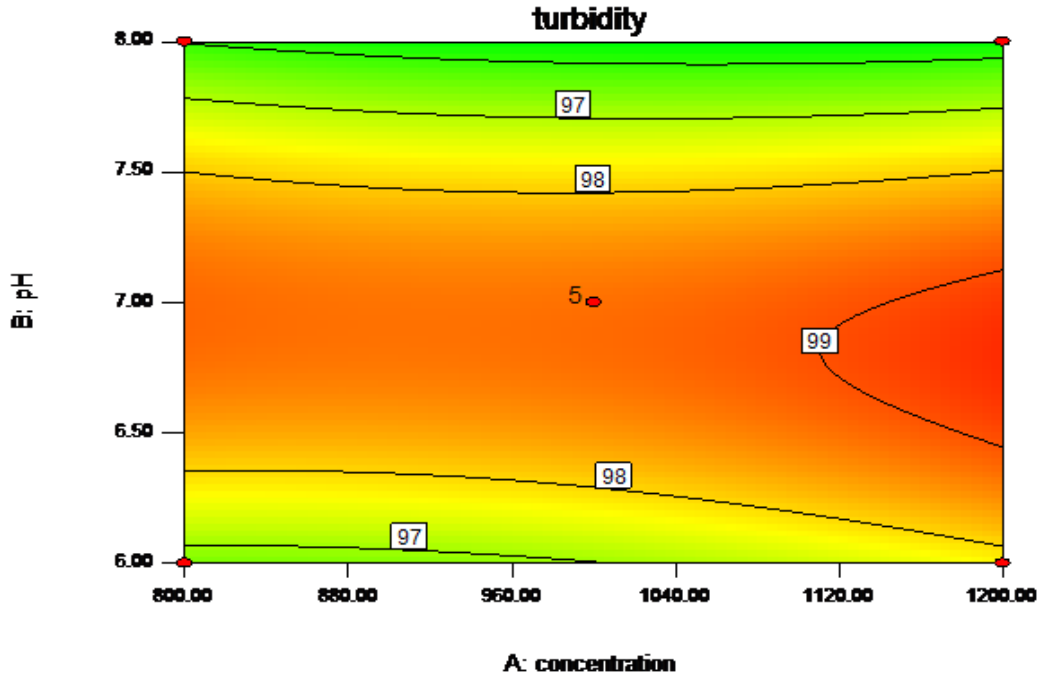
Şekil 5.3  $Al_2(SO_4)_3$  ile arıtmada pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafiği

### ❖ Alüminyum klorür (AlCl<sub>3</sub>) için yapılan optimizasyon çalışması

Alüminyum klorür için yapılan optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen model denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\text{Türbidite} = 98.3 - 6.4 * A + 0.02 * B + 0.83 * AB - 4.54 * A^2 - 3.99 * B^2 (R^2 = 0.9591)$$

Model denklemine ve şekil 5.4’de verilen grafiğe göre AlCl<sub>3</sub> ile arıtma yapılırken kullanılacak olan en uygun derişim 1200 mg/L ve en uygun pH 6.8’dir. Yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları değerlendirildiğinde en uygun derişim 1000mg/L ve en uygun pH 7.0 idi. Model sonuçları ve yalnızca ışık geçirgenliği analiz sonuçları karşılaştırılınca en uygun pH ve en uygun derişim değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu sebeple on-line pH kontrol deneylerinde AlCl<sub>3</sub> ile arıtma yapılırken bu iki farklı koşul ile iki kontrol deneyi yapılmasına karar verilmiştir.



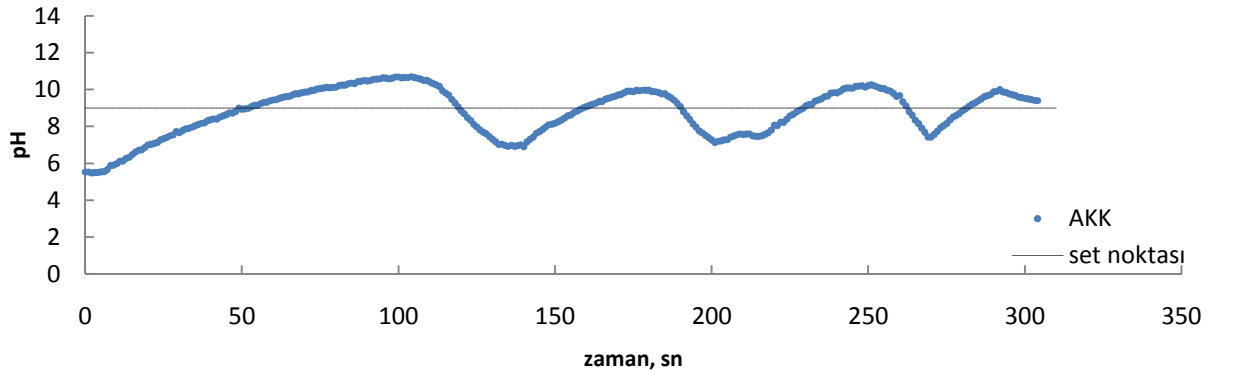
Şekil 5.4 AlCl<sub>3</sub> ile arıtımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren iki boyutlu grafik

### 5.3 Adaptif Keşifsel Kontrol Deneyleri Sonuçları

*Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* algoritması ile gerçekleştirilen atık su pH kontrol deneylerinde optimizasyon çalışması ile belirlenen pH değerleri programa set noktası değeri olarak tanıtılmış ve arıtma sırasında ortam pH'nın set noktasına getirilmesi için çalışılmıştır. Optimum koagülant maddenin ortama eklenmesiyle başlatılan deneylerde on-line sistem sürekli olarak pH ölçümü yapmaktadır. Deneylerin ardından alınan numunelerin kimyasal oksijen ihtiyacı ve bulanıklık ölçümü analizleri yapılmıştır.

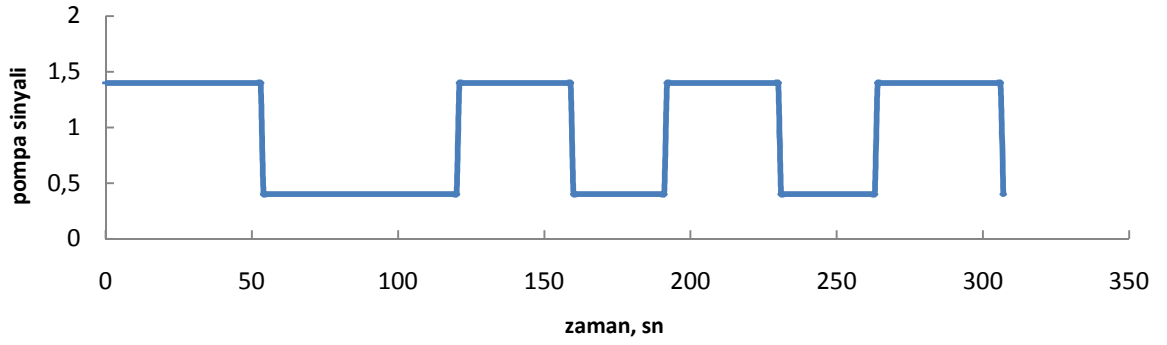
#### ❖ Demirsülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ile yapılan Adaptif Keşifsel Kontrol çalışması

Şekil 5.5'de çöktürücüsü  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  olan sistemde AKK kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir. pH 9.0'a set edilmiştir. Şekil 5.5'de görüldüğü üzere pH 9.0'da sistem grafiğinde dalgalanmalar olmasına rağmen gittikçe azalan salınımlarla pH'ı 9.0'da tutmayı başarmıştır.



Şekil 5.5  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (880 mg/L, pH 9.0)



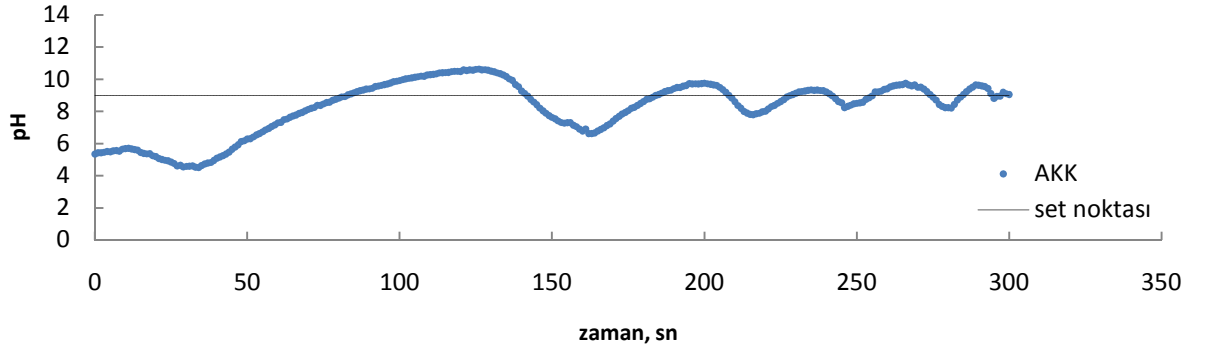


Şekil 5.6 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (880 mg/L, pH 9.0)

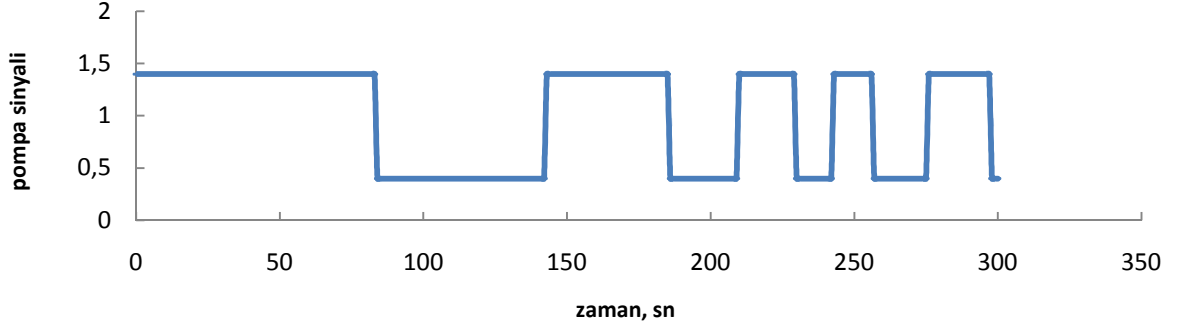
Adaptif keşifsel kontrol deneyleri 300 saniye süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu süre içerisinde istenen set pH değeri yakalanabilmektedir. Daha uzun süre ile yapılan kontrol deneylerinde istenen pH değeri set noktasına daha fazla yaklaşmakta fakat pH ayarı yapmak için ortama eklenen baz ve asit ortamda iyon derişimini arttırdığı için numunede bulanıklığa neden olmaktadır. Oysaki yapılan arıtma çalışmasından elde edilmek istenen bir sonuç da ışık geçirgenliği yüksek arıtılmış su sağlanmasıdır. Bu sebeple on-line kontrol deneylerinin süresi 300 saniye olarak belirlenmiştir. Örnek bir gösterim olması için EK 4'te FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile 600 saniye süre ile yapılan bir kontrol deneyinin zaman – pH grafiği sunulmuştur. Ayrıca EK 4'te atık su numunesine yalnızca koagülant madde eklenerek atık suyun pH değişiminin nasıl gerçekleştiğini gösteren bir pH – zaman grafiği de sunulmaktadır.

#### ❖ Demir klorür (FeCl<sub>3</sub>) ile yapılan Adaptif Keşifsel Kontrol çalışması

Şekil 5.7'de FeCl<sub>3</sub> ile yapılan deneye FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yanında bozan etki olmasına rağmen set değeri pH 9.0'u kısa sürede yakalamıştır. Buradan da görüldüğü gibi AKK başarılı bir kontrol gerçekleştirmiştir. Burada FeCl<sub>3</sub>'ün en düşük derişim değeri olan 800 mg/L'de sistem pH'nın istenen set değeri yakalamış olması FeCl<sub>3</sub>'ün düşük derişimlerde de iyi bir çöktürücü olduğunu gösterir.

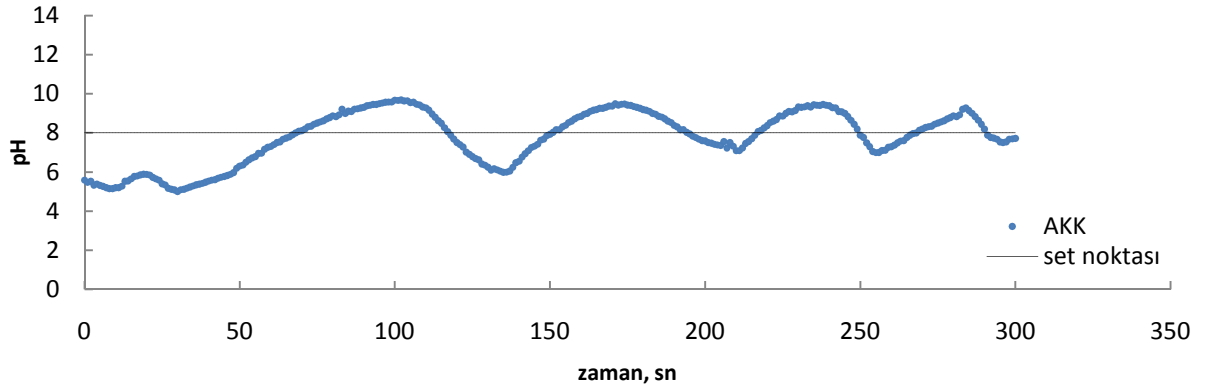


Şekil 5.7 FeCl<sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (800 mg/L, pH 9.0)

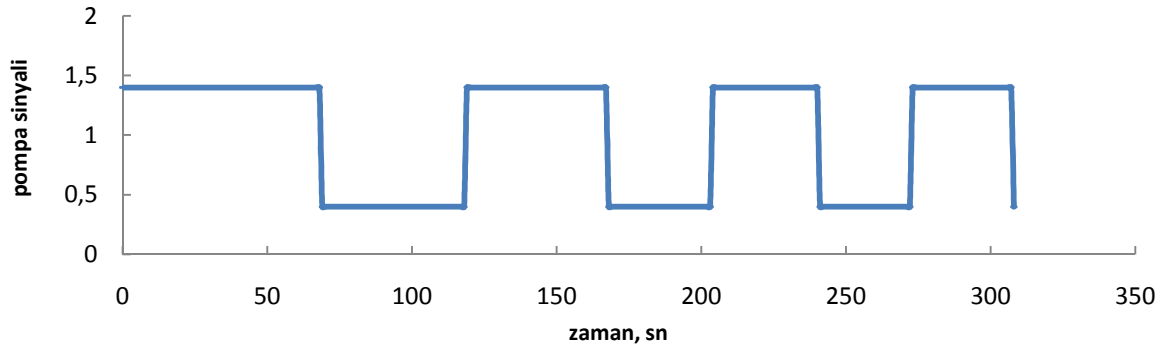


Şekil 5.8 FeCl<sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (800 mg/L, pH 9.0)

Şekil 5.9'da ortamda 1200mg/L derişimde FeCl<sub>3</sub> bulunan ve sistem pH'nın 8.0 olması istenen bir kontrol deney yapılmıştır. Grafikten de görülebileceği üzere sistem pH'ı azalan salınımlarla set noktası olan pH 8.0'i yakalamıştır. FeCl<sub>3</sub> ile 800mg/L ve pH 9.0'da yapılan bir önceki deneye göre (şekil 5.7) salınımlardaki aşma oranlarının biraz daha büyük olmasının sebebi ortamda FeCl<sub>3</sub> miktarındaki artmayla bozan etkide meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Bozucu etkideki bu artışa rağmen kontrol çalışması için beklenen performans elde edilmiştir.



Şekil 5.9 FeCl<sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 8.0)

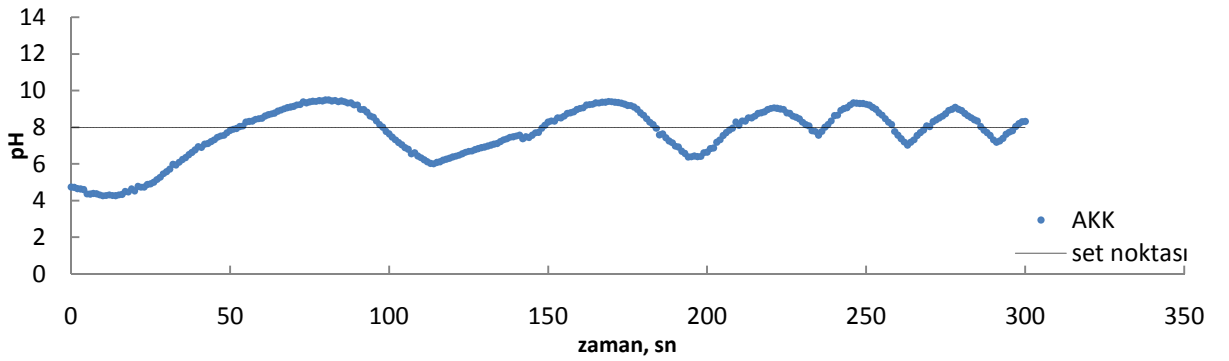


Şekil 5.10 FeCl<sub>3</sub> AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 8.0)

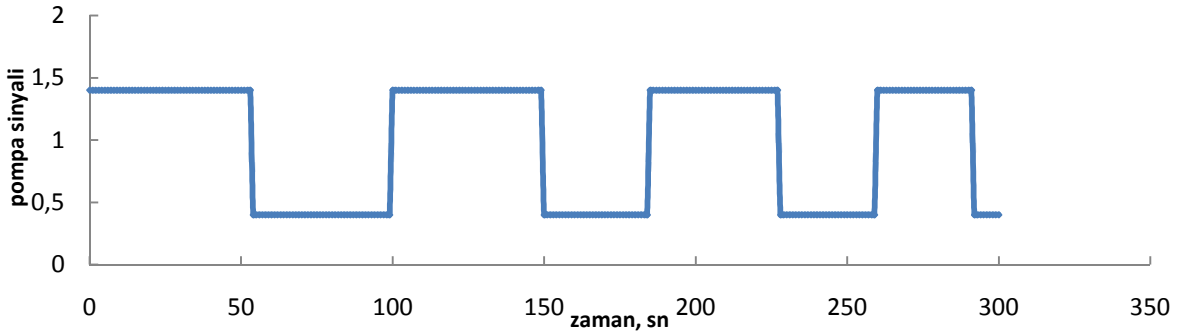
On-line kontrol sistemi ile atık suyun pH'sının istenen set noktasına getirilmesi çalışmaları sunulmaktadır. Manuel olarak atık suyun pH'sının istenen değere getirilmesi sürecinde pH'nın zamanla nasıl bir değişim içinde olduğunu görmek adına EK 5'te FeCl<sub>3</sub> ile 1200 mg/L, pH 8.0 koşullarında 50 ml atık su numunesinde gerçekleştirilen bir pH ayarlama çalışmasının grafiği verilmiştir.

### ❖ Alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ile yapılan Adaptif Keşifsel Kontrol çalışması

Şekil 5.11’de görüldüğü üzere  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ile yapılan deneyde set noktası pH 8.0’dir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yanında ikinci bir bozan etki olan alumun yol açtığı salınımlara rağmen 800 mg/L’lik derişiminde pH 8.0 gittikçe azalan salınımlarla rahatça yakalanmıştır.

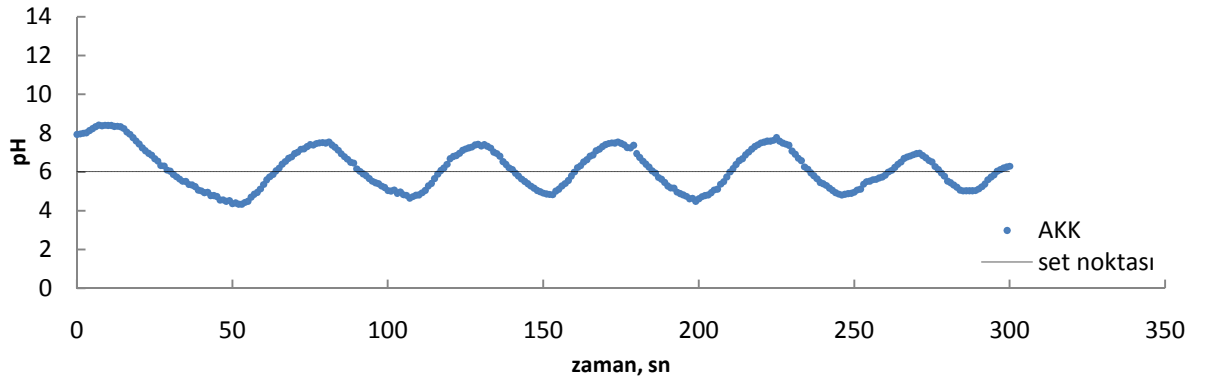


Şekil 5.11  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (800 mg/L, pH 8.0)

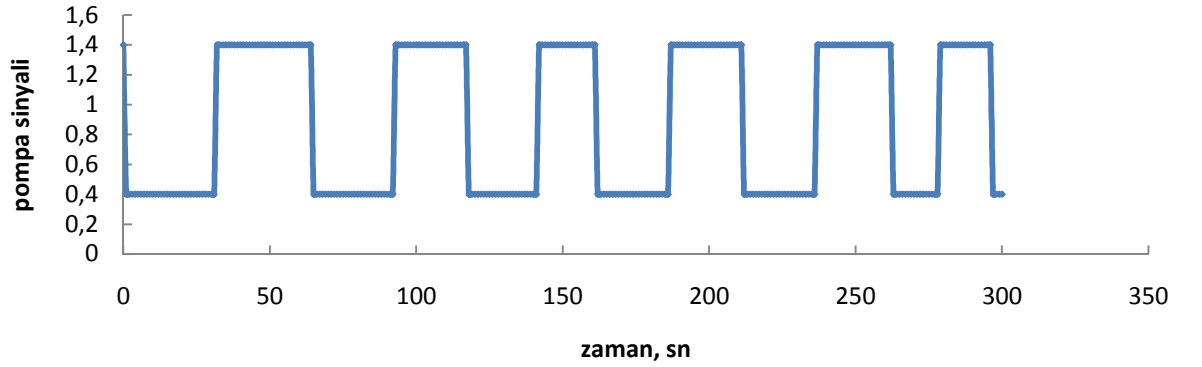


Şekil 5.12  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (800 mg/L, pH 8.0)

Şekil 5.13’de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ’ın 1200 mg/L derişimde set değeri pH 6.0’ya ayarlanarak deney yapılmıştır. Bu grafikten de salınımların zamanla azalmasına rağmen sistemde bozan etki olan asitin varlığı salınımların çok olmasına eden olmuştur. Fakat 250. saniyeden sonra pH 6.0’yı yakalamıştır.



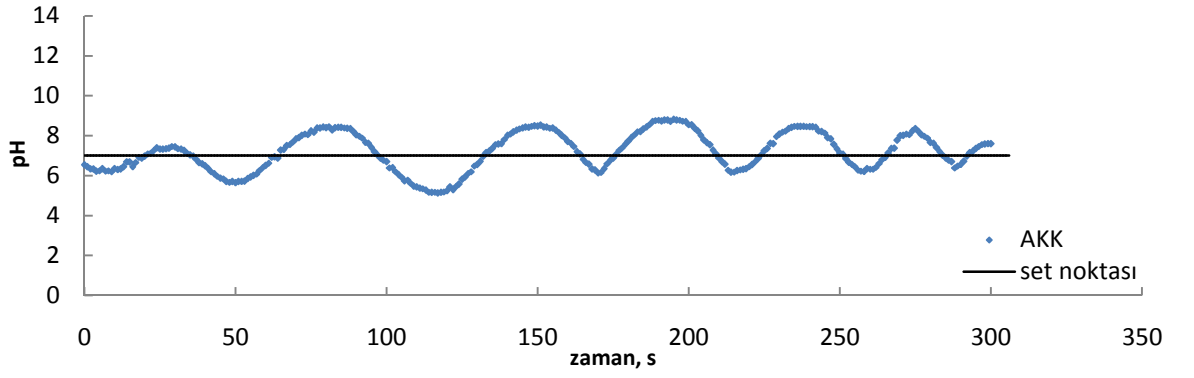
Şekil 5.13  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 6.0)



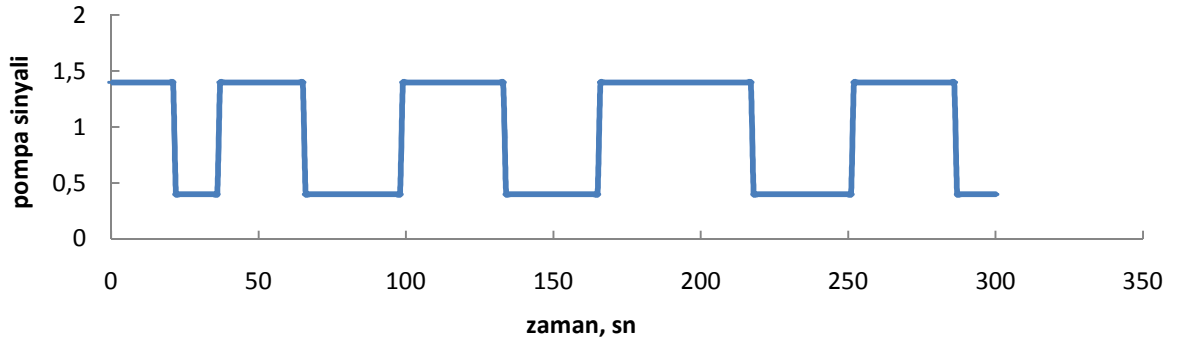
Şekil 5.14  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 6.0)

#### ❖ Alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) ile yapılan Adaptif Keşifsel Kontrol çalışması

Şekil 5.15'de  $\text{AlCl}_3$ 'ün 1000mg/L derişim ve set pH değeri 7.0'ye ayarlanarak yapılan kontrol deneyinin sonuçları görülmektedir. pH 7.0'nin dönüm noktası olması sebebiyle zor bir kontrol deneyi gerçekleşmiştir. Buna rağmen kontrol algoritması pH 7.0 için iyi bir performans göstermiş ve sistem pH'ını istenen değerde tutmayı sağlamıştır.

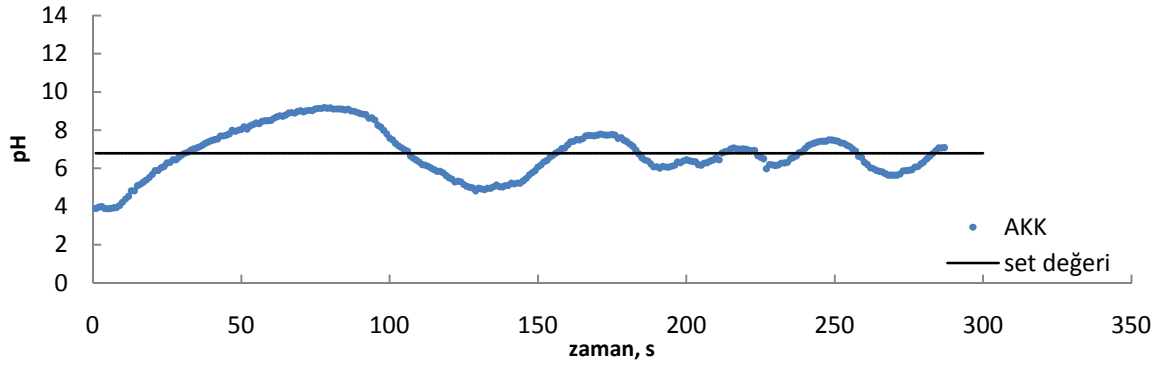


Şekil 5.15  $AlCl_3$  AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1000 mg/L, pH 7.0)

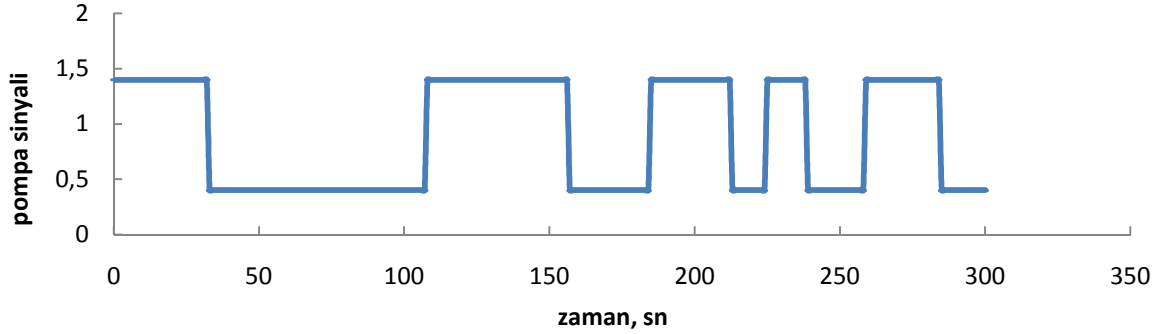


Şekil 5.16  $AlCl_3$  AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1000 mg/L, pH 7.0)

Şekil 5.17'de  $AlCl_3$ 'ün 1200 mg/L derişimde pH 6.8 değerine set edildiği deneyin sonuçları görülmektedir. Başlangıçta grafikten de görüleceği üzere bir aşma olmasına rağmen 150. saniyeden sonra pH set noktasına oturmuştur. Bu durum deney tasarımı sonucunda verilen optimum değerler ile AKK algoritmasında başarılı bir kontrol çalışmasının gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.17 AlCl<sub>3</sub> AKK deneyi pH'nın zamanla değişimi (1200 mg/L, pH 6.8)



Şekil 5.18 AlCl<sub>3</sub>AKK deneyi on-line pompa sinyalinin zamanla değişimi (1200 mg/L, pH)

#### 5.4 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)ve Işık Geçirgenliği Analiz Sonuçları

*Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* algoritması ile yapılan pH kontrol deneylerinin sonuçları sunulmaktadır. Her bir koagülant ile yapılan pH kontrol deneyleri ardından alınan numunelerin kimyasal oksijen ihtiyacı ve ışık geçirgenliği analizleri yapılmıştır. Arıtma yapılmamış atık su numunesinin kimyasal oksijen ihtiyacı 978.66 mg/L, ışık geçirgenliği %72.4 olarak ölçülmüştür. Her bir koagülant madde ile yapılan pH kontrollü arıtma işlemlerinin ardından elde edilen numunelerin KOİ ve ışık geçirgenliği değerleri çizelge 5.5'de verilmiştir. Hata analizi ile ilgili kuramsal bilgi EK 6'da sunulmuştur.

Çizelge 5.5 AKK pH kontrol deneyleri toplu sonuçlar

Koagülant Madde	Optimum Değerler		mg/L	KOİ %	Işık Geçirgenliği %		Hata	
	Koagülant Mik., mg/L	pH			% giderim	% giderim	IAE	ISE
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	880	9.0	142	86	92.7	28	323.3	519.1
FeCl <sub>3</sub>	1200	8.0	180	82	96.3	33	340.1	567.1
	800	9.0	154	84	99.1	37	399.6	999.3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1200	6.0	110	89	98.6	36	276.1	345.9
	800	8.0	140	86	99.0	37	335.2	618.7
AlCl <sub>3</sub>	1200	6.8	127	87	96.8	34	294.6	465.1
	1000	7.0	100	90	97.9	35	251.3	288.6

IAE: Integral Absolute Error, ISE: Integral Standart Error



## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışma kağıt endüstrisi atık suyunun çöktürülme ile arıtılmasını ve arıtma esnasında atık suyun çevre standartlarına uygun pH değerlerine getirilmesi için gerçekleştirilen iki basamaktan oluşan bir deneysel çalışmadır. Birinci basamakta çöktürme için uygun koagülant maddeler belirlenmiş, seçilen derişim ve pH aralıklarında bu koagülantlar ile en iyi arıtmanın yapılacağı uygun derişim ve pH değerleri belirlenmiştir. İkinci basamakta uygun derişim ve pH değeri belirlenen koagülant maddeler ile on-line pH kontrolü yapılan reaktör sisteminde atık suyun pH kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Literatür çalışması sonucunda arıtma için kullanılacak olan koagülant maddeler; demir sülfat heptahidrat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), demir klorür ( $\text{FeCl}_3$ ), alüminyum sülfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ve alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) olarak belirlenmiştir. Seçilen koagülant maddelerin çöktürme işleminde kullanılacak olan uygun derişim ve pH değerlerinin belirlenmesi için yapılan ön deneylerde; çalışma derişim aralığı 800-1200 mg/L ve pH çalışma aralığı 6.0 – 10.0 aralıklarında değişmektedir. Koagülantlarla yapılan ön arıtma deneylerinde arıtma etkinliği artılan atık suyun ışık geçirgenliği analizi ile belirlenmiştir. Hiç arıtılmamış atık suyun ışık geçirgenliği değeri %72.4 iken;

1000 mg/L derişim, pH 9.0'da  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ile arıtılan atık suyun ışık geçirgenliği % 99.0,

800 mg/L derişim, pH 9.0'da  $\text{FeCl}_3$  ile arıtılan atık suyun ışık geçirgenliği % 98.7,

800 mg/L derişim, pH 8.0'de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ile arıtılan atık suyun ışık geçirgenliği % 99.0,

1000 mg/L derişim, pH 7.0'de  $\text{AlCl}_3$  ile arıtılan atık suyun ışık geçirgenliği % 99.6

olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler yalnızca ışık geçirgenliği analizine dayalı olarak elde edilen uygun derişim ve pH değerleridir. Uygun derişim ve pH değerlerinin belirlenmesi için yapılan ikinci bir çalışma ise *Design Expert* paket programında *Merkezi Kompozit Tasarım* ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışması sonucunda elde

edilmiştir. Bu yazılım ile yapılan optimizasyon çalışması sonucunda programın koagülant maddeler için öngördüğü optimum derişim ve pH değerleri ise şöyledir;

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O için 880 mg/L derişim ve pH 9.0

FeCl<sub>3</sub> için 1200 mg/L derişim ve pH 8.0

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için 1200 mg/L ve pH 6.0

AlCl<sub>3</sub> için 1200 mg/L ve pH 6.8' dir.

Hem ışık geçirgenliği analizine dayalı olarak hem de program ile yapılan optimizasyon çalışmasına bağlı olarak elde edilen uygun derişim ve pH değerleri kullanılarak çalışmanın ikinci basamağı olan *Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* algoritması ile on-line pH kontrol deneyleri yapılmıştır. Yalnızca FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O için tek bir deney yapılmıştır. Çünkü iki farklı yolla belirlenen uygun derişim değerleri birbirine çok yakın (880 ve 1000 mg/L) ve pH değerleri aynı (pH 9.0) olduğu için tek bir deneyin 1000 mg/L derişim ve pH 9.0'da yapılmasına karar verilmiştir.

Çalışmanın ikinci basamağı olan on-line pH kontrol deneylerinde optimizasyon ile belirlenen pH değerleri programa set noktası olarak girilmiş, uygun miktardaki koagülant maddenin atık suya eklenmesi ile sisteme baz ve bozucu etki olarak asit akımları gönderilmiş, sistemin pH değerinin set noktasını yakalaması amaçlanmıştır. FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ile yapılan arıtımda sistem pH' ı dalgalanmalar göstererek set noktasına oturmuştur. 800 mg/L derişim, pH 9.0'da FeCl<sub>3</sub> ile yapılan deneyde FeCl<sub>3</sub> yanında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bozucu etki olarak var olmasına rağmen sistem pH'ı azalan salınımlarla set noktasına yaklaşmıştır. Burada FeCl<sub>3</sub>'ün düşük derişiminde iyi bir performans gözlenmiştir. 1200 mg/L derişim ve pH 8.0'de FeCl<sub>3</sub> ile yapılan deneyde sistem pH'ı yine azalan salınımlarla set noktasına yaklaşmaktadır. FeCl<sub>3</sub> ile yapılan diğer deneye göre salınımlardaki aşma oranlarının daha fazla oluşu ortamdaki FeCl<sub>3</sub> miktarındaki artışın bozucu bir etkiye sebep olmasından kaynaklanmaktadır. 800 mg/L derişim, pH 8.0'de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile yapılan deneyde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yanında ikinci bir bozucu etki olan alumina rağmen sistem pH'ı azalan salınımlarla set noktasına yaklaşmaktadır. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> için 1200 mg/L ve pH 6.0'da yapılan kontrol deneyinde ortamdaki alum miktarının diğer deneye göre daha fazla oluşu grafiklerdeki salınımların artmasının sebebini

açıklamaktadır. Fakat salınımlardaki artışa rağmen sistem pH'ı set noktasına yaklaşarak beklenen sonuç elde edilmiştir. 1000 mg/L derişim, pH 7.0'de  $AlCl_3$  ile yapılan deneyde pH 7.0'nin dönüm noktası oluşu zor bir kontrol durumuna neden olmuştur. Buna rağmen algortima sistem pH'sını 7.0 civarında tutmayı başarmıştır.  $AlCl_3$  için 1200 mg/L ve pH 6.8'de yapılan deneyde başlangıçta bir müddet bir aşma durumu olmasına rağmen 150. saniyeden itibaren sistem pH'sının istenen değeri yakaladığı görülmektedir. Yapılan on-line kontrol deneyleri sonucunda *Adaptif Keşifsel Kontrol (AKK)* algoritması ile böyle bir sistemde pH kontrolunun yapılabileceği görülmüştür.

AKK algoritması ile yapılan pH kontrol deneylerinin ardından arıtımın etkinliğini araştırmak için reaktörden alınan örneklere kimyasal oksijen ihtiyacı ve ışık geçirgenliği analizleri yapılmıştır. Arıtılmamış atık suyun başlangıç KOİ değeri 978.66 mg/L, ışık geçirgenliği %72.4'tür. Arıtma işlemlerinde sonra her bir koagülantın çalışılan optimum derişim ve pH koşullarındaki KOİ etkinliği ise şöyledir;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ile arıtım sonrası %86 giderim,  $FeCl_3$  ile arıtım sonrası %82 giderim (pH 8) ve %84 giderim (pH 9),  $Al_2(SO_4)_3$  ile arıtım sonrası %89 giderim (pH 6) ve %86 giderim (pH 8),  $AlCl_3$  ile arıtım sonrası %87 giderim (pH 6.8) ve %90 giderim (pH 7) olarak bulunmuştur. Bu değerler bir arıtma prosesi için elde edilebilecek çok iyi sonuçlar olmakla birlikte iyi bir arıtım yapıldığının bir göstergesidir.

Arıtma işlemlerinde sonra her bir koagülantın çalışılan optimum derişim ve pH koşullarındaki ışık geçirgenliği etkinliği ise şöyledir;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ile arıtım sonrası % 92.7  $FeCl_3$  ile arıtım sonrası % 96.3 (pH 8) ve % 99.1 (pH 9),  $Al_2(SO_4)_3$  ile arıtım sonrası % 98.6 (pH 6) ve % 99.0 (pH 8),  $AlCl_3$  ile arıtım sonrası % 96.8 (pH 6.8) ve % 97.9 (pH 7) olarak bulunmuştur. Bu yüksek ışık geçirgenliği değerleri arıtma işleminden sonra atık suyun ne kadar berraklaştığının bir ölçüsüdür. Bu durum da ne kadar iyi bir arıtım yapıldığının bir göstergesidir.

Literatürde kağıt endüstrisi atık suyu arıtımında Wang (2007)'ın yaptığı bir çalışmada  $AlCl_3$  ile arıtımda optimum derişim 877 mg/L ve optimum pH 6.2 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ise  $AlCl_3$  için belirlenen optimum koşullar 1000 mg/L ve pH 7.0'dir.

Görüldüğü üzere değerler birbirine oldukça yakındır. Ahmad (2007)'ın yaptığı çalışmada koagülant olarak  $Al_2(SO_4)_3$  kullanılmış, sistem bağımsız değişkenlerinin optimum değerleri 1045 mg/L ve pH 6.75 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Design Expert programı ile yaptığımız optimizasyon çalışması sonucunda alum için 1200 mg/L ve pH 6.0'ı optimum değerler olarak bulmuştuk. Bu sonuç da literatür ile uyumlu bir çalışma yaptığımızı ve benzer sonuçlar elde ettiğimizi göstermektedir. Yine bir başka çalışmada Chaudhari (2010), koagülant olarak  $AlCl_3$  kullanılmış ve sistem için optimum değerler 5000 mg/L ve pH 4.0 olarak bulunmuştur. Bu değerler bizim çalışmamız ile uyum göstermemektedir, özellikle koagülant derişiminin bir hayli fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak bu çalışmada kullanılan kağıt endüstrisi atık suyu ve bizim çalışmamızda kullanılan kağıt endüstrisi atık suyunun karakteristik olarak birbirinden çok farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü Chaudhari (2010) çalışmasında kullandığı kağıt endüstrisi atık suyu hurda ve atık kağıtların kullanıldığı bir fabrikadan alınan atık sudur, oysaki bu çalışmada kullanılan atık su hammaddesi odun olan ve bu nedenle proses atık suyunda farklı kirlilikler (mürekkep artığı gibi) bulunmayan bir fabrikanın atık suyudur.

Yapılan çalışmanın sonuçları;

- Seçilen koagülant maddeler ve belirlenen optimum derişim ve pH değerleri bu tür bir atık su arıtımı için uygun olduğunu
- AKK kontrol algoritmasının arıtma esnasında pH kontrolünü başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğini
- Yapılan KOİ ve ışık geçirgenliği analiz sonuçları bu tür bir atık suda çöktürme ile arıtımın başarılı bir teknik olduğunu göstermiştir.

## KAYNAKLAR

- Anonim.1971. Su Ürünleri Kanunu. No: 1380, Sayı: 13799.
- Anonim. 1983. Çevre Kanunu. No: 2872, Sayı: 18132.
- Anonim. 1988. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Sayı: 19919.
- Anonim. 1989. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliği. Sayı:20106.
- Anonim. 2000. Kağıt Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu: Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 85 s., Ankara.
- Anonim. 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Sayı: 25687.
- Anonymous. 1998. Pulp and Paper Mills, Pollution Prevention and Abatement Handbook World Bank Group, 6 p., ABD.
- Anonymous. 2001. European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, Ch. 6, Brüksel, Belçika.
- Anonymous. 2002. Paper Industry, Japan Paper Association, 38 p., Japonya.
- Alley, E. R. 2000. Water Quality Control Handbook. McGraw Hill, 1008 p., ABD.
- Abilov, A.G., Zeybek, Z., Tuzunalp, O., Telatar, Z. 2002. Fuzzy temperature Control of industrial refineries furnaces through combined feedforward/feedback multivariable cascade system. Chemical Engineering and Processing, Vol. 41; pp. 87-98.
- Ahmad, A.L., Wong, S.S., Teng, T.T., Zuhairi, A. 2007. Optimization of coagulation-flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodological analysis. Journal of Hazardous Materials, Vol. 145;pp. 162-168.
- Austin, G.T. 1984. Shreve's Chemical Process Industries. McGraw Hill, 860 p., ABD.
- Bequette, B.W. 2003. Process Control: Modelling, Design and Simulation. Printice Hall, 769 p., New Jersey.
- Biermann, C.J. 1996. Handbook of Pulping and Papermaking. Academic Press, 741 p., ABD.
- Broniewicz, E. 2011. Environmental Management in Practice. Intech Open, 448 p., Hırvatistan.

- Chaudhari, P.K., Majumdar, B., Choudhary, R.,Yadav, D.K., Chand, S. 2010. Treatment of paper and pulp mill effluent by Coagulation. *Environmental Technology*, Vol. 31;pp. 357-363.
- Coughanowr, D.R. 1991. *Process Systems Analysis and Control*. McGraw Hill, 561 p., ABD.
- Eckenfelder, W.W. 2000. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw Hill, 579 p., ABD.
- Garg, A., Narayana, V.S., Chaudhary, P., Chand, S. 2004. Treatment of pulp and paper mill effluent. *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 63;pp. 667-671.
- Lacorte, S.,Latorre, A., Barcelo', D., Rigol, A., Malmqvist, A., Welander, T. 2003. Organic compounds in Paper-mill process waters and effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22;pp. 725-737.
- Luyben, W.L. 1999. *Process Modelling, Simulation and Control for Chemical Engineers*. McGraw Hill, 721 s., ABD.
- Karapınar, T. 2003. *Boya Endüstrisi Atık Sularının Kimyasal Yolla Arıtılması ve pH Kontrolü*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 74 s., Ankara.
- Mingzhi, H., Yongwen, M., Jinqun, W., Yan, W. 2009. Simulation of a paper mill wastewater treatment using a fuzzy neural network. *Expert Systems with Applications*, Vol. 36;pp. 5064-5070.
- Pokhrel, D., Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment*, Vol. 333;pp. 37-58.
- Razali, M.A.A., Ahmad, Z., Ahmad, M.S.B., Ariffin, A. 2011. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 166;pp. 529-535.
- Simonic, M., Vnucec,D. 2012. Coagulation and UF of pulp and Paper mill Wastewater in comparison. *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 10;pp. 127-136.
- Smook, G.A. 1992. *Handbook for Pulping and Paper Technologists*. Angus Wilde, 425 p., Kanada.
- Stephenson, R.J, Duff, S.J.B. 1995. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent – II.toxicity removal and metal salt recovery. *Water Research*, Vol. 30;pp. 793-798.
- Sumathi, S., Hung, Y.T. 2006. Treatment of pulp and paper mill wastes, In: *Waste treatment in the process industries*. Eds: Wang, L.K, Hung, Y.T., Lo, H.H., Yapijakis, C. Taylor&Francis, 600 p., USA.

- Sutton, R.S., Barto, A.G. 1981. Toward a modern theory of adaptive network: Expectation and prediction. *Psychological Review*, Vol. 88;pp. 135-171.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. 2001. The Treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, Vol. 77;pp. 275-286.
- Wang, J.P., Chen, Y.Z., Ge, X.W., Yu, H.Q. 2007. Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 302;pp. 204-210.
- Wong, S.S., Teng, T.T., Ahmad, A.L., Zuhairi, A., Najafpour, G. 2006. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 378-388.
- Yalçın, H., Gürü, M. 2010. *Su Teknolojisi*. Palme Yayıncılık, 630 s., Ankara.
- Zeybek, Z., Karpınar, T., Hapoğlu, H., Alpbaz, M. 2002. Atık Su Arıtımı İçin Adaptif Keşifsel pH Denetimi. *TOK 2002Bildiriler Kitabı*, 415-423, Ankara.
- Zeybek, Z., Yüce, S., Hapoğlu, H., Alpbaz, A. 2004. Adaptive heuristic temperature control of a batch polymerisation reactor. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43;pp. 911-920.
- Zeybek, Z. 2006. Role of Adaptive heuristic criticism in cascade temperature Control of an industrial tubular furnace. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26;pp. 152-160.
- Zeybek, Z., Karapınar, T., Alpbaz, M., Hapoğlu, H. 2007a. Application of adaptive heuristic criticism Control (AHCC) to dye wastewater. *Journal of Environmental Management*, Vol. 84;pp. 461-472.
- Zeybek, Z., Çetinkaya Yüce, S., Alioğlu, F., Alpbaz, M. 2007b. Determination of optimum operating conditions for industrial dye wastewater treatment using adaptive heuristic criticism pH control. *Journal of Environmental Management*, Vol. 85;pp. 404-414.
- Zeng, G.M., Qin, X.S., He, L., Huang, G.H., Liu, H.L, Lin, Y.P. 2003. A neural network predictive control system for paper mill wastewater treatment. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, Vol. 16;pp. 121-129.
- Zhang, C. 2007. *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. John Wiley & Sons, 423 p., New Jersey.

## **EKLER**

EK 1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analiz Prosedürü

EK 2 İşletim Parametrelerinin Çoklu Etkileri

EK 3 Design Expert ANOVA Sonuçları

EK 4  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  İle Yapılan Ek Deneyler

EK 5  $\text{FeCl}_3$  İle Yapılan Ek Deney

EK 6 Hata Analizi

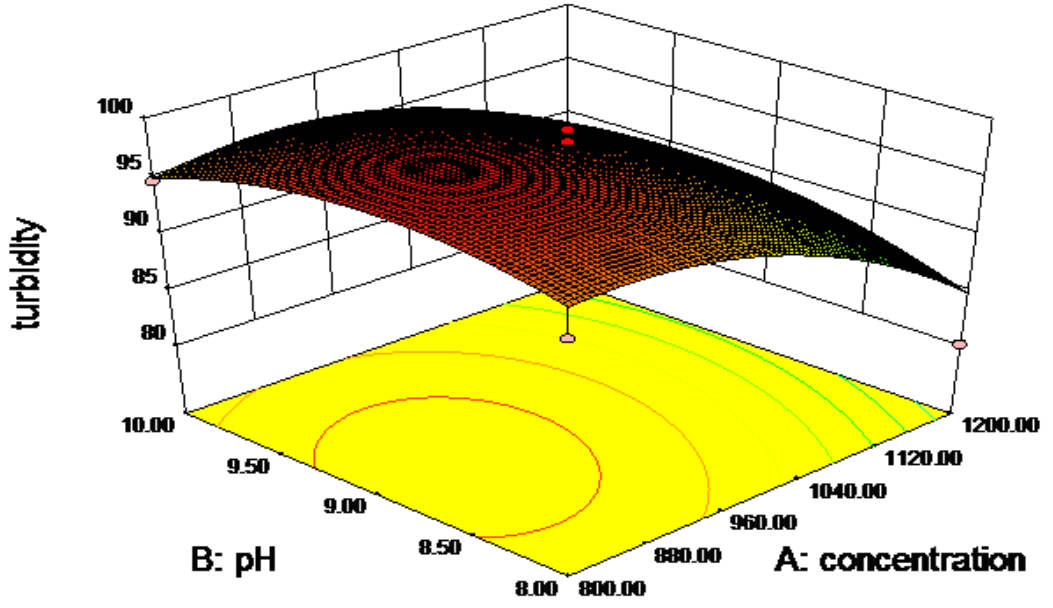


## **EK 1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analiz Prosedürü**

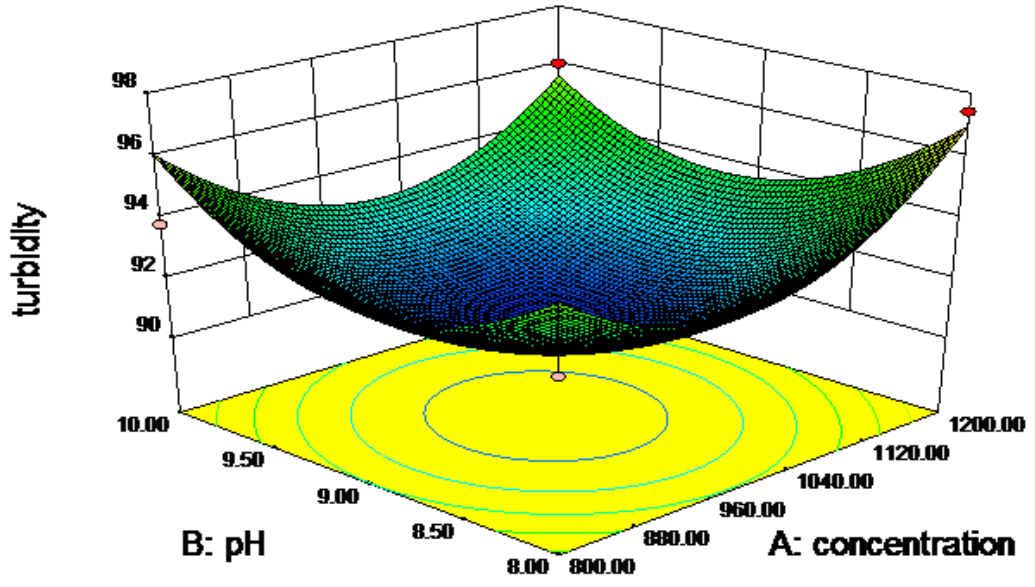
1. KOİ ısıtıcı bloğu 150°C' ye kadar ısıtılır.
2. KOİ twist-cap (analiz için gereken çözeltinin içinde bulunduğu şişe) şişenin kapağı çıkarılır.
3. Dikkatli bir şekilde 2.5 ml' lik numune, küçük şişenin dibindeki reaktif üzerinde bir tabaka oluşturacak şekilde dökülür.
4. Twist-cap kapatılır.
5. Şişedeki içerik sallanarak karıştırılır.
6. İşlem standartları ve kör çözeltiler de tam olarak numuneler gibidir.
7. Twist-cap şişe KOİ ısıtma bloğunda 2 saat süre ile ısıtılır.
8. Şişe 2 saat süre sonunda ısıtıcıdan alınır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır.
9. Şişe içinde asılı duran çökeltilerin aşağıya inmesi beklenir.
10. Spektrofotometrenin dalga boyu 600 nm' ye ayarlanır, bir kör çözelti ile sıfır absorbans okuması elde edilir.
11. Spektrofotometrede her bir standart ve numunenin okuması yapılır.

## EK 2 İşletim Parametrelerinin Çoklu Etkileri

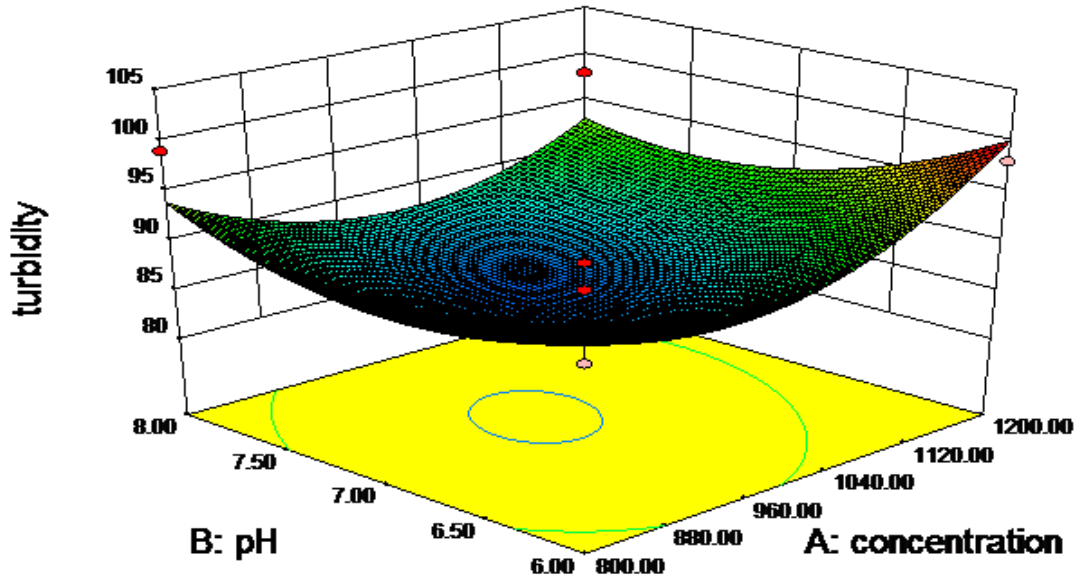
İşletim parametrelerinin sistem cevapları üzerindeki çoklu etkileri Design-Expert 8.0 programı tarafından elde edilen 3 boyutlu grafiklerle verilmiştir.



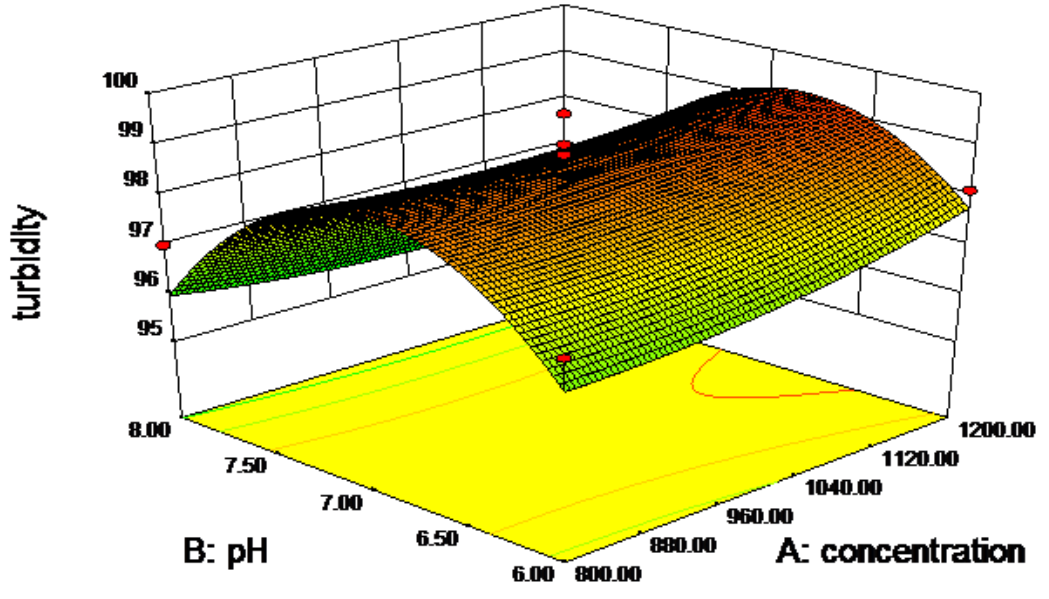
Şekil 1.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ile arıtımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 2.  $\text{FeCl}_3$  ile artımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 3.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ile artımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 4.  $AlCl_3$  ile arıtımda pH ve derişimin ışık geçirgenliği üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

## EK 3 Design Expert ANOVA Sonuçları

### Demir sülfat

Response 1 turbidity

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

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	364.28	5	72.86	35.83	< 0.0001	significant
<i>A-concentration</i>	172.81	1	172.81	84.99	< 0.0001	
<i>B-pH</i>	4.17	1	4.17	2.05	0.1954	
<i>AB</i>	7.02	1	7.02	3.45	0.1054	
<i>A<sup>2</sup></i>	83.23	1	83.23	40.94	0.0004	
<i>B<sup>2</sup></i>	31.73	1	31.73	15.61	0.0055	
Residual	14.23	7	2.03			
<i>Lack of Fit</i>	10.8	5	33.62	4.28	0.0970	not significant
<i>Pure Error</i>	3.38	4	0.84			
Cor Total	378.52	12				

The Model F-value of 35.83 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

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

In this case A, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> are significant model terms.

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

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

The "Lack of Fit F-value" of 4.28 implies there is a 9.70% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Lack of fit is bad -- we want the model to fit. This relatively low probability (<10%) is troubling.

Std. Dev.	1.43	R-Squared	0.9624
Mean	93.68	Adj R-Squared	0.9355
C.V. %	1.52	Pred R-Squared	0.7058
PRESS	111.35	Adeq Precision	16.934

The "Pred R-Squared" of 0.7058 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.9355 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 16.934 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient	df	Stand. Error	95% CI		VIF
	Estimate			Low	High	
Intercept	97.78	1	0.599	6.389	9.18	
A-concentration	-5.37	1	0.58	-6.74	-3.99	1.00
B-pH	0.83	1	0.58	-0.54	2.21	1.00
AB	1.33	1	0.71	-0.36	3.01	1.00
A <sup>2</sup>	-5.49	1	0.86	-7.52	-3.46	1.17
B <sup>2</sup>	-3.39	1	0.86	-5.42	-1.36	1.17

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

$$\begin{aligned}
 &\text{turbidity} = \\
 &+97.78 \\
 &-5.37 * A \\
 &+0.83 * B \\
 &+1.33 * A * B \\
 &-5.49 * A^2 \\
 &-3.39 * B^2
 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned}
 &\text{turbidity} = \\
 &-235.06236 \\
 &+0.18802 * \text{concentration} \\
 &+55.22213 * \text{pH} \\
 &+6.62500\text{E-}003 * \text{concentration} * \text{pH} \\
 &-1.37241\text{E-}004 * \text{concentration}^2 \\
 &-3.38966 * \text{pH}^2
 \end{aligned}$$

## Demir klorür

Response 1 turbidity

### ANOVA for Response Surface Quadratic Model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	237.28	5	47.46	44.74	< 0.0001	significant
<i>A-concentration</i>	101.68	1	101.68	95.87	< 0.0001	
<i>B-pH</i>	6.667E-003	1	6.667E-003	6.285E-003	0.9390	
<i>AB</i>	2.56	1	2.56	2.41	0.1642	
<i>A<sup>2</sup></i>	66.64	1	66.64	62.83	< 0.0001	
<i>B<sup>2</sup></i>	19.57	1	19.57	18.45	0.0036	
Residual	7.42	7	1.06			
<i>Lack of Fit</i>	1.97	3	0.66	0.48	0.7122	not significant
<i>Pure Error</i>	5.45	4	1.36			
Cor Total	244.71	12				

The Model F-value of 44.74 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

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

In this case A, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> are significant model terms.

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

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

The "Lack of Fit F-value" of 0.48 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 71.22% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Std. Dev.	1.03	R-Squared	0.9697
Mean	93.81	Adj R-Squared	0.9480
C.V. %	1.10	Pred R-Squared	0.8870
PRESS	27.65	Adeq Precision	17.805

The "Pred R-Squared" of 0.8870 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9480.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 17.805 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient Estimate	df	Stand. Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	97.30	1	0.43	96.29	98.31	
A-concentration	-4.12	1	0.42	-5.11	-3.12	1.00
B-pH	-0.033	1	0.42	-1.03	0.96	1.00
AB	0.80	1	0.51	-0.42	2.02	1.00
A <sup>2</sup>	-4.91	1	0.62	-6.38	-3.45	1.17
B <sup>2</sup>	-2.66	1	0.62	-4.13	-1.20	1.17

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

$$\begin{aligned}
 \text{turbidity} &= \\
 +97.30 & \\
 -4.12 & * A \\
 -0.033 & * B \\
 +0.80 & * A * B \\
 -4.91 & * A^2 \\
 -2.66 & * B^2
 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned}
 \text{turbidity} &= \\
 -184.24253 & \\
 +0.18902 & * \text{concentration} \\
 +43.88391 & * \text{pH} \\
 +4.00000\text{E-}003 & * \text{concentration} * \text{pH} \\
 -1.22802\text{E-}004 & * \text{concentration}^2 \\
 -2.66207 & * \text{pH}^2
 \end{aligned}$$



**Alüminyum sülfat**

**Response 1 turbidity**

**ANOVA for Response Surface Quadratic Model  
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	345.96	5	69.19	21.98	0.0004 significant
<i>A-concentration</i>	<i>127.88</i>	<i>1</i>	<i>127.88</i>	<i>40.63</i>	<i>0.0004</i>
<i>B-pH</i>	<i>13.80</i>	<i>1</i>	<i>13.80</i>	<i>4.39</i>	<i>0.0745</i>
<i>AB</i>	<i>18.06</i>	<i>1</i>	<i>18.06</i>	<i>5.74</i>	<i>0.0478</i>
<i>A<sup>2</sup></i>	<i>178.83</i>	<i>1</i>	<i>178.83</i>	<i>56.82</i>	<i>0.0001</i>
<i>B<sup>2</sup></i>	<i>6.67</i>	<i>1</i>	<i>6.67</i>	<i>2.12</i>	<i>0.1889</i>
Residual	22.03	7	3.15		
<i>Lack of Fit</i>	<i>13.50</i>	<i>3</i>	<i>4.50</i>	<i>2.11</i>	<i>0.2415 not significant</i>
<i>Pure Error</i>	<i>8.53</i>	<i>4</i>	<i>2.13</i>		
Cor Total	367.99	12			

The Model F-value of 21.98 implies the model is significant. There is only a 0.04% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

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

In this case A, AB, A<sup>2</sup> are significant model terms.

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

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

The "Lack of Fit F-value" of 2.11 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 24.15% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

Std. Dev.	1.77	R-Squared	0.9401
Mean	93.13	Adj R-Squared	0.8974
C.V. %	1.90	Pred R-Squared	0.6068
PRESS	144.68	Adeq Precision	13.054

The "Pred R-Squared" of 0.6068 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.8974 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 13.054 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient		Stand. Error	95% CI		VIF
	Estimate	df		Low	High	
Intercept	96.13	1	0.74	94.39	97.87	
A-concentration	-4.62	1	0.72	-6.33	-2.90	1.00
B-pH	1.52	1	0.72	-0.20	3.23	1.00
AB	-2.13	1	0.89	-4.22	-0.027	1.00
A <sup>2</sup>	-8.05	1	1.07	-10.57	-5.52	1.17
B <sup>2</sup>	1.55	1	1.07	-0.97	4.08	1.17

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

$$\begin{aligned}
 &\text{turbidity} = \\
 &+96.13 \\
 &-4.62 * A \\
 &+1.52 * B \\
 &-2.13 * A * B \\
 &-8.05 * A^2 \\
 &+1.55 * B^2
 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned}
 &\text{turbidity} = \\
 &-90.82557 \\
 &+0.45362 * \text{concentration} \\
 &-9.60661 * \text{pH} \\
 &-0.010625 * \text{concentration} * \text{pH} \\
 &-2.01164\text{E-}004 * \text{concentration}^2 \\
 &+1.55345 * \text{pH}^2
 \end{aligned}$$

## Alüminyum klorür

Response 1 turbidity

### ANOVA for Response Surface Quadratic Model Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	411.20	5	82.24	32.85	0.0001 significant
<i>A-concentration</i>	245.76	1	245.76	98.17	< 0.0001
<i>B-pH</i>	1.667E-003	1	1.667E-003	6.658E-004	0.9801
<i>AB</i>	2.72	1	2.72	1.09	0.3317
<i>A<sup>2</sup></i>	56.96	1	56.96	22.75	0.0020
<i>B<sup>2</sup></i>	44.00	1	44.00	17.58	0.0041
Residual	17.52	7	2.50		
<i>Lack of Fit</i>	15.41	3	5.14	9.73	0.0261 significant
<i>Pure Error</i>	2.11	4	0.53		
Cor Total	428.73	12			

The Model F-value of 32.85 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

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

In this case A, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> are significant model terms.

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

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

The "Lack of Fit F-value" of 9.73 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 2.61% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

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

Std. Dev.	1.58	R-Squared	0.9591
Mean	94.33	Adj R-Squared	0.9299
C.V. %	1.68	Pred R-Squared	0.6900
PRESS	132.92	Adeq Precision	16.405

The "Pred R-Squared" of 0.6900 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.9299 as one might normally expect. This may indicate a large block effect or a possible problem with your model and/or data. Things to consider are model reduction, response transformation, outliers, etc.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 16.405 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

<b>Factor</b>	<b>Coefficient Estimate</b>	<b>df</b>	<b>Stand. Error</b>	<b>95% CI Low</b>	<b>95% CI High</b>	<b>VIF</b>
Intercept	98.27	1	0.66	96.72	99.82	
A-concentration	-6.40	1	0.65	-7.93	-4.87	1.00
B-pH0.017		1	0.65	-1.51	1.54	1.00
AB	0.83	1	0.79	-1.05	2.70	1.00
A <sup>2</sup>	-4.54	1	0.95	-6.79	-2.29	1.17
B <sup>2</sup>	-3.99	1	0.95	-6.24	-1.74	1.17

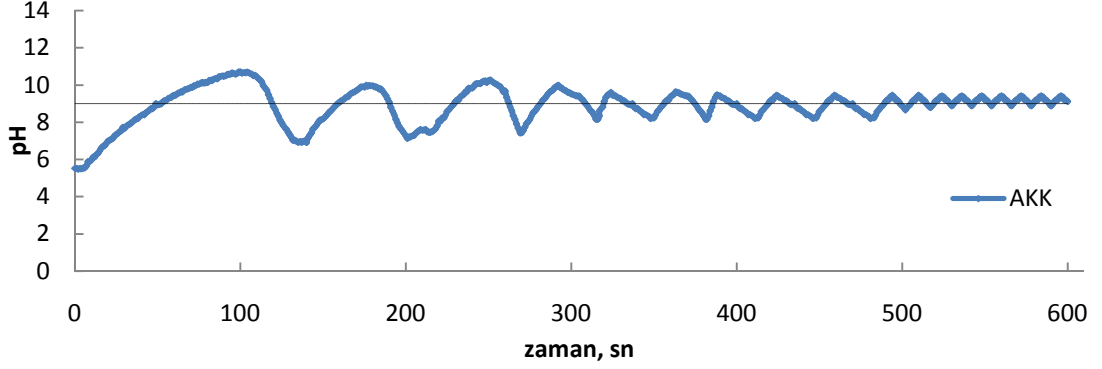
**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

$$\begin{aligned}
 &\text{turbidity} = \\
 &+98.27 \\
 &-6.40 * A \\
 &+0.017 * B \\
 &+0.83 * A * B \\
 &-4.54 * A^2 \\
 &-3.99 * B^2
 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

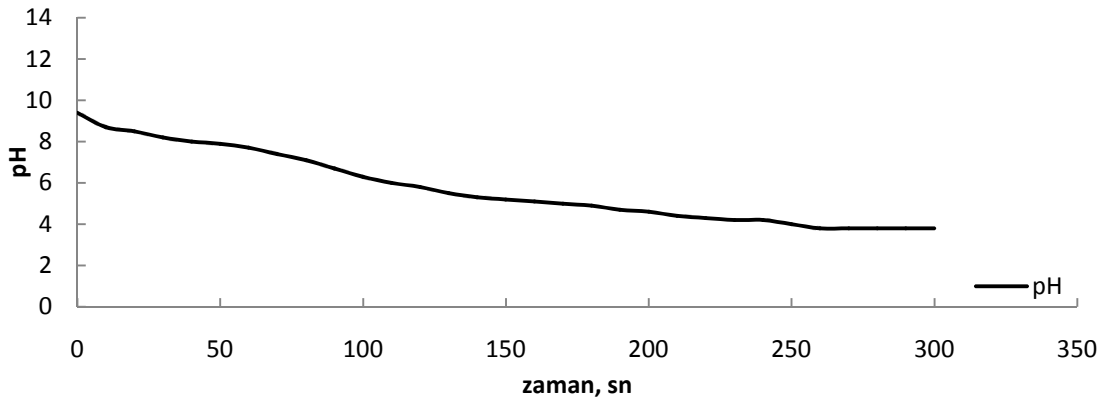
$$\begin{aligned}
 &\text{turbidity} = \\
 &-150.08477 \\
 &+0.16619 * \text{concentration} \\
 &+51.77098 * \text{pH} \\
 &+4.12500\text{E-}003 * \text{concentration} * \text{pH} \\
 &-1.13534\text{E-}004 * \text{concentration}^2 \\
 &-3.99138 * \text{pH}^2
 \end{aligned}$$

#### EK 4 FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O İle Yapılan Ek Deneyler



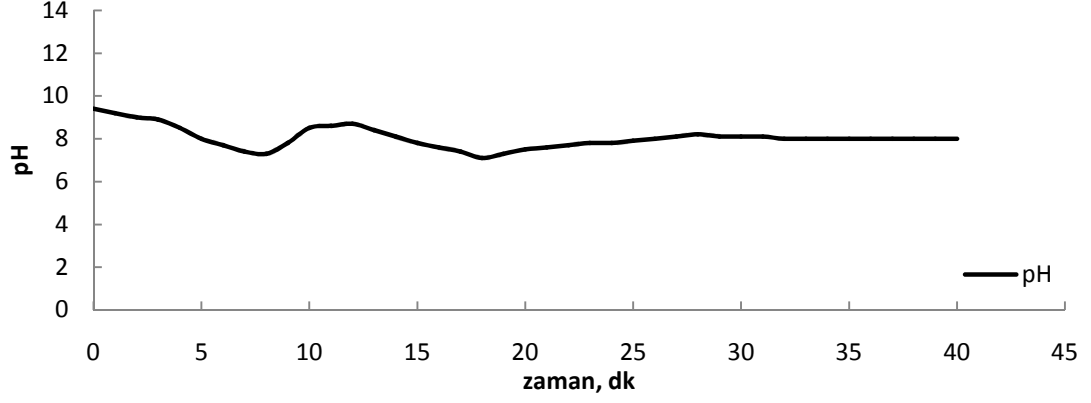
Şekil 1. FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O AKK deneyi pH' nın zamanla değişimi (880 mg/L, pH 9.0)

Bu deney sonucunda alınan numunede yapılan bulanıklık analizi sonucunda numunenin ışık geçirgenliği % 78 olarak ölçülmüştür. 300 saniye süre ile gerçekleştirilen deney sonucunda yapılan ölçümde numunenin ışık geçirgenliği ise % 92.7 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak arıtmada istenen 6 – 9 aralığındaki standart pH değeri 300 saniye süreli deney sonucunda da (pH 8.8 ile 9.1 arasından seyretmektedir) yakalanabildiği için deney süresini uzatarak fazladan bulanıklığa neden olmak arıtma için istenen bir durum değildir. Bu sonuçtan çıkarılabilecek olumlu bir durum, arıtma için kullanılan AKK algoritmasının sorunsuz bir şekilde çalışarak pH kontrolünü gerçekleştiriyor olmasıdır.



Şekil 2. Atık suya yalnızca FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O(880 mg/L) eklendiğinde atık suda pH değişimi

## EK 5 FeCl<sub>3</sub> İle Yapılan Ek Deney



Şekil 1. FeCl<sub>3</sub> ile manuel pH kontrolü (1200 mg/L, pH 8.0)

Manuel olarak atık suyun pH'ının istenen değere getirilmesi sürecinde pH'ının zamanla nasıl bir değişim içinde olduğunu görmek adına FeCl<sub>3</sub> ile 1200 mg/L, pH 8.0 koşullarında 50 ml atık su numunesinde gerçekleştirilen bir pH ayarlama çalışmasının grafiği verilmiştir. Numune manyetik karıştırıcıda 40 rpm' de karıştırılmaktadır. Atık suyun başlangıç pH değeri 9.4, ulaşması istenen pH değeri 8.0' dir. pH ayarlamasında % 20' lik NaOH ve % 10' luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır.

## EK 6 Hata Analizi

Kapalı devre kontrol sistemlerinde dinamik performans kriterleri  $t=0$  anından yatışkın koşula gelene kadar, aşağıda verilen formüller kullanılarak hesaplanır.

Tümlenik Mutlak Hata Ölçütü (IAE, Integral Absolute Error)

$$IAE = \int_0^{\infty} |\varepsilon(t)| dt$$

Tümlenik Karesel Hata Ölçütü (ISE, Integral Square Error)

$$ISE = \int_0^{\infty} \varepsilon(t)^2 dt$$

Burada;

$$\varepsilon(t) = y_{sp}(t) - y(t)$$

istenilen set noktası ile sistemin yanıtını arasındaki farkı gösterir.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Büşra MERAL

**Doğum yeri:** Rize

**Doğum Tarihi:** 08.05.1986

**Medeni Hali:** Bekar

**Yabancı Dili:** İngilizce

### **Eğitim Durumu**

**Lise:** Rize Anadolu Lisesi (2004)

**Lisans:** Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü (2010)

**Yüksek Lisans:** Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği  
Anabilim Dalı (Eylül 2010 – Ocak 2013)



