

55954

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

55954

PESTİSİT ATIKLARININ
OZONLA OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Lale ÇAPALOV

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : Mayıs 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : Haziran 1996

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İlhan TALINLI

İlhan Talinli

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. İsmail Toröz

Doç.Dr. Fatoş Germirli

Fatoş Germirli

HAZİRAN 1996

HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve özellikle tez çalışmam boyunca her konuda bilgilerinden yararlandığım Değerli Hocam Prof. Dr. İlhan Talınlı' ya bana göstermiş olduğu anlayış ve hoşgörü için,

Asistan arkadaşım Tuba Turan Ertaş' a çalışmama yapmış olduğu yardımlar için,

Tez çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayan ve her türlü yardımı gösteren arkadaşlarım başta Zeynep ve Tunç olmak üzere Işıl, Nilay, Deniz, Özlem ve Güçlü'ye yardımları için,

Her zaman yanımda olan ve bana destek veren babama, anneme ve ağabeyime her şey için TEŞEKKÜRLER...

Lale Çapalov
Mayıs, 1996

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
BÖLÜM 2 ZARARLI ATIKLAR	3
2.1 Zararlı Atık Kavramı ve Tanımı	3
2.1.1 Zararlı Atık Tanımında Kullanılan Kriterler	6
2.2 Zararlı Atık Kaynakları	11
2.2.1 Endüstriyel Zararlı Atık Kaynakları	12
2.2.2 Endüstriyel Olmayan Zararlı Atık Kaynakları	13
BÖLÜM 3 ZARARLI ATIKLARIN YÖNETİMİ	14
3.1 Genel	14
3.1.1 Atık Oluşumunun Önlenmesi	15
3.1.2 Atığın Tekrar Kullanımı	16
3.1.2.1 Enerji/Madde Geri Kazanımı	17
3.1.3 Atığın Arıtımı	18
3.1.3.1 Yakma ve Arıtma Teknolojileri	22
3.1.4 Güvenli Son Uzaklaştırma	38
3.2 Yasal ve İdari Çerçeve	46
3.2.1 ABD	47
3.2.1.1 Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	58
	63
BÖLÜM 4 PESTİSİT ENDÜSTRİSİ	66
4.1 Endüstrinin Tanımlanması	66
4.2 Ürünler ve Kullanım Alanları	66
4.3 Hammaddeler	69
4.4 Proses Tanımı	69

4.5 Atık Tanımı	73
BÖLÜM 5 PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIK MİNİMİZASYONU SEÇENEKLERİ	77
5.1 Atık Minimizasyonu Seçenekleri	77
5.2 Ekipman Temizleme Atıkları	80
5.3 Döküntüler ve Alan Temizliği	83
5.4 Hatalı Ürünler	84
5.5 Konteynerler	84
5.6 Hava Emisyonu ve Hava Emisyon Kontrol Aletinin Atıkları	87
5.7 Çeşitli Atık Akımları	89
5.8 Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesinde Kullanılan Formlar	90
5.9 Bir Pestisit Endüstrisi	90
5.9.1 Sıvı Formülasyon ile Herbisit Üretimi	97
5.9.2 Sıvı Formülasyon ile İnsektisit Üretimi	102
5.9.3 Toz Formülasyon Ünitesi	103
5.9.4 Atıksu Oluşumu ve Atık Kategorizasyonu	104
5.9.5 Atıksu Arıtma Tesisi İzlenmesi ve Çıkış Suyu Kalitesi	106
BÖLÜM 6 DENEYSEL YAKLAŞIM	109
6.1 Ozonla Oksidasyonun Esasları	109
6.2 Ozonlama için Deneysel Düzenek	113
6.3 Ozon Uygulaması	115
6.4 Pestisit Endüstrisi Atıksularının Ozonlanması	119
6.5 Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	123
SONUÇ VE ÖNERİLER	130
KAYNAKLAR	133
EKLER	135
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

sayfa

Şekil 3.1 ABD'de Zararlı Atıkların Tanım ve Tespiti	56
Şekil 3.2 ABD'de Zararlı Atık Yönetim Mekanizması	57
Şekil 3.3 Atık Minimizasyonu Değerlendirme Adımları	59
Şekil 4.1 Sıvı Bazlı Pestisit Ürünleri Formülasyonu	71
Şekil 4.2 Kuru Bazlı Pestisit Ürünleri Formülasyonu	72
Şekil 5.1 Hammadde Sentezi	94
Şekil 5.2 Toz Formülasyonu	95
Şekil 5.3 Sıvı Formülasyonu	96
Şekil 5.4 2,4 D İzooktil Esteri Sentez Reaksiyonu	98
Şekil 5.5 Propanil Sentez Reaksiyonu	99
Şekil 5.6 Trifluralin Sentez Reaksiyonu	101
Şekil 5.7 Agraton (insektisit) Üretimi	102
Şekil 5.8 Toz Üretim Formülasyonu	103
Şekil 5.9 Arıtma Tesisi Akım Şeması	108
Şekil 6.1 Ara Ürün Oluşum Mekanizması	110
Şekil 6.2 Fenolün Ozon Oksidasyon Mekanizması	111
Şekil 6.3 Ozonlama Düzenegi	113
Şekil 6.4 Ozon Üretim Hızının Hesaplanması	118
Şekil 6.5 Proses Atıksuyu (ozonlanmış) Balık Biyodeneyleleri	120
Şekil 6.6 2,4D Asit - 2,4Diklorofenol (ozonlanmış) Balık Biyodeneyleleri	120
Şekil 6.7 Atıksu ve Yağmur Sularından Tarım İlaçlarının Ayrılması	124
Şekil 6.8 Atıksu Girişindeki 2,4 D Asit Konsantrasyonu	125
Şekil 6.9 Kimyasal Arıtma Geçirmiş Suda 2,4 D Asit Konsantrasyonu	126
Şekil 6.10 Aktif Karbon ve Hidroantrasit Filtre Çıkış Suyundaki 2,4 D Asit Konsantrasyonu	126

TABLO LİSTESİ

	sayfa
Tablo 3.1 Atık Arıtımı için Oksidasyon Uygulamaları	29
Tablo 3.2 EP Zehirlilik Özelliğine göre Bileşenlerin Maksimum Konsantrasyonları	53
Tablo 4.1 1982'de ABD'de Pestisit Üretimi	68
Tablo 4.2 Pestisit Formülasyonu Proses Atıkları	74
Tablo 4.3 Pestisit Formülasyonu Atıksularının Arıtılması için Temel İşlemler	76
Tablo 5.1 Pestisit Formülasyonu Yapan Endüstrilerde Atık Minimizasyonu Metodları	78
Tablo 5.2 Üretim Türleri ve Kapasiteleri	91
Tablo 5.3 Tesiste Atıksu Oluşumu	104
Tablo 5.4 Tesis Atıksuları Karakterizasyonu	105
Tablo 5.5 Tehlikeli ve Zararlı Maddelerin Sudaki Konsantrasyonları	106
Tablo 5.6 Arıtma Tesisi Üniteleri ve Performansı	107
Tablo 6.1 Sürekli Ozonlama Testi Bilgileri	116
Tablo 6.2 Pestisit Endüstrisi Atıksuyunun Ozonla Oksidasyonu	121
Tablo 6.3 Ozonlanmış Pestisit Atıksuyunun Kimyasal Çöktürme Deneyleri	122

ÖZET

Bu çalışmada zararlı atıklar tanıtilarak yönetim politikaları verilmiş ve zararlı atık kaynağı olduğu saptanan pestisit endüstrisi tanıtılmıştır. Bu atıksuların arıtım bütünü içindeki proseslere yardım amacıyla yüksek organik madde içeriğinin ozonla oksidasyonu ve detoksifikasyonu da incelenmiştir.

Birinci bölümde çalışmanın amaç ve kapsamı içerisinde konuya esas olan zararlı atıkların çevresel önemi üzerinde durulmuştur.

İkinci bölümde zararlı atıklar tanım ve kavramı üzerinde durulmuş, zararlı atık yönetimine esas olan atık tanımlama ve saptama yöntemleri ve bunların kriterleri, listeleri ve kaynakları incelenmiştir.

Zararlı atıkların yönetimi kavramında arıtım ve uzaklaştırma teknikleri, yönetim planması yapılarak yurtiçi ve Amerika' daki yasal ve idare çerçeve üçüncü bölümde verilmiştir.

Dördüncü bölümde pestisit endüstrisi incelenerek proses ve atık tanımı yapılmıştır.

Pestisit endüstrisinde atık minimizasyonu seçenekleri örnek bir endüstrinin tanıtılması ile beraber beşinci bölümde verilmiştir.

Altıncı bölümde ise örnek endüstri üzerinde yapılan bir deneysel çalışma ile bu atıksuların ozonla oksidasyonu incelenmiştir.

Uygulama örneği ile varılan sonuçlar ve öneriler ise son bölümde verilmiştir.

SUMMARY

OZONATION OF PESTICIDE WASTES

Hazardous waste aspect is becoming more and more important each day, in the world despite of its complexity. Hazardous wastes are the dangerous discards of highly industrialized, science and technology-oriented society. When not properly disposed of, such wastes pose substantial dangers both now and in the future. The term refers to any waste or combination of wastes that presents or poses potential dangers to human health and safety or to living organisms in our environment.

Such wastes are lethal, nondegradable or may be biologically magnified, capable of promoting detrimental cumulative effects as well as short-term hazards. They may be toxic chemicals, flammable, radioactive, explosive or biological in nature and take the form of solids, sludges, gases or liquids.

A new regulation for hazardous waste has been set up in Turkey. These regulations can not solve the problem of managing hazardous waste due to lack of informations about this concept. Proper managment means more than just careful disposal. It means consideration of a range of options that depend on such factors as characteristics, volume and location of the waste. In order of priority, the desired options for managing hazardous wastes are:

- minimize the amounts generated by modifying the industrial process involved
- transfer the waste to another industry that can use it
- reprocess the wastes to recover energy or material
- separate hazard from nonhazardous waste at the source and concentrate it, which reduces handling, transportation and disposal costs
- incinerate the waste, or subject it to treatment that makes it nonhazardous
- dispose of the waste in a secure landfill

In this study, hazardous wastes are defined, classified as well as presenting appropriate treatment, disposal and managment technologies. Moreover the pesticide industry has been monitored and experiments have been performed to see the suitability of ozonating the resulting waste waters.

In the first section, the purpose and the scope of the study is summarized and the environmental importance and potential hazards of hazardous wastes are outlined.

For our country we have a recently developed legal legislation about hazardous wastes, however, there seems to be very limited research and

literature about the subject since hazardous wastes matter is a very specific one. This leads some contradictory aspects for our developing country, by means of either political attitude or applications. The problem should be regarded globally and management should be controlled at every stage.

In the second section, environmental problems that arise with hazardous wastes and development of hazardous wastes concept are examined. The quantity of waste that presents a directly proportional increase with developing industry covers a wide range of species. Until the early 70's hazardous wastes are severely disregarded, before hazardous wastes caused disasters at these decades. These disasters are presented here, since they give rise to the concept of hazardous wastes. Again in the same section waste definition and identification methods that are basis for the hazardous wastes management are outlined.

Whatever the forms and shapes are, the main problem is management and disposal of these wastes in order to protect environmental values. Specific care should be given to definition of hazardous wastes, because they show differences from country to country and this step is essential for management. Till nowadays two basic approaches are applied for definition of hazardous wastes. These are definitions by environmental effects and by waste specifications. Besides these theoretic definitions, another application is listing which uses the above cited two definition models and this model detects the hazardous wastes that will be controlled by legal acts. Inclusive and exclusive lists are presented in the second since they cover an important role in legal legislations.

In section 3, treatment and disposal technologies of hazardous wastes management are presented. Waste reduction, separation, exchange transport, energy and material recovery, waste treatment/burning and safe final disposal sections renders the problem a global management plan. In this scope treatment and disposal technologies are studied and presented. Also given in sub-sections are treatment technologies; physical, chemical and biological treatment, and disposal technologies; landfill, burning, discharge to sea depth, underground disposal and deep well disposal.

In this section, which also includes legal and administrative legislations for hazardous wastes management, is formed by a literature search. Either national or international applications are summarized. In this system which starts with definition of hazardous wastes and ends with final disposal, it is essential to carry out the technical definitions, legal definitions and control mechanisms as a whole part. However, this system differentiates from country to country because of its dynamic structure which has different aspects by means of social, political and economic conditions of nations. Thus, legal restrictions of a nation may not be valid for another. While legal legislations of USA are presented, our national legislation "Regulation for Control of the Hazardous Wastes" is also presented. Also given in sub-sections waste minimization assessment detailly.

In the working definition used by EPA, waste minimization consists of source reduction and recycling. Of the two approaches, source reduction is usually considered preferable to recycling from an environmental perspective. Treatment of hazardous waste is considered an approach to waste minimization by some states but not by others, and thus is not addressed in this guide.

A Waste Minimization Opportunity Assessment, sometimes called a waste minimization audit, is a systematic procedure for identifying ways to reduce eliminate waste.

The four phases of a waste minimization opportunity assessment are:

- Planning and organization
- Assessment phase
- Feasibility analysis phase
- Implementation

In the fourth section, the pesticide industry has been described. As defined by Standard Industrial Classification (SIC) 2879, the pesticide formulating industry includes companies which formulate and prepare agricultural pest control chemicals or pesticides. This includes insecticides, herbicides and fungicides. These products are formulated from pesticide concentrates manufactured elsewhere and are distributed to farmers in ready-use form.

There are three types of pesticide formulations; solvent-based, water-based and solid-based. In solvent-based formulations, the solvent serves as the carrier solution for the pesticide ingredient. A solvent-water emulsion may also be used as the carrier. Typical solvents are light aromatics such as xylene, chlorinated organics such as 1,1,1-trichloroethane and mineral spirits. As with solvent-based formulations, water serves as the carrier solution for the active pesticide ingredient in the water-based formulations. Other water-based formulations are in the form of suspensions or emulsions.

The solvent- and water-based formulations are applied directly in liquid form or propelled as an aerosol.

There are many types of dry-based pesticide formulations prepared by blending solid active ingredients with inert solids such as clay and sand. Some dry formulations are prepared by absorbing liquid active ingredients with solid carrier materials. Some common dry-based formulations are dusts, wettable powders, granules, treated seed, and bait pellets and cubes.

The fifth section discusses recommended waste minimization methods for pesticide formulating operations. These methods come from accounts published in the open literature and through industry contacts. In order of occurrence at a facility, the waste streams are equipment cleaning wastes, spills and area washdowns, off spec products, empty bags and drums, air

emissions and wastes from air emission control equipment, waste water associated with laundering protective clothing, water used for aerosol leak testing and stormwater runoff.

The waste minimization methods are given below:

<u>Waste Stream</u>	<u>Waste Minimization Methods</u>
Equipment Cleaning Wastes	Maximize production runs Store and reuse cleaning wastes Use of wiper blades and squeegees. Use of low volume high efficiency cleaning Use of plastic or foam "pigs"
Spills and Area Washdowns	Use of dedicated vacuum system Use of dry cleaning methods Use of recycled water for initial cleanup Actively involved supervision
Off-Specification Products	Strict quality control and automation Reformulation of off-spec batches
Containers	Return containers to supplier Triple rinse containers Drums with liners versus plastic drums or bags Solid waste segregation
Air Emissions	Control bulk storage air emissions Dedicated dust collection system Automatic enclosed cut-in hoppers
Miscellaneous Wastewater Streams	Pave high spillage areas Wastewater treatment

In the Section 6, an experimental program has been run for pesticide industry wastewaters which are determined as hazardous waste from the

specific sources listing in EPA with code numbers of K043, K099. Wastewater characterization shows that wastewater has a high organic content (COD 40000-180000 mg/l) and toxic characteristics.

COD measurement have been controlled by total organic carbon TOC measurement (674-3000 mg/l) and outcoming results indicated that there is an inconsistency between COD and TOC values. Therefore, it has been considered that some compounds in the wastewater cause an interference an standart COD test.

Process wastewater is diluted with laundry wastewater and the resulting COD value of the combined stream has become approximately 12000 mg/l. Ozonization has been applied to this combined stream.

Ozonization has been applied to 40 lt wastewater for 2 hours, 4 samples have been taken at 15, 30, 60, 120 minutes duration. Total applied ozone is 57000 mg/lt, offgases are 41 mg/lt after 2 hours. Ozone concentration is 95.4 mg/lt.

COD, TOC measurements have been performed for each sample but an increasing values have been obtained for each ozonated sample. The electrophilic attack of ozone to double bond of organics results in formation of hydroxydihydroperoxide ions (Zwitter ions).

These ions may interfere the dichromate solutions used in the standart COD test but the positive errors in the TOC tests can not be explained. On the other hand, 137 mg/lt 2.4 D acid is reduced to 4 mg/lt with ozonation and this measurement is done by HPLC: This is an indication that 2.4 D acid which is the active compound in pesticides can sufficiently be oxidized to its intermediate products. For this reason this process can be regarded as a detoxification process for some compounds of wastewater.

Fish bioassays have been performed with the ozonated wastewater to control the toxicity of the intermediate products. Increasing TL_M values have been determined due to residual ozone and intermediate products.

Since precipitation of organics is more easier after ozonation, Jar test has been run for the ozonated samples using optimum 800 mg/lt ferrichloride coagulant dozage and 1 mg/lt polyelectrolytes. At the end of this test COD removal performance has been obtained as 60%.

In the last section, the results of the experimental studies have been discussed and then proposals which are based on this are presented.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 ÇALIŞMANIN ANLAM VE ÖNEMİ

Zararlı atıklar (hazardous waste) konusunda ülkemizde çok yeni sayılabilecek bir yasal düzenleme bulunmasına rağmen konunun çok spesifik olması nedeniyle konu ile ilgili ciddi araştırma ve bilgi birikimi bulunmamaktadır. Bu durum sanayileşmekte ve gelişmekte olan ülkemizde diğer çevre problemleri üzerinde uygulanan gerek politikalar gerekse işlemler için çelişkiler yaratıp yasal işlemleri de zora sokmaktadır.

Zararlı atıkların artımı konusundaki çalışmaların çok güç ve yeni olması ve her konuda kesin sonuçlara ulaşılamaması nedeniyle bu tür atıkların bertarafında atık minimizasyonu büyük önem taşımaktadır. Zararlı atık üreten proseslerin incelenerek tespiti ve bu proseslerden kaçınılması ya da en azından zararlı atığın mümkün olduğunca minimize edilmesi ve oluşan atığın dikkatlice incelenerek son uzaklaştırmaya gitmeden önce ya hammadde olarak tekrar kullanımı ya da tesis içi ve başka endüstrilerde enerji kazanım imkanlarının araştırılması günümüzde gittikçe tercih edilmektedir. Endüstrilerin oluşturduğu zararlı atık kaynaklarının büyük bölümünü kimyasal madde üretimlerinin ve bunlarla ilişkili endüstrilerin oluşturduğu bilinmektedir. Bu kaynakların en önemlilerinden biri de pestisit endüstrisidir. Yüksek atık yüklerine sahip bu endüstrinin zararlı atıklarının konvansiyonel yöntemlerle tam olarak artımı mümkün değildir. Ozonla oksidasyon bu bağlamda son yıllarda sık sık bahsedilen bir yöntem olmuştur. Bununla birlikte bu yöntemin kullanım alanlarına göre detaylı bir araştırılmasının yapılması gereklidir.

1.2 ÇALIŞMANIN AMAÇ VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı zararlı atık olduğu saptanan pestisit endüstrisi atıksularının arıtma bütünü içindeki proseslere yardım amacıyla yüksek organik madde içeriğinin ozonla oksidasyonun incelenmesidir. Ozonla oksidasyonun amacı yanında atıksuyun zehirlilik özelliklerinin giderilmesi yani atığın detoksifikasyonun incelenmesi de amaçlanmıştır.

Bu amaç çerçevesinde;

- Zararlı atıkların tanımı, saptanması, arıtma, uzaklaştırma ve depolama teknikleri ile ortaya konulan yönetim mekanizması incelenmiş,
- Yurt içinde ve yurt dışındaki yönetim sistemleri incelenerek zararlı atıklar hakkında verilen listeler incelenmiş,
- Yeni bir kavram olarak atık minimizasyonu ile endüstriyel atık yönetim mekanizmaları genel ve pestisit endüstrisi için değerlendirilmiş,
- Zararlı atıkların yönetimi, listeler ve atık minimizasyonu ile ulaşılan örnek endüstri olan pestisit endüstrisi tüm prosesleri, atıkları, atık yönetim tarzları ve arıtma sistemi ile araştırılmış,
- Endüstride tespit edilen zararlı atığın deneysel bir plan çerçevesinde karakterizasyonu yapılmış, ozonla okside edilmiş, kimyasal arıtılabilirliği incelenmiş, zehirlilik biyodeneyle yapılmış,
- Elde edilen olumlu ve olumsuz sonuçlar değerlendirilerek bu tür bir atık için öneriler getirilmiştir.

BÖLÜM 2

ZARARLI ATIKLAR

2.1 ZARARLI ATIK KAVRAMI VE TANIMI

Özellikle son yıllarda hızlı bir grafik çizen teknolojik gelişmeler artık modern yaşamın gereği olmuştur. Bir taraftan insanların refah düzeyini arttıran bu gelişmeler bir taraftan da dünyanın kimyasal çöplüğüne yeni ve miktarı giderek artan atıklar bırakmaktadır. Bu bağlamda zararlı atıklar, teknolojik gelişmenin en önemli sonuçlarından biri olan atık miktarının giderek artması ve değişmesi sonucunda dünyada 70'li yıllarda ortaya çıkan bir kavramdır.

Aslında günümüzde bilimadamlarını çıkmaza sokan nokta, hangi tür özel atıkların kağıt üzerinde zararlı olduğu değil, hangi atıkların zararlı atık olarak yönetime tabi tutulması gerektiğidir. Binlerce atık bir çok farklı nedenlerden dolayı zararlı atık tanımına uygun olabilir, bununla birlikte ekonominin bir işin gerçekleştirilmesinde en önemli kriter oluşu gözönüne alındığında kontrolü oldukça pahalı ve zor olan zararlı atıkların tanımının da bu duruma göre değerlendirilmesi gerekmektedir [1].

Zararlı atıkların tanımında iki ana yaklaşım vardır :

- * Çevresel etkileri yönünden tanımlama
- * Atık özellikleriyle tanımlamadır.

Çevresel Etkileri Yönünden Tanımlama

Bir atığın zararlı atık olabilmesi için onun bir veya daha fazla zararlı/tehlikeli özelliği ile çevresel etkisinin belirlenmesi esastır. Bu çevresel etkiler konvansiyonel atık türlerine göreceli olarak yüksek derecede zarar ve tehlike potansiyeline sahiptir.

Atığın zararlı/tehlikeli olma etkileri çevredeki zarar potansiyelinin ortaya çıkma süresi ile ilgili olarak iki kısımda ele alınmaktadır. Bunlar, kısa sürede oluşan (akut) zararlar ve uzun sürede oluşan (kronik) zararlardır.

a) Kısa Sürede Oluşan Zararlar:

Kısa sürede oluşan zararlar, atığın aşağıdaki özellikleriyle ortaya çıkar;

- ağız, solunum veya deri yoluyla alınma sonucu zehirlilik (akut zehirlilik)
- kuvvetli paslandırıcılık
- deri veya gözle temasta zarar verme özelliği
- yangın tehlikesi
- patlama tehlikesi

b) Uzun sürede Oluşan Zararlar:

Uzun sürede oluşan zararlar atığın uzaklaştırma tarzı ile ilişkili olarak çevrede uzun sürede ve aşağıda verilen özelliklerle ortaya çıkan zararlardır.

- maruz kalma sonucu kronik zehirlilik

- kanser yapma özelliği (bazı durumlarda akut etkili olmasına karşın genellikle uzun sürede ortaya çıkma)
- detoksifikasyon proseslerine karşı dirençli olma (biyolojik bozunurluğa karşı dirençlilik)
- yüzeysel veya yeraltı sularını kirletme potansiyeli
- estetik olarak istenmeyen özellikler (kötü koku)

Yukarıdaki etkilere sahip olan atıklar, yan ürünlerle, proses kalıntılarıyla, kirlenmiş veya tükenmiş reaksiyon kalıntıları, bitkiler ve cihazlar gibi üretim işlemlerinden ve üretilmiş bu ürünlerin tüketimleri sonucu atığa dönüşmeleriyle ortaya çıkarlar [2].

Atık Özellikleriyle Tanımlama

Bir atık eğer aşağıdaki özelliklerden birine/birkaçına sahipse zararlı atıktır:

Tutuşabilirlik: Tutuşabilir atıklar belirli bir takım koşullar altında yangına yol açabilirler. Örnek olarak çok çabuk tutuşarak yanan solventler ve sürtünmeye karşı hassas maddeler verilebilir.

Koroziflik: Korozif atıklar genellikle metalleri paslandırma özelliğine sahip asidik maddeleri içerirler. Bunlar tankları, madde kaplarını, varilleri aşındırıp delerek zarar verirler. Bu grupta kuvvetli asitler, kuvvetli bazlar, oksitleyici maddeler, dehidrat özelliğine sahip maddeleri içeren atıklar göz önüne alınabilir.

Reaktiflik: Reaktif atıklar normal koşullar altında stabil olmayan maddeleri içerirler ve hızlı ve şiddetli reaksiyon veren atıklardır. Genel olarak reaktif

atıklar patlamalara ve/veya zehirli dumanlara, gazlara ve suyla karıştığında da buhara yol açabilirler.

Zehirlilik: Zehirli atıklar canlılar tarafından belirli dozda alındığında şiddetli ve ölümcül etki yapabilen atıklardır. Zehirli atıklar toprağa verildiğinde kirlenmiş sıvı sızıntıları ile yeraltı suyunu kirletebilir ve besin zinciri ile canlıları etkileyebilir. Zehirlilik etkisi çeşitli özelliklere bağlı olarak farklı yöntemler ve zehirlilik testleri ile farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Yukarıdaki bilgilerin değerlendirilmesi ve düzenlemesi ile zararlı atıklar için aşağıdaki tanımlama yapılmıştır [3].

ZARARLI ATIK: Çevresel olarak akut veya kronik zarar potansiyeline sahip yanıcı, aşındırıcı, reaktif ve zehirli olabilen, kompozisyonu, içerdiği madde miktarları, fiziksel formları, çevrede dağılım-yayılımları ve kullanım şekilleri ile çevreye yine insan aktiviteleri ile giren ve bu nedenlerle konvansiyonel arıtma ve uzaklaştırma yöntemlerinden farklı olarak ve çevresel sistemin (ekosistemin) politik, sosyal ve ekonomik değerleri ile yönetilmeyi gerektiren özelleştirilmiş ve listelenerek saptanmış atıklardır [1].

2.1.1 Zararlı Atık Tanımında Kullanılan Kriterler

Bir atık aşağıdaki kriterler nedeniyle zarar/tehlike potansiyeline sahip ise zararlı atık olarak tanımlanabilir [2, 4]:

- atığın içerdiği maddeler
- bu maddelerin konsantrasyonları
- kimyasal aktiviteleri
- atık içindeki fiziksel formları
- potansiyel zararlı maddenin miktarı ve dağılım hızı

- potansiyel zararlı maddenin girdiği çevredeki hareket tarzı ve dirençliliği
- çevrenin potansiyel tehlikeli maddeye maruz kalması ve hassasiyeti
- uygun ölçümlerin mümkünlüğü ve bunların maliyeti

Bir atığın gerek kısa süreli gerekse uzun süreli çevresel zarar/tehlike özellikleri içerdiği kimyasalların türleriyle ilgilidir. Bazı durumlarda ise atığın kendisi zaten çok iyi bilinen tehlikeli özellikleri nedeniyle iyi tanımlanmış zarar potansiyeline sahiptir. Bu potansiyel tek bir kimyasal bileşikten olabileceği gibi, genellikle adı geçen atıklar çok karmaşık ve tanımlaması zor kimyasal karakterizasyona sahiptir.

Atığın kompozisyonu ile ilgili olarak, atığın zarar potansiyel değerlendirmesi yapılmadan önce onu oluşturan tüm bileşenlerin bilinmesi gerekir. Bununla birlikte pratikte özellikle katı atıklar için bu bilgiyi oluşturmak çoğu zaman zor ve imkansız olabilir. Doğrudan ya da dolaylı olarak atığın bütünüyle ilgili bileşenlerin potansiyel zararlarının analizi oldukça zordur.

Atığın kompozisyonu ile ilgili geniş bilgiye ihtiyaç duyulmasına rağmen, çeşitli durumlarda genel kompozisyon verileri de yeterli olabilir. Örneğin, ısıtma işlemi prosesi atıklarındaki siyanür atığı için %5'lik sodyum siyanür varlığının analizi bu atığın uygun işleme ve uzaklaştırma koşullarına yeterli bir bilgi olabilir. Diğer kompozisyon bileşenleri örneğin sodyum, potasyum nitritler, klorürler, karbonatlar, baryum klorür ikinci derecede değer taşırlar.

Bir başka örnek olarak, pestisit formülasyonu endüstrisinde sıvı herbisit üretim prosesinde ortaya çıkan zararlı atık kompozisyonunda atığın 100 mg/l 2,4 D asit ve diğer yıkama solventlerini içeren kompozisyon verilebilir. Burada solventlerin siklo heksanon, ksilen vb. kompozisyonunun önemi ikinci derecede kalmaktadır. Yine atık olarak bir hammadde varlığı

düşünüldüğünde atık kompozisyonunu varilin materyali ile varilde kalmış olan esas madde oluşturacaktır [2,4].

Atığın fiziksel formu katı, yarı katı, çamur veya sıvı şeklinde olabilir. Bu formu atığın kısa ve uzun süreli çevresel zarar potansiyeli ile ilişkili olduğu için çok önemlidir. Genelde sıvı ve çamur formundaki atıklar su kirlenmesi problemi için katı atıklardan daha fazla etkilidirler. Ancak, asbestli çimentolar gibi asbest atıkları fiberlerinin solunum ile yarattığı zarar katı form olmasına karşın sıvı atıklara oranla daha hızlıdır. Partikül olarak küçük boyutlu maddelerin zarar potansiyeli büyük boyutlu partiküllere göre daha yüksektir.

Bir atığın miktarı ve buna bağlı olarak dağılım hızı en az kompozisyon ve formu kadar önemlidir. Özel bir atığın birkaç yüz kilogramının işlenmesi veya uzaklaştırılması daha büyük veya daha küçük miktarlarından farklı bir çözüm gerektirebilir. Bu nedenle farklı ülkelerde bir atığın zararlı atık olarak tanımlanabilmesi için miktar açısından bir ön tanımlama getirilmiştir. Bu yaklaşım yönetim açısından yararlı olmasına karşın bazı sakıncaları da vardır. Bunlar ;

- Belirlenen miktardaki atık içinde zararlılık eşik değeri her madde için aynı olmayabilir. Bu durumda çok düşük miktardaki bir atık yüksek miktardaki bir atıktan daha zararlı eşik değere sahip olabilir ve kontrolü zorlaştırabilir.
- Zararlı atıkların çoğu genellikle küçük miktarlarda ani olarak çevreye girerler ve bu nedenle kontrol edilmelerinde bir sınır miktarı vermek onları gözardı edebilir.
- Miktar için bir minimum belirlemek bu küçük miktarlardaki atıkların toplamı ile ortaya çıkabilecek büyük zarar potansiyelini kontrolsüz bırakabilir.

Atığın uzaklaştırıldığı alandaki çevresel zarar potansiyeli sadece atığın içindeki madde konsantrasyonu ile değil aynı zamanda herhangi bir andaki ortaya çıkan toplam miktarla da ilgilidir. Bu nedenle atığın miktarı için bir alt-üst limit yerine aynı atığın çevreye giren toplam miktarının değerlendirilmesi önemlidir.

Atıktan kaynaklanabilecek olan akut, ani zarar/tehlike ağız, solunum veya deri yoluyla ortaya çıkan zehirlilik, alevlenme sıcaklığı, patlayıcılık, korozyon vb. terim veya parametrelerle temsil edilebilir. Bununla birlikte buhar basıncı, kaynama noktası gibi fiziksel parametreler de belirlemede önemli olabilir. Atığın içindeki kuvvetli oksidantlar gibi çevredeki maddelerle tehlikeli olabilecek reaktivite özelliği de gözönüne alınması gereken bir kriterdir.

Atığın kronik zarar potansiyeli onun uzaklaştırılma şekli ile çok yakından ilgilidir. Örneğin, atığın uzaklaştırılmasında toprağa verme (landfill) kullanılmışsa atık kimyasallarının çözünürlük, uçuculuk gibi özellikleri atığın çevredeki hareketliliği ile ilgili olarak kronik zararlılığı tahmin etmeye yardımcı olabilir.

Aynı şekilde maddelerin çevredeki direnci doğal parçalanma mekanizmaları ile ilgilidir. Bu durumda mikrobiyolojik, fotokimyasal, oksidatif-redüktif bozunma hızları gibi kriterler bilinmelidir. Atıktaki maddelerin kronik zehirlilikleri ve metabolizma hızları ile koku ve tat gibi organoleptik faktörler de uzun süreli zarar belirlenmesinde tümüyle gözönüne alınmalıdır.

Yukarıda açıklanan zararlı atık tanımlama kriterleri yanında bu atıkların oluştukları ekosistemlerin (ülkelerin, ulusların) sosyal, politik ve ekonomik koşulları da düşünülürse zararlı atıklar için belirli ve tek bir tanım getirebilmenin zorluğu ortaya iyice çıkmaktadır [2].

Çeşitli ülkelerde bu zorluğu gidermek için anılan atıkları tanım, kriter ve koşullar gözönüne alınarak listeleme yoluna gidilmiştir. Farklı ülkelerde farklı listeler ve buna bağlı olarak farklı listeleme yaklaşımı vardır. Bu yaklaşımlar içinde ilk ve en önemlisi atıkları tanımlayan yani içte bırakan ve atığın zararlı atık olmadığını ilan eden yani dışta bırakan listeler yaklaşımıdır.

Dışta Bırakan Liste (Exclusive List) : Bu listenin yaklaşımı, bir zararlı atığın yeterli tanımı için gerekli olan bileşenleri içermeyen yani akut ve kronik çevresel zararları, zararlı atık işleme prensiplerini gerektirmeyen, bilinen konvansiyonel atıkları listelemektir. Böyle bir listede herhangi bir zararlı atık bulunmaz.

Bu yaklaşım uzun süre yararlı bir şekilde kullanılmış ve yeni yönetim biçimlerine esas olmuştur. Ancak bu liste, liste dışında kalan atıkların tümünün zararlı atık olduğunu ilan etmez. Örneğin sadece zehirli atıkların yönetimi için ilan edilen bir listedeki zararlılık kriteri dışta bırakan listede olmadığı gibi zararlı atık listesindeki kriterlere de uygun olmayabilir. Sonuç olarak avantajları yanında, basitliği ve listesindeki atıkların zararlı olmadığını göstermesiyle çok yararlı olmasına rağmen zararlı atıkları tanımlayamadığı için karşılık olarak bir içeren listeye ihtiyaç duyar.

İçeren Liste (Inclusive List) : Zararlı atıkların yasal olarak tanımlanmasında kullanılan en yaygın yollardan biri de içeren liste yaklaşımıdır. Bu yaklaşım Belçika, Danimarka, Fransa, Almanya, Hollanda, İsveç, İngiltere ve Amerika Birleşik Devletleri gibi bir çok ülkede kullanılmaktadır. Bu listeler belirli endüstrilerden kaynaklanan birtakım atıkları, özel bileşenli olan atıkları veya prosesleriyle tanımlanmış belirli atık akımlarını kapsar [1, 4].

2.2 ZARARLI ATIK KAYNAKLARI

Zararlı atık kaynaklarını belirlemek için yukarıdaki bölümlerde açıklanan kriterler ve listeleme yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Buna göre zararlı atıklar, üretilen miktar yönünden iki kısımda incelenmektedir.

- Küçük miktar zararlı atık üreticileri
- Büyük miktar zararlı atık üreticileri

Miktar açısından bu ayırım tüm kaynak bazında belirlenen atıklar için de geçerli olacaktır.

Zararlı atıklar kaynak açısından temel olarak iki ana başlıkta sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

- Kaynağı belirsiz atıklar (yaygın kaynak)
- Kaynağı belli atıklar (noktasal kaynak)

Yaygın kaynak için “atıksu arıtma sistemi çamurları (siyanürleri içeren)” örnek olarak verilebilir. Kaynağı belli atıklar için örnek ise “etilendiklorür destilasyon prosesinin dip kalıntıları”dır. Bu örnekler, listeleme yönteminde de kullanılmaktadır.

Zararlı atık kaynaklarının en büyük bölümünü endüstriyel atıklar oluşturmaktadır. Bu nedenle en önemli kaynak bazında ayırım endüstriyel zararlı atıkların sınıflandırılmasıyla yapılmaktadır. Buna göre, zararlı atık kaynaklarını;

- endüstriyel zararlı atık kaynakları
- endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları

şeklinde iki ana başlık altında toplamak mümkündür [5, 6].

2.2.1 Endüstriyel Zararlı Atık Kaynakları

Büyük bölümünü kimyasal madde üretimlerinin ve bunlarla ilişkili endüstrilerin oluşturduğu zararlı atık kaynakları SIC kod numaralarıyla aşağıda verilmiştir.

SIC 28	Kimyasal maddeler ve ilgili ürünler
SIC 29	Petrol ve kömür ürünleri
SIC 33	Metal üretim endüstrileri
SIC 34	Metal son işlemler endüstrisi
SIC 36	Elektrik ve elektronik cihazlar endüstrisi
SIC 37	Taşıma cihazları üretimi
SIC 26	Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi
SIC 22	Tekstil endüstrisi
SIC 24	Kereste ve ahşap ürünleri
SIC 25	Mobilya ve koruma endüstrisi ürünleri
SIC 27	Basın ve yayın endüstrisi
SIC 30	Lastik ve ilgili plastik ürünler
SIC 31	Deri endüstrisi
SIC 32	Taş, toprak ve cam ürünleri
SIC 35	Makina endüstrisi (elektrik makineleri hariç)
SIC 38	Cihazlar ve ilgili ürünler endüstrisi

SIC 39 Diğer üretim endüstrileri [5, 6]

2.2.2 Endüstriyel Olmayan Zararlı Atık Kaynakları

Bu kategorideki zararlı atık kaynakları genellikle endüstrilerin yan sektörleri, hizmet sektörleri ve iş alanlarındaki faaliyetlerin sonucu ortaya çıkarlar. Bu nedenle, bu atıklar evsel veya belediyesel (municipal) atık terimleri yerine yine SIC kodlarında yeri olan ancak üretim veya endüstriyel ürün olarak değerlendirilemeyen (üretim dışı) anlamına gelecek şekilde endüstriyel olmayan zararlı atık kaynakları kategorisinde değerlendirilmiştir. Bunlar aşağıda örneklenmiştir.

SIC 5085	Kullanılmış varil ve bidon temizleme ve uzaklaştırma işlemleri
SIC 07	Tarımsal hizmetler (ilaçlama, gübreleme, düzenleme vb.)
SIC 5161	Kimyasal madde depoları
SIC 40	Demiryolu taşımacılığı
SIC 55	Oto tamirciliği ve benzin istasyonları
SIC 72	Kişisel hizmetler
SIC 73	İş hizmetleri
SIC 76	Diğer tamirat hizmetleri
SIC 80	Sağlık hizmetleri
SIC 82	Eğitim-öğretim hizmetleri [5, 6]

BÖLÜM 3

ZARARLI ATIKLARIN YÖNETİMİ

3.1 GENEL

Eksiksiz bir zararlı atık politikası, atığı oluştuğu noktada redüksiyon, arıtım ve geri kazanma seçenekleriyle son uzaklaştırmasına kadar gözönüne alır. Her ne kadar zararlı atık yönetim politikası ülkelerin kültürel, ekonomik, sosyopolitik ve çevresel değerleri ve şartları ile farklı seçeneklerde yoğunlaşmalar gösterse de, genelde anahatlarıyla herkes tarafından kabul edilen öncelik sıralaması aşağıdaki gibidir.

1. Zararlı atık üreten proseslerin incelenerek tespiti ve bu proseslerden kaçınılması ya da en azından zararlı atığın mümkün olduğunca minimize edilmesi
2. Oluşan atığın dikkatlice incelenerek son uzaklaştırmaya gitmeden önce, ya hammadde olarak tekrar kullanımı ya da tesis içi ve başka endüstrilerde enerji kazanım imkanlarının araştırılması
3. Önlenemeyen zararlı atık oluşumlarının çevresel olarak kabul edilir bir yöntemle son uzaklaştırılması [1,2].

3.1.1 Atık Oluşumunun Önlenmesi

Zararlı atık yönetiminin önlenmesinde öncelikli olarak ilk sırada kaynakta atık oluşumunun önlenmesi gelmektedir ki bu da ya proses modifikasyonu ya da hammadde değişimi ile gerçekleştirilir. Yeni bir üretim prosesi söz konusu olduğunda, dizayn aşamasında sorumlu olanlar oluşacak atık akımlarını incelemeli, hammadde, enerji, su gibi olanaklar göz önüne alınarak diğer atık oluşturmayacak ya da daha az oluşturacak seçeneklerle karşılaştırılmalıdır. Proses ekonomisi izin verdiği sürece kesinlikle atık oluşturmayan bir proses seçilmeli ve eğer bu durum mümkün değilse de seçilen prosesin en az problemlili atık (hem kullanım hem de son kullanım açısından) oluşturan olmasına dikkat edilmelidir. Aynı şekilde, varolan bir proseste yapılan ciddi bir çalışmayla da zararlı atık üretimini minimize eden ya da tesis içi kontrol ve uzaklaştırmasını daha uygun hale getiren yollar bulunabilir.

Bu prosedürün adı optimizasyondur ve optimizasyonun son hali son uzaklaştırmaya gidecek zararlı atık üretiminin yeni proses modifikasyonları, alternatif maddelerin kullanımı ya da tesis içi recycling ve tesis dışı yeniden kazanım ile sıfıra indirildiği bir durumdur.

Bununla birlikte bu çok yönlü atık indirgeme teknolojisinin kabulü endüstride ancak ekonomik avantajların eldesiyle mümkün olmaktadır. Örnek olarak hammadde fiyatları arttığında, hammaddenin maksimum kullanımı mümkün olduğunca artmaktadır. 1970'lerdeki petrol krizinden önce organik solventler bir çok proseste kullanılıp daha sonra da atılmaktaydı. Solvent fiyatlarının birden yükselmesiyle solventler proses içinde geri döndürülüp yakılmaya ve enerji elde edilmeye başlandı.

Atığın son uzaklaştırma maliyeti üreticiyi etkileyen diğer bir etkidir. Oluşan atığını en uygun şekilde yönetmelikler çerçevesinde uzaklaştırmak isteyen bir üretici, mutlaka minimizasyona gidecektir [2].

3.1.2 Atığın Tekrar Kullanımı

Bir endüstri atığını diğer bir endüstride hammadde olarak kullanma esasına dayanan atık değişimi endüstriyel kalıntılardan yararlanma imkanlarını arttırmaktadır. Varolan atık değişimleri şu sistemle çalışmaktadır. Atık değişimini işleten enstitü, değişim yapılacak atıkların detaylı özelliklerini içeren bir bülten yayınlar. Listelenen her materyal bir kodla belirlenir ve yapısı, miktarı ve oluşum hızı gibi özelliklerle tanımlanır. İlgilenen alıcılar daha sonra üreticilerle ilişkiye girerek konuyla ilgili detayları tartışmak üzere biraraya gelirler.

Atık değişiminin başarısı daha çok aşağıdaki şartlara bağlıdır:

- **Arz ve Talep:** Kaynağın kesin olmaması bir engel teşkil etmektedir. Küçük miktar üreticileri uzun süreli bir kaynak garanti edemediklerinden bu durum potansiyel alıcıları engellemektedir.
- **Taşıma Uzaklığı:** Tecrübelere göre düşük miktardaki atıklar için taşıma ücretleri büyük bir engel oluşturmaktadır.
- **Son Uzaklaştırma ve Hammadde Fiyatları:** Atık değişim tercihi, yüksek uzaklaştırma maliyeti ile hammadde maliyetlerinin çakışması ile artar. Ekonomik koşullar en çok tesisi içi recyclingi desteklemektedir [2].

3.1.2.1 Enerji/Madde Geri Kazanımı

Aşağıdaki faktörler geri kazanımın ekonomik olarak sağlanıp sağlanmayacağını belirlerler:

- Atıktaki istenilen maddenin miktarı ve formu
- Atığın yapısı ve zararlılık derecesi
- Hammaddelerin miktar ve elde etme kolaylığı
- Mevcut regülasyonların, atıkların ayrı toplanmasını öngörüp öngörmediği
- Belirli ürünler için kalite standartlarının belli bir oranda geri dönüşümlü madde isteyip istemediği
- Etkin recycling teknolojilerinin mümkün olup olmadığı
- Atık uzaklaştırma maliyetlerinin yüksek ya da düşük oluşu

Fiziksel seperasyon teknikleri evsel kaynaklı atıkların geri kazanılmasında en uygun yöntemlerden kimyasal, biyolojik ve fiziksel arıtma prosesleri zararlı atıklardan maddelerin geri kazanılmasında en iyi potansiyel yöntemlerdir. Bununla birlikte atık yağlar ve solventler dışında zararlı atıklardan kaynak geri kazanımı ve madde recyclingi hala çok gelişmiş yöntemler değildir. Bu sebeple kimyasal, fiziksel ve biyolojik proseslerin gelişimi potansiyel geri kazanım uygulamaları ile beraber desteklenmelidir.

Eğer zararlı atık hiç bir şekilde tekrar kullanılmıyor ve maddeler geri kazanılamıyor ama güvenli bir şekilde yakılabiliyorsa, atığın insinerasyon ile giderimi ve bundan enerji kazanımı da tercih edilen bir alternatiftir. Bununla birlikte çok az zararlı atık insineratörü atıktan enerji geri kazanabilmektedir [2].

3.1.3 Atığın Arıtımı

Özellikle gelişmiş ülkelerde ya doğrudan uzaklaştırma yöntemleri ya da son uzaklaştırmayı hedefleyen ön arıtma için sayısız atık arıtma teknolojisi geliştirilmiştir. Bu teknolojiler için amaç hep aynıdır ve atığın fiziksel, kimyasal özellikleri ile yakından ilgilidir. Örneğin atık hacmini azaltmaya yönelik teknolojiler için çöktürme, suyunu alma, faz ayırımı yöntemleri verilebilir. Zehirli bileşenlerin detoksifikasyonu, atığın solidifikasyonu, deniz veya karada yakılması, kimyasal veya biyolojik arıtımı da yaygın yöntemlerdendir.

Enerji geri kazanımı amaçlanmasa bile yakma ile esas olarak organik atıkların yakılması işlemi, atık problemlerini çözmede yaygın olarak kullanılır. Bunun dışındaki yanmaya uygun olmayan atıklara mümkün olan en uygun arıtma yöntemi uygulanmalıdır. Bunlar atığın detoksifikasyonunu veya nötralizasyonunu sağlayan fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma yöntemleri olabilir. Bu işlemlerde prosesler özel kontrol ve izleme cihazları gerektirirken, çevresel emisyonlar için de büyük dikkat gösterilmelidir.

Tüm zararlı atıklar için özel bir teknoloji bulmak genellikle mümkün değildir ve en pratik çözümün seçimi atık ile ilgili bir çok faktöre bağlıdır. Bunlar arıtım veya uzaklaştırma imkanlarının sağlanabilir/uygulanabilir olması, toplumsal emniyet standartları ve maliyetleridir. Ancak hiç bir uzaklaştırma yöntemi veya şekli mutlak emniyeti sağlayamaz ve herhangi bir özel arıtım uzaklaştırma teknolojisi mutlaka bir risk seviyesine sahiptir. Genelde arıtım ve uzaklaştırma yaklaşımı ne kadar hassas ise maliyetler o kadar yüksektir, ancak kalıcı riskin seviyesi daha düşüktür.

Bu amaç çerçevesinde arıtım yöntemleri üç ana başlıkta toplanabilir. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmıdır [2, 7, 8].

Fiziksel Arıtım: Zararlı atık yönetiminde kullanılan fiziksel yöntemler genellikle atığı sabitleştiren veya inert bir forma getiren faz ayırımı ve solidifikasyon proseslerinden oluşur. Temel faz arıtım teknikleri

- lagünleme
- çamur kurutma yatakları
- uzun ömürlü depolama tanklarıdır

Tüm bu teknikler çöktürme, dekantasyon, drenaj ve evaporasyon gibi sıvı kısmı azaltmaya yönelik yöntemleri kullanırlar. Lagünleme ve depolama tankları karışım atıklardan su ve yağ fazlarını ayırmada etkin olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Hava yüzdürmesi, filtrasyon ve santrifüjleme teknikleri gibi daha karmaşık yöntemler de özellikle faz ayırımında kullanılmaktadır. Adsorbsiyon/desorbsiyon, vakumlama ve azeotropik destilasyon gibi teknikler ise proses kalıntılarında gelen değerli kimyasalların geri kazanımında etkin olarak yer alırlar.

Solidifikasyon veya sabitleme prosesleri zararlı atığı kaya gibi sert çözünmez bir forma dönüştürürler ve bu şekilde toprağa gömme (landfill) için bir ön arıtım olarak görülürler. Bu dönüştürme işlemi atığın çimento benzeri ürünler üretmek üzere çeşitli maddelerle harmanlamasıyla yapılır. Bunun benzeri tekniklerden birisi de bitüm gibi organik bağlayıcılarla atığı karıştırma veya organik polimerizasyon reaksiyonlarıdır [2].

Kimyasal Arıtım: Kimyasal arıtma yöntemleri nötralizasyon, çözünürlük düşürülmesi gibi atığın kimyasal özelliklerini değiştirecek veya atığın zehirli

özelliklerini bozacak reaksiyonları kullanan yöntemlerdir. Bu yöntemler içerisinde en önemli örnekler şunlardır.

Siyanür oksidasyonu

Isıl işlem tuzlarındaki sodyum siyanür zararlı atıklarda %2-%40 konsantrasyonunda ortaya çıkmaktadır. Zehirliliği çok yüksek olan siyanürün 100mg'lık oral dozu erişkin bir insan için öldürücüdür. Metal varillerde atılmış olan yarı ergimiş durumdaki siyanür atıkları için ilk işlem fiziksel olarak faz ayırımı işlemidir. Küçük hacimlere indirgenen atığın bu işlem sonrası belirli kimyasal ve elektrolitik yöntemlerle detoksifikasyonu sağlanır. Çözeltiye alınan siyanür klor veya sodyum hipoklorit ile reaksiyona sokularak, siyanür iyonu siyanata ve sonra da toksik olmayan gazlar olan azot ve karbon dioksit'e okside edilir. Aynı yöntem sıklıkla metal son işlemleri endüstrisi elektrolitik kaplama proseslerinden gelen yıkama suları ve bu prosesin boşaltılan eskimiş banyo dip çamurlarında da kullanılır.

Ağır metal çöktürmesi

Metal kaplama endüstrisi atıksuları bakır, nikel, çinko gibi çeşitli ağır metaller içerir. Bunlar içindeki ağır metaller genellikle suda çözünmeyen bileşikleri halinde kimyasal çöktürme ile giderilirler. Bu işlem genellikle kireç veya sodyum hidroksitin aşırısı ile gerçekleştirilir. Diğer ağır metal çöktürücü maddeler ise sodyum sülfür, tiyoüre ve ditiyokarbamatlardır. Bu maddeler metalleri sülfür formunda çöktürürler. Ancak civa ve arsenik gibi oldukça zehirli metallerin kireç veya kostik ile çöktürülmesi sonrasında son işlem olarak sülfür çöktürmesi de yapılabilir. Bazı sülfür çökeltim çamurları atmosferik oksidasyona meyilli olmaları nedeniyle zehirli ağır metallerin çözünmesine neden olabilirler. Bu konuya çamur arıtımında dikkat edilmesi gerekir.

Krom (6) indirgenmesi

Kromik asit metallerin yüzey temizleme işlemlerinde ve krom kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan oldukça zehirli bir maddedir. (6) değerlikli krom, sodyum metabisülfid ile reaksiyona sokularak daha az zehirli olan krom (3) formuna indirgenir. Öte yandan kromik asit çok kuvvetli bir oksidasyon materyali olarak siyanürlü atıkların oksidasyonunda da kullanılabilir ve bu sırada da krom (6), krom (3) e indirgenir. Ancak bu proses rutin olarak tehlikesi nedeniyle sadece siyanür arıtım merkezlerinde uygulanmalıdır.

Asit nötralizasyonu

Çoğu endüstrilerden mineral asitlerini içeren büyük miktarlarda kuvvetli asidik atık sular kaynaklanabilir. Bunlar aşırı derecede korozif maddelerdir ancak kaynaklandıkları yerde korozivite problemini önlemek için nötralize edilebilirler. Büyük miktarlardaki asit nötralizasyon işlemleri için en ucuz ve sağlanabilir alkali olan kireç kullanılmaktadır. Nötralizasyon sonucunda ortaya çıkabilecek büyük miktardaki cipsler filtrasyon sonrası landfill alanlarına uzaklaştırılmalıdır [1, 2, 4].

Biyolojik Arıtım: Endüstriyel atıkların bir çoğu biyolojik olarak arıtılma imkanına sahiptir. Zararlı atıklar için bu arıtım şeklinde dikkat edilmesi gereken özellik zehirli madde konsantrasyonlarının mikroorganizmalara akut etkileridir. Ancak biyolojik arıtma ünitelerinde bu tür atıksuların seyreltilmesiyle ve mikroorganizmaların spesifik zehirli kimyasallara adaptasyonu ile olumlu bir sonuca varılmaktadır. Bazı organik kimyasalların özellikle yağlı atıkların biyolojik bozunması için toprağın doğal mikrobiyolojik aktivitesi de kullanılmaktadır. Yine belirli organik kimyasallar için

kompostlama işlemi de biyolojik arıtım için örnek olarak gösterilebilir [1,2, 4].

3.1.3.1 Yakma ve Arıtma Teknolojileri

Zararlı atıkların yönetim planlamalarında yakma ve arıtma aynı başlık altında değerlendirilmiştir. Bunun nedeni bu yöntemlerin uzaklaştırma ve son uzaklaştırma işlemleri için hem bir geçiş yöntemi hem de doğrudan uzaklaştırma yönteminin kendisi olmasıdır. Örneğin bir atığın sadece yakılarak son uzaklaştırılması gerçekleştirilebilir. Öte yandan herhangi bir arıtma işlemi de bir atık için son uzaklaştırma yerine geçebilir. Gerçekte yakma da bir arıtma şekli olarak değerlendirilmektedir. Ancak her iki proses için kullanılan teknolojiler zararlı atıklar için konvansiyonel atıklarda olduğundan çok farklı teknikler gerektirmektedir [7]. Aşağıdaki bölümlerde bu teknikler ana başlıklarıyla özetlenmiştir.

Termal proses teknolojileri zararlı atıklar için tek bir teknolojiyi değil, her biri çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahip prosesleri içerirler. Teknoloji atığın özelliklerine göre seçilmelidir.

Yakma: Yakma işlemi bir organik atığın termal oksidasyonla inorganik maddelere dönüşümünü sağlayan bir prosestir. Yakma genellikle organik ve organik-inorganik karışımli atıklar için geçerlidir. Bu yöntemde atık hacmini düşürmek, bakteriyel ve viral etkileri yok etmek, zehirli organik bileşenleri bozundurmamak ve kimyasal yan ürün geri kazanımı gibi amaçlar yerine getirilir.

Katalitik Yakma: Bu sistemler esas olarak gaz atıkların bozundurulması için kullanılırlar. Genellikle 1500° F işletme temperaturünde hidrokarbon içerikli gazlara uygulanırlar.

Oksijen ile Yakma: Yakma için oksidant olarak havanın yerine saf oksijeni kullanan yeni teknolojilerden birisidir.

Piroliz: Bu prosesde atığın organik bileşenleri kısmen okside edilir ve yanabilir gaz formunda fırından boşaltılır. Düşük ısı değerli bu gazlar ısı kazanmak amacıyla bir başka yanma kamarasında yakıt olarak kullanılabilirler.

Kalsinasyon: Bu yöntemde zehirli kimyasal atıkların arıtımı için çimento fırınlarının kullanılması esastır. Genellikle çimento fırınları 2500°F' lık bir temperatüre 15-20 saniyelik bekletme süresine sahip olduğundan uygun bir zararlı atık arıtma sistemidir. Termik santral boylerleri de zararlı organik atıkları kalsine etmek için kullanılabilirler.

Islak Hava Oksidasyonu: Bu proses düşük konsantrasyonlu oksitlenebilir bileşenleri içeren sulu çözeltilere uygulanmakta olan tek prosestir. Proseste yüksek basınç altında organik bileşenin oksidasyon hızı artırılır. Bu şekilde sulu organik atığın ısıtılmış olmasıyla uygun bir temperatüre getirilmesi sağlanır ve daha sonra atmosferik oksijenin ilavesiyle de organik bileşiklerin bozunmasını sağlayan likid faz oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek işlem tamamlanır.

Distilasyon: Bu sistemler organik maddeleri ayırmak, saflaştırmak veya geri kazanmak için kullanılan sistemlerdir. Organiklerin farklı buharlaşma temperaturlerine sahip olmasından yararlanılan bir ayırma yöntemidir.

Buhar Distilasyonu: Atık akımındaki uçucu organik bileşiğin sudan ayrılmasını sağlayan bir prosestir. Yöntem suda çözünebilir bileşenleri geri kazanmada, ısı elde etmede ve yüksek kaynama noktasına ulaşmada da kullanılmaktadır.

Evaporasyon (Buharlaştırma): Bu sistem genellikle katı atığı ve organik veya inorganik bileşenleri içeren atıksuları suyunu uçurmakla konsantre etmekte kullanılır. Isı kaynağı buhar (istem) veya sıcak gazlar olabilir. Buharlaştırma cihazları ısı değiştiriciyle doğrudan veya dolaylı bağlantılı olabilirler.

Buhar (İstem) Sıyırması: Bu sistem genellikle yüksek uçuculuğa sahip maddeleri içeren atıksulara uygulanır. Buhar uçucu maddeyi gaz fazına alarak uzaklaştırmış olur.

Ergimiş Tuz Reaktörleri: Bu yöntem halen pilot ölçekte gelişme aşamasında olup organik atıkları okside etmek için kullanılmaktadır. Sıvılar, akışkan olmayan tozlar ve kırpıntı tipi maddeler bu tür reaktörlerde okside edilebilmektedir.

Plazma Ark Pirolizi: Bu yöntem de atık arıtma alanında çok yeni kullanılmakta olup atıkları piroliz ve gazlaştırmak için plazma arkını kullanma esasına dayanır.

Mikrodalga Deşarj Sistemleri: Gaz, likid ve katı formdaki zehirli bileşenlerin bozundurulması için kullanılmaktadır. Özellikle zehirli organik bileşenlerin arıtılmasında çok yararlı sonuçlar vermektedir [7].

ARITMA TEKNOLOJİLERİ

Zararlı atıkların arıtma teknolojileri arıtma proseslerinin genel sınıflandırılması olarak aşağıdaki şekilde verilmektedir.

- Faz ayırımı
- Bileşen ayırımı
- Kimyasal dönüştürme
- Biyolojik arıtma

Tehlikeli Atıkların Fiziksel Arıtım Teknolojileri:

Adsorbsiyon: Bu fiziksel yöntemde faz ayırım işlemi kullanılarak aktif karbon veya reçine adsorbsiyonu ile atık arıtımı amaçlanır. Bu teknoloji ile hem sulu hem susuz likid atıklardan adsorbif kapasitesi yüksek olan maddeler arıtılırlar. Örneğin petrol fraksiyonları, şuruplar, hayvansal ve yemeklik yağlar, ilaç atıkları , renk giderimi gibi arıtmalar söz konusudur.

Santrifüjleme: Bir akışkan karışımdaki bileşenlerden bir kısmını mekanik olarak santrifüjleyerek faz ayırımı esasına dayanır. Gravite ile çökmesi uygun olmayan atıklar için kullanılır.

Diyaliz: Akışkan karışımlardan bileşenlerin membran kullanılarak faz ayrılması esasına dayanır.

Elektrodiyaliz: Akışkan karışımlardan özellikle sulu atıklardan iyonların bir membrandan iyonik kuvvetlerle faz ayrılması şeklinde yürüyen bir prosestir.

Elektroliz: Sulu atıklardan bileşenlerin elektroliz yöntemi ile katı faza ayrılması esasına dayanır.

Elektroforez: Sulu atıklardan yüklü partiküllerin bir elektriksel alan uygulanarak ayrılmasını sağlamak ve katı fazda toplamak esasına dayanır.

Filtrasyon: Sulu, likid ve yarı çamur formundaki atıklarda likid-solid ayrılması bir poröz ortam kullanılarak gerçekleştirilir. Tüm flokaşyon, çöktürme ve çökeltme işlemlerinin de son adımı olabilir.

Flokülasyon, Çöktürme ve Çökeltme: Atık çözeltilerdeki askıdaki ve hatta kolloidal katı partiküllerin koagüle edilerek flokülasyonu çöktürülmesi ve gravite ile çökeltmesi esaslarına dayanan faz ayırma prosesleridir.

Flotasyon: Atık çözeltilerdeki askıdaki katılar, yağlar, fiberler ve hatta kolloidal partiküllerin basınçlı veya difüze hava baloncukları yardımıyla yüzdürülmesi ve sıyırılması esasına dayanır.

Donuk Kristalizasyon: Zararlı atıklardan tuzlu ve acı sulardaki tuzları gidermek için halen deneme safhasında olan bir teknolojidir. Bu yöntemde çözeltilerden saf buz kristalleri oluşturarak artılacak olan kısım mekanik olarak faz ayrımı ile alınır. Alınan buz eritilir, yıkanır ve geri kazanılabilir.

Donuk Kurutma: Bu yöntemde yüksek vakum altında bir maddeden donmuş su süblimasyonu ile faz ayrımı sağlanmış olur. Islak-katılar ve çamurlar, bu yöntemde vakumla dondurma ısıtma ekipmanları ile işlenirler.

Süspansiyon Dondurma: İşlenmiş çamurları veya jel halindeki maddeleri ya soğutarak ya da dondurarak faz ayırımı yapan bir yöntemdir. (Özellikle su arıtma çamurlarının uzaklaştırılmasında ve işlenmesinde)

Yüksek Hızlı Manyetik Alan: Bu yöntem yeni bir teknoloji olup gaz veya likid akımlarındaki paramanyetik maddeler ve manyetik olmayan askıdaki katıları (kolloidal boyuta düşmüş) uygun bir manyetik alan yaratarak ayrı fazlara alma işlemidir.

Ters Ozmoz: Bu yöntem bir çözeltiden belirli bileşenleri yarı geçirgen bir bariyerden geçirerek ayrı faza alma işlemidir. Geçirgen membran çözücü için geçirgenliğe sahip, fakat çözünmüş türler için değildir. Bu şekilde çözücü içindeki hem organik hem inorganik birçok türü ayırma imkanı vardır. Ayırma işleminde, çözeltideki ozmotik baskı itici güç olarak kullanılır.

Hava Sıyırması: Bu teknikle özellikle biyolojik olarak arıtılmış evsel atıksulardaki amonyağın hava ile sıyırılması ve gaz fazına alınması sağlanır. Zararlı atıklardan da bu şekilde temperatur ve pH ya bağlı olarak çözeltide bulunan çözünmüş bazı maddeleri gaz fazına hava yardımı ile sıyırmak mümkündür.

Ultra Filtrasyon: Bu filtrasyon sisteminde, poröz bir membrandan iki çözünen madde içeren bir çözelti geçirilir. Çözünenlerden biri çok küçük moleküler boyutta olduğundan membrandan geçerken, diğeri %100 oranında tutulur. Desteklenen membrana 10-100 psig arasında hidrostatik basınç uygulanır.

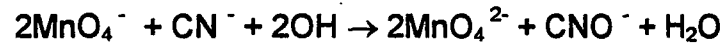
Zon Rafinasyonu: Bir karışımdaki safsızlık oluşturan maddeyi fraksiyonlu kristalizasyonla ayırma işlemidir. Bu işlemde karışım içindeki safsızlık bir eritme temperaturüne kadar ısıtılır (erime sahası, zonu) temel işlemlerde bir

ısıtma ve bir de soğutma adımı olabilir. Bu yöntem katılara, likitlere ve kıvamlı çamurlar gibi karışımlara uygulanabilirken, yüksek reaktiviteli ve vizkoz maddeler için uygun değildir [7].

Tehlikeli Atıkların Kimyasal Arıtma Teknolojileri

Bu arıtma şeklinde genel olarak arıtma prosesinin seçimi, atığın özelliğine, istenen arıtma çıkışı değerlerine, ekonomik, çevresel ve enerji boyutlarına bağlıdır. Zararlı atıklar için uygulanabilir kimyasal arıtma tiplerinin başlıcaları aşağıda özetlenmiştir.

Kimyasal Oksidasyon: Kimyasal oksidasyon prosesleri atıklar için temel olarak termal, elektrolitik ve biyolojik oksidasyonları içerir. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında (redoks) reaktantlardan en az birinin oksidasyon basamağı yükselirken diğerininki düşer. Çözeltilisinde sülfite, sülfür ve demir(2)'yi içeren atıkların arıtımında hava veya saf oksijen oksidant olarak kullanılabilir. Bir oksidasyon reaksiyonu için alkali ortamda siyanürün oksitlenmesi örnek verilebilir.



Tablo 3.1. de atık arıtımı için uygulanan oksidasyon prosesleri özetlenmiştir.

Kimyasal Redüksiyon: Kimyasal redüksiyon işlemlerinin atık arıtımındaki önemi özellikle metallerin elementel forma dönüştürülerek(indirgenerek) geri dönüşümünün sağlanmasındadır. Ayrıca çoğu metallerin yüksek oksidasyon basamakları oldukça zehirli iken redüklenmiş formları ya zehirsiz ya da daha az zehirli özellik gösterirler. Örneğin krom(6) çok zehirli bir metal iyonu iken Krom(3) yani indirgenmiş krom formunun zehirliliği çok daha azdır. Ayrıca Krom(6) kimyasal çöktürme ile giderilemez iken Krom(3) hidroksitlerle kolaylıkla çöktürülebilir.

Tablo 3.1 Atık Arıtımı İçin Oksidasyon Uygulamaları

Oksidant	Atık
Ozon	Alifatik ve aromatik organikler
Hava(atmosferik oksijen)	Sülfidler Sülfürler Demir(2)
Klor gazı	Sülfür Merkaptanlar
Klor gazı ve kostik (alkali klorinasyon)	Siyanür
Klor dioksit	Siyanür Pestisitler
Sodyum hipoklorit	Siyanür
Potasyum permanganat	Siyanür Kurşun Pestisitler Organik sülfürler Formaldehit Organik koku
Permanganat	Mangan
Hidrojen peroksit	Fenol Siyanür Sülfür bileşikleri Kurşun
Nitröz asit	Benzidin

Hidroliz: Hidroliz reaksiyonlarına en güzel örnek yıllardan beri kullanılan sabun yapımı prosesidir. İnorganik hidrolitik reaksiyon su ile reaksiyon veren bir tuzun asit ve baz oluşturmastır ve dolayısıyla nötralizasyonunun tersidir. Üç değerli metaller, özellikle alüminyum ve demir su ile hidrolizlerinde bir seri reaksiyonla farklı mekanizmalarla yürürler. Bu reaksiyonlar bulanık suların koagülasyonla arıtımında flok oluştururlar ve çok önemli bir yer tutarlar. Zararlı atıkların arıtımlarında hidroliz çok farklı fiziksel formlardaki atıklara uygulanabilir. Likid, gaz veya solid maddeleri içeren atıklar hidroliz edilebilirler. En çok uygulandığı atıklar esterler, eterler, karbonhidratlar, sülfonik asit, halojenli bileşikler, fosfatlar ve nitriller gibi alifatik ve aromatik organikleri içeren atıklardır.

Likid-Likid Çözücü Ekstraksiyonu: Proses bir likid çözeltiden bileşenlerini bir diğer çözücü kullanarak ayırma esasına dayanır. Bu yöntem genellikle sulardan ve solventleri içeren atıklardan belirli organik maddeleri gidermede kullanılır.

Nötralizasyon: Bir çok atık asidik veya alkali özellik taşır. Aşırı derecede asidik veya bazik olan bu atıkların nötralizasyonunu gerektiren en önemli nedenler şunlardır:

- metal korozyonunu önlemek ve diğer yapı malzemelerini korumak
- su yaşamını ve insan sağlığını korumak
- biyolojik arıtma proseslerinin etkin çalışmasını sağlamak için birincil arıtma gereği
- proses suyu veya boyler besleme suyunu nötral pH seviyelerine getirme gereği

Nötralizasyon işleminde pH ayarlama ile artma emülsiyonlarının kırılması, belirli kimyasalları çözeltiden ayırma veya klorlama gibi kimyasal reaksiyonların hızlarını kontrol etmek amacıyla da kullanılabilir.

Ozonlama: Ozonlama çok yüksek reaktiviteli bir gaz olan ozon ile yapılır. Ozon depolanamaz veya nakledilemez. Bu nedenle uygulama sırasında anında üretilmesi gerekir. Ozon çok kuvvetli bir oksidant olarak uzun yıllardan beri özellikle organik bileşiklerin Karbon-Karbon bağlarının açılmasında kullanılmıştır. Çok büyük bir sayıda madde için farklı reaksiyon mekanizmaları gösteren bu oksidasyonda inorganik maddeler için çok fazla bilgi yoktur. Eldeki verilerle endüstriyel atık akımlarının uygun şekilde ozonlanması mümkün olmaktadır. Ozon ayrıca antibakteriyel ve antiviral etkileri nedeniyle bir dezenfeksiyon aracı olarak da kullanılmaktadır [7].

Zararlı atıkların arıtımında ozonun kullanım alanları şunlardır:

Gaz Atıklar:

1. Belediye atıksularının toplanması sonrası kötü kokulu kanalizasyon sularına nemli oksidasyon ozonlaması uygulanır.
2. Rendering tesislerinden (mezbahalar) kaynaklanan sülfür ve diğer kokuları gidermede
3. İlaç endüstrisi atıklarından fermentasyon kokularının giderilmesi

Likid Atıklar:

1. Siyanür, sülfür, sülfid ve diğer zararlı maddeleri içeren atıksuları arıtmada(bu arıtım sonrası biyolojik arıtım)
2. Özellikle yüksek siyanür içeren atıksularda siyanürü gidermek için

3. Bağlı siyanür ($\text{Fe}(\text{CN})_6$)⁻³ ve organik içerikli (TOC) atıksuların hem organiklerini hem de siyanürünü oksidasyonlamayla biyolojik arıtıma hazırlama
4. Elektrokaplama proseslerinden kaynaklanan atıksulardaki siyanürün (60mg/l) önartımında
5. Ozonun aktif karbon ile kombinasyonu ile boya atıksularından renk, BOD, COD'nin giderilmesi
6. Özellikle ağaç ürünleri endüstrisi atıksularındaki fenolün oksidasyonla giderimi ve biyolojik arıtılmış atıksu çıkışlarındaki fenolün oksidasyonu.

Ozonlama Prosesinin Yararları ve Kısıtlamaları:

1. Ozonlama düşük konsantrasyonlu okside edilebilir maddeleri içeren seyreltik atıklara uygundur. Bu tür atıkların solvent ekstraksiyon veya çöktürme ile arıtılması zor olduğundan ozonlama tercih edilir.
2. Sıvı ve gaz atıklara büyük ölçekli ozon uygulaması ve üretimi teknolojileri çok gelişmiştir.
3. Zararlı atıkların çoğuna etkin şekilde uygulanabileceği ispat edilmiştir.
4. Ozonlama teknolojisi ilk yatırımı itibariyle pahalı olmasına karşılık işletme maliyeti oldukça düşüktür ve ozon üretimi sırasında çok yüksek enerji gerekmez.
5. Aktif karbon adsorbsiyonu gibi ileri arıtma prosesleri ile kıyaslandığında maliyet açısından çok ucuzdur.
6. Ozon üretiminde enerji gereksinimi kaçınılmazdır ancak diğer proseslere oranla ekonomiktir.
7. Proses kirlenme potansiyeli olan atıklara çok yaygın olarak kullanılmamaktadır, uygulamalar kısıtlıdır.

8. Eğer aşırı ozon gaz veya likit akımından kendi kendine uzaklaştırılmazsa, bu akımlarda herhangi bir emisyon oluşturmaz ancak takip eden prosese sakıncalı olabilir.

Fotoliz: Fotoliz, ışık enerjisi altında kimyasal bağların kırılması esasına dayanan bir prosestir. Birincil fotokimyasal proseste hedef türler elektriksel olarak enerji seviyesi yükseltilmiş hale gelirler ve kimyasal reaksiyona enerjistik olarak hazırdırlar. Bu şekilde fotolizle arıtma prosesinde prosesin etkinliği, kimyasalın yapısına ve reaksiyonun yürüdüğü ortam koşullarına bağlıdır.

Endüstriyel bir atıkta etkin bir fotoliz reaksiyonu için şu kriterler gözönüne alınmalıdır:

1. Radyasyon kaynağı elektriksel geçişte yeterli enerjide olmalıdır.
2. Radyasyon hedef türler tarafından iyi absorbe edilmelidir.
3. Son fotokimyasal ürünler akımdaki orjinal bileşenden daha az zehirli olmalıdır.

Fotoliz özellikle, UV-Klorlama, UV-Ozonlama gibi kombinasyonlarla asetik asit, siyanür gibi bileşenlerin atıklardan giderilmesinde yaygın olarak uygulanmaktadır [7].

Tehlikeli Atıkların Biyolojik Arıtım Teknolojileri

Biyolojik arıtımın mekanizması atık akımındaki organik bileşiklerin, mikroorganizmaları atıkla temas ettirerek bozundurulmaları esasına dayanır. Genellikle organik içerikli sulu atıklara uygulanır. Endüstriyel atık

uygulamalarında biyolojik arıtma prosesleri organiklerin uzaklaştırılması için en ekonomik teknoloji olarak görülmektedir. Ancak, biyolojik arıtma endüstriyel atıksularda nötralizasyon ve dengeleme gibi prosesleri gerektirebilir ve hatta daha öncesinde kimyasal arıtma gibi hazırlık proseslerini de içerebilir. Ayrıca belirli organik ve inorganikler inhibisyon etkisi gösterebilirler ve bunların biyolojik arıtma için belirli zehirlilik eşik değerlerine kadar ön arıtımı gerekebilir.

Biyolojik arıtma proseslerinden dördü (aktif çamur, havalandırmalı lagünler, damlatmalı filtre ve stabilizasyon havuzları) aktif çamur sistemleri olarak adlandırılır ve endüstriyel atıklar için en uygun sistemlerdir. Anaerobik sistemler bu konuda çok farklı atık kompozisyonları nedeniyle kısıtlı uygulamaya sahiptir. Proseste kompleks hidrokarbonlar, uzun zincirli ve aromatik bileşenlerin arıtılması çok verimli değildir. Ayrıca, prosesin hassas mikrobiyolojik yapısı bazı giriş maddeleri nedeniyle inhibe edilerek işletme sorunları çıkarmaktadır.

Kompostlama prosesi ise, biyolojik bir arıtma olarak çok yüksek organik yüklü atıkların uzun bekletme süreleri ile bozundurulmaları esasına dayanır. Proses yarı katı endüstriyel atıkların farklı kompozisyonları için optimum biyolojik proses olarak görülmektedir.

Aşağıda zararlı atıkların biyolojik arıtımında yeralan önemli biyolojik arıtma prosesleri verilmiştir.

Aktif Çamur: Bu proses %1'den küçük askıda katı madde içeren sulu organik atık akımlarının arıtılmasına uygundur. Bu prosesle çamurlar, katılar, katranımsı veya viskoz atıkların arıtılması mümkün olmaz. Proses, oksijen varlığında biyokütle ile organik atıksuyun temas ettirilmesi ile gerçekleşir ve biyokütle sürekli sirküle edilerek daha yüksek temas sağlanırken, bir taraftan

da fazla çamur atılır. Aerobik mikroorganizmalar tarafından bozundurulabilen organikler polisakkaritler, proteinler, yağlar, alkoller, aldehitler, yağ asitleri, alkanlar, alkenler, sikloalkanlar ve aromatiklerdir. İzalkanlar, halojenli hidrokarbonlar ve lignin bozunma açısından daha dirençli olmaları nedeniyle bozunma hızları daha yavaştır. Poliklorlubifeniller (PCB) kimyasal stabiliteleri ve düşük bozunurlukları nedeniyle bu prosesle giderilemezler. Sentetik organik bileşiklerin çoğunluğu bu proses için uygun değildir.

Konvansiyonel aktif çamur prosesinin farklı uygulamaları vardır. Bunlar;

- Kontak stabilizasyon
- Kademeli havalandırma
- Tam karışimli sistemler
- Uzatmalı havalandırma
- Saf oksijen kullanan sistemler

vb. proses değişiklikleri ile kullanılmaktadır [7].

Havalandırmalı lagünler: Bu teknoloji bilinen stabilizasyon havuzlarına yapay olarak havalandırma ilavesini içerir. Bu haliyle seyreltik aktif çamur prosesi olarak adlandırılmıştır. Aktif çamurdan en önemli farkı biyokütlenin prosese sirküle edilmemesindedir. Lagün içinde aerobik koşulların yeterli olmaması ve biyokütleyi içeren askıdaki katıların bir kısmının çökmesi ile lagün dibinde anaerobik bozunma mekanizması da gerçekleşmektedir. Aerobik-anaerobik karaktere sahip bu tür lagünler fakültatif lagünler olarak bilinirler.

Endüstriyel atıksular için havalandırmalı lagünlerin kullanılmasında lagün tabanına bir örtü kaplamak gerebilir. Özellikle polietilen veya polipropilen malzeme, bazı solventler, ketonlar ve klorlu solventler dışında en uygun malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu gereksinim atık akımının kompozisyonuna ve toprak geçirgenliğine bağlı olarak uygulanır.

Anaerobik Bozundurma: Anaerobik bozundurma prosesi genel olarak biyolojik arıtmayı destekleyen bir proses olarak bilinmektedir. Proseste bu amaçla organik katılar ve biyolojik arıtmanın çamurları stabilize edilirler ve hacmen küçültülürler. Proses anaerobik koşullarda hidroliz ve fermentasyon adımlarını içerir ve sonuçta metan gazı üretimi ile sonlanır. Bu mekanizma içinde biyolojik reaksiyonlar asit bakterileri ve metan bakterileri tarafından yürütülür. En önemli avantajları çok düşük çamur üretimi ve yüksek organik madde konsantrasyonlarına uygulanabilmesidir. Metan üretimi ile enerji elde edilmesi de diğer önemli bir avantajdır. Yöntemin zararlı atıklar için kullanılmasında çok geniş bir zararlı madde listesinin inhibisyon etkileri proses hassasiyeti bakımından çok iyi incelenmelidir.

Kompostlaştırma: Esas olarak organiklerin aerobik olarak bozundurulması prosesidir. Organik maddelerin kompostlaştırılması ve işlem sonrası humus eldesi ile gübreleme yapılması çok uzun yıllardan beri uygulanmaktadır. İşlem bir silo veya aerobik bir bozundurma tankında yapılabildiği gibi herhangi bir açık alanda da gerçekleştirilebilir. Atığın homojen olarak havalandırılması ile aerobik mikroorganizmalar tarafından bozundurulması sağlanır.

Kompostlaştırma işleminin toprakta yapılması toprağın mikroorganizmaları emmesi ile metaller ve dirençli organiklerin adsorbe edilmesini sağladığından ilave bir avantajı vardır. Bu nedenle mezofilik ve termofilik mikroorganizma türlerinin bir arada çalıştığı kompostlama prosesinde yaklaşık olarak organik bileşiklerin tümü bozundurulabilir. Özellikle petrol

rafinerisi atıkları ve yağlı atıklar toprak üzerinde kompostlaştırma ile arıtılmaktadır. Prosesin ara ürünleri ve yan ürünleri genellikle organik asitler, alkoller, aldehitler ve ketonlardır. Bazı aromatikler de polimerizasyon ile reçine formuna geçerek bozunma için direnebilirler.

Bu özellikleri nedeniyle gerek madde bazında gerekse atık formu olarak büyük ölçüde katı ve yarı katı zararlı atıkların arıtımında yaygın olarak kullanılırlar [1, 4, 7].

Damlatmalı Filtreler: Bu proseste atıklar oksijen absorplayacak şekilde bir dolgu maddesi içeren yatak üzerine spreylenebilir. Yatak ortamı doğal kaya olabileceği gibi sentetik, plastik bir maddeden de olabilir. Bu ortamın amacı film halinde bir mikrobiyal gelişmenin çok geniş bir yüzeyde oluşmasını sağlamaktır. Proses bu haliyle sadece sıvı atıklar için uygulanabilir ve özellikle yağların ve fenollerin bozundurulmasında, rafineri atıklarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Asetaldehit, asetik asit, aseton, akrolein, alkoller, benzen, bütadien, klorlu hidrokarbonlar, siyanürler, epiklorhidrin, formaldehit, formik asit, ketonlar, mono etanolamin, propineldiklorür, reçineler ve roket yakıtlarını içeren atıkların bu yöntemle verimli bir şekilde arıtıldığı rapor edilmektedir.

Bu haliyle biyolojik arıtma sistemleri içinde zararlı atıkların çok geniş bir kısmına en uygun olan arıtma yöntemi olarak görülmektedir [7].

Stabilizasyon Havuzları: Stabilizasyon havuzları, organik maddelerin aerobik ve fakültatif anaerobik bozundurulmalarını sağlayan geniş fakat sığ havuzlardır. Uzun bekletme sürelerinde doğal havalanma ile (rüzgar ve alg fotosentezi) organik maddelerin bozundurulması sağlanır. Havuzların aktiviteleri büyük ölçüde bölgesel iklim ve sıcaklık ile kısıtlıdır ve

anaerobik aktivite ise, havuz dizaynı ile değişiklik gösterebilir. Bu aktivite havuz derinliği ile artar.

Stabilizasyon havuzları ile basit ve kompleks organiklerin tümünü bozundurmak mümkün olabilir. Demir-çelik endüstrisindeki önemli fenol miktarları bu yöntemle giderilmektedir. Fotosentetik algler ile sülfürlerin ve uçucu asitlerin oksidasyonu da gerçekleşmektedir. Stabilizasyon havuzlarında klorafenollere tarım ilaçlarından kaynaklanan klorofenoksi asitler gibi zararlı atıkların etkin bir şekilde giderildikleri literatürde yer almaktadır [7].

3.1.4 Güvenli Son Uzaklaştırma

Geri kazanım, arıtma ve bozundurma gibi işlemlere uygun olmayan zararlı atıkların, hacimlerini minimize ederek öncelikle güvenliği ön plana alan alanlara uzaklaştırması yapılmalıdır. Güvenli alan uzaklaştırması ya atığın küçük miktarlarını alana kapsüller halinde gömmek ya da daha büyük ölçekte bir kimyasal atık landfill (toprağa verme) alanı düzenlemekle yapılabilir. Genel anlamda, bir kimyasal atık landfill'i yeraltı ve yüzeysel suları, insan sağlığı ve çevreyi uzun süre için tam olarak korumayı sağlayacak şekilde planlanır.

Bu gibi alanlar, genellikle seçilmiş belirli bölgelerde inşa edilirler ve mühendislik açısından hidrolik etüdler ile yeraltı ve yüzey suları ile atığın teması engellenmiş alanlardır. Bu alanlarda izleme istasyonları (kuyular) açılır ve örneklemeler ile bir analiz programı yürütölür. Aynı zamanda hava emisyonları da kontrol edilir ve izlenir [7].

Atıkların uzaklaştırılması yönetim planlaması bölümünde açıklandığı gibi atığın kaynağından itibaren son uzaklaştırılmasına kadar olan aşamaların tümünü veya bir bölümünü içerebilir. Bu anlamda bir atığın doğrudan arıtıma alınması da uzaklaştırılmasını hedefler. Atığın yakılması da bir uzaklaştırma amacı taşır.

Zararlı atıkların uzaklaştırılmasında aşağıdaki uzaklaştırma yöntemleri kullanılmaktadır.

- Landfill
- Yakma
- Deniz diplerine boşaltım
- Yeraltına uzaklaştırma
- Derin kuyu uzaklaştırması

Landfill: Landfill ve özellikle özel kimyasal atıklar için hazırlanan landfilller jeolojik, hidrojeolojik, topografik, iklimsel ve nüfus yoğunlukları gibi farklılıklar nedeniyle farklı ülkelerde, farklı uygulamalarla gelişmiş ancak buna genel, kabul edilebilir tek bir uygulama yöntemi getirilememiştir. Özellikle gelişmiş ülkelerde zararlı atık landfilllerinde en önemli husus potansiyel olarak bu landfilllerin yüzeysel ve yeraltı sularını kirletmeleri üzerine yoğunlanmıştır. Bu kirlenmeler uygun olmayan landfill alanı seçimi veya işletme yanlışlıklarıyla ortaya çıkmıştır. Ancak landfill alanını iyi seçmek ve iyi işletebilmek de landfill yöntemini tüm atıklar için en iyi yöntem olarak söylemeye yeterli değildir. En yeni tekniklerle tasarılan ve yönetilen landfill alanları kontrolsüz veya açık alanlara boşaltım gibi uygulamalardan kaçınması nedeniyle özellikle gelişmiş ülkelerde zararlı atıklar için uygulanmaktadır. Bir zararlı atık için açık alanlara boşaltım işlemi hiçbir şekilde kabul edilebilecek bir yöntem olmamalıdır. Özel bir atık için

uzaklaştırma landfill alanının seçim veya uygunluk kararını vermeden önce hem atığın hem de uzaklaştırma alanının temel karakterleri ortaya konularak tasarım yapılmalıdır [1,2].

Yakma: Yakma, gaz, likit veya katı atıkların yüksek sıcaklıkta oksidasyonlarını sağlayan bir süreçtir ve bu maddeler gazlara ve artık yakılamayacak olan katı kalıntıya dönüştürülürler. Yanma gazları enerji geri kazanımlı veya doğrudan atmosfere verilirken, cüruf veya kül halindeki kalıntılar landfill alanına gönderilirler. Atmosfere verilen gazların hava kirliliği kontrolü de yapılmalıdır.

Zararlı atıkların yakılması genel olarak bazı arıtılamayan atıklar için alternatif bir arıtma yöntemidir. Yakma atık hacminin düşürülmesi ve atığın ısı değerinden yararlanmayı esas alan en iyi yöntemlerden biridir. Uygun bir teknoloji ile uygulandığında enerji fiyatları nedeniyle önemli bir enerji kaynağı olarak görülebilir. Buna karşın hammadde olarak kullanım imkanları çok düşüktür. Bazı yakma cürufları demir çelik endüstrisinde hammadde olarak kullanılabilir. Ancak yanma sonrası kalıntıları (cüruf ve uçucu küller) evsel katı atıkların yakıldığı ortamlarda kalan kalıntılara göre kullanım için çok uygun değildir. Zararlı atık yakma kalıntıları analizleri bu kalıntıların da zararlı atık gibi işlem görmesini gerektirebilir. Gaz yakma sistemlerinden gelen buharlaştırma kalıntıları elektrostatik tutuculardan gelen filtre külleri örnek olarak verilebilir ve bunlar uzaklaştırılmayı gerektirirler. Zararlı atık yakıcılarında genellikle aşağıdaki atıklar yakılarak arıtılır [2].

- Solvent atıkları ve çamurlar
- Atık mineral yağlar
- Vernik ve boya atıkları ile çamurları
- Plastikler

- Lastik ve lateks atıkları ve emülsiyonları
- Yağ emülsiyonları ve yağ/su emülsiyonları
- Fenolik atıklar
- Reçine atıkları
- Gres ve vaks atıkları
- Pestisit atıkları
- Asit katranı ve killeri
- Halojen, sülfür, fosfor içeren organik atıklar

Yüksek Cl, S, N, P içeren PCB (poliklorlu bifenil) atıkları ile ağır metal içeren atıklar ve bazı kanserojen maddeler de özel yakma teknolojileri gerektirirler.

İyi tasarlanmış bir yakıcı ve iyi bir işletme için atığın miktarı, kalitesi , atık bekletme süresi, hava miktarı, ilave yakıt, atığın kalorifik değeri, atığın su içeriği, askıda katıları, parlama noktası ve kül içeriği gibi bilgiler değerlendirilmelidir. Bununla birlikte pH, halojenli organiklerin konsantrasyonu ve ağır metaller gibi kimyasal özellikler de dikkate alınmalıdır.

İyi bir yakma elde edebilmek için atığın yakıcıdan önce ön arıtımının yapılması gerekebilir. Bu nedenle atık toplama ve transfer istasyonları yakma sistemleri ile bağlantılı olup, bu istasyonlarda veya daha sonra filtrasyon, homojenizasyon, dekantasyon, nötralizasyon, emisyon ayrılması, susuzlaştırma ve destilasyon gibi ön arıtma işlemleri uygulanabilir.

Zararlı atıkların yakılabilmesi için belirli yaklaşımlar ve teknolojiler bu konudaki çalışmalarla literatürde verilmektedir. Bunlar bazıları ;

- Döner fırınlar (katı ,sıvı ve yarı katı atıklar için)
- Vorteks fırınları (likit injeksiyonu ile likit ve gazlar için)
- Izgaralı yakıcılar (katı zararlı atıklar için)
- Çok gözlü yakıcılar (çamurlar, katranlar ve hidrokarbonlar)
- Akışkan yataklı yakıcılar (petrol ve kağıt endüstrileri ile kanalizasyon çamuru için)

Bu yakıcılarda uygulanan üç önemli kriter vardır. Bunlar literatürde 3T olarak verilmektedir: zaman, türbülans, temperatur. İlaveten temperatur kontrolü için de aşırı hava oranı, ısı transferi ve iki kademeli yakma gibi yöntemler kullanılmaktadır [2,9].

Zararlı atıkların yakıt olarak (enerji üretme amaçlı) kullanılması sonucu inert bileşenlerinin ve uçucu küllerinin hammadde olarak kullanılması da geçerli bir uzaklaştırma yöntemidir. Özellikle çimento üretim proseslerinde kullanmaya uygun yanma artıkları olan atıklar şunlardır:

- Eski araba lastikleri ve hurda lastikler
- Atık yağlar
- Asit katranı
- Halojenli hidrokarbonlar
- Vernik ve boya atıkları
- Evsel atıkların organik kısımları
- Araba parçalarının organik kısımları
- Yüksek kalori değerli endüstriyel ve evsel çamurlar

Zararlı atıkların yakılmasında kullanılan bir diğer yöntem de deniz üzerinde gemiye monte edilmiş yakıcıların kullanılmasıdır. Bu yöntemde atığın gemiye transferi pompalanabilir atık olmasını gerektirmektedir. Yanma ürünlerinin atmosfere verilmesi söz konusu olduğundan karasal alanlarda yakma işleminden farkı ekonomik olmasıdır ve bu yöntemde gazların yıkanması için gerek duyulmaz. Bu yöntem esas olarak klorlu hidrokarbonların uzaklaştırılması için çevresel olarak kabul edilebilir en önemli yöntemdir [1,2,4].

Yöntemin avantajları şunlardır:

- Denizdeki yakma kıyıda uygun bir uzaklıkta yapılmalıdır.
- Yakma sırasında oluşan yüksek klorür konsantrasyonları için deniz suyu çok mükemmel bir alıcı ortamdır. Çünkü oluşan hidrojen klorürler deniz suyu tarafından hemen adsorbe edilerek istenmeyen etkileri giderilmiş olur.
- Yanma çıkışındaki gazların yıkanması ile ilgili problemler yoktur. Bu şekilde klorlu hidrokarbonların karasal alanda yakılmasından daha etkindir.

Yöntemin dezavantajları ise aşağıda verilmiştir:

- Yanma gazı ile oluşan bulutların (öncelikle HCl) yönünü ve deniz suyuna geçişini tam olarak tahmin etmek her zaman mümkün değildir.
- Yanma ürünleri ile materyal geri kazanımı bu yöntemle mümkün değildir.
- Liman ile yakma tesisi bulunan gemi arasındaki uzak mesafenin atığın taşınımında getirmiş olduğu ilave riskler vardır. Kazalar durumunda su kirlenmesi riski çok büyüktür [1,2,4].

Deniz Diplerine Boşaltma: Karasal alanlarda oluşan atıkların deniz gibi çok büyük su kütlesine sahip ortamlara uzaklaştırılmasındaki esas amaç atığın bu su kütlesiyle seyreltilmesini sağlamaktır. Uzaklaştırma yönü için yapılan seçim atığın ürettiği coğrafi bölgenin koşullarıyla ekonomik düşünceleri esas alır. Diğer taraftan karasal alanda zararlı atık uzaklaştırmasının tüm faktörleri ve kısıtları deniz için de geçerlidir. Okyanus üzerinde bir zararlı atık boşaltım yerinin kıyıya uzaklığı ekonomik olarak en önemli faktördür. Denize boşaltımın en önemli faktörlerinden bir tanesi de denizlerin gerek ulusal gerekse uluslararası kullanımları ve anlaşmalar çerçevesinde bağımlı olmalarıdır. Dünyada denizler için bazı konvansiyonlar ve anlaşmalarla bu yöntem kontrol altına alınmıştır. Zararlı atıkların içerdiği mikrokirleticiler gibi bazı atık maddelerin deniz boşaltımlarında ya bir kısıt ya da yetki belgesi gerektiren düzenlemeler vardır.

Örneğin bu yetki belgeleri arsenik, çinko, bakır ve bileşikleri ile siyanürler, florürler, pestisitler, asitler ve alkaliler için anlaşmalarda istenmektedir. Bunun dışında denizde fauna ve flora için çok uzun periyotta zarar verebilecek atık tipleri için düşük miktarlarda olmak şartıyla izin verilmektedir [1,2,4].

Yeraltı Katmanlarına Uzaklaştırma: Bazı zararlı atıkların landfill alanlarına uzaklaştırılması veya arıtılması gerek çevresel gerek ekonomik yönden çok büyük zorluklar içerebilir. Bu gibi durumlarda yeraltı katmanlarına uzaklaştırma yöntemi daha etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Zararlı atıkların yeraltı katmanlarına uzaklaştırılmadaki en uygun yol terk edilmiş maden yataklarının gerekli araştırmalar (jeolojik ve teknik kriterler) yapıldıktan sonra bu iş için kullanılmasıdır. Özellikle tükenmiş terkedilmiş kömür madeni ocaklarının bu yöntem için sık sık kullanıldığı görülmektedir. Bunun yanında tuz madenleri, tuzun higroskopik (nem çekici) ve absorplama özellikleri nedeniyle de uygun uzaklaştırma yerleri olarak seçilebilirler.

Özellikle sıvı ve gaz atıkların absorplanma ve kristallenmelerine yardım ettiği için çok uygundurlar. Bu maden ocaklarında, kömür ocaklarında olduğu gibi metan gazı patlama riski yoktur. Karbondioksit gazı kazı sırasında sık sık ortaya çıkmasına rağmen bu da bir risk oluşturmaz. Ayrıca tuz madenlerinin bu amaçla kullanılması sırasında ısı iletkenliği ve yüksek gerilim özellikleriyle kazı işlemlerinde kararlı galeriler açma kolaylığı vardır ve boyuna dispersiyona uygun olması nedeniyle toplam kararlılığı da artırır. Bu yöntem için Almanya'da potasyum tuzu madenlerinde yapılan çalışmalar bir örnek olarak verilebilir. Bu madenlerde açık galeride 2.5 m. yükseklik ve 170 m. derinlikte tuz kayaları yayılarak atıklar çelik veya plastik variller halinde depolanmaktadır.

Maden ocaklarına zararlı atık uzaklaştırmadaki çevresel riskler, atığın sonsuza kadar burada kalacağı varsayımı ile değerlendirilmelidir. Maden ocaklarına uzaklaştırma, atığın jeolojik olarak korunması anlamında olup, atığın doğal çevrime döndürüldüğü bir uzaklaştırma tekniği değildir. Yeni maden ocaklarının açılması sırasında bu atıkların riskleri gözönüne alınmalıdır. Bu yöntemde de emniyet nedenleriyle patlayıcı, parlayıcı, zehirli veya diğer tehlikeli gaz-hava karışımlarına neden olacak hiçbir atığa saptanan yeraltı koşullarında izin verilmemelidir. Ayrıca hiçbir likit atığa da izin verilmemesine rağmen bazı yarı katı (kıvamlı likitler) formdakilere izin verilebilir [1,2, 4].

Derin Kuyu Uzaklaştırması: Zararlı atıkların derin kuyulara enjekte edilmesi ile işletilen sistemlerdir. Farklı ülkelerde örnekleri görülen bu tip işletmelere bazı ülkelerde izin verilmemektedir. Derin kuyu enjeksiyonlarında genellikle sıvı atıklar uzaklaştırılmaktadır ve bu yöntem çevresel etkileri açısından kontrol ve izleme zorlukları nedeniyle oldukça pahalı bir yöntemdir. Ancak enjeksiyon sırasında jeolojik etüdler ile sıvının hareketi ve yeraltı suyunun bundan nasıl etkileneceği değerlendirilebilir. Buna göre eğer çevresel

tehlike minimize edilebiliyorsa enjeksiyona devam edilebilir. Derin kuyu enjeksiyonu için belirli atıklar ekonomik ve çevresel açıdan çok uygundur.

Bu atıklar genellikle doğal salamura-tuzlu su atıkları olup petrol çıkarma işlemlerinden, tuz yatağı çözeltilerinden ve madenlerden kaynaklanırlar. Tükenmiş-eskimiş atıklar da derin katmanlardaki kireçli kayalarda (karstik) çevresel riski olmadan kolaylıkla nötralize edilirler. Nükleer enerji santrallerinden kaynaklanan "Tiritium" içeren atıksular da yarıömrünün çok kısa olması nedeniyle bu yöntemde uygun görülmektedir. Kimya endüstrilerinden gelen organik kimyasallar içeren çok büyük miktarlarındaki atıksuların derin kuyu enjeksiyonu ile uzaklaştırılmasında çok büyük bir alanın(yüzlerce km²) ve yüzlerce metre dikey olarak katmanların jeolojik yapısı incelenmektedir. Bu atıklar, bu katmanlarda enine ve boyuna dağılım ile geçirgen ve yarı geçirgen yapılarda binlerce yıllık bir bekleme süresi öngörülerek enjekte edilirler; çünkü bu konsantre organik maddelerin su çevrimine ulaşmadan önce bozunmaları (degradasyon) için bu bekletme süresine gerek vardır [1,2, 4].

Uzaklaştırma alanları için uygulanan tüm işletme prensipleri derin kuyu enjeksiyon yöntemi için de geçerlidir. Ayrıca bazı özel yasal düzenlemeler ile bu yöntem için farklı kontroller getirilebilir. Bu yöntemde görülen en büyük sakınca yüksek basınçlı enjeksiyonda deprem oluşması riskidir ve ABD'de Denver ve Colorado'da örnekleri görülmüştür. Ayrıca bazı atık enjeksiyonlarında kimyasal ve biyolojik reaksiyonların neden olduğu püskürme-kusma olayları söz konusudur.

3.2 YASAL VE İDARİ ÇERÇEVE

Zararlı atıklar ülkelerin sosyal, politik ve ekonomik koşullarıyla farklı boyutlar içeren dinamik bir yapıya sahip olduğundan yönetimini ve kontrolünü

sağlamada en önemli husus sistemin yasal bir çerçevede ele alınmasındadır.

Bu bölümde ABD' de ve yurdumuzda yasal yönetim biçimleri verilmiştir.

3.2.1 A.B.D

A.B.D.' de zararlı atık üreten, depolayan, uzaklaştıran ve taşıyan kişi ve kuruluşlar RCRA kuralları altında atıklarının zararlı atık kapsamına girip girmediğini tesbit etmek ve daha sonra EPA (Environmental Protection Agency)' ya bilgi vermek zorundadırlar.

RCRA'ye göre bir atığın zararlı atık olması için atığın önce bir tanımının yapılması gerekir. Bu tanımlar ile zararlı atık saptanmasına esas olan yasal yöntem başlamaktadır. RCRA'nın yürütücüsü olan EPA zararlı atıklar için yönetmelik çerçevesinde ilk tanım olarak "solid waste" tanımı yapmıştır. Bu tanım üzerinden zararlı atık (hazardous waste) tanımına ulaşılmıştır. İlk tanım olan solid waste tanımı teknik bir tanım olmayıp, yasal bir tanımdır ve zararlı atık tanımına esas olacak başlangıç noktasını temsil etmektedir. Bu haliyle kelime anlamı olan katı atık anlamından çok farklıdır. Buna göre, solid waste' in tanımı aşağıdaki gibidir.

Solid Waste: Herhangi bir çöp, arıtma tesisinden gelen çamur, su temini arıtım sistemi kalıntıları, hava kirlenme kontrolü faaliyetlerinin artıkları ve diğer istenmeyen ve ürün olmayan atıklardır ki;

- katı
- sıvı
- yarı katı

- gaz halindeki maddeler

formlarında ;

- endüstri

- ticari

- madencilik

- tarım

- toplum

faaliyetlerinden kaynaklanırlar [10, 11]. Tanımda sıvı, yarı katı (çamurlar), gaz halindeki maddelerin özellikle solid waste olduğunun ve bu tanımda değerlendirilmesi gerektiğinin altı çizilmiştir. Bu tanıma atıf yapılarak daha sonra zararlı atığın yasal tanımı yapılmıştır.

Zararlı Atık (Hazardous Waste): Herhangi bir solid waste veya solid waste karışımıdır ki,

- miktarı

- konsantrasyonu

- fiziksel özelliği

- kimyasal özelliği

- enfeksiyonel özelliği

nedeniyle tanımlanmıştır ve bu özellikleri ;

-önemli ölçüde ölüm riski veya ciddi hastalıklar

-bu atıkların yönetiminde, uzaklaştırılmasında, depolanmasında ve arıtımında, çevreye veya insan sağlığına potansiyel bir tehlike ortaya koyan özelliklerdir.

Bu özelliklere esas olan kriterler ise,

- zehirlilik, direnç, bozunabilirlik**
- doku üzerinde birikebilirlik**
- parlayıcılık, koroziflik, diğer tehlikeli özellikler den oluşmuştur [12, 13].**

Bu tanımlardan sonra zararlı atıkların bir liste ile açıklanması, yani zararlı atık saptanması için listeleme yöntemi benimsenmiştir. Bu listelerin oluşturulmasında EPA üç ana kriter belirlemiştir:

- 1. Bir zararlı atık özelliği (parlayıcılık, koroziflik, reaktiflik, zehirlilik) gösteren bir solid waste olmak,**
- 2. Küçük dozlarda bile insanlar için öldürücü veya hayvanlar üzerindeki çalışmalarda tehlikeli sonuçlar gösteren bir solid waste olmak,**
- 3. EPA tarafından bir başka liste ile tanımlanmış, zehirli bileşenlerden herhangi birini içeren bir solid waste olmak.**

Bu üç kritere dayanarak, EPA tarafından üç zararlı atık listesi oluşturulmuştur.

- 1. Belirgin olmayan kaynaklardan gelen zararlı atıklar (tükenmiş halojensiz çözücüler, toluen, metil etil keton)**
- 2. Belirgin kaynaklardan gelen zararlı atıklar (ahşap koruma endüstrisi atıksularının arıtımından kaynaklanan çökeltim çamurları)**
- 3. Atık durumundaki ticari kimyasal ürünler, bozuk ürünler, çeşitli kaplar (konteyner), dökülme, saçılma kalıntıları [13, 14].**

Yukarıdaki üç listenin sonuncusu zararlı atık olarak artırılması gereken ticari kimyasal maddelerin bir listesidir. Bu liste birisi zehirli kimyasalları, diğeri akut tehlikeli olarak tanımlanmış atıkları içeren iki alt listeden oluşmuştur.

EPA tarafından verilen zararlı atık tanımında bazı belirli solid waste' ler kapsam dışı bırakılmıştır. Bunlar tanım açısından dışlayan bir liste olarak kabul edilebilir. Zararlı atık tanımı kapsamı dışında bırakılan bu atıklar şunlardır.

- Evsel atıklar
- Gübre olarak toprağa verilen tarımsal atıklar
- Maden sahasına döndürülen madencilik atıkları
- Kömür yakılmasından kaynaklanan belirli atıklar
- Arama, sondaj sırasında oluşan belirli petrol ve doğal gaz atıkları
- Kömür içeren mineral ve cevherlerin işlenmesi, çıkartılması sırasında oluşan atıklar
- Çimento krom-yataklama atıkları
- Çimento fırını toz atıkları
- Son kullanıcı tarafından üretilen arsenik ile işlenmiş ahşap atıklar [12,14]

Bu tanım ve listelerle EPA, listelenmiş zararlı atık ve bir solid waste için farkları ortaya koyduktan başka, bunların karışımları için de bir listeleme gereği duymuştur. Bunu yaparken iki dışlama söz konusudur:

1. Karışımdaki bir bileşen listelenmiş zararlı atıktır ve bir zararlı özelliği sergiler. Ancak, karışımın kendisi bu zararlı özelliği göstermez.

2. Karışımındaki belirli bir zararlı atığın konsantrasyonu belirli bir değerin üzerinde değil ise, karışımı zararlı atık yapmaz. Bunun örneği özellikle atıksularda görülür. Temiz su yasası ile yönetilen bir atıksu içindeki listelenmiş bir zararlı atığın konsantrasyonu bu atıksuyu zararlı atık arıtma yöntemleri ile arıtmayı gerektirmeyebilir.

İkinci dışlamada açıklanan zararlı atık aşağıdaki kriterlerle zararlı atık kapsamına alınmazlar. Ancak bu şekilde zararlı atık karışımlarında atığın içindeki bileşen veya atığın kendisinin zararlı atık olup olmadığı ayrılabilir. Bu kriterlerle diğer konvansiyonel atıkların arıtım yöntemleri ile arıtılabilen bazı bileşenlerin tanım çerçevesinde zararlı atık kapsamına alınıp alınmayacağı belirlenmektedir. Bu kriterler genellikle atığın bütünü içinde bileşenin miktarıyla ilgili kriterlerdir.

- a) Herhangi bir listede verilmiş olan tükenmiş solventlerin haftalık maksimum kullanım miktarı atıksu arıtma veya önarıtma sistemine giren haftalık ortalama atıksu akımına bölündüğünde bu oran milyonda biri aşmamalıdır.
- b) Tükenmiş solventleri içeren listelenmiş zararlı atık karışımının toplam haftalık kullanım miktarı haftalık atıksu ortalama değerine bölündüğünde bu oran milyonda yirmibeşi aşmamalıdır.
- c) Petrol rafinerisi endüstrisinden gelen ısı değiştirici peteklerinin temizleme çamurları
- d) Üretim işlemleri sırasında kullanılan ham maddeler veya üretilen maddelerden kaynaklanan ve çok küçük miktarlarda olduğu için kayıp sayılarak atılan ticari, kimyasal ürünler veya ara ürünler (üretim proseslerindeki ürüne dönüştürülemeyen kayıplar)
- e) Küçük miktarlarda listelerde zehirli olarak verilen atıkları içeren laboratuvar işlemlerinden kaynaklanan atıksular (yukarıdaki kriterlerle toplam atıksuyun yüzde birini aşmayan atıklar)

RCRA ve EPA zararlı atık yönetim mekanizması içerisinde yukarıda tanım ve tespitleri yapılmış olan zararlı atıklar için zararlı atık özelliklerini ve zararlı atık listelerini oluşturmuştur.

Zararlı Atık Özellikleri tutuşabilirlik, korozivlik, reaktiflik ve EP (ekstraksiyon prosedürü) zehirlilikten oluşmaktadır [11, 12, 13]. Bunlar Zararlı Atık No. ları ve EP Zehirlilik Özelliğine göre bileşenlerin maksimum konsantrasyonları halinde EPA tarafından listelenmiştir. Tablo 3.2’de bu liste verilmektedir.

Zararlı Atık Listeleri (İçeren Listeler) aşağıdaki dört ana başlıkta kaynak bazında düzenlenmiştir:

- 1) Spesifik Olmayan Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar (F tipi atıklar)
- 2) Spesifik Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar (K tipi atıklar)
- 3) Akut zararlı atıklar (P tipi atıklar)
- 4) Genel zararlı atıklar (U tipi atıklar)

Bu listeler, ayrıca dışta bırakan bir liste (exclusive list, delisting) yardımıyla daha anlaşılabilir bir şekle getirilmiştir. Yukarıda bahsedilen dört tip kaynak bazlı zararlı atıkların listelerden F ve K tipi listeler Ek-A’da verilmektedir.

Tablo 3.2 EP Zehirlilik Özelliğine Göre Bileşenlerin Maksimum Konsantrasyonları

EPA Zararlı Atık No.su	Bileşen	Maksimum Konsantrasyon (mg/l)
D004	Arsenik	5.0
D005	Baryum	100.0
D006	Kadmiyum	1.0
D007	Krom	5.0
D008	Kurşun	5.0
D009	Civa	0.2
D010	Selenyum	1.0
D011	Bakır	5.0
D012	Endrin (1,2,3,4,10,10-hekza-kloro-1,7-epoksi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahidro-1,4-endo,endo,5,8-dimetanonaftalin)	0.02
D013	Lindan (1,2,3,4,5,6-hekza-klorosik-lohegzan, gama izomer)	0.4
D014	Metoksiklor (1,1,1-Trikloro-2,2-bis [p-metoksifenil] etan	10.0
D015	Tokzafen (C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ , Teknik, Klorlu camphene, %67-67 klor)	0.5
D016	2,4-D [2,4-Diklorofenoksiasetik asit]	10.0
D017	2,4,5-TP Silvex (2,4,5-Triklorofenok-sipropionik asit)	1.0

D001: Tutuşabilirlik karakteristiğini gösteren fakat zararlı atık listelerinde yer almayan katı atıklar için EPA zararlı atık no.su

D002: Koroziflik karakteristiğini gösteren fakat zararlı atık listelerinde yer almayan katı atıklar için EPA zararlı atık no.su

D003: Reaktiflik karakteristiğini gösteren fakat zararlı atık listelerinde yer almayan katı atıklar için EPA zararlı atık no.su

Yukarıda açıklanan tüm işlemler RCRA'in EPA'nın uygulama yöntemi ile birlikte zararlı atıkların saptanmasını yasal olarak sağlayan tanımlama sistemleridir. Aynı yönetmelik aşağıdaki sıra ile devam etmektedir.

- Zararlı atık üreticileri
- Zararlı atık taşıyıcıları
- Arıtma depolama ve uzaklaştırma için yönetim biçimi (TSD)
- TSD faaliyetleri için standartlar
- Uzaklaştırma kısıtlamaları
- RCRA'in izin talepleri
- Zararlı atık yönetim programı için idari mekanizma
- İzleme ve yaptırımlar

Zararlı atık üreticilerinin atığı belirlemedeki sorumlulukları, EPA numarasının alınması, atığın manifestosunun verilmesi uluslararası zararlı atık taşınımları gibi düzenlemeler birinci bölümde yer almaktadır. İkinci bölümde zararlı atıkların taşınımı, gemilenmesi, paketlenmesi, plakaları gibi düzenlemeler bulunmaktadır.

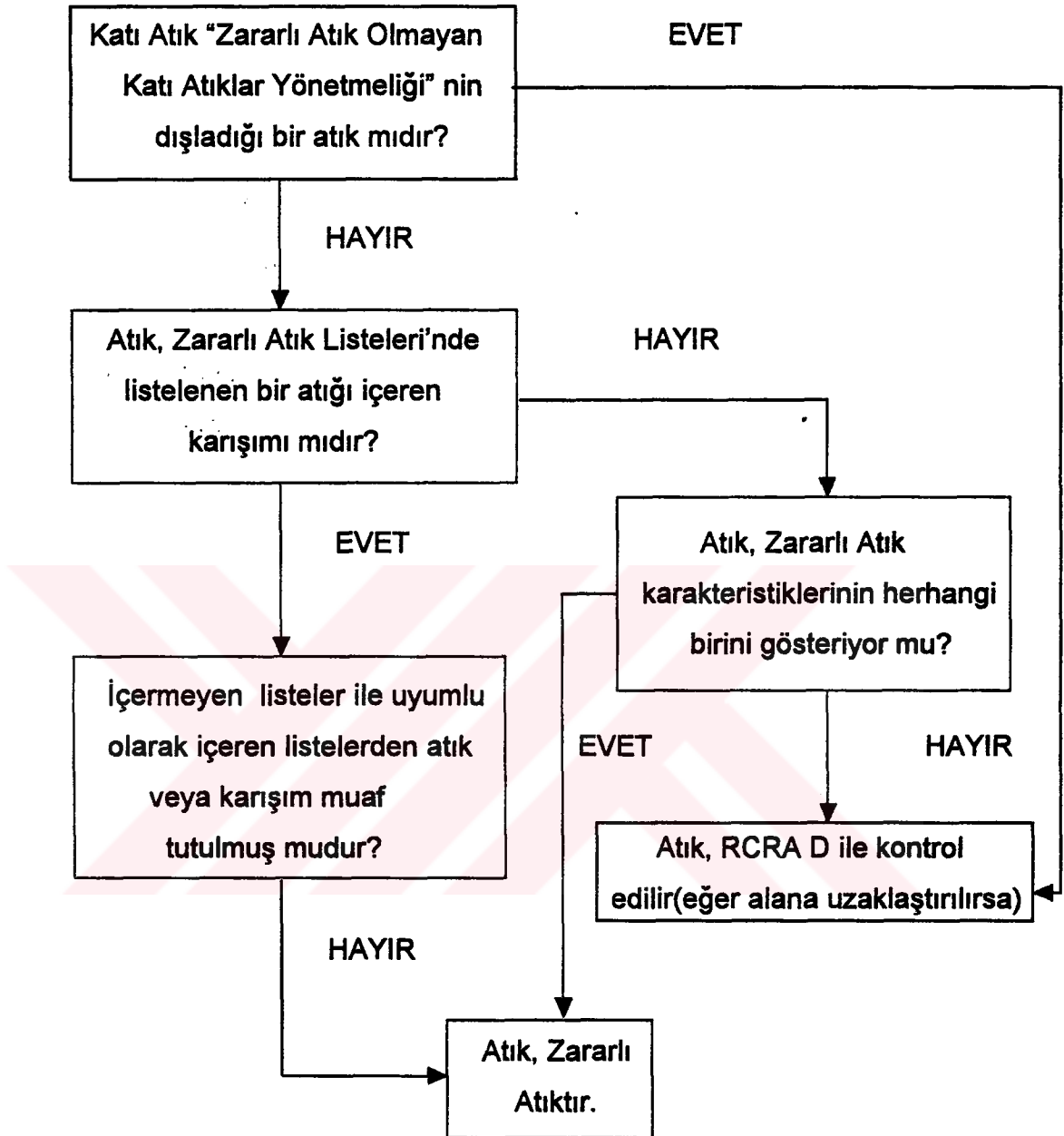
Üçüncü bölümde ise bu raporun teknik açıklamalar kısmında açıklanan arıtma, depolama ve uzaklaştırma faaliyetlerinin yöntemleri ve belirlenmesi yapılmaktadır. Daha sonra bu faaliyetlerin özel türleri için standartlardan bahsedilmektedir. Yönetmeliğin son bölümleri uzaklaştırma için gerekli yasaklamaları ve kısıtlamaları RCRA'in talep ettiği gerekli izinleri ve programın yürütülmesi ile sorumlu izleme ve yaptırımları uygulayan idari mekanizmayı açıklamaktadır.

Buna göre Zararlı Atık Tanımı ile atığın Zararlı Atık olarak tesbiti ve diğer yönetim mekanizmaları Şekil 3.1' de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Yönetmeliklerde listelenen veya özelliklerin herhangi biri ile karakterize edilen bir atık, zararlı atık olarak düşünülmekte ve USEPA'nın zararlı atık kontrol mekanizmasına tabi tutulmaktadır.

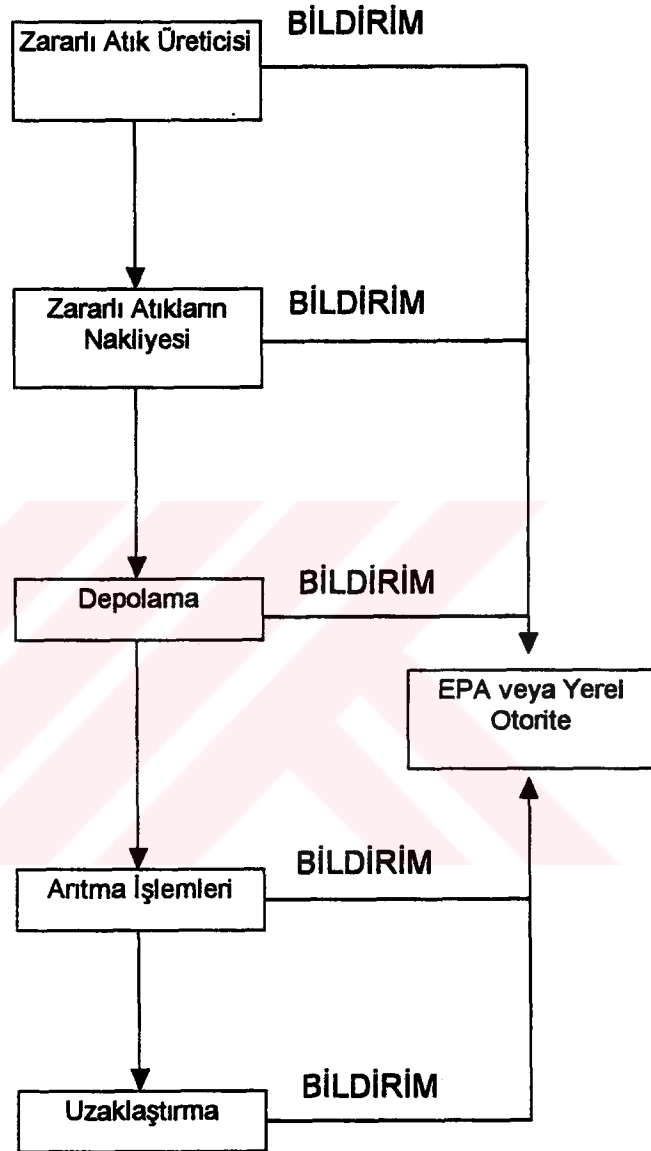
Atıklarını Zararlı Atık olarak tesbit eden kişi veya kuruluşlar atıklarının RCRA yönetmeliklerine uygun olarak devlet veya özel kuruluşlarca uzaklaştırılmasını sağlar. Zararlı Atıkların yönetiminde her adımda EPA ve/veya eyaletler yetkilidir. A.B.D.' de zararlı atık yönetimi, atığın üretildiği andan nihai uzaklaştırılmasına kadar adım adım takip edilir. Yönetim mekanizmasının her bir adımında bildirim formu ile EPA veya eyaletlerin ilgili kurumları bilgilendirilir ve onay alımı gerekir. Şekil 3.2' de bu sistemin mekanizması verilmiştir. EPA, zararlı atık miktarları ayda 100 kg'ın altında olan zararlı atık üretenleri "Koşullu Olarak Muaf Tutulan Küçük Miktar Üreticileri" olarak adlandırıp bunları belirli koşullara bağlı olarak bildirimden muaf tutmaktadır [1,11].

Zararlı Atık yönetim yaklaşımı 3 ana kısımda toplanmaktadır:

- 1) Üretim anından nihai uzaklaştırma noktasına kadar taşınan zararlı atıkla beraber bir üniform bildirim formu gerektiren bir geçiş sistemi,
- 2) Zararlı Atığın arıtımı, depolanması ve uzaklaştırılmasındaki bütün aşamaların emniyetini sağlamak için EPA ve eyaletleri yetkili kılan bir tanımlama ve izin sistemi,
- 3) Zararlı Atığın arazi üzerinde veya içinde uzaklaştırılmasında kontrol ve kısıtlamalar sistemi.



Şekil 3.1 ABD'de Zararlı Atıkların Tanım ve Tesbiti



Şekil 3.2 ABD' de Zararlı Atık Yönetim Mekanizması

A.B.D.' de ayrıca zararlı atıkların miktarını azaltacak proses düzenlemeleri de çok yaygın olarak yapılmaktadır.

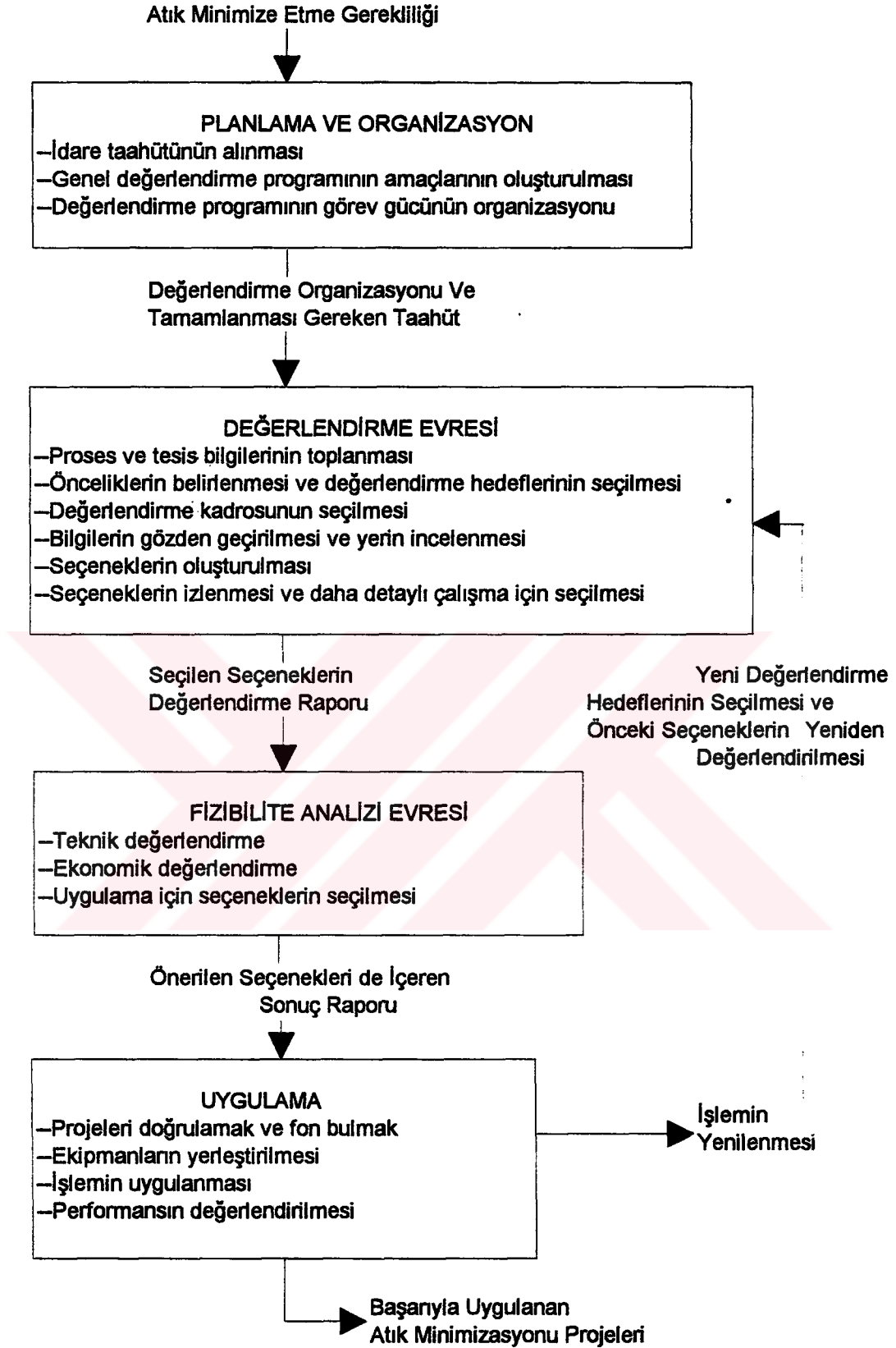
3.2.1.1 Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi

Atık minimizasyonu yaklaşımı, *kaynağında kontrol ve geri-dönüşüm* ' den oluşur. Bu iki yaklaşımdan genellikle kaynağında kontrol, çevresel açıdan geri dönüşüme oranla daha fazla tercih edilir. Zararlı atıkların arıtılması da bazı ülkelerde atık minimizasyonuna bir yaklaşım olarak görülür.

Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi (AMD), ya da diğer bir deyişle Atık Minimizasyonu Denetimi, atık azaltma veya yok etme yollarını tanımlayan sistematik bir çalışmadır. Genel olarak değerlendirme, tesisin işletmelerinin ve atık akımlarının dikkatlice gözden geçirilmesinden ve incelenecek özel alanların seçilmesinden meydana gelir. Belirli bir atık akımının veya alanının AMD'nin ilgi alanı olarak ortaya konmasından sonra atık minimize potansiyeli olan birçok seçenek geliştirilir ve izlenir. Seçilen seçeneğin teknik ve ekonomik fizibilitesi bundan sonra değerlendirilir. Sonuç olarak uygulama için en fazla ümit vaadeden seçenekler seçilir. Atık minimizasyonu değerlendirilmesinin adımları Şekil 3.3'de özetlenmiştir.

Atık minimizasyonu değerlendirilmesi ' nin dört evresi şöyledir:

- Planlama ve organizasyon
- Değerlendirme evresi
- Fizibilite analizi evresi
- Uygulama [15]



şekil 3.3 Atık Minimizasyonu Değeriendirme Adımları

PLANLAMA VE ORGANİZASYON

Atık minimizasyonu programında planlama ve organizasyon için gerekli noktalar programın idare taahhütünün alınması, atık minimizasyonu amaçlarının ortaya konması, değerlendirme programının görev gücünün organize edilmesidir [15, 16].

DEĞERLENDİRME EVRESİ

Değerlendirme evresi birçok adımdan oluşur ;

- Proses ve tesis bilgilerinin toplanması.
- Önceliklerin belirlenmesi ve değerlendirme hedeflerinin seçilmesi.
- Değerlendirme kadrosunun seçilmesi.
- Bilgilerin gözden geçirilmesi ve yerin incelenmesi.
- Seçeneklerin oluşturulması.
- Seçeneklerin izlenmesi ve fizibilite çalışması için seçilmesi .

Proses ve Tesis Bilgilerinin Toplanması

Tesisteki atık akımları tanımlanmalı ve karakterize edilmelidir. Atık akımları hakkında bilgi, zararlı atık listelerinden, düzenli numune alma programları ve diğer kaynaklardan temin edilebilir. Tesiste atık oluşturan kaynaklar hakkında temel bir bilgiye sahip olmak AMD işlemi için gereklidir. Atık oluşturan prosesler için, miktar, tipleri ve oranlarını tanımlamak amacıyla akış diyagramları hazırlanmalıdır. Ayrıca çeşitli prosesler için kütle dengelerinin oluşturulması, çeşitli proses bileşenlerinin izlenmesinde ve

daha önceden hesaplanmamış kayıpların ve emisyonların tanımlanmasında yararlı olabilir.

Önceliklerin Belirlenmesi ve Değerlendirme Hedeflerinin Seçilmesi

İdeal olarak tesisteki bütün atık akımları, potansiyel atık minimizasyon fırsatları olarak değerlendirilmelidir. Fakat tesis yöneticisi sınırlı kaynaklar yüzünden atık minimizasyonu çabalarını belirli bir alana yoğunlaştırmak zorunda kalabilir. Hedef akıntının seçilmesinde atığın miktarı, atığın zararlı özellikleri, yasalar, çalışanların güvenlikleri, ekonomi ve diğer karakteristik özellikler değerlendirilmelidir.

Değerlendirme Kadrosunun Seçimi

Kadro, belirli bir atık akımı veya tesis bölümü hakkında bilgili ve doğrudan sorumlu olacak insanları içermelidir. Örnek olarak, ekipmanları kullananlar ve yeri süpüren kişi kadroya dahil edilmelidir.

Bilgilerin Gözden Geçirilmesi ve Yerin İncelenmesi

Değerlendirme kadrosu, proses bilgilerini yerinde incelemeler yapmadan önce değerlendirir. Yerinde inceleme hedef prosesini hammaddenin tesise girdiği noktadan, ürünlerin ve atıkların çıktığı noktalara kadar takip etmelidir. Değerlendirme kadrosu, şüphelenilen atık kaynaklarını tanımlamalıdır. Bu, üretim prosesini, bakım işletmelerini, ham maddelerin depo alanlarını, son ürünü ve geliştirme çalışmalarını kapsayabilir. İnceleme, atık minimizasyonu konusunda ilk sonuçların oluşmasını sağlayabilir. Bu sonuçların tam olarak doğrulanması için ilave bilgi toplanması, analizler ve/veya yerinde inceleme gerekebilir.

Seçeneklerin Oluşturulması

Bu adımın amacı, daha sonraki değerlendirmeler için etraflı atık minimizasyonu seçenekleri oluşturmaktır. Teknik ve ekonomik endişeler daha sonraki fizibilite adımında ele alınacağından bu aşamada hiçbir seçenek dışlanmaz. Yerinde incelemeden elde edilen bilgilerle beraber ticari kuruluşlar, hkmet temsilcilikleri, teknik ve ticari raporlar, ekipman satıcıları, danışmanlar, tesis mühendisleri ve operatörleri atık minimizasyonu seçenekleri oluşturmada fikir kaynağı olabilirler.

Hem kaynağında kontrol, hem de geri-dönüşüm seçenekleri ele alınmalıdır. Kaynağında kontrol şu şekilde gerçekleştirilebilir ;

- İyi işletme uygulamaları.
- Teknoloji değişiklikleri.
- Hammadde değişiklikleri.
- rn değişiklikleri.

Geri-dönüşüm ise ;

- Atığın tekrar-tekrar kullanılması.
- İyileştirilmesi.

Seçeneklerin İzlenmesi ve Daha Detaylı alışma İçin Seçilmesi

Bu izleme işlemi, yapılacak kapsamlı bir teknik ve ekonomik fizibilite çalışması için en mit verici seçeneğin seçilmesi amacını güder. Nicelik olarak karar verme metodu veya herhangi bir başka değerlendirme metodu

kullanılarak, sıradışı, kullanışsız veya yetersiz bulunan seçenekler değerlendirmeden çıkarılırlar [15, 16].

FİZİBİLİTE ANALİZLERİ

Herhangi bir seçeneğin tesise uygulanabilirliğini ciddi bir şekilde değerlendirebilmek için teknik ve ekonomik açıdan fizibilitesi çıkarılmalıdır. Teknik değerlendirme öne sürülen seçeneğin özel bir uygulamada çalışıp-çalışmadığını belirler. Atık miktarına ve ürün kalitesine yapacakları etkiler açısından hem proses, hem de ekipman değişiklikleri değerlendirilmelidir.

Ekonomik değerlendirme karlılık, geri-ödeme hızı, amortisman ve net şimdiki zaman değeri gibi standart ölçüler kullanılarak yapılır. Her projede olduğu gibi atık minimizasyonu projesinin maliyet öğeleri de, kapital maliyetler ve ekonomik maliyetler olarak ayrılabilir. Mevduatlar ve gelir değişiklikleri de dikkate alınmalıdır [15, 16].

UYGULAMA

Bundan sonra atıkların izlenme işleminin devamı ve periyodik tekrar değerlendirme yoluyla tesis boyunca atık minimizasyonu seçenekleri tanımlamak, idare desteği ile beraber AMD takımına bağlıdır [15, 16].

3.2.2 Türkiye’de Zararlı Atıkların Kontrolü İçin Yasal Çerçeve

Türkiye’de 27 Ağustos 1995 tarih ve 22387 sayılı Resmi Gazete ile “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” adı altında bir yönetmelik ile zararlı atıkların kontrolüne yönelik bir yasal düzenleme getirilmiştir. Bu yönetmelik dokuz

bölüm ve onaltı ekten oluşmaktadır. Bölüm başlıkları aşağıda sırası ile verilmiştir.

1. Amaç, Kapsam, Hukuki Dayanak, Tanımlar ve İlkeler,
2. Görev, Yetki ve Sorumluluklar,
3. Taşıma ile İlgili Hükümler,
4. Atıkların Bertarafına İlişkin Hükümler,
5. Ara Depolama ve Arıtım Tesisleri ile İlgili Hükümler
6. Bertaraf Tesislerine Lisans Verilmesi ile İlgili Hükümler
7. Düzenli Depo Tesisleri İnşaatı ve İşletilmesi
8. Atıkların Sınırlarötesi Taşınımı
9. Diğer Hükümler

Ekler ise sırası ile şu başlıklar altında toplanmıştır:

1. Atığı Üründen Ayıran Kriterler,
2. Bertaraf Yöntemleri,
3. Tehlikeli Atık Üretilmesine Neden Olan Aktiviteler,
4. Tehlikeli Atık İşaretleri,
5. Tehlikeli Atık Listesi Genel Atık Kategorileri,
6. Ulusal Tehlikeli Atık Listesi,
7. Tehlikeli Özellikler Listesi,
8. Atık Beyan Formu,
9. Ulusal Atık Taşıma Formu ve İngilizcesi,
10. Bildirim Formu (Türkçe Açıklaması),
11. Atıkların Yerüstü Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri,
12. Evsel Katı Atık Depo Tesislerine Depolanmasına İzin Verilen Atık Konsantrasyonları,
13. Evsel Katı Atık Depo Tesisine Depolanması Yasak Olan Atıklar,
14. Depo Tabanı Sızdırmazlık ve Depo Üst Örtüsü Sızdırmazlık Sistemi,
15. Zararlı Atık Depo, İşleme ve Ara Depolama Tesislerine Lisans Alınması için Yapılacak Başvuruda Bulunması Gerekli Bilgi ve Dökümanlar,
16. Atık Yakma Tesisinde Verimlilik ve Emisyon Değerleri.

1995 Ağustos'unda çıkan bu yönetmelik, her ne kadar uygulama zorlukları ve içinde boşluklar bulundursa da ülkemizin böyle bir sorunu kabul etmiş olması açısından da sevindiricidir.

Yönetmeliğin bölümler kısmında hukuki dayanağı temel alan bilgiler verilirken, "Tehlikeli Atık" tanımı ve yönetimi ekler ile belirlenmiştir. Birinci bölümde ekleri baz alan tanım şu şekilde yapılmıştır:

TEHLİKELİ ATIK: Ek-1'e göre atık kapsamında olan ve Ek-5 ve Ek-6 'da yer alan ve/veya Ek-7'de belirtilen tehlikeli özelliklerden bir veya birkaçını taşıyan atıklar ile bu atıklar ile kirlenmiş olan maddeleri ifade eder. Adı geçen ekler (Ek-1,5,7), çalışmanın ekler bölümünde verilmiştir [17].



BÖLÜM 4

PESTİSİT ENDÜSTRİSİ

4.1 ENDÜSTRİNİN TANIMLANMASI

Pestisit formüle eden endüstriler zirai zararlı kontrolü kimyasalları ve pestisitleri hazırlayan grupları içine alır. Bu, böcek ilaçları (insektisitler), bitki ilaçları (herbisitler), ve mantar ilaçlarını (fungusitler) içerir. Bu ürünler başka yerlerde imal edilen pestisit konsantrasyonlarını formüle ederek hazırlanır ve ziraatçilere kullanıma hazır vaziyette dağıtılırlar.

ABD'de endüstri yaklaşık olarak 330 kuruluştan oluşmaktadır ve kuruluşların yaklaşık %59'u 10 eyalette toplanmıştır. Kuruluşların çoğu ürünlerini kullanan zirai alanların yakınlıklarına yerleşmişlerdir [15].

4.2 ÜRÜNLER VE KULLANIM ALANLARI

Zirai kimyasallar endüstrisi, pestisitler ve toprak şartlandırıcıları gibi başka yerde sınıflandırılmayan zirai kimyasallar üretir. ABD'de 600 'ün üstünde farklı pestisit üretilmektedir. Diğer birçok alt sınıflandırmalar bulunmasına rağmen pestisitlerin çoğu, insektisitler, herbisitler ve fungusitler şeklinde sınıflandırılırlar. Tablo 4.1'de başlıca pestisit sınıflarının üretimi listelenmiştir. Her bölüm kimyasal tipine göre alt bölümlere ayrılmıştır.

Bu çalışmadaki atık minimizasyonu değerlendirilmesi zirai, endüstriyel ve evsel pestisit formülasyonları için yapılmıştır. Bu, insektisitleri, herbisitleri ve rodentisitleri içerir. Çalışma, koruyucuları, dezenfektanları ve temizlik maddelerini içermemektedir.

Üç tip pestisit formülasyonu vardır; çözücü-bazlı, su-bazlı ve katı-bazlı. Çözücü-bazlı formülasyonlarda çözücü, pestisit bileşeni için taşıyıcı eriyik görevi görür. Taşıyıcı olarak çözücü-su emülsiyonu da kullanılabilir. Tipik çözücüler ksilen gibi hafif aromatikler, 1-1-1-trikloroetan gibi klorlu organikler ve mineral alkolleridir. Çözücü-bazlı formülasyonlarda olduğu gibi, su da su-bazlı formülasyonlarda aktif pestisit bileşenini taşıyıcı eriyik görevini görür. Diğer su-bazlı formülasyonlar, süspansiyon veya emülsiyon formlarındadır. Çözücü ve su-bazlı formülasyonlar doğrudan sıvı şekilde veya aerosol olarak kullanılırlar.

Katı aktif bileşeni kil veya kum gibi katılarla karıştırılarak hazırlanan birçok tipte katı-bazlı pestisit formülasyonları vardır. Bazı kuru formülasyonlar, katı taşıyıcı malzemelere sıvı aktif bileşenin emdirilmesi ile hazırlanır. Bazı yaygın kuru-bazlı formülasyonlar; tozlar, ıslanabilir tozlar, granüller, çekirdekler, düz ve kübik peletlerdir.

Yaklaşık olarak bütün insektisitler ve herbisitler'in %75'i ve tüm pestisitlerin %66'sı zirai ekim alanlarında kullanılmaktadır. Geri kalanı ise özel ev ve bahçelerde, ticari ve endüstriyel mülkiyetlerde kullanılmaktadır. Pestisitlerin büyük bir çoğunluğu yalnızca bazı başlıca ürünlerde kullanılmaktadır. Bugün, pamuk, mısır ve elma, zirai alanda tüketilen pestisitlerin %67'sini kullanmaktadır. Mısır ve soya fasulyesi, kullanılan herbisitler'in %60'ını ve meyve-sebze de fungusitler'in %84'ünü kullanmaktadır.

Tablo 4.1 1982'de ABD'de Pestisit Üretimi [15]

<u>Ürün</u>	<u>Üretilen Miktar (ton/yıl)</u>
<i>Insektisit formülasyonları;</i>	
İnorganik bileşikler	54300
Organik bileşikler	206750
Klorlu hidrokarbonlar	18900
Karbamatlar	78400
Organofosfatlar	73150
Biyolojik(Botanik ve bakteriyel)	11250
Diğer organikler	25050
<i>Herbisit formülasyonları;</i>	
İnorganik bileşikler	Veri yok
Organik bileşikler	541750
Fenoksi	101450
Metal organik	9450
Triazin	97250
Üre,amid,benzoik ve diğer organikler	333150
<i>Fungusit formülasyonları;</i>	
İnorganik bileşikler	Veri yok
Organik bileşikler	56250
<i>Diğer pestisit formülasyonları;</i>	
Fumigantlar	17450
Defolientler ve desikantlar	3500
Diğerleri	Veri yok

4.3 HAMMADELER

Pestisit formülasyonu, yüksek konsantrasyonlardaki pestisit aktif bileşenlerini uygulama konsantrasyonları açısından kullanıma elverişli ürünlere çevirir ve son kullanıma hazır hale getirir. Aşağıdaki listede görüldüğü gibi, girdi hammaddeleri pestisit imal eden tesislerden gelen pestisit konsantrasyonları ile beraber, seyrelticiler ve formülasyon prosesinde kullanılan diğer kimyasal katkıları da içerir:

Aktif maddeler

Organik/inorganik pestisitler :

İnsektisitler, herbisitler, fungusitler ve diğerleri.

Formülasyonlar ve yardımcı maddeler :

Kuru formülasyonlar :

Florlu organikler, sülfür, silikon-oksit, kireç, cips, talk, profilit, bentonitler, kaolinler, attapulgit, volkanik kül.

Sıvı formülasyonlar:

- Çözücüler; ksilenler, kerosenler, metil izobutil keton, amil asetat, klorlu çözücüler.
- Propelantlar; karbondioksit , azot.
- Diğerleri; ıslatma ve dispersiyon maddeleri, maskeleme kimyasalları, deodorantlar, emülsiyon yapıcılar [15, 16].

4.4 PROSES TANIMI

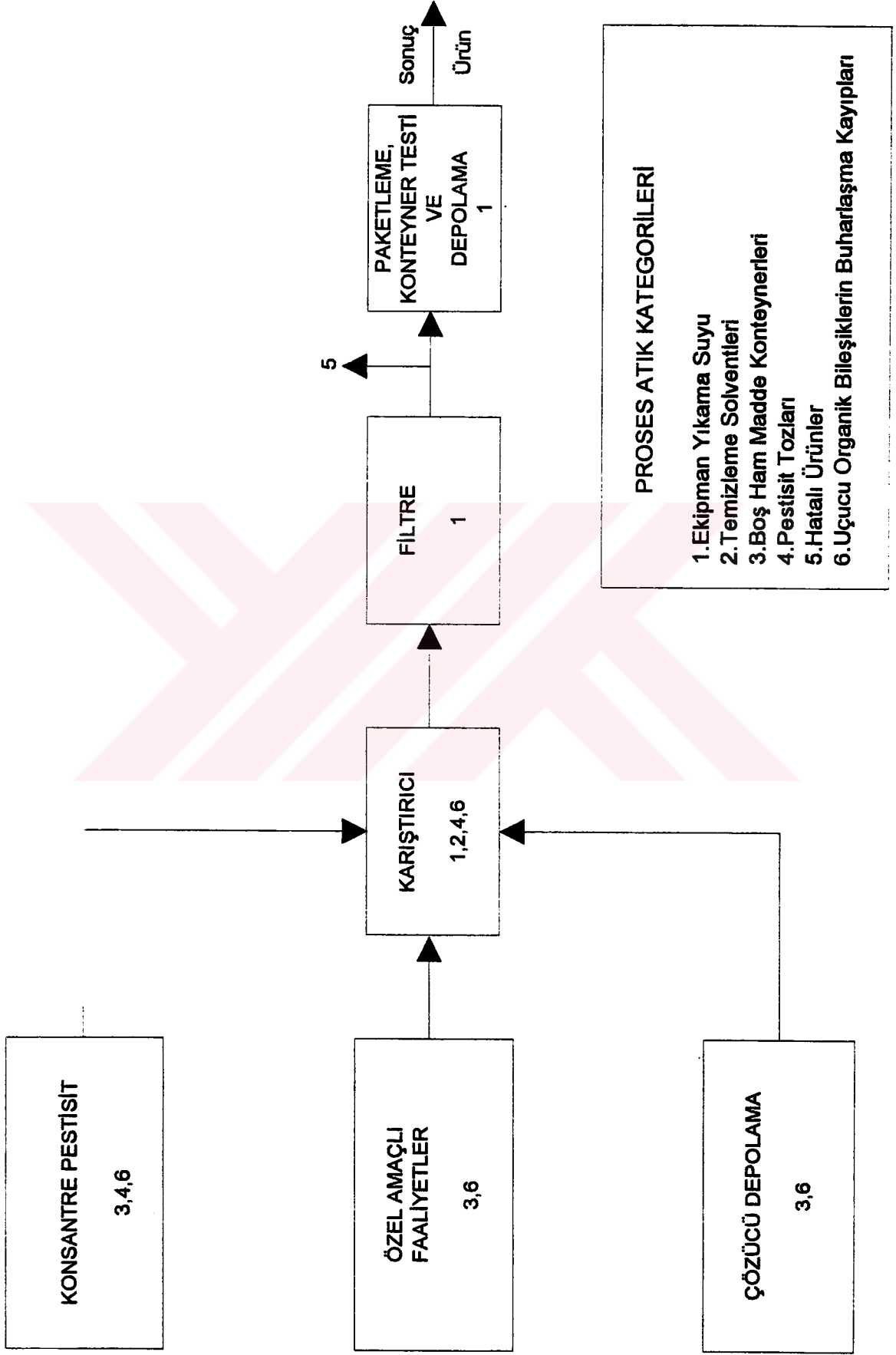
Zirai kullanım amaçlı pestisit üretiminde iki temel adım vardır. İlk adım, petrokimyasallar, inorganik asitler, klor gibi gazlar ve diğer kimyasalları

kullanarak konsantre pestisit imalidir. Bu işlem pestisiti oluşturur, fakat pestisit kullanıma hazır formda değildir. Bu çalışmanın da inceleme alanı olan ikinci temel adım ise, pestisitin son kullanıma uygun şekilde formülasyonu ve hazırlanışdır. Sıvı-bazlı ve kuru-bazlı pestisit ürünleri formülasyonlarının diyagramları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de verilmiştir.

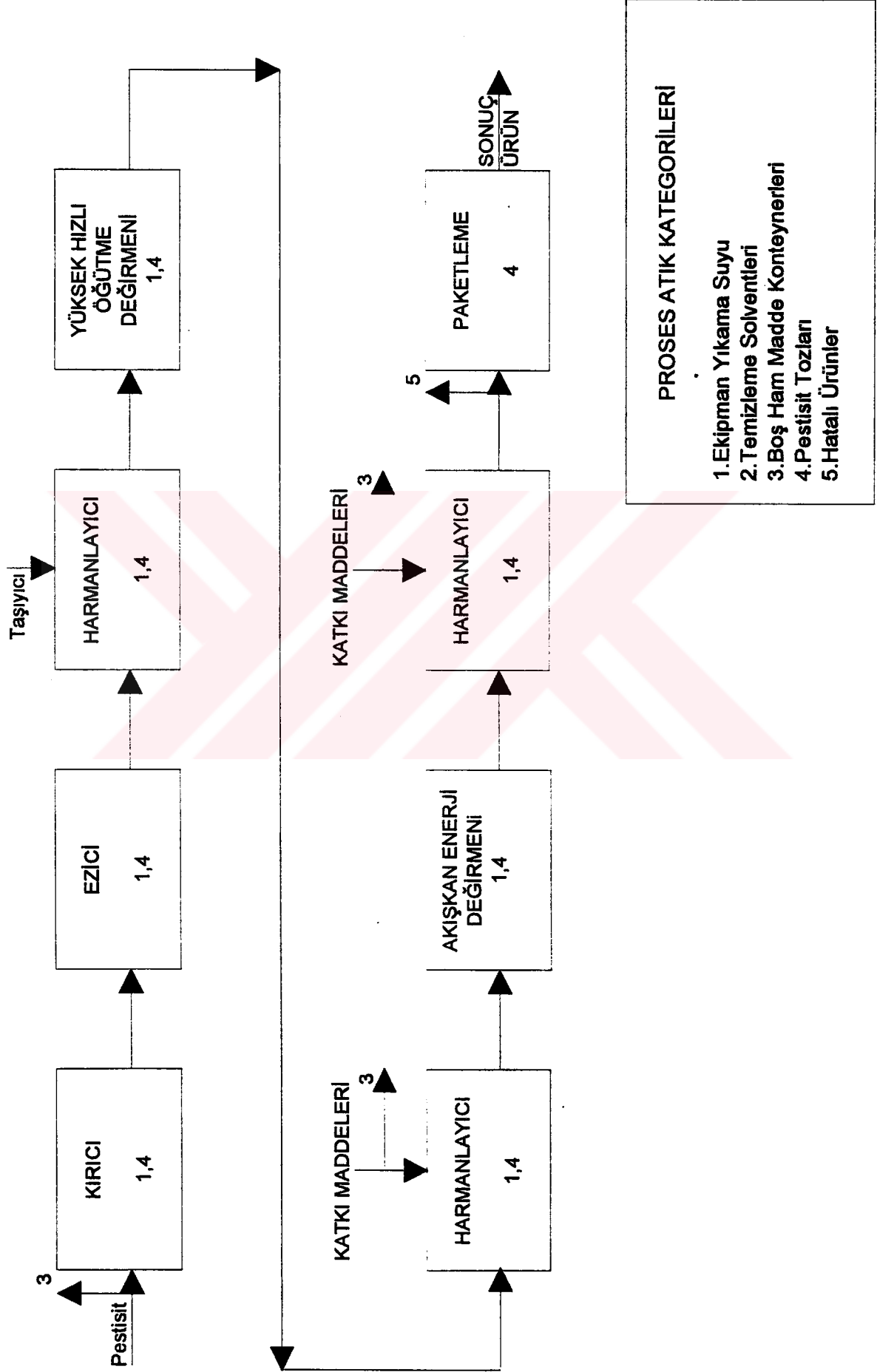
Pestisit formülasyonu prosesi, genel olarak aktif bileşenlerin daha önce bahsedilen inert bileşenlerle karıştırılmasının gerçekleştiği harmanlama işlemidir. Ayrıca granül ve çekirdek üretimi için öğütme gibi partiküler boyuta indirgeyici işlemler de kullanılır. Genel olarak kimyasal reaksiyonlar oluşmaz.

Pestisit formülasyonunda konvansiyonel harmanlama ekipmanları kullanılır. Bu ekipmanlar, sıvı formülasyonunda kullanılan karıştırıcılar ile donatılmış tanklar ve katı formülasyonlar için harmanlama değirmenleridir. Yardımcı donanımlar, depolama tankları, katı formülasyonları iyileştirmek için kullanılan döner fırınlar, pompalar, besleme ağızları ve taşıma bantlarından meydana gelir. Sıvı formülasyonlarda kullanılan karıştırma tankı kapasiteleri genel olarak 400 litreden daha küçük boyutlardan 1000'lerce litreye kadar değişir. Katı harmanlama değirmeni kapasitesi genellikle 50-100 kg'dan 3000 tona kadar değişmektedir.

Pestisit formülasyonlarının paketlenmesi işlemi genellikle formülasyonun gerçekleştiği tesiste yapılmaktadır. Bu, büyük hacimlerdeki seyreltilmiş formülasyonların taşıma masraflarının önüne geçilmesini sağlamaktadır. Paketleme işlemi genelde sıvı formülasyonların dağıtım için 200 litrelik varillere veya küçük cam şişelere doldurulmasını kapsar. Katı formülasyonlarda madde, dağıtım için genellikle besleme ağızlarından yerçekimi ile varillere veya kağıt torbalara doldurulur [15, 16].



Şekil 4.1 Sıvı Bazlı Pestisit Ürünleri Formülasyonu [15]



Şekil 4.2 Kuru Bazlı Pestisit Ürünleri Formülasyonu [15]

4.5 ATIK TANIMI

Pestisit formüle eden endüstrilerde kaynakta azaltma tekniklerinin anlamlı bir şekilde tartışılabilmesi için öncelikle endüstrilerde atık oluşturan kaynakların tanımlanması gereklidir. Pestisit formülasyonu genellikle konsantre aktif pestisit bileşenlerinin inert seyrelticilerle harmanlanması işlemidir ve formülasyon prosesi tipik olarak atık oluşturmaz. Fakat bunun yanı sıra, formülasyon dışı faaliyetler zararlı atık oluşturlar. Bu faaliyetler; karıştırma ve depolama ekipmanının temizlenmesi, genel temizlik işleri ve kalite kontrolü için yapılan laboratuvar testleridir. Atıklar ve proses kaynakları Tablo 4.2'de listelenmiştir. Sıvı pestisit depolama ve karıştırma ekipmanlarının temizlenmesi, tesisatın su-bazlı veya çözücü-bazlı pestisit formülasyonunda kullanılmış olmasına bağlı olarak, pestisit ile kirlenmiş atıksu veya çözücü meydana gelmesine yol açar. Harmanlama ekipmanının temizlenmesi de sıvı pestisit formülasyonunda kullanılan ekipmanlardakine eş kirlilik oluşturur. Temizleme işlemi püskürtücü ağızlıklı yüksek basınçlı su hortumları ile, taşınabilir buhar makineleri ile veya formülasyonun gerçekleştirildiği teçhizatla çözücü bir madde kullanılarak yapılır.

Yerler püskürtücü ağızlıklı su hortumları ile yıkanır. Ek olarak yer bezleri ve benzer malzeme kullanılabilir.

200 litrelik variller gibi tekrar kullanılabilir aktif madde konteynerleri yıkama-çalkalama-durulama yoluyla temizlenir. Bundan sonra ticari geri kazanım firmalarına satılır veya verilirler. Temizleme işlemi genellikle püskürtücü ağızlıklı basınçlı su hortumları veya taşınabilir buhar makineleri ile yapılır [15, 16].

Tablo 4.2 Pestisit Formülasyonu Proses Atıkları: [15]

<u>No</u>	<u>Atık Tanımı</u>	<u>Proses Kaynağı</u>	<u>İçerik</u>
1.	Atık hammadde konteynerleri	Maddelerin harmanlama tanklarına boşaltımı	İçinde az miktarda atık hammadde kalmış torbalar, fiber variller, çelik variller.
2.	Hava kirliliği ekipmanının pestisit tozları	Kuru pestisitlerin harmanlama tanklarına boşaltımı	Pestisit tozu, inert taşıyıcı tozu
3.	Hava kirliliği ekipmanının yıkama suyu	Kuru pestisitlerin harmanlama tanklarına boşaltımı	Pestisit ile kirlenmiş atıksu ve çözücüler
4.	Uçucu organik bileşikler	Depolama tankları ve açık proses ekipmanlarındaki hava emisyonları	Çözücüler
5.	Hatalı ürünler ve lab. analiz atıkları	Formülasyon ve test	Atık pestisit formülasyonları
6.	Döküntüler	Hatalı deşarj	Atık pestisit formülasyonları
7.	Atık kumlar veya killer	Ekipman temizliği	Pestisit ile kirlenmiş kumlar veya killer
8.	Atık çalkalama suyu	Ekipman temizleme, alan temizliği, sızıntı kontrolü için sıcak su banyosu	Pestisit ile kirlenmiş atık su
9.	Atık çözücü	Ekipman temizliği	Pestisit ile kirlenmiş çözücüler
10.	Çamaşırhane atık suyu	Koruyucu kıyafetlerin yıkanması	Pestisit ile kirlenmiş atıksu
11.	Yağmursuyu akıntısı	Pestisit döküntüleri ve pestisit tozlarının açık proses alanlarına düşmesi	Pestisit ile kirlenmiş atıksu

Aerosol pestisitlerinin paketlenmesine özel başka bir sıvı atık kaynağı da, sıcak su banyosudur. Bu işlem kutuların sızıntı yapıp-yapmadığını kontrol etmek amacı ile yapılır. Doldurulan her aerosol kutusu banyoya daldırılır ve kutunun sızdırmayacak şekilde mühürlenip-mühürlenmediği kontrol edilir. Sıcak su banyosundaki su, yoğunlaşmayı önlemek için belirli aralıklarla deşarj edilir.

Katı-bazlı pestisit harmanlama değirmenleri kirlilik olarak pestisitle kirlenmiş katı seyreltici atık oluştururlar. Seyreltici, tipik olarak toz değirmenlerinde kilden, granül değirmenlerinde kumdan oluşur.

Temizleme, iki farklı tipte formülasyon yapılacağı zaman, ilk formülasyonla ikincinin karışarak çapraz kirlilik yaratmasını önlemek için işlemler arasında yapılmalıdır. Ayrıca ekipmanların bakıma alınmaları durumunda servisten çıkarılmadan önce de temizlik yapılır.

Çoğu toz/granül harmanlama değirmenleri kaçan tozları toplayacak vakum sistemleri ile donatılırlar. Böylece işçi sağlığı, ürün kaybı kontrolü ve proses alanının temizliği denetim altına alınır. Bazı vakum sistemleri tutulan tozu yeniden kullanabilmek amacıyla yalnız belirli bir tesise hizmet eder. Diğerleri ise birçok alandan tozları karışık olarak toplarlar.

Pestisit ve benzer endüstrilerin atıksularını arıtmada genellikle konvansiyonel proses teknolojileri ve temel işlemleri kullanılır. Tablo 4.3 'te pestisit endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılan temel işlemler listelenmiştir. Fakat bu liste pestisit formüle eden endüstrilerin birçok değişik atık akımlarının arıtılması için kullanılan tüm temel işlemleri içermemektedir. Temel işlemlerin uygun kombinasyonları pestisitler ve diğer zararlı kirleticileri gidererek veya yok ederek, arıtılmış atıksuyun yeniden

kullanımına, kanalizasyon sistemine deşarjına, ya da doğrudan yüzeysel sulara deşarjına olanak sağlayacak düzeyde arıtım sağlayabilir.

Tablo 4.3 Pestisit Formülasyonu Atıksularının Arıtılması İçin Temel İşlemler [15]

Filtrasyon	Buharlaştırma
Çöktürme	Hidroliz
Yakma	Stabilizasyon
Koagülasyon/Flokülasyon	Kimyasal Oksidasyon
Yağ/Su Ayırma	Dengeleme
Biyolojik Arıtma	Reçine Adsorbsiyonu
Yüzdürme	Dekantasyon
Aktif Karbon Adsorbsiyonu	İstim-Hava Sıyırılması

BÖLÜM 5

PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIK MİNİMİZASYONU SEÇENEKLERİ

5.1 ATIK MİNİMİZASYONU SEÇENEKLERİ

Bu bölümde pestisit formülasyonları işlemlerinde uygulanmak için önerilen atık minimizasyonu metodları incelenmektedir. Bu metodlar şu ana kadar yayınlanmış olan eserler ve endüstri ile iletişim sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Pestisit formülasyonu ile ilgili başlıca atık akımları ve önerilen kontrol metodları Tablo 5.1’de verilmiştir. Bir tesisteki atık akımları oluşum sırasına göre; ekipman yıkanması sonucu oluşan atıklar, döküntüler ve alanın yıkanması, hatalı ürünler, boş torbalar ve variller, hava emisyonları ve hava emisyon kontrol teçhizatının atıkları, koruyucu giysilerin yıkanması sonucu oluşan atıksu, aerosol sızıntı testi için kullanılan su ve yağmursuyu akıntısıdır. Tablo 5.1’de listelenen atık minimizasyon metodları genel olarak kaynağında kontrol şeklinde sınıflandırılabilir ve madde değişikliği, proses / ekipman modifikasyonu veya daha iyi işletilmesi ya da geri dönüşümü kapsar. Ürün değiştirme yoluna gidilerek kaynağında kontrol kolaylıkla uygulanabilecek bir seçenek değildir. Bunun sebebi yasalarda öngörülen ve yeni pestisit kullanılması halinde yaptırılması mecburi olan kayıt işlemlerinin hem zaman, hem de maliyet açısından külfetli oluşudur. Yeni bir pestisiti satın almadan, satmadan, dağıtmadan veya diğer herhangi bir şekilde ele almadan önce kayıt ettirmek gereklidir. Pestisit kayıtları, sağlık ve ekolojik risk bilgilerini içeren raporu yetkililere sunmayı da gerektirir. Genel olarak pestisit formüle eden firmaların atık minimizasyonu değerlendirmeleri,

Tablo 5.1 Pestisit Formülasyonu Yapan Endüstrilerde Atık Minimizasyonu Metodları [15]

ATIK AKINTISI

ATIK MINİMİZASYON METODLARI

Ekipman Yıkama Suyu

Üretim döngüsünü maksimize etmek
Temizleme sularını toplayıp yeniden kullanmak
Mekanik siliciler ve lastik sıyıcıların kullanımı
Düşük hacim, yüksek verimli temizleme sistemlerinin kullanılması
Plastik veya köpük piglerinin kullanılması

Döküntüler Ve Alan Temizliği

Aynı vakum sistemlerinin oluşturulması
Kuru temizleme sistemlerinin kullanılması
Ön temizlikte geri-kazanılmış suların kullanımı
Aktif kontrol yapılması

Hatalı Ürün Oluşumu

Sıkı kalite kontrolü ve otomasyon
Hatalı ürünlerin yeniden formüle edilmesi

Konteynerler

Konteynerlerin üreticilere geri gönderilmesi
Konteynerlerin yıkanıp çalkalanması
Tankların içinin plastik astarla kaplanması
Katı atıkların ayrılması

Hava Emisyonları

Depolama esnasında hava emisyon kontrolü
Aynı toz toplama sistemlerini oluşturulması
Otomatik açma-boşaltma sistemleri kurmak

Çeşitli Atıksu Akımları

Yerlerin kaplanması /döşenmesi
Atıksu anılması

iyi işletme uygulamaları ve proses modifikasyonlarına bağlı olarak kaynağında kontrol konusunda yoğunlaşmaktadır.

Atık azaltma ile sonuçlanacak daha iyi işletme uygulamaları, işlemsel ve kurumsal politikalar olarak ayrılabilir:

- ◆ Atık akımı ayırımı
- ◆ Personel uygulamaları:
 - İdari öncelikler
 - İşçi eğitimi
 - İşçi motivasyonu
- ◆ İşlemsel ölçüler:
 - Dökümantasyon
 - Madde alımı ve depolama
 - Madde izlenmesi ve liste kontrolü
- Programlama

Bu ölçülerin çoğu, endüstrilerde işletim verimini geliştirmek için kullanılmaktadır. Bunun yanısıra aynı ölçümler çoğunlukla ek bir maliyet getirmeden ya da az bir maliyetle tesise de uygulanabilirler. Hiç ya da çok az bir uygulama maliyetine, atık azaltılmasının, verimin artmasına etkileri göz önüne alınınca, iyi işletme uygulamalarının genellikle yatırıma ne kadar yüksek getiri sağladığı görülür [15].

5.2 EKİPMAN TEMİZLEME ATIKLARI

Pestisit formüle eden tesislerde oluşan çok konsantre atıklardan biri de proses ekipmanının temizlenmesi sonucu oluşur. Önceden belirtildiği gibi, tipik bir formülasyon tesisi kesikli olarak birçok pestisit üretir. Her farklı formülasyon arasında karıştırma tankları ve pestisite maruz kalan ekipman, farklı ürünlerin karışmaması için temizlenmelidir.

Toz veya diğer kuru pestisit formülasyonlarında ise temizleme işlemi kil veya kum gibi kuru, inert maddeler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu inert maddeler sistemden geçerken kalan pestisit tozlarını toplarlar. Çoğu tesis bu karışımı saklayarak aynı ürünün formüle edildiği sonraki üretimde tekrar kullanır.

Sıvı çözücü-bazlı pestisitlerin formülasyonunda normal olarak temizleme, teçhizatın formülasyonda kullanılan tip çözücü kullanılarak çalkalanması, daha sonra su ile çalkalanıp-durulanması şeklindedir. Atık çözücüler sonraki benzer ürünlerin formülasyonunda kullanılmak üzere saklanırken oluşan atıksu zararlı atık olarak uzaklaştırılır. Su-bazlı pestisit formülasyonlarında temizleme için yalnız su kullanılır. Aşağıda atık azaltma metodları incelenecektir:

Üretim Vardiyasını Maksimize Etmek

Belirli bir formülasyonun üretim döngüsü kesikli üretimler arasında ekipmanın temizlenme ihtiyacını azaltacak şekilde birleştirilerek programlanmalıdır. Ayrıca benzer ürünlerin arka-arkaya üretilmesi ve böylece üretimler arası kısmi bir temizleme ihtiyacının doğmasına rağmen bu ihtiyacın en az seviyede tutulması olasılığı göz önünde tutularak programlama yapılmalıdır.

Temizleme Sonucu Oluşan Atıkların Depolanarak Tekrar Kullanılması

Pestisit formüle eden tesislerde yapılan birçok denetleme sonucu, bu tesislerin temizlik için kullandıkları çözücü ve tozları toplayarak bir sonraki formülasyon döngüsünde tekrar kullandıkları görülmüştür. Çalkalama suyu da, saklanarak tesisin su bazlı formülasyonlarında tekrar kullanılmaktadır.

Atık çalkalama suyunun sonraki formülasyonda kullanılmasının uygun olmadığı durumlarda da, bu atıksu başka bir çalkalama işleminde yeniden kullanılabilir. Çalkalamanın birden fazla yapılması gereken durumlarda, ilk çalkalama önceki formülasyonlarda oluşan bu eski çalkalama suyu kullanılarak yapılabilir. Bu ilk çalkalama pestisit kalıntılarını giderirken, temiz su ile yapılan durulama sonucu ekipmanın temizlenmesi tamamlanmış olur.

Mekanik Siliciler ve Lastik Sıyırıcıların Kullanılması

Karıştırma tankı boşaltıldıktan sonra tankın iç duvarlarında formülasyon kalıntıları tutunurlar. Bu kalıntıları gidermek ve aynı zamanda çözücü/su ile yapılacak temizlik sonucu oluşacak kirlilik seviyesini azaltmak amacı ile mekanik siliciler kullanılabilir. Tankların silinmesinde bez parçaları kullanan tesislerde mekanik silicilerin kullanılması atık bez parçalarının oluşmasını azaltır, ya da tamamen önler. Bu silici ve sıyırıcılarının kullanımı genellikle insan emeği gerektirir ve atığın azaltılması oranı da bu yüzden bu işi yapan operatöre bağlıdır. Emeğin artması ile yarar artacağından, mekanizasyon / otomasyona geçiş dikkate alınmalıdır. Otomatik duvar sıyırıcıları ile donatılmış karıştırıcılar mevcuttur ve bu sıyırıcılar düz ya da konik tabanlı her türlü silindirik karıştırma tankında kullanılabilirler.

Düşük Hacim, Yüksek Verimli Temizleme Sistemlerinin Kullanılması

Standart hortumlar yerine yüksek basınçlı, püskürtücü ağızlı hortumlar kullanılabilir. Boya endüstrisinde ekipman temizlenmesi konusunda yapılan bir çalışma, yüksek basınçlı yıkama sistemlerinin kullanılması durumunda su ihtiyacının %80-90 oranlarında azaltılabildiğini göstermiştir. Düşük hacim, yüksek verimli diğer temizleme sistemleri de, su bıçakları ve taşınabilir buhar temizleyicileridir. Buhar temizleyicileri tankların kalıcı bir temizlik için su ile doldurulup ısıtılarak yapılan, kaynatma ile temizleme işleminin yerini alabilecek bir alternatiftir.

Boruların Temizlenmesinde Plastik veya Köpük Piklerinin Kullanılması

Birçok endüstride boruların temizlenmesi için "pikler"(akışkan sevkli boru girdileri) kullanılmaktadır. Pikler karıştırma tankının borularından doldurma makinasının ağızına doğru akıtılırlar. Pik borudan geçerken boru cidarına asılı kalmış artıkları da beraberinde götürür. Piklerin hareketini sağlamak ve boru içinde kurumalarını önlemek için inert gaz kullanılır. Piki sisteme basan ve çıkışta toplayan ekipman, döküntüleri, püskürmeleri ve potansiyel yaralanmaları önleyecek şekilde dikkatlice tasarlanmalıdır. Borular akış esnasında pikin sıkışmasını ve sistemde kaybolmasını önlemek için tıkanmayacak şekilde tasarlanmalıdır.

Kendiliğinden Drene Olabilen Boru Dizaynı

Sıvı proses yapan tüm sistemlerde boru dizaynı, kendiliğinden drene olabilecek şekilde ve mümkün olduğu kadar düz döşenmelidir [15, 16].

5.3 DÖKÜNTÜLER VE ALAN TEMİZLİĞİ

Döküntülerin ve alanın yıkanması işlemleri, formülasyon tesisinde oluşan toplam atık hacmine önemli bir katkı sağlar. Döküntüler, pestisitlerin taşınması esnasında hatalı deşarjlar sonucu, ya da sızıntılar gibi ekipman hataları sonucu gerçekleşir. Alan yıkanması, çalışılan alanın kirlenmesi durumunda gereklidir ve bazı tesislerde bu işlem su hortumları ile düzenli bir şekilde yapılmaktadır. Bu atıklar için kullanılabilecek atık azaltma metodları şöyledir:

Geri-dönüşüm Yaptırılan Suyun İlk Yıkama Suyu Olarak Kullanılması

Yerlerin Sızdırmaz Kaplama İle Kaplanması

Özel Vakum Sistemlerinin Kullanılması

Kuru formülasyon yapan tesislerde, dökülen tozlar genellikle vakumlanarak temizlenir. Kullanılan vakum sistemi tesisin ana vakum sistemine bağlanır ve burada, toplanan tozlar hava akımından ayrılır. Tutulan tozların çapraz kirlilik yaratmasını önlemek için tozlar yeni formülasyonlarda kullanılmazlar ve zararlı atık olarak uzaklaştırılırlar. Döküntü tozlar için özel bir vakum sisteminin mevcut olması durumunda ise, döküntünün büyük bir bölümü proseste kullanılmak üzere geri kazanılabilir.

Sıvı Döküntüler İçin Kuru Temizleme Metodlarının Kullanılması

Döküntüleri su ile temizleyerek zararlı atık oluşturmak yerine, birçok formülasyon tesisi bu iş için kuru emiciler kullanmaktadır. Bu işlem temizlik

sonucu oluşan atık hacmini büyük ölçüde azaltmaktadır. Bunlara ek olarak yerlerin süpürülmesi, silinmesi ve paspaslanması ile toplanan döküntüler, ürünlerin ön-formülasyonları için kullanılabilirler. Bu yöntem ABD’de birçok firma tarafından atık oluşumunu azaltmak amacı ile denenmiş ve yapılan birçok yeni çalışmada da inceleme konusu olmuştur [15, 16].

5.4 HATALI ÜRÜNLER

Pestisit formülasyonlarında hatalı ürünler, kötü proses kontrolü ve operasyonları sonucu oluşur. İdeal olarak bu atık kaynağı aşağıdaki kaynak kontrol teknikleri kullanılarak tamamen yok edilebilir :

Sıkı Kalite Kontrolü ve Proses Otomasyonu

Pestisit formülasyonu göreceli olarak kolay bir prosestir. Buna rağmen proses otomasyonu ve formülasyon esnasında kontrol, teknik eleman hatalarından kaynaklanacak kalite dışı ürün oluşumunu önler ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar.

Hatalı Ürünlerin Tekrar Formüle Edilmesi

Hatalı ürünlerin oluşması durumunda, ürün atık olarak deşarj edilmek yerine, kabul edilebilir bir kaliteye tekrar formüle edilmek suretiyle ulaştırılabilir [15].

5.5 KONTEYNERLER

Pestisit içeren konteynerler tekrar kullanılmak üzere veya zararsız atıkların uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere temizlenebilirler. Bu işlem 100 ve 200

litrelik varilleri de kapsar. Pestisit formüle eden birçok tesiste bu variller temizlenmeden, pestisitle bulaşmış tozlar, boş kağıt torbalar ve kartonlar gibi diğer zararlı atıkları depolamak ve uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Genel olarak atık konteynerlerinin minimizasyonu için şu seçenekler geçerlidir:

Konteynerlerin Yeniden Aynı Çeşit Pestisit İle Doldurulması İçin Pestisit Üreticilerin Gönderilmeleri

Bu seçenek çok etkili ve ekonomik olmasına rağmen çok az üretici bu kullanılmış varilleri geri almayı kabul etmektedir. Endüstriler, hammaddeleri varillerle almak yerine kullanıldıktan sonra geri dolum için gönderilebilen konteynerlerde almanın fizibilite çalışmalarını yapmalıdırlar.

Boya endüstrisinde formülasyon ürünü kullanan tüketiciler, boş konteynerleri formülasyon yapanlara göndererek temizlenmesini ve tekrar doldurulmasını sağlamak ve bu sistem gittikçe yaygınlaşmaktadır. Formülasyon yapanlar konteyneri temizleyip temizleme atığını formülasyonda kullanarak ve konteyneri yeniden formülasyon ürünü ile doldurarak kullanıcıya sunabilirler. ABD'de bulunan FMC Şirketi U-Döngüsü ismini verdikleri tekrar kullanılabilen bir konteyner geliştirmiş ve pestisit formülasyonlarında bu konteynerleri kullanmaktadır. Bu paslanmaz çelik konteynerler kullanım öncesi ve sonrası kirlenmenin önlenmesi amacı ile ağız mühürlü bir şekilde kapalı sistem kullanılmaktadır. Pestisit formülasyonu yapanlar bu sistem ile çalışmanın fizibilitesini araştırmalıdırlar.

Yıkama Çalkalama ve 1.) Varillerin Uzaklaştırılması 2.) Varillerin Satılması veya Firmaya Geri-Döndürülmesi 3.) Varillerin Yerinde Yeniden Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi

Yıkama-çalkalama işlemi genellikle su püskürtücüler ve daha etkili olarak da buhar ile yapılır. Bu işlem sonucu oluşan atıksu 40-80 lt/varil arası değişmektedir. Yıkama-çalkalama-durulamadan sonra variller 1200°C'ye ısıtılıp sıyırılmakta ve yeniden boyanmaktadır. Bu işleminden geçen variller daha önceki ile aynı kimyasal sınıflandırmada adı geçen pestisitlerle doldurulabilirler. Bu variller gıda maddesi, hayvan yemi, içki, ilaç ve kozmetik malzemeleri ile doldurulmak için kullanılamazlar.

Kullanılmış varillerin geri döndürülmesinin fizibilitesi, tesisin kurulmuş olduğu alanın özelliklerine bağlı olarak tesisten-tesise değişiklik gösterir. Aşağıdaki faktörler geri dönüşümün fizibilitesini etkiler :

- Varillerin taşınma ve 1.sınıf depolama alanında depolanma maliyeti.
- Varillerin yıkama-çalkalama-durulama,taşınma ve 3.sınıf alanda depolanma.

maliyeti ile atıksuyun arıtılma ve uzaklaştırılma maliyeti.

Yıkama-çalkalama-durulama sonrası varillerin satılması ile elde edilebilecek gelir.

Varillerin yerinde değerlendirilmesi ve geri-kazanımı, ya da satılması sonucu elde edilebilecek gelir.

- Plastik varil veya kağıt torba yerine plastik astarlı varillerin kullanılması.

Plastik varillerin kullanılması birçok sorun yaratmaktadır. Yıkama-çalkalama-durulama işleminin konteynerdeki pestisiti gidermede yetersiz kaldığı saptanmıştır. Plastik, pestisiti yapısına alarak her zaman zararlı olacak şekilde bir değişime uğrayabilir. Başka bir problem de, plastik varillerin kırılıp ezildiklerinde bile eski şekillerini korumak isteyen bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu durum da zararsız hale getirilmesi gereken kütlenin hem çok büyük olmasına hem de işlemin çok pahalıya çıkmasına neden olur.

Bunu önlemenin bir yolu, varillerin yalnız içinin plastik astar ile kaplanması ve kullanım sonrası bu plastik astarın sökülüp çıkartılarak zararsız hale getirilmesidir. Bu yöntem aynı zamanda varilin temizlenme gerekliliğini de ortadan kaldıracaktır.

Katı Atıkların Ayrılması

Torba ve paketlerden oluşan zararlı atık hacmini azaltmanın en etkili yolu, zararlı ve zararsız maddeleri birbirinden ayırmaktır. Ekonomik yönden zararsız hale getirilecek atık azalınca, masraf da azalmış olacak ve aynı zamanda zararsız torba ve atık kağıtlar satılarak ek bir gelir elde edilecektir. Zararlı atık içeren torbalar, plastik bir torba içine konarak nihai toplama işlemine kadar bu şekilde depolanmalıdır. Böylece hem personelin bilinçsiz teması, hem de tozların dağılması engellenmiş olur [15, 16].

5.6 HAVA EMİSYONU VE HAVA EMİSYON KONTROL ALETİNİN ATIKLARI

Pestisit formülasyonu prosesindeki iki temel tip hava emisyonu, uçucu organik bileşikler ve pestisit tozlarıdır. Uçucu organikler depolama ve formülasyon esnasında, çözücülerin açık tanklarda kullanılması durumunda ortaya çıkarlar. Teslimat, öğütme ve diğer formülasyon işlemleri esnasında da tozların oluşma ve dağılma potansiyeli mevcuttur. Toz oluşturunca işlemlerde filtreli toz toplama cihazı yerleştirmek yaygın bir uygulamadır. Aşağıda bazı etkili atık azaltma metodları açıklanmıştır :

Depolama Esnasında Hava Emisyonlarının Kontrolü

Sabit çatılı depolama tanklarında oluşan emisyon miktarını azaltmak için birçok metod mevcuttur. Bunlardan bazıları, koruyucu menfezlerin kullanımı, azot perdelemesi ile emisyonları bastırmak ve madde oksidasyonunu azaltmak, soğutulmuş yoğunlaştırıcıların kullanılması, ince yağ ve karbon emicilerinin kullanılması, ya da buhar dengeleyici hatların kullanılmasıdır. Uçucu maddeler ile çalışırken bu metodlardan bir veya birkaçını kullanmak, tesisin hem hammadde kayıplarını azaltarak kazanç sağlamasını, hem de yerel hava kalite standartlarına uyabilmesini sağlar.

Ayrı Toz Toplama Sistemlerinin Oluşturulması

ABD'deki Daly-Herring Firması birçok farklı işlemde oluşan toz akımlarını tek bir toplama sistemi ile toplamakta ve tutulan tozları karışım halinde olduğu için tekrar kullanamamaktaydı. Her üretim hattı için ayrı toz toplama sistemini kurduktan sonra firma toplanan tozları tekrar kazanmaya başladı. Fresno'daki FMC Firması da çoklu üretim sistemlerinde genel toz toplayıcıları kullanmaktaydı ve karışım nedeni ile maddelerin geri kazanımı mümkün olmamaktaydı. Firma geri dönüşümü sağlayabilmek için ayrı toz toplama sistemi oluşturmuş, ve yaptıkları analizler sonucu karışıma rastlamadıkları durumlarda tutulan maddeleri formülasyonlarında kullanmaya başlamıştır. Kullanılabilecek diğer bir sistem de toz toplama işlemini her aletin besleme ağzında gerçekleştirmek ve tutulan tozları o anda sisteme geri döndürmektir.

Otomatik Doldurma Sistemlerinin Kullanılması

Pestisit torbalarının elle açılıp boşaltılması tozların dağılmasına yol açar. Bu toz oluşumunu azaltmanın uygun bir yolu, torbaların açılması ve boşaltılması işlemini otomatik gerçekleştiren ve böylece toz dağılmasını önleyen sistemlerin kurulmasıdır [15].

5.7 ÇEŞİTLİ ATIK AKIMLARI

Bu bölümde ele alınan atık akımları, koruyucu kıyafetlerin yıkanması esnasında oluşan atıksu, aerosol sızıntı testi için kullanılan su ve yağmur suyu akıntısı ile laboratuvar akıntılarını içermektedir. Kontrol ölçütleri şöyledir :

Atıksuyun Arıtmadan Sonra Tekrar Kullanılması

Döküntü Olma İhtimali Yüksek Yerlerin Kaplanması

Açıkta kurulmuş tesisler için yerlerin döşenip kaplanması, döküntülerin toplanabilmesi ve böylece yağmur suyu akıntısının kirlenmesini önleyici etkili bir yöntemdir.

Laboratuvar İçin Uygun Kimyasal Maddelerin Alınması

Seyrek kullanılan özel kimyasallar mümkün olduğu kadar az miktarlarda satın alınmalıdır. Böylece bu kimyasalların kullanılmadan raf ömürlerinin dolması ve atılmaları ihtimali azaltılmış olur. Fazla miktarlarda satın alındığında fiyatın düşük olması cazip görünse de bu tek etken olarak göz

önüne alınmamalı, raf ömrünün dolması durumunda bu kimyasallardan kurtulmanın maliyeti de düşünölmelidir.

Mikro-Ölçekli Cam Ölçü Kaplarının Kullanılması

Birçok test ve ölçüm mikro-ölçekli kaplarda yapılacak şekilde tasarlanabilir ve böylece oluşacak atık miktarı azaltılabilir. Normal ölçüm kapları 50-100 ml arasında iken mikroölçekli kaplar 1-10 ml arasında değişmektedir [15].

5.8 ATIK MINİMİZASYONU DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN FORMLAR

Atık minimizasyonu değerdendirilmesi çalışması pestisit formüle eden birçok tesiste uygulanmıştır. Değerdendirmeler bu bölümde sunulan anket formlarının geliştirilmesi için kullanılmıştır. Kapsamlı bir atık minimizasyonu değerdendirilmesi çalışması planlama ve organizasyon, değerdendirme, fizibilite analizi ve uygulama adımlarını içerir.

Bu bölümde sunulan formlar pestisit formüle eden firmaların atık oluşturma proseslerinin ve atık minimizasyonu seçeneklerinin tanımlanmasında sistematik bir yaklaşım getirmeye yöneliktir. Atık minimizasyonu değerdendirilmesi çalışmasında kullanılan formlar ekler bölümünde verilmiştir [15].

5.9 BİR PESTİSİT ENDÜSTRİSİ

Agro-San Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin Büyükkarıştıran / Lüleburgaz adresinde kurulu tesisinde zirai ilaçlar üretilmektedir. Ürünlerin zirai ilaçlar kapsamında anılan isimleri;

1. Herbisit (tarım ilacı)
2. İnsektisit (böcek ilacı)

3. Fungusit (mantar zararlısı)

4. Bitki regülatörüdür.

Adı geçen ürünlere gerekli olan hammaddelerden bazıları sentez yoluyla üretilmekte olup bunlar;

1. İzooktil Ester

2. Trifluralin

3. Propanil

üretimidir. Her üçü de sıvı herbisit üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu hammaddelerin üretiminde sentez, diğer üretimlerde ise formülasyon ve ambalajlama işlemleri olduğundan tesisin ana proses kategorisi;

Sentez + Formülasyon + Ambalajlama

şeklinde tanımlanmaktadır. Ayrıca zirai ilaç üretiminde mamul formuna göre iki ana üretimden söz edilebilir. Bunlar sıvı ve toz ürünlerdir. Tesiste yapılan sentez için kurulu kapasiteler Tablo 5.2' de verilmiştir.

Tablo 5.2 Üretim Türleri ve Kapasiteleri

Üretim	Kurulu Kapasite ton/yıl	Kapasite Kullanım Oranı %
Propanil	1000	30*
İzooktil Ester	2500	30
Trifluralin	1500	30

* 1994 yılı ortalaması

Tablo 5.2' de verilen kapasiteler yıl içinde büyük değişiklik göstermekte ve talep, ihracat ve ilaç türü bu değişikliğe neden olmaktadır. Propanil sentezi Mart-Haziran, İzooktil esteri Aralık-Nisan, Trifluralin Ocak-Mart döneminde yapılmaktadır.

Tesiste Yer Alan Yardımcı İşletmeler:

Hammadde depoları, kazan dairesi, kalite kontrol ve araştırma laboratuvarı, yemekhane, işçi sosyal tesisleri ve atıksu arıtma tesisidir. .

Tesis haftada 5-6 gün, günde 1 vardiya düzeninde çalışmaktadır. Tesiste 10 idareci, 120 işçi olmak üzere 130 personel bulunmaktadır. Bu sayı mevsimlik işçiler gözönüne alınmadığı zaman 64 personel olarak bildirilmektedir.

Tesis açık alanlarında, arıtma sistemi çıkış suyunun da kullanıldığı ve sulama yapılan çok büyük bir yeşil alan bulunmaktadır ve çevre düzenleme açısından çok başarılı bir uygulama görülmektedir.

Tesiste Oluşan Genel Atıklar:

Bu çalışmada tesiste oluşan atıklardan, atıksular detaylı olarak incelenecektir. Ancak katı atıklar, hava kirlenmesi ve tehlikeli atıklar için de genel bir değerlendirme aşağıda verilmiştir.

Atıksular: Tesiste proseslerden, evsel amaçlı kullanımlardan atıksu oluşmaktadır.

Katı Atıklar: Tesiste üretimden ve büro hizmetlerinden kaynaklanan evsel çöp niteliğinde 100 kg/gün katı atık bulunmaktadır. Arıtma tesisinden kaynaklanan çamur, çamur kurutma yataklarında kurutulmakta ve 500 kg/3ay kuru çamur miktarı tahmin edilmektedir. Toz proses bölümünde oluşan

toz atıklar filtrede yakalanmakta ve geri kazanılmaktadır. Günlük evsel çöp miktarı belediye çöplüğüne transfer edilmektedir. Aktif karbon filtre çıkışları ise yakılarak bertaraf edilmektedir.

Hava Kirlenmesi: Hava kirlenmesi ile ilgili emisyonlar, toz prosesi bölümünde talk ve kaolen tozlarından ileri gelmektedir. Sistem içinde filtrasyon sonrası dışarıya toz emisyonu gözlemlenmemektedir.

Tehlikeli Atıklar: Tesiste üretim ve laboratuardan oluşabilecek tehlikeli atıkların hemen hepsi atıksu bünyesinde yani likid formunda arıtma tesisine gitmektedir. Tesiste hammadde ve ürünler depolanmakta ve transferi bu depolardan yapılmaktadır. Hammadde girdisi ise ya depolara yada sabit varil ve tanklara yine transferle yapıldığından, katı atık formunda tehlikeli atık oluşmamaktadır [18].

PROSES ARAŞTIRMASI

Tesiste proses araştırması üç ana kategoride ele alınmıştır. Bunlar;

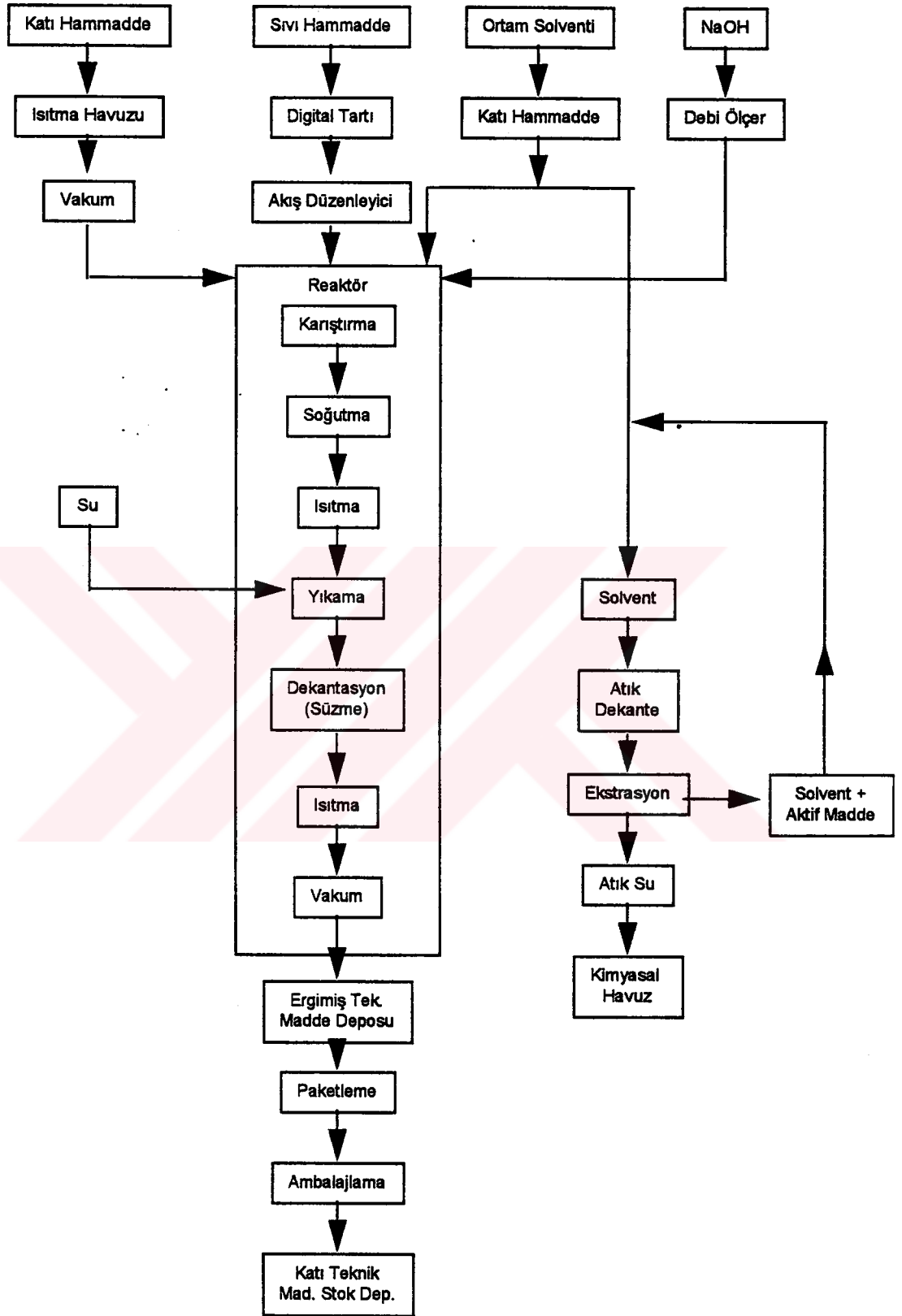
1. Hammadde sentezi
2. Toz formülasyon
3. Sıvı formülasyondur.

Bu sentezlerin akım şemaları Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3' de verilmiştir.

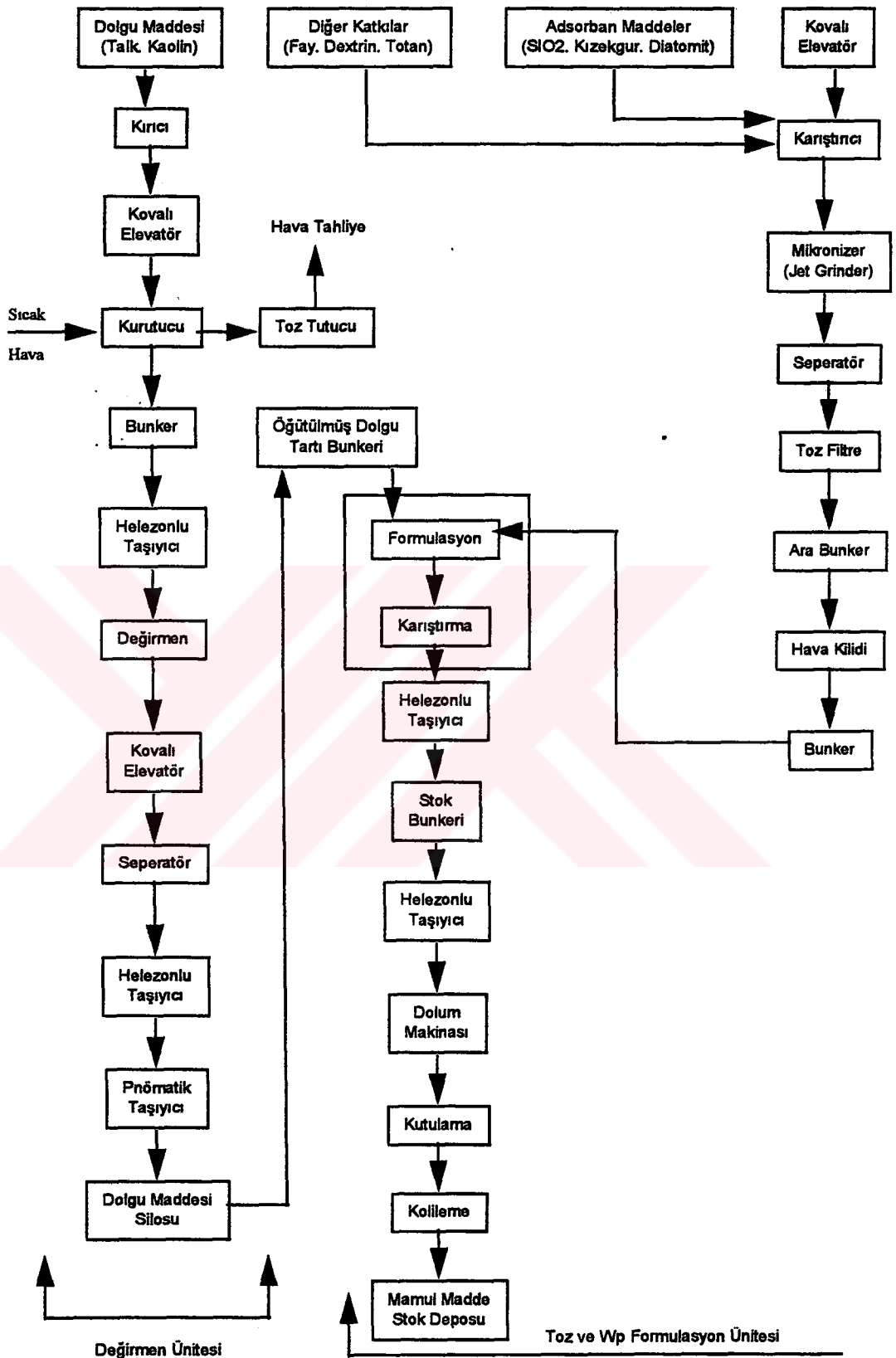
Ürün bazında ise herbisitler sıvı formülasyonla;

- 2.4.D izooktil esteri
- Propanil
- Trifluranil

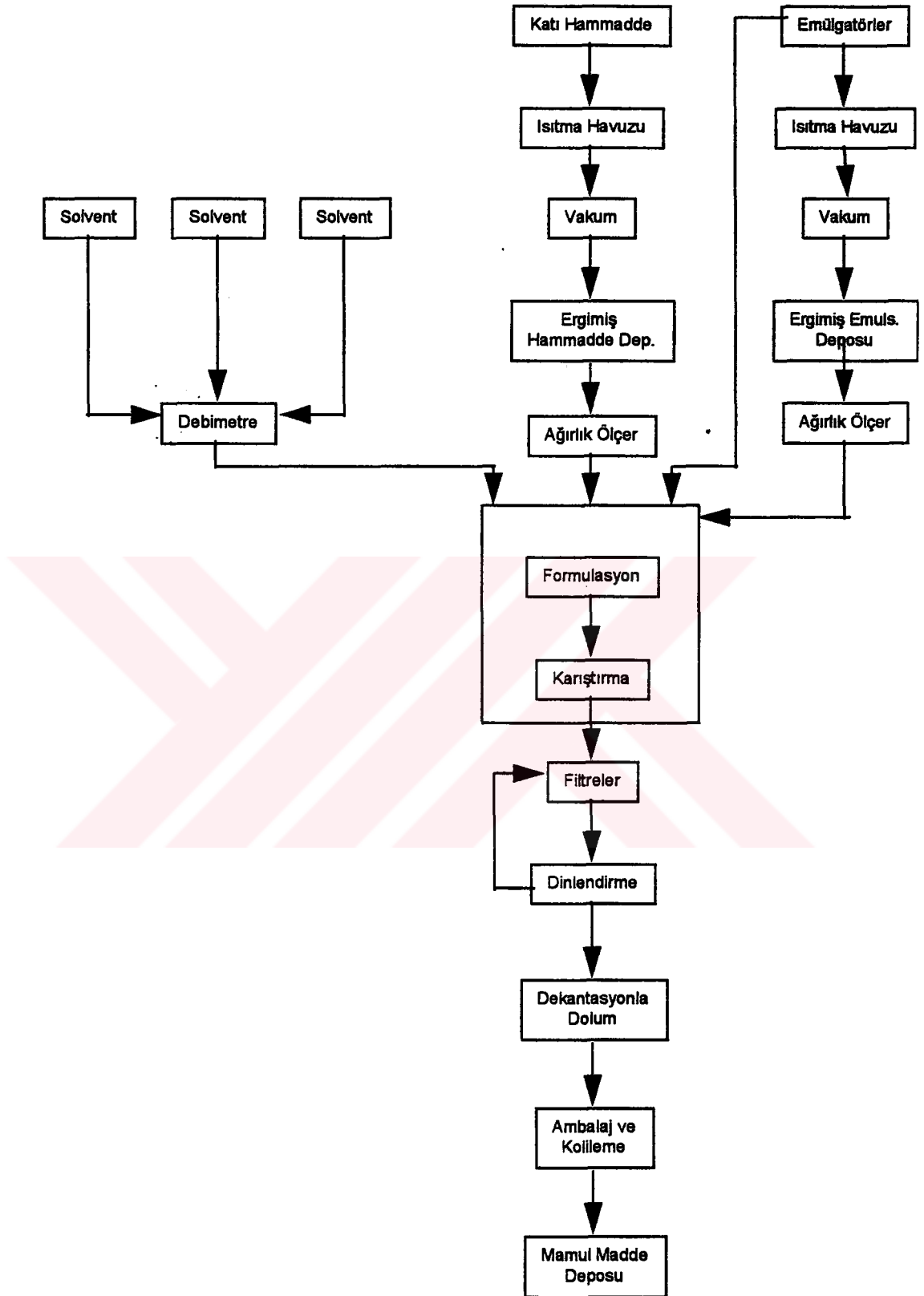
olarak verilmektedir ve bunların üçü de hammadde sentezi ile üretilip kullanılmaktadır.



Şekil 5.1 Hammadde Sentezi [18]



Şekil 5.2 Toz Formülasyon [18]



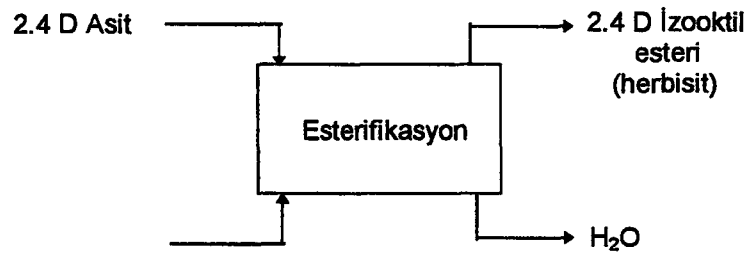
Şekil 5.3 Sıvı Formülasyon [18]

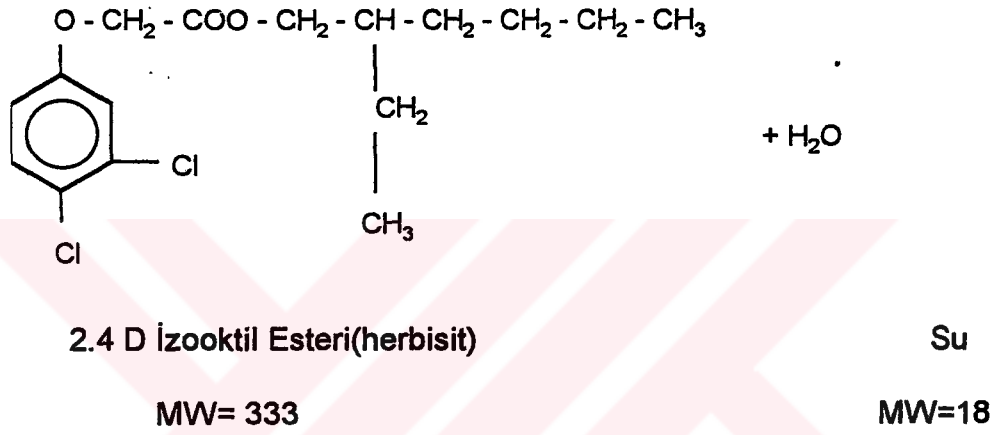
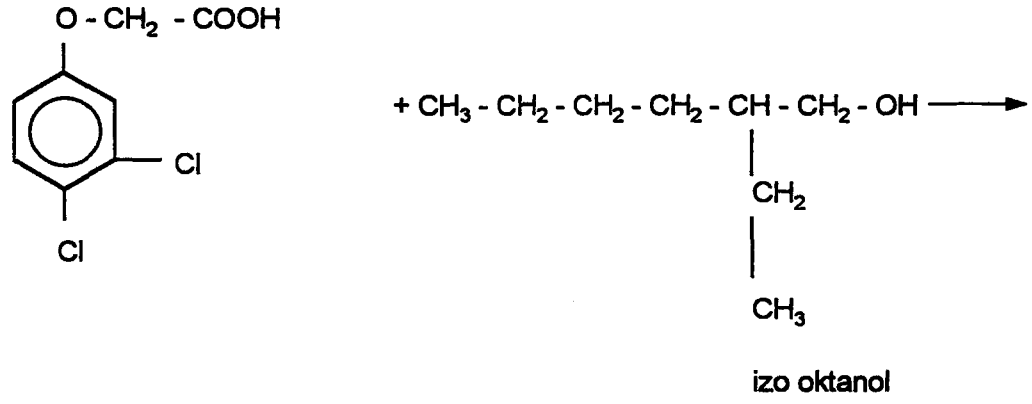
Aşağıda bu üç maddenin sentezleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Sentezler kesikli olarak, 8 m³ lük bir cam ve 6 m³ lük iki çelik reaktör olmak üzere toplam üç reaktörde gerçekleşmektedir. Reaktörlerde kapalı devre kondensasyon ile soğutma sağlanmaktadır.

5.9.1 Sıvı Formülasyon İle Herbisit Üretimi

2.4 D İzooktil Esteri Sentezi:

Amaç ve kapsam bölümünde de belirtildiği gibi, Agro-San Kimya San. da tam anlamıyla hammadde sentezi yapılmamakta, tesiste belki de hammadde sentezinin son kademesi denilebilecek proses gerçekleşmektedir. Organik kimya sanayinde 2.4 D asit üretimi 3 adımlı bir kimyasal reaksiyonla yapılır. Önce kloro asetik asit NaOH ile birleştirilerek ClCH₂COONa elde edilir. Bu madde 2.4 Diklorofenol ile bir kondensasyon reaktöründe birleştirilerek tuz elde edilir. Daha sonra 2.4 D asit ve NaCl vermek üzere HCl ile reaksiyona girer. Oysa ki bu tesiste yapılan üretim 2.4 D asit sentezi değil bir herbisit olan, 2.4 D asit ile izooktanolun esterifikasyonu (ki bu proses bir sentez reaksiyonudur) sonucu oluşan kullanıma hazır 2.4 D izooktil esterinin sentezidir. Üretime esas olan reaksiyon Şekil 5.4'de verilmiştir:





Şekil 5.4 2.4 D İzooktil Esteri Sentez Reaksiyonu

Aralık ayında başlayan Nisan ayı sonuna kadar süren izooktil ester üretimi, çelik reaktörlerde gerçekleşmekte ve yılda 750 tonu bulmaktadır. 1 şarjda 5 ton ürün eldesine karşılık, günde maksimum 4 şarj yapılabilir.

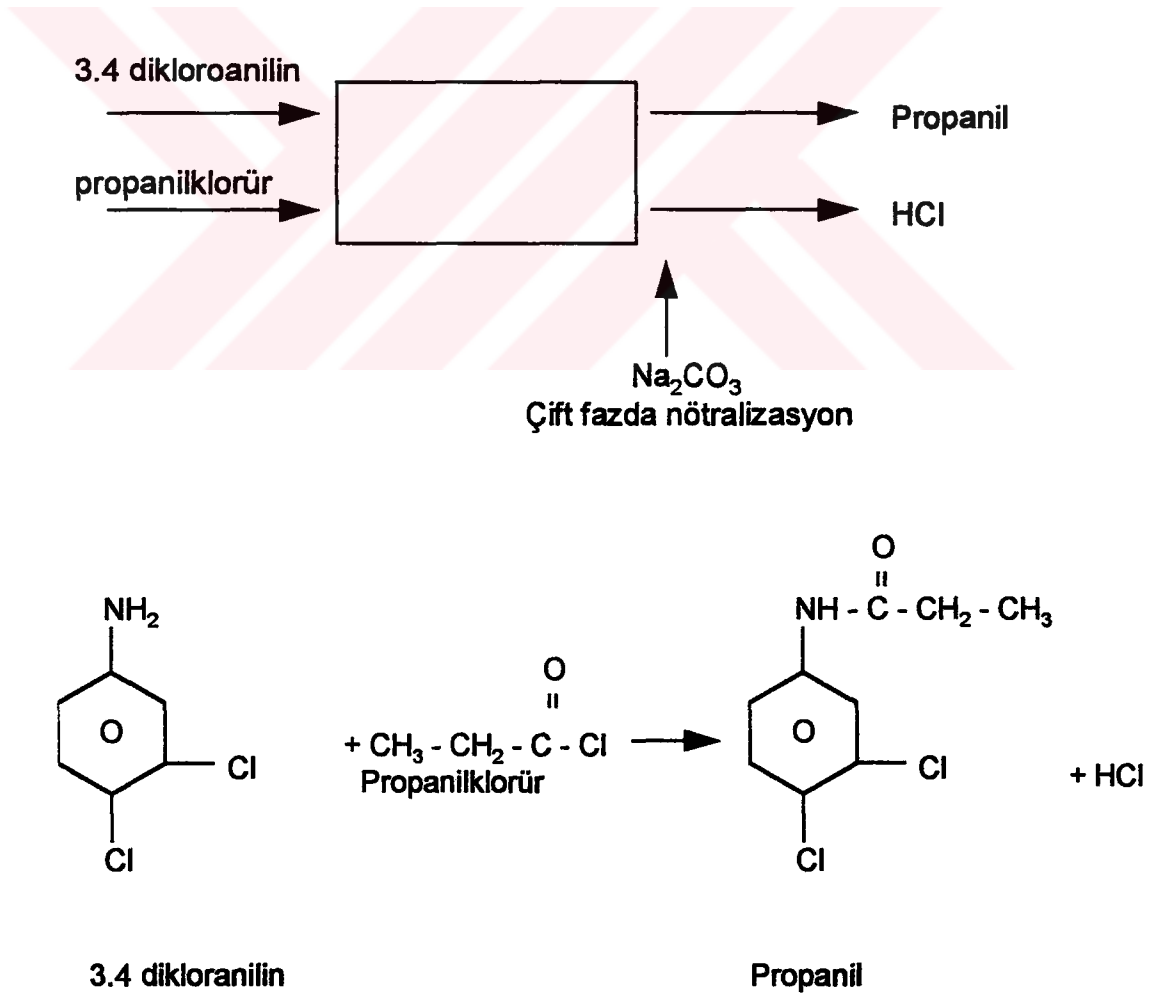
Proses akım şeması reaktörde gerçekleşen bir dizi işlemler şeklinde verilebilir:



Oda sıcaklığındaki toz 2.4 D asit ve sıvı organik alkol olan izooktanol reaktöre konulur. Reaktörde karıştırma yapılırken, reaksiyonun gerçekleşmesi için de sıcaklık 70 °C' den 180 °C' ye çıkarılır. Reaksiyon sırasında oluşan su, destilasyonla ortamdan ayrılır. Daha sonra ürün vakumla çekilir.

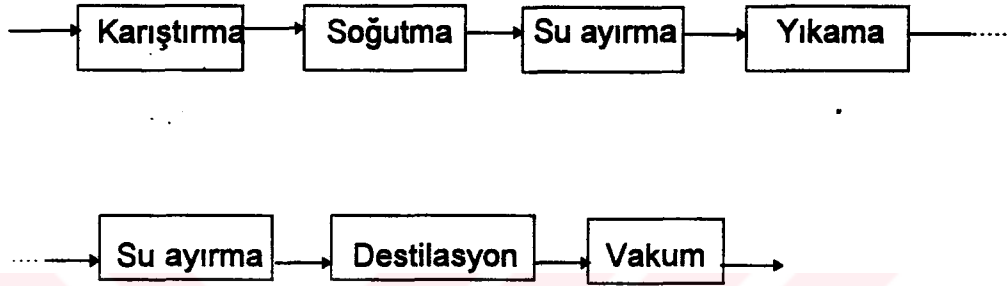
Propanil Sentezi:

Propanil üretimi genellikle Mart ayında başlayıp Haziran ayına kadar sürmektedir. Eğer sadece yurtiçi üretim sözkonusu ise 50 ton/yıl, ihracat da yapılacaksa bu üretim 150 ton/ yıl 'ı bulmaktadır. Propanil sentez reaksiyonu ve genel gösterimi aşağıda verilmiştir:



Şekil 5.5 Propanil Sentezi Reaksiyonu

Propanil oluşumu çelik reaktörlere zarar verdiği için sadece cam reaktörde sentez yapılmaktadır. Üretim miktarını arttırmak için destilasyon safhasında ürün cam reaktörde çelik reaktöre geçirilmektedir. Propanil sentezi için proses akım şeması reaktörde gerçekleşen olaylar şeklinde verilip şöyle özetlenebilir.

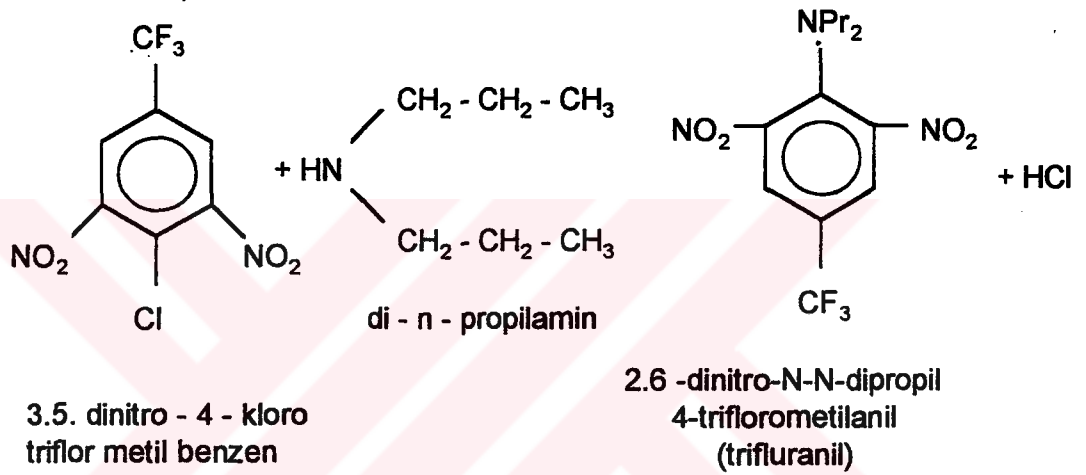
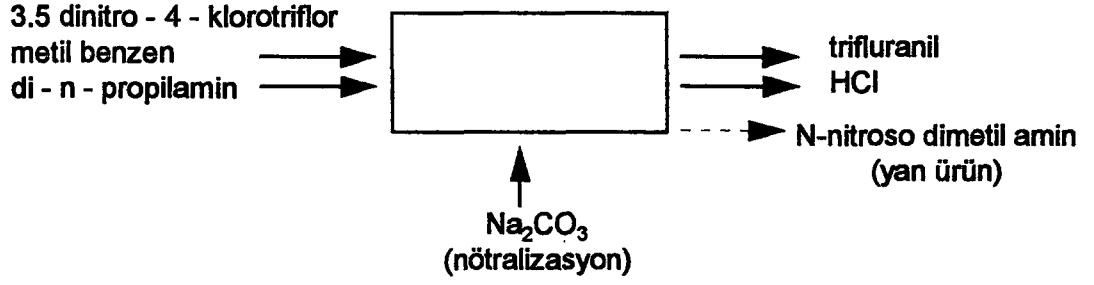


Sentez için reaktöre 1 ton su ve solvent olarak da toluen konulmaktadır. 3.4 dikloroanilin eklendikten sonra propanilklorür konulur. Reaksiyon ekzotermik olduğundan bir yandan da soğutma yapılmaktadır. 1 ton olarak konulan su ayrıldıktan sonra tekrar su eklenerek çekilir. Bu işlem gerekirse 2-3 defa tekrarlanır. Daha sonra serpantinden geçen kızgın yağ ile solventin 200°C' de destilasyonu sağlanır. En son işlem olarak vakum ile ürün alınır.

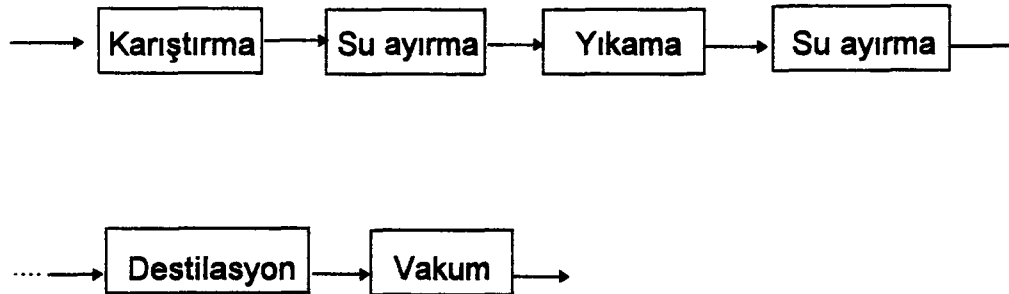
Günde maksimum 2 şarj yapılabilir ve şarj başına 2 ton ürün eldesi sağlanır.

Trifluralin Sentezi:

Üretim Ocak-Mart döneminde gerçekleşmektedir. Çelik reaktör için 1.5 ton / şarj, cam reaktör için 1.8-2 ton/şarj ürün oluşmaktadır. Günde maksimum 6 şarj yapılabilir. Üretime esas olan reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.



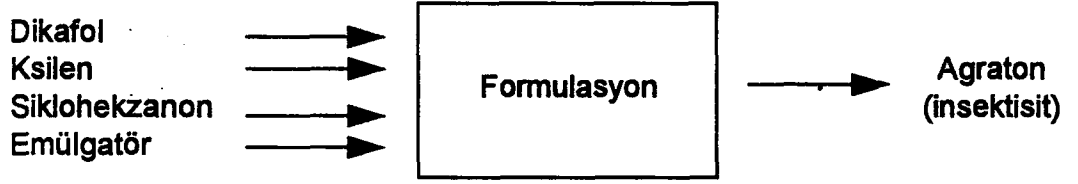
Şekil 5.6 Trifluralin Sentez Reaksiyonu



Sentez için reaktöre 1 ton su ve solvent olarak da ksilen konulmaktadır. 3.5 dinitro-4-klorotriflor metil benzen ve di-n-propil amin konur. 1 ton olarak konulan su ayrıldıktan sonra tekrar su eklenerek çekilir. Bu işlem gerekirse 2-3 defa tekrarlanır. Daha sonra serpantinden geçen kızgın yağ ile solventin 200°C 'de destilasyonu sağlanır. En son işlem olarak vakum ile ürün alınır.

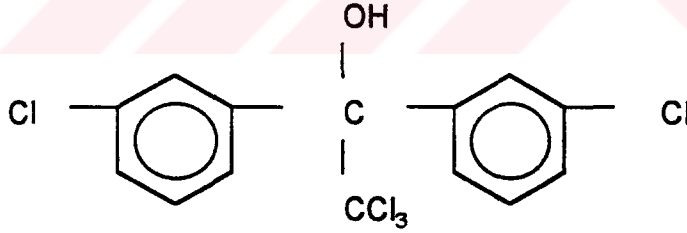
5.9.2 Sıvı Formulasyon İle İnsektisit Üretimi

Proses kesikli olarak ikisi 5 m³ ve biri 15 m³'lük üç ayrı reaktörde gerçekleşmektedir. Formülasyon Şekil 5.6'da verilmiştir. Prosesin hiç bir adımında su kullanımı olmayıp ürün, kullanım sırasında sulandırılmaktadır. Bu prosesin aktif maddesi dikafoldür.



Şekil 5.7 Agraton (insektisit) üretimi

Dikafolün kimyasal bileşimi aşağıda verilmiştir.



2,2,2 - trikloro - 1,1 - bis (4-kloro fenil) - etanol

Prosesin atıksu oluşumu, reaktörün yıkanması, ürün değiştirme ile reaktörün solventle yıkanması ve yer yıkamalar ile meydana gelmektedir.

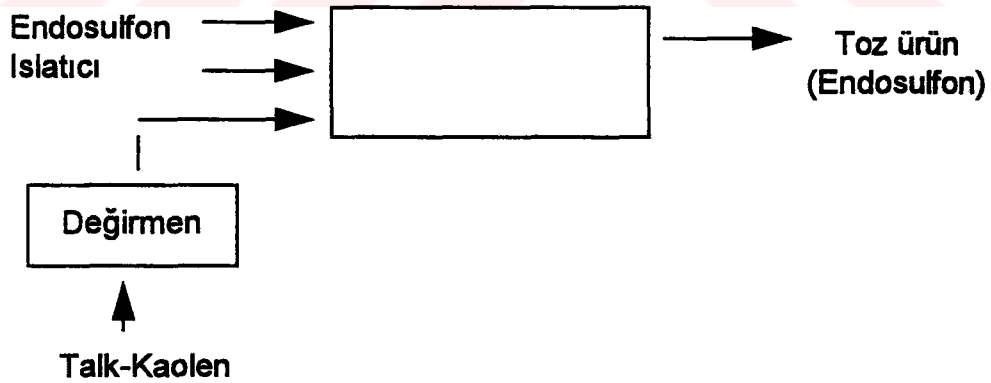
a) Solvent ile yıkama ksilen ve sikloheksanon ile yapılmaktadır. Solvent fiçilerde saklanarak tekrar kullanılmaktadır.

b) Reaktör yıkaması 2-3 günde bir tek tankın 2-5 m³ su ile yıkanması şeklindedir. Su bir rögarda toplanarak arıtmaya gönderilir.

c) Yer yıkama suları yerdeki saçılmalar ile oluşan atıkları taşır. Günde 200 litre su bir bidonda toplanıp arıtma tesisine gönderilir. Dolum odasında da yer yıkama ile 50 litre su (solvent içeren) tesise taşınmaktadır.

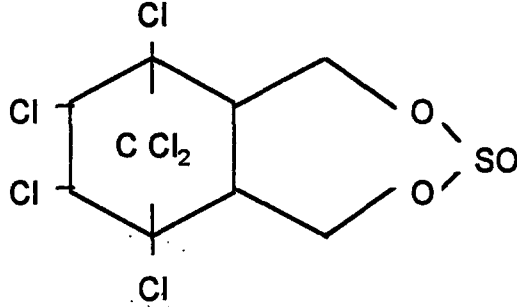
5.9.3 Toz Formülasyon Ünitesi

Proses 3 m³'lük 6 tankta formüle edilmektedir. Şekil 5.8' de proses yardımcı üniteleri ile birlikte verilmektedir. Bir değirmen ünitesinden gelen talk ve kaolen tozları kapalı devre sistemle, aktif maddesi endosulfon olan ve ıslatıcı ilave edilen reaktöre gönderilmektedir. Enerji ünitesi istim ve kızgın yağ ısı değiştiricileri ile kapalı devre içinde toz ünitesinin yardımcı prosesini oluşturur. Diğer yardımcı prosesler tartım, ayarlama, karıştırma (mekanik, pnomatik) ve taşıma birimleridir. Bu ünitenin su ile hiç bir şekilde teması yoktur ve yer temizlemeler bile kuru sistemle yapılmaktadır.



Şekil 5.8 Toz Üretim Formülasyonu

Aşağıda prosesin aktif maddesi olan endosulfonun kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



5.9.4 Atıksu Oluşumu ve Atık Kategorizasyonu

Tesisteki atıksu oluşumu çamaşırhane, evsel ve proses atıksularından kaynaklanmaktadır. Evsel ve çamaşırhane atıksu debisinin maksimum ve minimum işçi sayısı ile değişmesi sonucu miktarı 10-20 m³/gün verilmektedir. Kişi başına 200 lt/gün su kullanımı ile bu debi 10-26 m³ olarak hesaplanmaktadır. Bu atıksuyun da arıtma tesisine gönderilmesi ve tesisin çalışmasındaki rolü açısından bu hacim çok önemlidir. Arıtma tesisi tasarımında bunun gözönüne alındığı görülmektedir. Proses atıksularının dökümü Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.3 Tesiste Atıksu Oluşumu [18]

	Proses Türü				
	2,4 D Herbisit	Proponil Sentezi	Trifluranil Üretimi	Graton Üretimi	Ortalama (*)
Proses	0,27 m ³ /l şarj	2 m ³ /2 şarj 2 ton ürün	2 m ³ /2 şarj 2 ton ürün	1 m ³ /gün Yer yıkama ile 0,25 m ³ /gün	2 - 2,5 m ³ /gün
Evsel	-	-	-	-	10 - 20 m ³ /gün

Proseslerden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonunda konvansiyonel parametreler açısından bir değerlendirme yapılmış ve halihazırdaki ölçüm sonuçları ile deneysel bir çalışma ile atıksu karakteri belirlenmiştir. Bu işlem atıksu arıtma tesisine giren akımdan yapılmış olup tekil numuneler bazında tesisteki o anlık atıksu karakterini yansıtmaktadır. Proseslerin kesikli olması ve mevsimsel ürün değişiklikleri bu karakterin farklılık göstermesinin esas nedenidir. Ancak bu tür atıksulara uygulanan arıtma teknolojileri toleranslı bir arıtmayı hedefler ve bu konvansiyonel parametreler üzerinden yapılır. Buna göre bir karakterizasyon Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4 Tesis Atıksuları Karakterizasyonu [18]

Parametre- Atıksu	pH	KOI mg/l	BOI ₅ mg/l	AKM mg/l	Balık Biyodeneyi ZSF (96 saat)
Proses Atıkları	4-6	44000-150000	20000-40000	500-1500	-
Evsel + Çamaşırhane (Literatür)	7	400	250	200	-
Toplam Atıksu	5	8500	3000	300	-
Su Kirliliği Kont.Stand. Tablo 14.9 ve 21.1	6-9	180	50	70	10

Öte yandan suda tehlikeli ve zararlı maddeler için gözönüne alınacak parametreler mutlaka tekil parametreler olup literatürde mikrokirleticiler olarak verilmektedir.

Tablo 5.5' de atıksuyun içermesi olası tehlikeli maddeler açısından elde edilen verilerle tahmini bir karakterizasyon yapılmıştır. Bunun nedeni bu kirlenme yükünün arıtma tesisi çıkışında bulunan değerlerle karşılaştırılabilmesidir.

Tablo 5.5 Tehlikeli ve Zararlı Maddelerin Sudaki Konsantrasyonları [18]

Index No	Maddenin Adı	Üretilen Kullanılan Miktar ton/yıl	Tahmini Atılan Miktar kg/yıl	Endüstriyel Atıksudaki Konsan. mg/l	Atıksu Teorik KOİ Eşdeğeri mg/l
-	2,4 D. Asit	750	83	138	276
134	İzooktanol	150-200	22	330	990
-	3,4 Dikloroanilin	150	20	200	400
-	Propanil klorür	150	20	200	300
-	Propanil	300	20	200	400
-	3,5 Dinitro -4-				
-	Klorotriflor	225	25	150	450
-	metil benzen				
-	di-n-propilamin	225	25	100	300
-	Trifluranil	450	40	100	400
-	N-nitrosodimetilamin	yan ürün	-	-	-
-	Dikafol	3000	-	50	150
206	Ksilen	250-300	80	500	1500
64	Sikloheksanon	50-70	20	117	400
-	Agraton	3000	-	-	-
-	Endosülfon	30	-	-	-
50	Karbaril	60-100	-	-	-
57	Sitrikasit	0,5-1	-	-	-
76	Mazot	60-100	100	165	1650
79	Dietilenglikol	20-25	2	42	200
105	Etilenglikol	3-5	-	-	-
115	Gaz yağı	60-100	100	165	1650
135	İzopropanol	3-4	-	-	-
137	İzopropilaseton	40-60	5	100	400
182	Fosforik asit	1-2	-	-	-

5.9.5 Atıksu Arıtma Tesisi İzlenmesi ve Çıkış Suyu Kalitesi

Tesiste çalışır durumda olan bir arıtma tesisi mevcuttur ve bu tesis ana üniteler olarak, hidroantrasitfiltre ve aktif karbon ünitesi, biyolojik arıtma ve tekrar aktif karbon ünitesi ile çamur kurutma yataklarından oluşmuştur. Tesisin proses suları evsel ve çamaşırhane sularından ayrı olarak bir dengeleme tankına gönderilmekte ve bu tank aynı zamanda yağ ve gres formunda yüzen kısmı lamella tipi bir seperatörle ayırmaktadır. Evsel ve

çamaşırhane atıksuları başka dengeleme havuzu ile dengelenerek arıtma biyolojik arıtma ünitesi girişinde verilmektedir. Endüstriyel atıksular dengelemeden sonra kimyasal arıtma ünitesinde hızlı karıştırma ile koagülasyon ve yavaş karıştırma ile flokülasyona tabi tutulduktan sonra çökeltim tankına alınmaktadır. Terfi haznesi ile arıtılmış su bir hidroantrasit ve sonra bir aktif karbon ünitesinden geçirilerek biyolojik arıtmaya girmektedir.

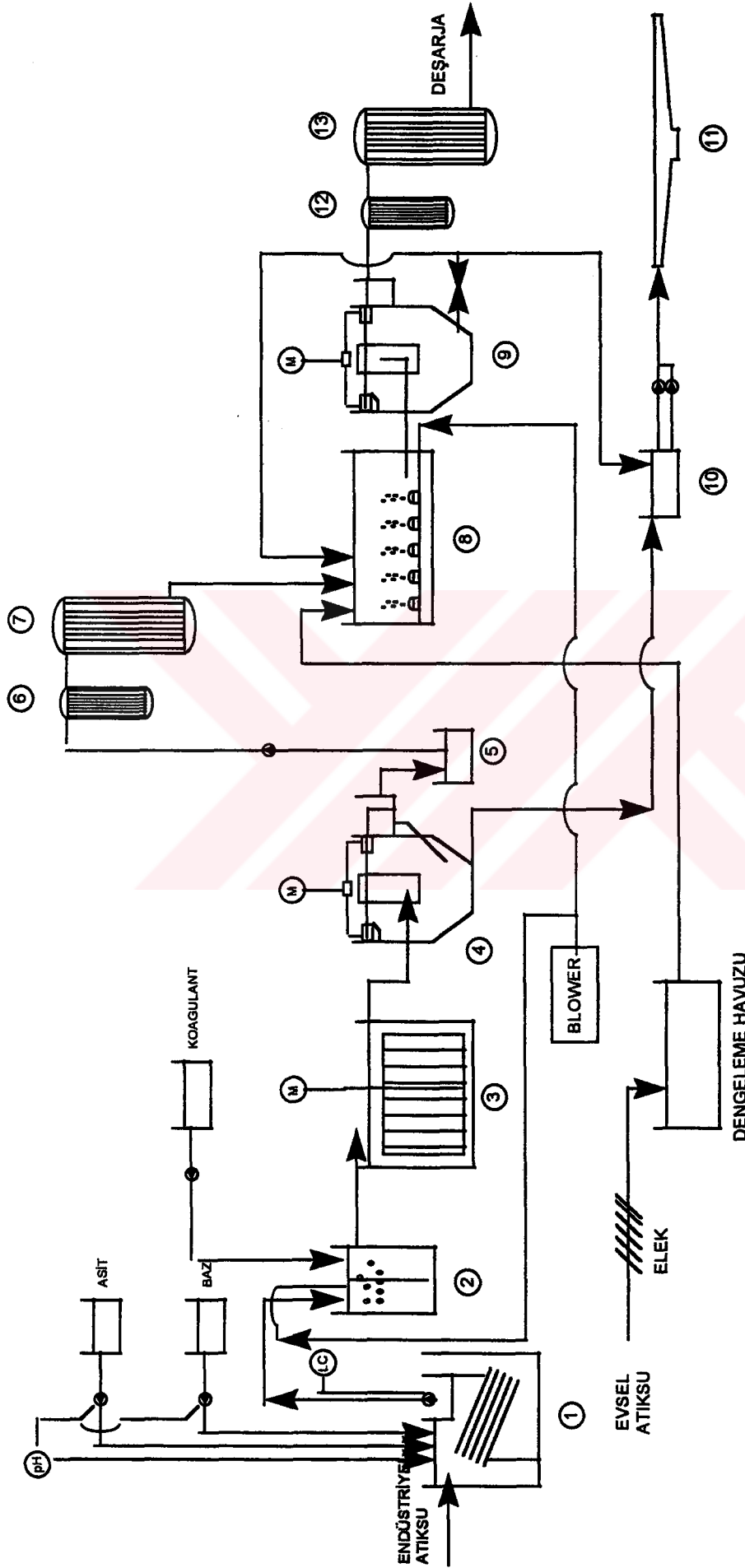
Bu aşamada evsel atıksu ile seyrelen sular uzatmalı havalandırma tipindeki havalandırma havuzu ve çöktürme ile biyolojik olarak arıtılmaktadır. Kimyasal ve biyolojik arıtma çamurları çamur toplamaya ve stabilizasyon havuzundan sonra çamur kurutma yatağına gönderilmektedir.

Biyolojik arıtmadan çıkan arıtılmış su tekrar bir aktif karbon ünitesinden geçirilerek ileri bir arıtma ile su kirliliği standart değerlerini sağlayan arıtmaya ulaşılmaktadır. Konvansiyonel parametreler açısından izlemesi yapılan arıtma tesisinin akım şeması Şekil 5.9'da verilmiştir.

Atıksu arıtma tesisi üniteleri üzerinde yapılan bir izleme programı ile tesis performansı çıkarılmıştır. Konvansiyonel parametreler üzerinden yapılan bu çalışma sonuçları Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6 Arıtma Tesisi Üniteleri ve Performansı [18]

Ünite	pH Giriş- Çıkış	KOI mg/lt Giriş-Çıkış	BOI ₅ mg/lt Giriş-Çıkış	AKM mg/lt Giriş-Çıkış	ZSF	KOI % Giderim Perf.
Dengeleme	5.4-6.7	140.000-80.000	-	2000-1500	-	66
Kimyasal	6.7-7.5	80.000-20.000	-	1500-400	-	75
Arıtma						
Biyolojik	7.5-7.2	2000-60	600-30	400-25	-	97
Arıtma						
evsel girişi ile						
Aktif Karbon	7.2-7.2	60-40	20-8	25-10	<1.0	33



- 1 - DENGELEME HAVUZU LAMELLA SEPERATÖR ÜNİTESİ VE TERFİ HAVUZU
- 2 - HIZLI KARIŞTIRMA ÜNİTESİ
- 3 - YAVAŞ KARIŞTIRMA ÜNİTESİ
- 4 - ÇÖKELME ÜNİTESİ
- 5 - FİLTRE BESLEME ÜNİTESİ
- 6 - HİDROANTRASİT FİLTRE
- 7 - AKTİF KARBON ÜNİTESİ
- 8 - HAVALANDIRMA HAVUZU
- 9 - ÇÖKELME HAVUZU
- 10 - ÇAMUR TOPLAMA VE STABİLİZASYON HAVUZU
- 11 - ÇAMUR KURUTMA YATAĞI
- 12 - HİDROANTRASİT FİLTRE
- 13 - AKTİF KARBON ÜNİTESİ

AGROSAN A.Ş.
LÜLEBURGAZ FABRİKASI
ENDÜSTRİYEL ATIKSU ARITMA TESİSİ
AKIM ŞEMASI

Şekil 5.9

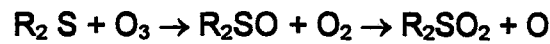
BÖLÜM 6

DENEYSEL YAKLAŞIM

5. Bölümde incelenen pestisit endüstrisinde tespit edilmiş olan zararlı atık için arıtma ve ön arıtma amacı ile ozonla oksidasyon planlanmıştır. Atıktaki tehlikeli maddelerin oksidasyonu ile atığın arıtma bütünü içinde gerek biyolojik arıtmaya gerekse kimyasal arıtmaya hazırlanması (ön arıtılması) ve atığın zehirlilik değeri düşürülmesi öngörülmüştür.

6.1 OZONLA OKSİDASYONUN ESASLARI

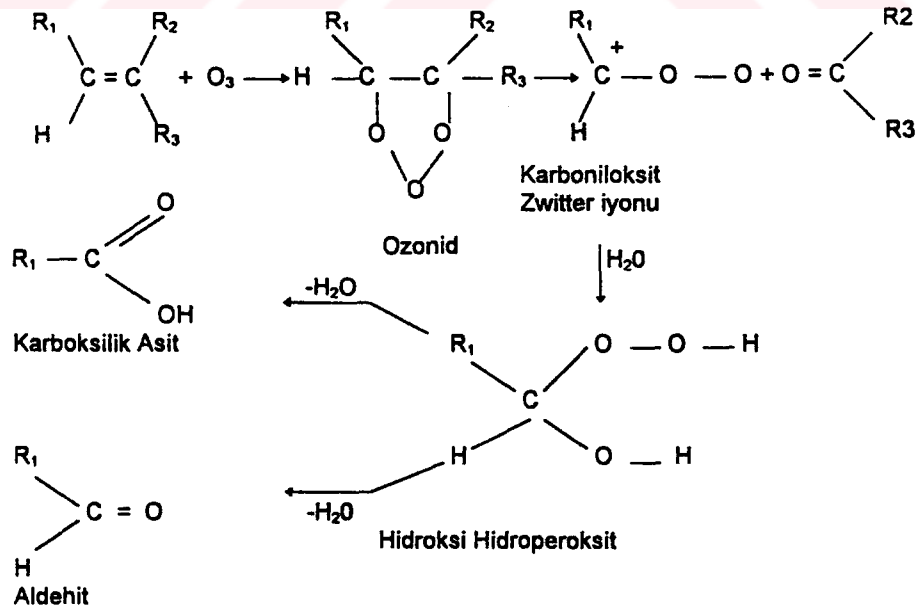
Bir kimyasal oksidant olarak ozonun reaksiyonu iki ana mekanizma üzerinden yürütülmektedir. Birinci mekanizma ozon moleküllerinin okside edilecek moleküle elektrofilik atağı ile gerçekleşir. İkinci mekanizma ise ozonun bu atağı sonrası esas reaksiyonu yürütecek olan oksijen moleküllerini ve oksijen radikalının ortaya çıkmasıdır. Birbirini takip eden bu iki mekanizma sonucunda esas reaktant oksijendir. Ozon gazının yapmış olduğu bu başlatma mekanizmaları tersiyer aminler, fosfinler, arsinler, sülfürler üzerinde genel reaksiyon denklemi olarak aşağıdaki şekilde verilmelidir.



Bu reaksiyonun ozonun bir radikal oluşturması ile yürüdüğü kabul edilmektedir.

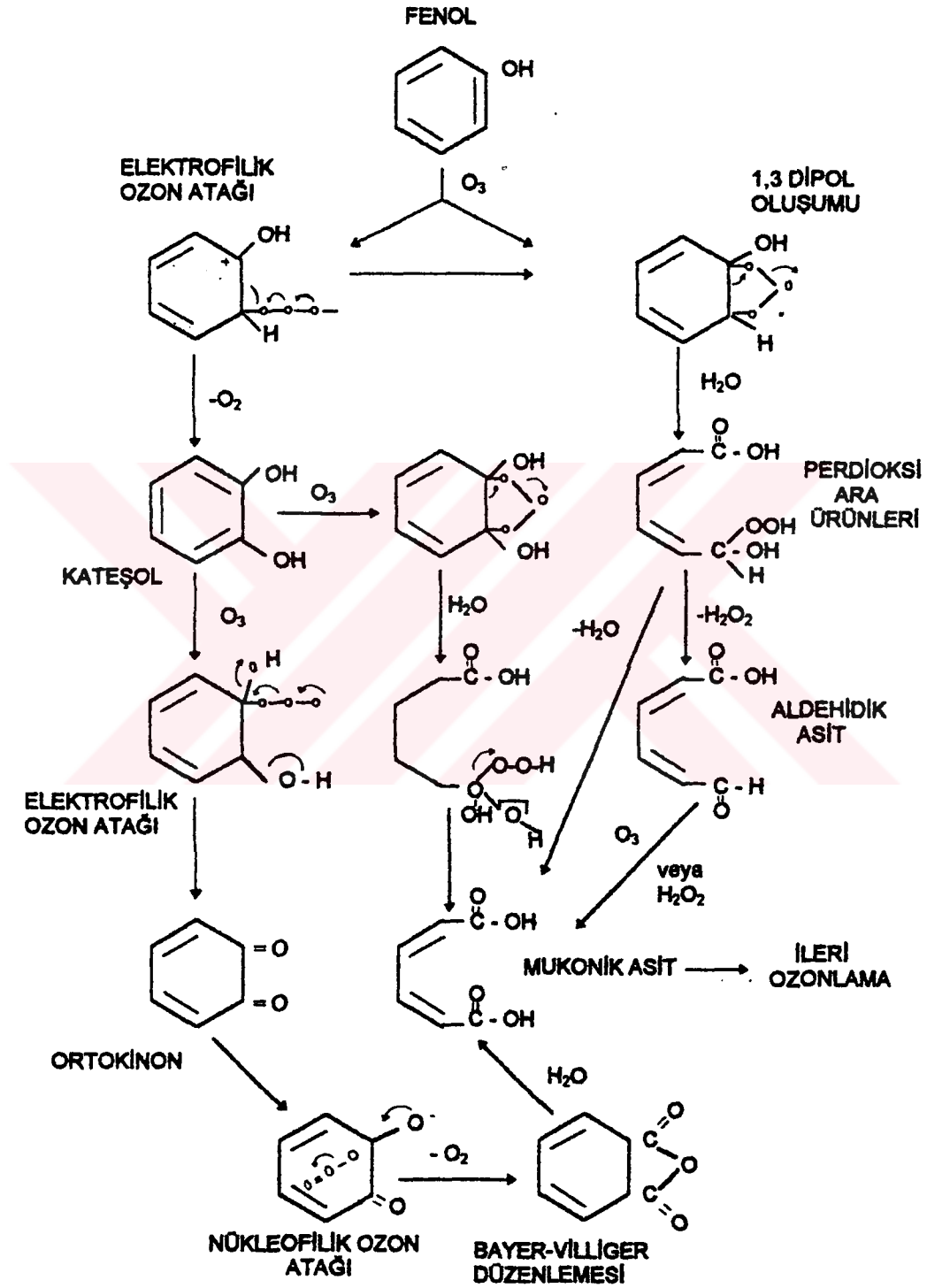
Örneğin benzaldehitin benzoik aside ve sonra perbenzoik aside oksijen içeren ozonla oksidasyonu sırasında reaksiyona girmeyen önemli ölçüde ozonun olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum aldehyitlerin ozon oksidasyonuna çok hassas olmadığını göstermektedir. Oysa oksijen tüketiminin bu reaksiyonda çok yüksek olduğu ozonun redüklenmesi sonucu yapılan aldehyit analizi ile ortaya çıkmaktadır.

Ozon belirli bağlara atak edip bağlanma reaksiyonu vermesi nedeniyle oksidasyon ürünleri CO_2 ve H_2O olarak gerçekleşmez; fakat bu mekanizma ile ara ürünler oluşur. Örneğin fenolik maddeler ozon için diğer bir sürü aromatikten çok daha fazla reaktiftirler. Bu ara ürünler CO_2 oluşturmada önce formik asit, glioksal ve oksalik asit gibi ara ürünlerdir. Şekil 6.1'de bu mekanizmaların genel reaksiyon yapısı verilmiştir. Ozon molekülleri elektrofilik atakla doymamış hidrokarbonun çift bağlarına 1.3 dipolleri halinde girer ve olefini stabil olmayan ozonid formuna dönüştürür. Bu bileşik daha sonra suda karbonil bileşiğine kadar bozunur. Ara ürün olan hidroksi hidroperoksit genellikle sulu ortamdan karboksilik aside ve aldehide dönüşür [19].



Şekil 6.1 Ara Ürün Oluşum Mekanizması

Şekil 6.2'de ise fenolün ozon oksidasyonu için bir ara kademe mekanizmaları verilmektedir.



Şekil 6.2 Fenolün Ozon Oksidasyon Mekanizması [19]

Atıksuların ozonla arıtımında aşağıdaki faktörlerin gözönüne alınması gerekir:

1. Atıksu bileşenlerinin konsantrasyon ve özelliklerinin ozonlamaya olan eğilimleri
2. Atıksuyun pH ve temperaturünün ozonun reaksiyon veriminin etkilemesi nedeni ile bunların kontrolü gereklidir. Ozon asidik pH'larla daha stabildir; ozon hidroksit iyonları varlığında katalitik bir bozunmaya maruz kalmaktadır. Ayrıca pH ozonla bir takım maddelerin reaksiyonlarını girişimleyebilir. Temperatur ise ozonun çözünürlüğünü ve stabilitesini etkiler. Temperaturu yüksek sularda ozon stabilitesinin ve çözünürlüğünün düştüğü görülmektedir.
3. Atığın özellikleri nedeniyle her atık için ozon uygulama oranı ve temas süresinin saptanması gereklidir. Bu değerler ozon atıksu reaktörünün verimi ve kimyasal oksidasyon süresi için gereklidir.
4. Ozon ile atıksuyun temasında renk giderilmesi, koku ve tad giderilmesi, fenolik grupların ve siyanürün oksidasyonu, dezenfeksiyon ve biyolojik sistemlere karşı dirençli olan gerek yan ürünler gerekse inhibitör maddelerin giderilmesi amaçlanarak oksidasyon uygulanmaktadır.

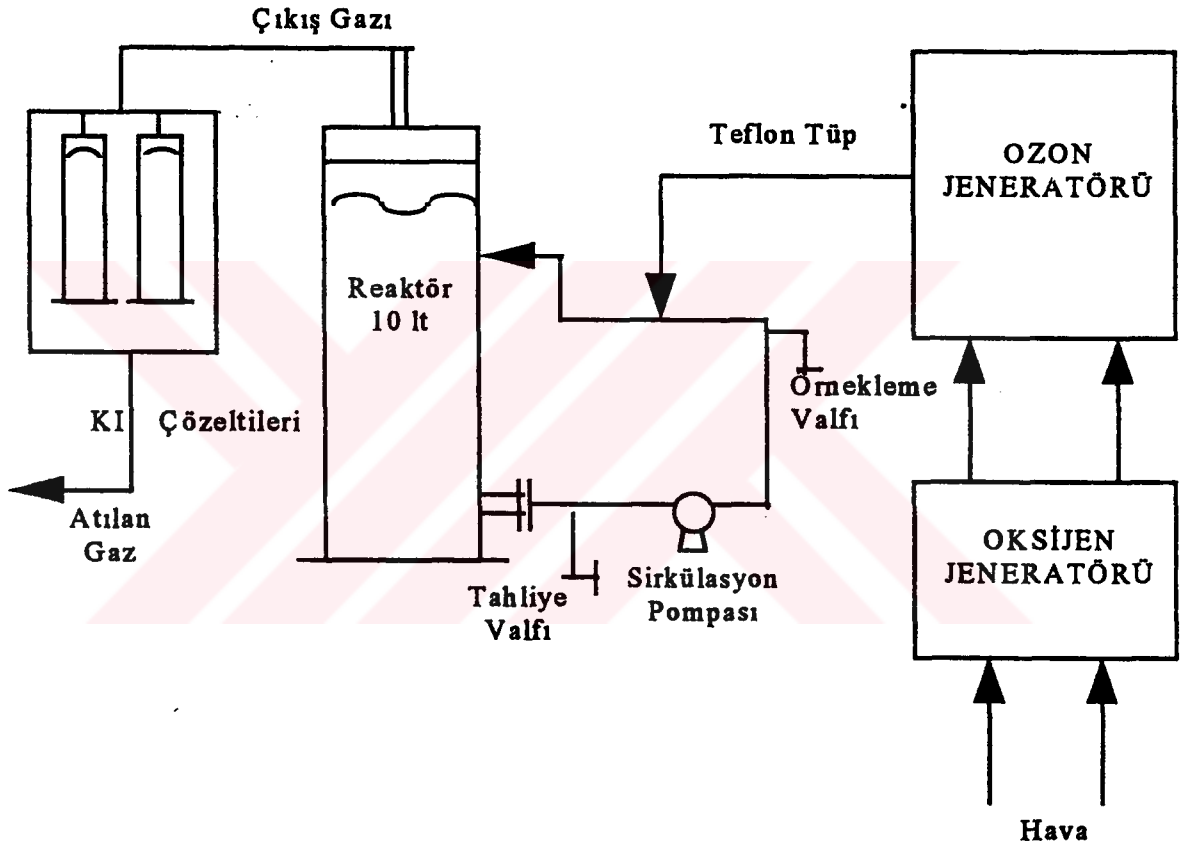
Ozon ideal koşullar altında çoğu elementleri ve bileşikleri en yüksek oksidasyon basamağına kadar oksitleme kapasitesine sahiptir. Ancak çoğu zaman alan koşullarında göreceli olarak bazı reaktif olmayan bileşiklerin tam olarak oksidasyonu mümkün olmaz.

Bir kimyasal oksidant olarak ozonun en çok uygulandığı amaçlar şunlardır:

1. Flok oluşturmaya yardımcı olarak doğal organiklerin oksidasyonu
2. Klorlamadaki trihalometan öncülerinin bozundurulması
3. Doğrudan trihalometanların ve diğer zehirli kimyasalların bozundurulması
4. Biyolojik sistemlerde giderilmesi planlanan doğal ve sentetik organiklerin oksidasyonları

6.2 OZONLAMA İÇİN DENEYSEL DÜZENEK

Deneysel çalışma çerçevesinde yarı kesikli bir ozonlama ekipmanı kullanılmıştır. Şekil 5.3' de ozonlama düzeneği şematik olarak verilmiştir.



Şekil 6.3 Ozonlama Düzeneği

Ozon Jeneratörü: RXO-15 S model Ozon Air markalı bir ozon jeneratörüdür. 28g/sa akım hızı kapasitelidir. 9000 V voltajı değerinde elektrik çekmektedir. Ozon üretimini bu voltaj ile platin-gümüş kaplı kontaktörlerde gerçekleştirmektedir. Oksijeni oksijen jeneratöründen veya doğrudan havadan alabilecek düzeneğe sahiptir. 5 lt/dk'lık oksijen akış hızında

optimum çalışma verimine ulaşmaktadır. Ozon çıkışı bir teflon boru sistemiyle sirküle edilen suya enjekte edilmektedir. Oksijenden ozon üretimine 4 dakikalık sürede geçilmektedir.

Oksijen Jeneratörü : AS-12 model hava emişli aspiratörü ve filitreleri olan bir jeneratördür. 4 dakika içerisinde ozon jeneratörüne % 80 oranında konsantre oksijeni üretme kapasitesinde olup akış hızı 5 lt/dk'dır.

Pompa - Reaktör Düzeneği : Ozonun atık suyla temas ettiği iki ayrı hacimde paslanmaz çelik reaktörlerdir. 10 lt. ve 20 lt.lik hacimlerde tasarlanmış olup efektif su hacmi seviyesinden pompa basıncı ile yukarıdan emilip aşağıdan reaktöre sirküle edilen borulama sistemine tabidir. Reaktör üzerinde oluşacak boş gazların tahliye edildiği bir delik ve kapalı klepsleri mevcuttur. Pompa CE-95 model STA-RITE marka olup bir sirkülasyon pompasıdır. Atıksu için bir filitre düzeneğine sahip olup teflon-PVC karışımli reaktör bağlantıları ile ozon jeneratöründen gelen ozonun suya enjeksiyonunu sağlayan bir enjektör memesi vardır.

Borulama düzeninde sudan örnek almak için örnekleme musluğu ve gerek yıkama gerekse tahliye için boşaltım musluğu bulunmaktadır.

Boş Gazları Ölçüm İçin Yıkama Şişeleri Düzeneği: 2 adet 500 ml'lik yıkama şişesinden ibaret olup 20 g/lt konsantrasyonda potasyum iyodür çözeltileri ile doludur. Bu düzeneğin bağlantısı reaktörde oluşan boş gazların reaktör kapağından şişelere uygulanması borulama ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama şişelerinden kaçması olası gazlar için dış ortam havasına borulama ile çıkış yapılmıştır.

Ozon Testi Cihazı: Su ve atıksuda kalan ozon ölçümü için HACH markalı bir komparametredir. HACH hazır toz reaktifleri ile kolorimetrik olarak 0,1-2,3 mg/lt konsantrasyonlarında ozon ölçümlerini yapacak duyarlılıktadır.

Yıkama şişelerindeki ozon ölçümü için iyodometrik sodyumtiyosülfat titrasyon yöntemi kullanılmıştır.

6.3 OZON UYGULANMASI

Adı geçen yarı kesikli deney düzeninde atıksu oksidasyonu için aşağıdaki sıra takip edilmiştir:

- Reaktör atıksu ile doldurulur.
- Yıkama şişeleri 20 g/lt potasyum iyodür çözeltisi ile doldurulur.
- Tüm düzeneğin kaçak olmayacak şekilde kontrolü yapılır.
- Ozon jeneratörü üzerindeki akım ölçerde 5 lt/dk'lık akış hızı ayarlanır.
- Ozon ve oksijen jeneratörleri açılır.
- Pompa çalıştırılır.
- Sirkülasyon ile birlikte oksijen oluşumu için 4 dk beklenir.
- 4 dk sonra ses işareti ile ozon jeneratörü ozon üretmeye başlar. Ses işareti ozonun uygulandığı $t=0$ anıdır. Bir kronometre ile örnekleme musluğundan örnek alınır.
- 15, 30, 60, 120 dk'lık sürelerde örnekleme yapılır.
- Planlanan süre sonunda işleyiş durdurulur ve reaktörle pompa yıkanarak temizlenir. Ozonlanmış atık diğer amaçlar için saklanır.
- Örneklemede arzu edilen analizlerin yanısıra (BOI, KOI, fenol, renk vs.) ozon ölçümleri yapılır.
- Bu işleyişlerin öncesinde ozon üretim akımını ölçmek için potasyum iyodür çözeltilerinden geçirilen ozon akımı ölçülmüş olmalıdır.

Ozonlama Testi İçin Veri Oluşturulması:

Testin ve analizlerin sonucunda elde edilen verilerin şu şekilde rapor edilmesi gereklidir. Tablo 6.1'de böyle bir veri tablosu örneklenmiştir.

Tablo 6.1 Sürekli Ozonlama Testi Bilgileri

İşletme Şartları			
Atıksu Debisi		ml/dak	
Bekletme Süresi		dak	
Voltaj		volts	
Basınç		bar	
Ozon Debisi		lt/dak	
Gözlenen Değerler			
	Başlangıç	Son	Geçen Süre
Çalışma Süresi			
Toplam Atıksu Hacmi			
Toplam Ozon Gazı			
		Giriş	Çıkış
BOI			
TOK			
Renk			
Ozon Örneklerinin Titrasyonu			
Örnek No	Örnekler	0.1N Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	Hacimler (litre)
1	giriş ozon gazı		
2	1 no.lu şişe		
3	2 no.lu şişe		

Ozon Hesaplama Yöntemi:

Bir atıksuyun ozonlanmasında aşağıdaki hesaplama yöntemleri ile değerlendirmeye ulaşılabilir.

1. Giriş akımındaki O_3 gazının miktarı, atıksuya temas etmeden önce jeneratörden gelen O_3 akım hızının geçirildiği yıkama şişelerinden elde edilen ölçüm sonucuyla hesaplanır.

$$\text{Giriş } O_3 \text{ gazı miktarı: } 0,1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ml} / 0.417 = \text{mg/ozon}$$

2. Giriş gaz akımındaki ozonun konsantrasyonu = giriş ozon gazı miktarı, mg / Σ gaz hacmi, lt

3. Uygulanan ΣO_3 miktarı, mg = O_3 miktarı, mg O_3 = ΣO_3 konsantrasyonu, mg O_3 / lt $\times \Sigma$ gaz akımı hacmi, lt

4. Harcanan O_3 için verim hesabı:

a) Σ Kalan O_3 , mg = Yıkama Şişesi I, mg + Yıkama Şişesi II, mg

b) Σ Uygulanan O_3 , mg $\Rightarrow$ 3. adımla hesaplanan

c) Harcanan ozonun verimi:

$$\text{Harcanan } O_3 \text{ yüzdesi} = (\text{Uygulanan } \Sigma O_3 - \text{Kalan } O_3) / \text{Uygulanan } \Sigma O_3$$

5) Atıksuya kullanılan O_3 konsantrasyonu:

a) Kullanılan O_3 miktarı, mg = Σ Uygulanan - Σ Kalan

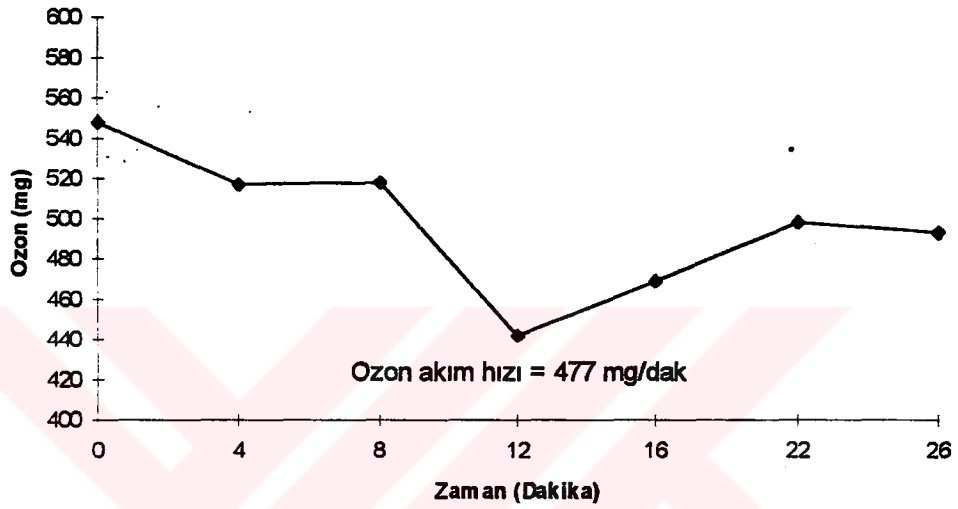
b) Σ Atıksu hacmi, lt

c) Kullanılan O_3 konsantrasyonu, mg / lt = Kullanılan O_3 , mg / Atıksu hacmi, lt

Giriş akımındaki O_3 gazının ölçümü:

Ozon jeneratörünün ticari olarak verilen üretim kapasitesi 28 g / saattir. Bu değere göre dakikada üretilen ozonun 466 mg olması gerekmektedir. KI çözeltisi (20 g/l) hazırlanarak bu gaz akısının ölçümü yapılarak cihazın üretim kapasitesi kalibre edilmiştir. 30 dakikalık sürede 6 ayrı örnekleme ile yapılan

iyodometrik ozon testi sonuçları Şekil 6.4'de verilmiştir. Buna göre ozon jeneratörünün üretim akısı ortalama olarak 477 mg/dk olarak tespit edilmiştir ve tüm deneylerde bu akı ile hesaplama yapılmıştır.



Şekil 6.4 Ozon Üretim Hızının Hesaplanması

Giriş gaz akımındaki ozon konsantrasyonu:

Giriş akımındaki ozon üretim hızı 477 mg/dk olarak tespit edilmiştir. Bu gaz debisi dakikada 5 litrelik bir akımda olduğuna göre;

Ozon gazı konsantrasyonu = $477 \text{ mg/dk} / 5 \text{ lt/dk} = 95.4 \text{ mg/lt}$ dir.

Musluk suyuna uygulanan ozon miktarı (bir saatlik uygulamada)

$$\text{mg O}_3 = 95,4 \text{ mg/lt} \times 60 \text{ dk} = 28620 \text{ mg}$$

Bu hesaplamalar ile giriş akımındaki ozon miktarının kontrolü yapılmış ve bu miktar ile atıksuya harcanan O_3 miktarının hesaplanmasına geçilmiştir.

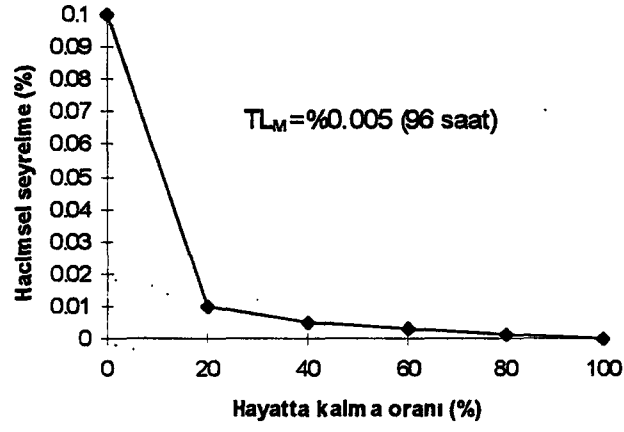
6.4 PESTİSİT ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ OZONLANMASI

Pestisit endüstrisinden alınan atıksu Tehlikeli Atıklar yönetmeliklerinin listelerinde yer alan bir atıktır. Bu açıdan bakıldığında miktar olarak küçük olmasına (20 m^3) karşın gerek organik madde içeriği gerekse içerdiği 2,4 D asit, sikloheksanon, ksilen, gazyağı gibi maddeler nedeniyle tehlikeli özelliğe sahiptir. Atıksu genel form olarak emülsiyon halinde olup süzmeye ve çökelmeye elverişli görülmemektedir. Yağ ve gres parametresi açısından önemli bir miktar yüzen yağlı kısım içermektedir. Bunun gaz yağı kullanımı ve diğer çözücülerden kaynaklandığı düşünülmelidir. Atıksu bu haliyle filtrasyona ve çökeltmeye uygun olmadığı için ancak seyreltme ile emülsiyonun kırıldığı tespit edilmiştir. Bu şekilde atıksuyun kimyasal ve sonrasında biyolojik arıtmaya hazırlanması amacıyla ön ozonlanması düşünülmüştür. Çünkü ozonlama işlemi sonrası atıksuların çökeltme elverişli hale geldiği literatür araştırmalarından ortaya konulmaktadır. Bu düşüncelerden hareketle atıksu bir filtre kağıdından süzme sonrası doğrudan ozonlamaya alınmıştır. 2 saatlik ozonlama sonrası oksidasyon performansı Tablo 6.2'de görülmektedir.

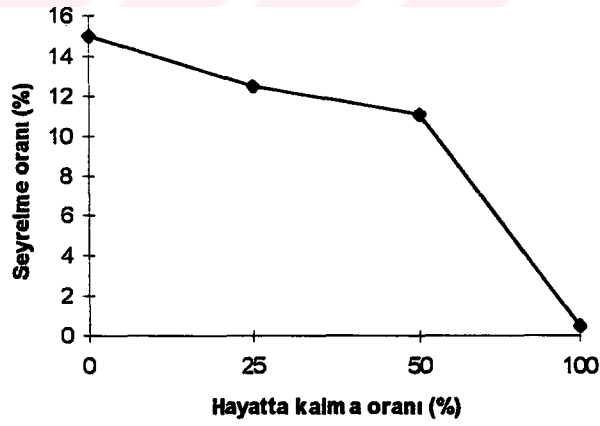
Ozonlanmış Pestisit Atıksularının Zehirlilik Testleri:

Bu testlerin amacı ozonlama ile yapılan oksidasyonun sonucunda atıksuda detoksifikasyon sağlanıp sağlanmadığının araştırılmasıdır. Bu nedenle yapılan balık biyodeneysel sonuçları Şekil 6.5 ve 6.6'da verilmiştir.

Pestisit endüstrisi atıksuyunda yapılan seyreltmelerin hepsinde ani ölümler tespiti üzerinde sentetik iki örnek üzerinde de deney yürütülmüştür. Sentetik örneklerde 400 mg/l 2,4 D asit ve 10 mg/l 2,4 Diklorofenol kullanılmıştır. 2,4 D asidin LC_{50} değeri çok yüksek olup 137 mg/l - 400 mg/l arasındadır [20, 21]. 2,4 Diklorofenol $0,1 \text{ mg/l}$ civarında bir LC_{50} değerine sahiptir. İki bireysel madde üzerindeki deney sonuçları, pestisit atıksuyundaki 2,4 D asit konsantrasyonuna sabit olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 6.5 Pestisit Atıksuyu (Ozonlanmış) Balık Biyodeneyi



Şekil 6.6 2,4 D asit ve 2,4 Diklorofenol (ozonlanmış) Balık Biyodeneyi

Tablo 6.2 Pestisit Endüstrisi Atıksuyunun Ozonla Oksidasyonu

İŞLETME KOŞULLARI			
Atıksu Hacmi		10 lt	
Sirkülasyon Hızı		10 lt / 4 dk	
Voltaj			
Basınç			
Ozon Akım Hızı		5 lt/dk	
O ₂ hava Akım Hızı		5 lt/dk	
O ₃ ÖRNEKLENMESİ			
O ₃ Akım Hızındaki O ₃ Miktarı		477 mg/dk	
Yıkama Şişelerindeki O ₃ Miktarı (şişe 1)		37 mg	
Yıkama Şişelerindeki O ₃ Miktarı (şişe 2)		3 mg/120 dk	
ATIKSU ÖRNEKLENMESİ			
	Ozonlama Süresi (dk)	Giriş (mg/lt)	Çıkış (mg/lt)
KOI	0	12600	-
	15		13560
	30		19210
	60		19400
	120		18000
TOK	0	874	-
	15		2538
	30		3058
	60		3600
	120		4375
2.4 D ASİT	0	137	-
	15		102
	30		-
	60		22
	120		7
pH		9-9,5	
Yağ ve Gres (mg/lt)		1800	1200
Cl		300	-

Ozonlanmış Pestisit Atıksuyunun Kimyasal Çöktürme Deneyleri:

Bu deneyler ozonlanmış organik içerikli atıksuların kimyasal çöktürmeye meyilli olmaları nedeniyle amaçlanmıştır. Bu nedenle aşağıda verilen deney serisi uygulanmıştır. Bunlar;

- 19000 mg/lt KOI içeren ozonlanmış atıksuya
 1. 200 mg/lt FeCl_3 , 1 mg/lt polielektrolit
 2. 400 mg/lt FeCl_3 , 1 mg/lt polielektrolit
 3. 800 mg/lt FeCl_3 , 1 mg/lt polielektrolit
- ozonlanmış atıksuyun 1/10 seyreltisine, KOI: 1900
 4. 200 mg/lt FeCl_3 , 1 mg/lt polielektrolit
 5. 400 mg/lt FeCl_3 , 1 mg/lt polielektrolit
 6. 800 mg/lt FeCl_3 , 1 mg/lt polielektrolit

Jar test sonuçları ile izlenen KOI performansı 800 mg/lt FeCl_3 ve polielektrolit kullanımında en yüksek değerine ulaşmaktadır. Tablo 6.3'de kimyasal çöktürme ile oluşan KOI giderimleri verilmiştir.

Tablo 6.3 Ozonlanmış Pestisit Atıksuyu Kimyasal Çöktürme Deneyleri

ÖRNEK	FeCl_3 dozajı (mg/lt)	KOI (mg/lt) (GİRİŞ)	KOI (mg/lt) (ÇIKIŞ)	KOI GİDERİM VERİMİ (%)
2 sa ozonlanmış	200	17800	7800	56
2 sa ozonlanmış	400	17800	6700	62
2 sa ozonlanmış	800	17800	6000	66
1/10 seyrelme	200	1780	890	50
1/10 seyrelme	400	1780	820	53
1/10 seyrelme	800	1780	680	62

2 saat süreyle ozonlanmış örnek üzerinde 2 ayrı test yürütülmüştür. Bunlardan biri örneklerin 10 kez seyreltilmesidir. Bunun nedeni endüstrideki zararlı atıksuyun konvansiyonel atıksu arıtım sisteminde biyolojik arıtmaya girmeden önce evsel su ile 10 kez seyrelmesidir. Bu seyrelmenin atıksudaki emülsiyonu kırdığı kimyasal arıtma çalışmasında da ayrıca tespit edilmiştir.

6.5. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Atıksu Karakterizasyonu: Atıksu, endüstride 2, 4 D asit formülasyonunda sıklıkla kullanılan çözücüler olan ksilen, sikloheksanon ve gaz yağı gibi maddelerden bu çözücülerin geri kazanılması ve reaktör yıkamaları ile kullanılmayacak hale gelen çözücüler karışımını içeren zararlı atık formundadır. Bu haliyle 2-2, 5 m³ olan atık çamaşırhane atıksuları ile (proses atıksuyu olarak değerlendirilmelidir) birlikte 20 m³'e yakın bir hacme ulaşmakta ve atık karakteri 10 kez seyrelmektedir. Zararlı atık formundaki atığın KOI' si 44000 mg/lt ile 160000 mg/lt arasında değişmektedir. Oysa çamaşırhane suyu seyrelmesi ile bulunan değerler 10000-15000 mg/lt arasındadır. Her iki atıksu için KOI değerlerinin bu kadar yüksek olmasının KOI deneyine girişim olduğu varsayımı ile bu tür atıkların TOK analizi ile değerlendirilmesi düşünülmüştür. Yapılan TOK analizleri toplam karbon değerinin atıklar için KOI değerinin 1/20' si civarında olduğunu göstermektedir. TOK analizleri ilk atık için 7000 mg/lt ve seyrelen atık için 680 mg/lt değerlerinde bulunmuştur. KOI ile TOK arasındaki bu farkın atıktaki gaz yağı, ksilen ve sikloheksanon gibi maddelerin oksitlenme sırasında ara ürünlerinin KOI deneyini girişimlediği düşünülmelidir. Atıktaki en önemli bireysel parametre olarak 2, 4 D asitin analizi yapılmış ve ortalama 137 mg/lt olarak saptanmıştır. Parathion, klorprifos ve propanil gibi diğer ölçülebilecek pestisit türlerinin atıksudan ekstraksiyonu için prosedürler ya mevcut değildir ya da zor ve zahmetlidir. Bu nedenle en uygun izlenecek parametre olan 2, 4 D asit seçilmiş ve yüksek basınçlı likit

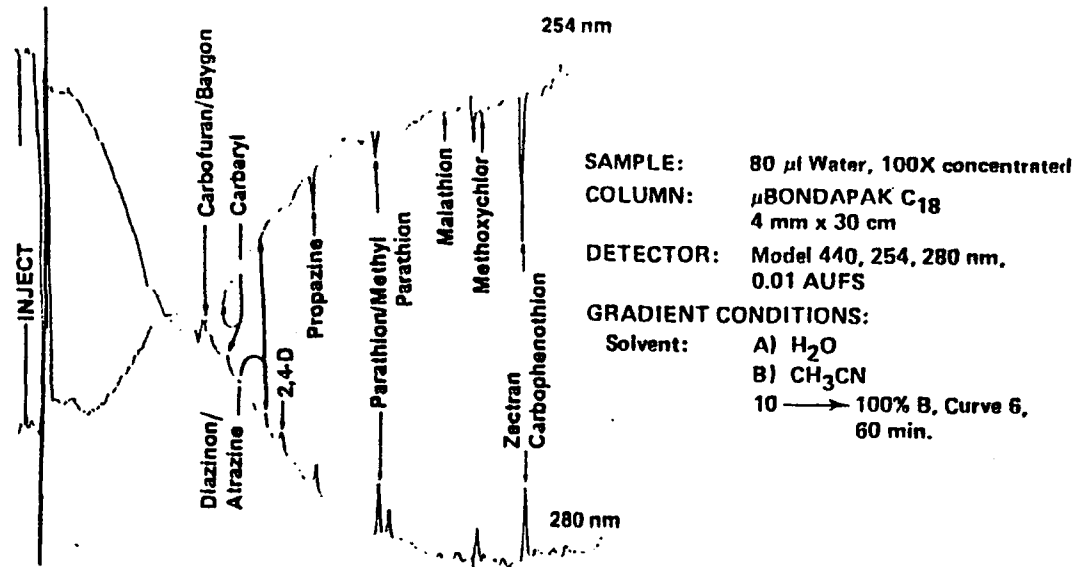
kromatografi (HPLC) ile ölçümü yapılmıştır. Kullanılan yöntem ve ölçüm koşulları aşağıda verilmiştir.

2, 4 D Asit Ölçüm Yöntemi: HPLC Yöntem Sayısı B/QC/F-10

HPLC:	GC 438 Packard
Dedektör:	FID
Akım:	1.5 ml
CS:	0.5
At:	32
λ :	254
p:	110 psig
Ans:	0.01 (hassasiyet)
t:	30° C

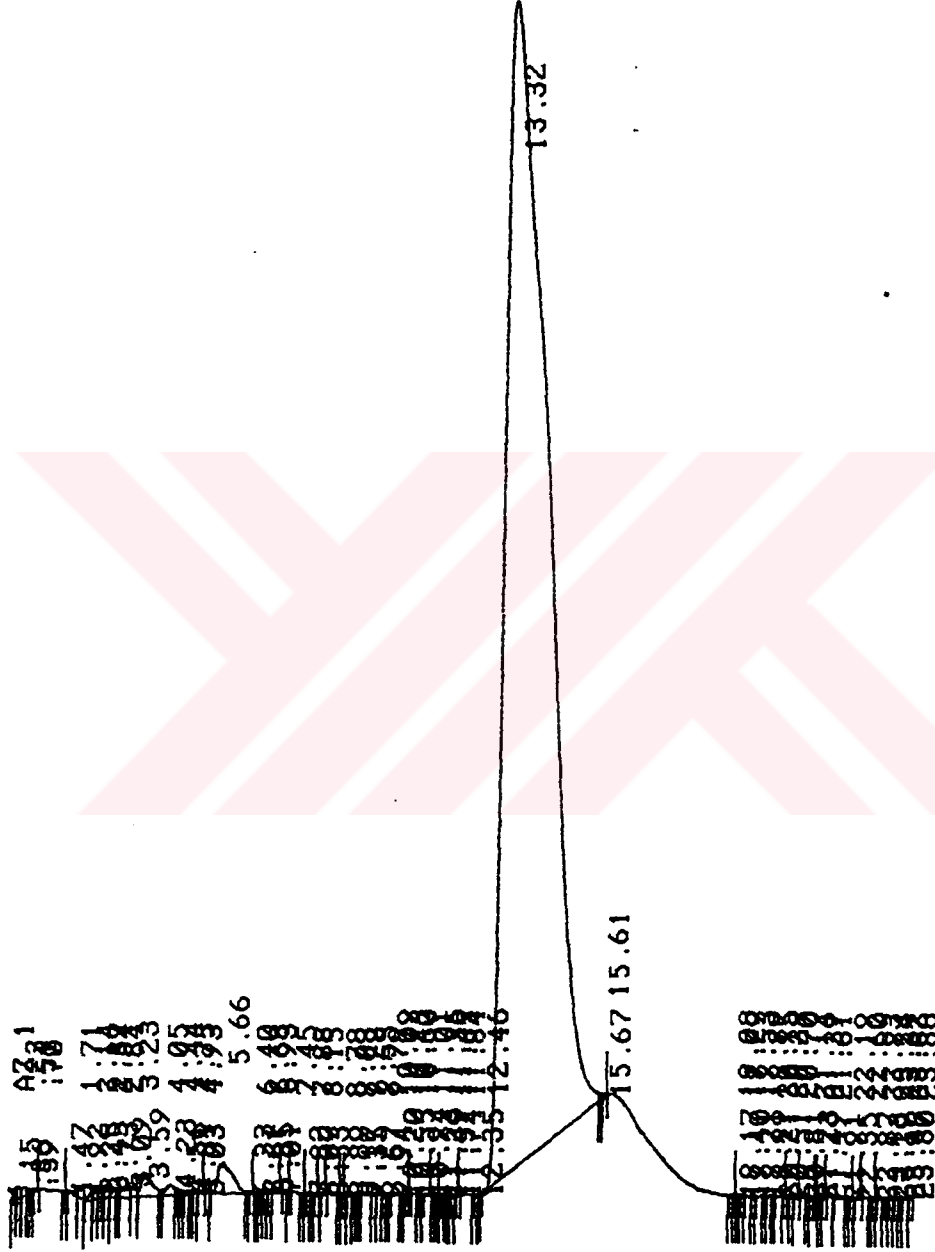
HPLC ölçüm yönteminde atıksudan 2, 4 D' nin ayrılması için SEP-PAK C-18 kartuj ile süzme yapılmış ve kartujda kalan kısım 1 ml asetoneitril ile çözülüp 20 μ l kolona enjeksiyon yapılmıştır [22].

Şekil 6.7'de tarım ilaçları içeren su ve atıksulardan yukarıda verilen yöntemle pestisitlerin ayrılması görülmektedir.



Şekil 6.7 Atıksu ve Yağmur Sularından Tarım İlaçlarının Ayrılması

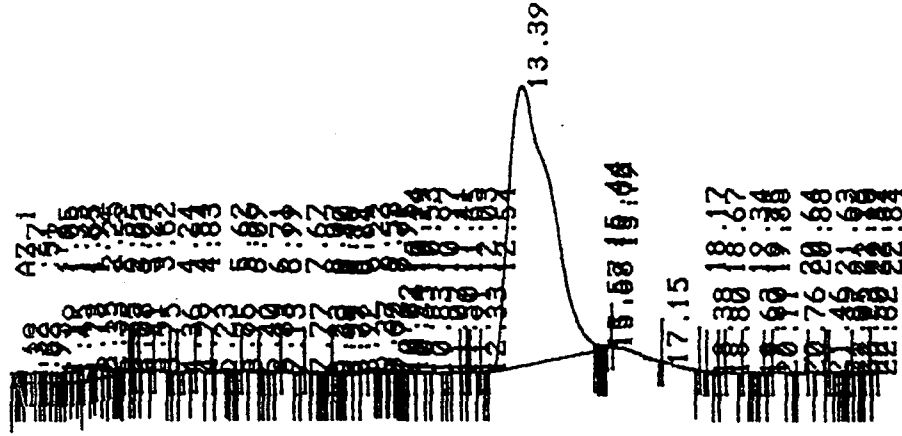
Şekil 6.8, 6.9, 6.10' da ise atıksu giriş örneğinde yapılan 2, 4 D asit analizi ile kimyasal arıtma geçirmiş suda ve aktif karbon filtrelerinden çıkış suyundaki 2, 4 D asit pikleri verilmiştir.



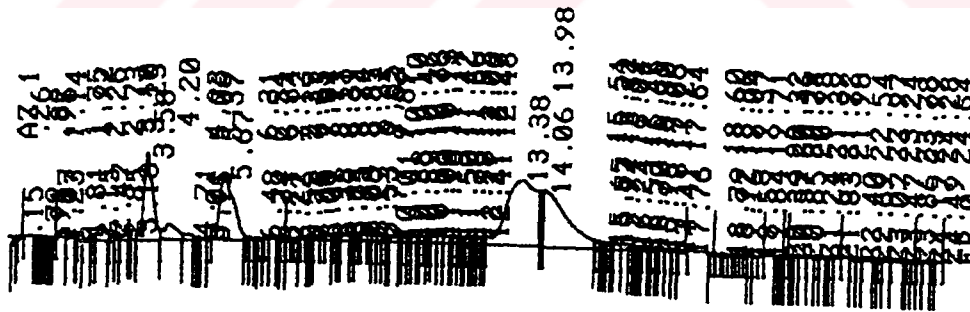
Atıksu Giriş Nümunesi 2,4-D Analizi = 137 mg/lt
 Σ COD 116 121 mg/lt

Şekil 6.8 Atıksu Girişindeki 2,4 D Asit Konsantrasyonu

Kimyasal Arıtma Çıkışı
Suda 2,4-D Analizi : 38,84 mg/l



Şekil 6.9 Kimyasal Arıtma Geçirmiş Suda 2, 4 D Asit Konsantrasyonu



Fiziksel Arıtma
Filtre Çıkışı : 3,9 mg/l

Şekil 6.10 Aktif Karbon ve Hidroantrasit Filtre Çıkışı Suyundaki 2,4 D Asit Konsantrasyonu

Atıksuda bulunan 2, 4 D asidin gerek kimyasal arıtmada gerekse ozonlama prosesi sonucu % 95 oranında giderildiği görülmektedir. Ancak diğer bireysel parametreler için bunun ne şekilde olduğu incelenmelidir. Bu haliyle fenolün ozon ile ilgili oksidasyon adımlarının benzerlerinin 2, 4 D asit ve ksilen üzerinde de gerçekleştiği düşünülmektedir.

Pestisit Atıksuyunun Ozonlanması: Yukarıda karakterizasyonu verilen atıksuyun ozonlanmasındaki ilk amaç atıksu içindeki yüksek organik içeriğinin okside edilmesidir. Bu amaçla atıksuya harcanan ozon aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Uygulanan Ozon:	$95.4 \text{ mg/l} \times 5 \text{ lt/dk} \times 120 \text{ dk}$ $= 57240 \text{ mg}$
Atıksu Hacmi:	10 lt
Atılan Ozon Gazı:	$37 \text{ mg/l} + 4 \text{ mg/l}$ $= 41 \text{ mg/l} \text{ (1 ve 2 nolu yıkama şişeleri)}$
Atıksuya Harcanan Ozon:	$5724 \text{ mg/l} - 41 \text{ mg/l}$ $= 5683 \text{ mg/l}$
Atıksuya Harcanan Ozon	
Verimi:	$(5724 - 41) / 5724$ $= \% 99.28$
Atıksuya Harcanan Ozon	
Konsantrasyonu:	$57200 \text{ mg} / 10 \text{ lt}$ $= 5.7 \text{ g/t atıksu}$

Atıksuyun çok yüksek ozon konsantrasyonunu tükettiği görülmektedir. Buna karşın KOI konsantrasyonu da zaman aralıklarında alınan örneklerde giderek bir artış görülmektedir. 12000 mg/l KOI içeren atıksuyun 15 dk ozonlama sonucunda 13560' a ve 1 saat sonra ise 19400' e yükseldiği görülmektedir. Bu durum iki şekilde değerlendirilebilir.

1. Ozonlanan organik maddelerin hiç bir şekilde tam okside olmadıkları ve ara ürünlere dönüştükleri düşünülmelidir.
2. Ozonun elektrofilik atakları ile özellikle fenolik gruplar ve çift bağlı alifatik ve siklo bileşikler üzerinde standart KOI deneyindeki K_2CrO_7 redükleyerek pozitif hata vermektedir.

Bu nedenle organik madde izlemede TOK deneyine başvurulmuştur. Ancak burada da 674 mg/lt gibi giriş TOK değeri 30 dakikada 3058 mg/lt ve 2 saat sonunda 4375 mg/lt' ulaşmıştır. Bu deney için ortaya çıkan girişim ise şu şekilde değerlendirilebilir:

1. TOK cihazı CO_2 oluşumu sonrası NaOH kapağı ile volümetrik ölçüm yapıyorsa ozonun elektrofilik atak öncesi oluşturduğu "karbonil oksit" (Zwitter iyonu) CO_2 gibi bir asidik oksit gibi davranarak pozitif hata getirmektedir.
2. Eğer TOK cihazı CO_2 'e yakma sonucu oluşan gazların manometrik ölçümü ile çalışıyorsa oluşan yanma gazları içinde herhangi bir gazın CO_2 gibi girişim yaptığı düşünülmelidir.

Yukarıda girişimler nedeniyle atıksuyun 2 saatlik ozonlanması sonucu toplam organik madde içeriğindeki oksitlenmenin izlenemeyeceği görülmüştür. Bu nedenle 2, 4 D asidin ölçümü yapılmış ve 137 mg/lt olan giriş değerinin ozonlama sonrası 1-3 mg/lt' ye kadar düştüğü saptanmıştır. Ancak bu tam bir oksidasyon olmayıp bilinmeyen ara ürünler organik içeriğini hala korumaktadır.

Ozonlanmış Atıksuyun Zehirlilik Deneyleri: Atıksuyun ozonlandıktan sonra detoksifikasyonunu saptamak amacıyla yapılan balık biyo deneylerinde TL_m (96 sa) değeri çok yüksek bulunmuştur. Bunun atıksuyun kendi zehirliliği dışında ozonla oluşan ara ürünleri ve oluşan hidroperoksitler ve hidroksi radikallerin etkisiyle olabileceği düşünülmelidir. Ancak 2, 4 D asit (400 mg/lt) ve 2, 4 DCP (10 mg/lt) ile bir sentetik örnekte yapılan deney sonuçları

ilkinden 100 kez daha düşük bir zehirlilik seyrelme faktörü ortaya koymaktadır. Bu nedenle pestisit atıksuyundaki esas zehirlilik nedeni olan maddelerin siklohekzanon, ksilen ve diğer pestisit türleri olduğu düşünülebilir. Sentetik örnekten farklı olarak atıksudaki emülsiyonların, özellikle yağ ve gres formundaki maddelerin zehirliliği çok yükselttiğini söylemek mümkündür.

Ozonlanmış Atıksuyun Kimyasal Arıtılması: Ozonlamanın organik içerikli atıksuların kimyasal çöktürme aktivitesini yükselttiğinden hareketle yapılan kimyasal çöktürme deneylerinde organik maddenin % 50-66 arasında giderim verimlerine ulaştığı görülmektedir. Bu deneylerin izlenmesinde KOI kullanılmıştır. Buna rağmen burada KOI' ye bir girişim olmadığı görülmektedir. Bu durum şu şekilde değerlendirilebilir:

1. Ozonlanan atıksuyun kimyasal çöktürme sonrası KOI deneyine girişim yapmamış olması emülsiyonun kırılması ve çökme ile girişim yapan faktörlerin çamura alınmış olmasıdır.
2. Kimyasal çöktürmede kullanılan koagülant ve polielektrolitlerin, çöktürme öncesi KOI girişimi yapan maddeleri (hidro-hidroksi peroksitler) bozması ve/veya çöktürmesidir.
3. Ozonlanan pestisit atıksuyunun KOI girişimi emülsiyondaki maddelerden kaynaklanmaktadır. Kimyasal çöktürmede seyrelme ile emülsiyonun kırılması ve giderim verimi artması bu düşüncüyü kuvvetlendirmektedir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada gerek literatür araştırması gerekse endüstri üzerinde yapılan deneysel çalışmalar ile varılan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. İncelenen atıksu K 043 ve K 099 EPA zararlı atık kod numaraları ile verilmiş bir zararlı atıktır. Bu zararlı atığın tespiti RCRA ve EPA tarafından verilen listelerden (K tipi, Spesifik Kaynaklardan Gelen Zararlı Atıklar) K tipi listeden yapılmıştır. Atığın bu listedeki tanımı ise;

K 043: 2,4 D' nin üretiminden gelen 2, 6 Diklorofenol atığı

K 099: 2,4 D' nin üretiminden gelen işlenmemiş atıksular olarak yapılmaktadır.

27 Ağustos 1995 tarih ve 22387 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği " çerçevesinde ise atıksu Ek-3 listesindeki A 651 kod numarası ve "Farmasotiklerin, pestisitlerin, biyositlerin ve yabancı ot öldürücülerin üretimi" tanımı, EK-5 Tehlikeli Atık listesindeki Y 4 kod numarası ile "Biyositlerin ve fitofarmasotiklerin üretiminden" tanımı, Y 39 kod numarası ve tanımı ile tekrarlanarak fakat saptanmadan verilmektedir.

2. Endüstrinin incelenmesiyle proseslerden oluşan ve yasal açıdan tespiti yapılan bu atığın "atık minimizasyonu" yöntemleri ile bu şekilde oluştuğu ve yönetildiği görülmektedir. Farklı olarak Türkiye'deki yasal çerçeve gereği atıksu zararlı atık olmasına rağmen "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği" çerçevesinde mikrokirleticiler gibi konvansiyonel atıksu arıtım sistemi içinde arıtmakta ve bu yönetim biçimi ile atık yanlış yönlendirilmektedir.

Çamaşırhanır suları ile seyrelme sonrasında evsel su ile olan seyrelmeler atığı zararlı atık formundan çıkarmaktadır. Oysa ki sadece tükenmiş çözücü ve temizleme solventleri kalıntıları olarak tespit edilen atık 2-2.5 m³/gün dür ve bu atığın minimizasyonu yöntemlerinde kontrollü yakma ile yönetilmelidir.

3. Tespit edilen zararlı atığın ozonlama ile organik madde içeriğinin oksidasyonu tek başına yararlı değildir. Ön ozonlama ile kimyasal arıtmaya ve sonrasında biyolojik arıtmaya gönderilmesi yararlı bir arıtma yöntemi olabilir. Ön ozonlamanın en büyük yararı böyle bir arıtma sisteminin içindeki kimyasal arıtma verimlerini arttırmasını ve aktif karbon gibi pahalı ve ikincil kirlletici oluşturan sistemleri ortadan kaldırması olabilir.

4. Atıksuyun ozonlanması ile zehirlilik değeriinde düşme görülmemiştir. Ozonlamanın ön ozonlama ile değil arıtım sonrası ozonlama ile detoksifikasyona yararlı olabileceği düşünölmelidir.

5. Pestisit endüstrisi atıksuyunun emülsiyon formunda kimyasal arıtma için elverişli olmadığı görölmektedir. Ancak ozonlama sonrası KOI giderim veriminde % 60 gibi yüksek bir değere ulaşmaktadır.

Yukarıda varılan sonuçlara göre adı geçen atıksu için ozon oksidasyonu ile organik madde gideriminin izlenme açısından başarısız olduğu görölmektedir. Bu nedenle;

1. Yüksek organik içerikli atıksuların ozonla oksidasyonunda izleme parametresi olarak KOI' nin ve TOK' un yerine bireysel parametrelerin özellikle gaz kromatografik yöntemlerin kullanılması
2. Oksidasyon adımlarının ortaya konması amaçlanmıyorsa gaz kromatografi ve kütle spektroskopisi kullanımı ile ara ürünlerin tespit edilmesi
3. Pestisit endüstrisi atıksuyunun seyreltilerek (evsel suyla) emülsiyonun kırılması ve daha sonra kimyasal olarak arıtıma geçilmesi

4. Ozonlamanın ön ozonlama olarak değil arıtma bütünü içinde üniteler öncesi kullanılması. Örneğin biyolojik arıtma için ön ozonlamanın incelenmesi
 5. KOİ ve TOK ile izlemedeki girişimlerin hangi maddelerden kaynaklanığını araştırmak için özellikle siklohekzanon ve ksilen ile yapılan sentetik örneklerin ozonlanması
- önerilerine yer vermek mümkündür.



KAYNAKLAR

- [1] **TALINLI, İ.**, "Zararlı Atıkların Tanımı ve Yönetimi", İTÜ Araştırma Fonu Projesi 1. Gelişme Raporu, (Kasım 1995)
- [2] **Hazardous Waste Management**, World Health Organization Copenhagen, United Nations Environment Programme, 1982, Nairobi.
- [3] **Solving the Hazardous Waste Problem**, EPA's RCRA Program, Office of Solid Waste Washington DC 20460, EPA/530-SW-86-037, (1986)
- [4] **VURAL, Z.**, "Zararlı Atıkların Yönetim Planlaması ve Uygulaması" , Yüksek Lisans Tezi, (Ocak 1995)
- [5] **RCRA Hazardous Waste Handbook**, 10th Edition, R.M. Hall, Jr., R.E.Schwartz, N.S.Bryson, R.C.Davis,Jr., B.G.Donohue, Crowell&Moring, Government Institutes, Inc., ISBN: 0-86587-355-0, October, (1993)
- [6] **Zararlı Atıkların Kaynakları ve Yönetimi**, İlhan Talınlı, Katı Atık Tanımı, Toplanması ve Uzaklaştırılması, Kurs Notları, Katı Atık Kirlenmesi Araştırma ve Denetimi Türk Milli Komitesi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 10-15 Aralık 1990
- [7] **Hazardous Waste Processing Technology**, Yen-Hsiung Kiang, Amir A. Metry, Ann Arbor Science Publishers Inc., ISBN 0-250-40411-7, Michigan (1982)
- [8] **Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment**, Stanley E. Manahan, Lewis Publishers, Inc., ISBN 0-87371-209-9, Michigan, (1990)
- [9] **EKİNCİ, E.,SAMSUNLU, A., TÜNAY, O.**, "Tehlikeli Atıklar" Basılmamış Ders Notları, (1995)
- [10] **Notification of Regulated Waste Activity**, United States Environmental Protection Agency, July, (1990)
- [11] **Hazardous Waste Management System**, Environmental Protection Agency, Book 2, Vol. 45, No. 98, pp. 33063-33285, May 19, (1980)
- [12] **Industrial Hazardous Waste Management**, United Nations Environment Programme, Industry and Environment, Special Issue, No.4, ISBN 0378-9993, (1983)

- [13] **Environmental Law Book**, 12th Edition Government Institutes, Inc. Rockville, MD, (1993)
- [14] **Hazardous Waste Regulations**, Hazardous Waste Regulation Program, New Jersey Department of Environmental Protection&Energy, April (1992))
- [15] **EPA, Guides to Pollution Prevention, The Pesticide Formulating Industry**, EPA/625/7-90-004, (Şubat 1990)
- [16] **BUGAY S.**, "Pestisit Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü ve Atık Minimizasyonu Yönergesi", Bitirme Ödevi, (Haziran 1995)
- [17] **Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği**, Çevre Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 22387, 27 Ağustos 1995, s.193-302
- [18] **TALINLI İ., TALINLI E.N., ELDEM N., BAYHAN H.**, "Agro-San Kimya San. ve Tic. A.Ş. Atıksularının Suda Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Açısından Araştırma Raporu", (Eylül 1994)
- [19] **Development of Design and Operational Criteria for Wastewater Treatment**, Carl E. Adams, Jr., Davis L. Ford, W. Wesley Eckenfelder, Jr., CBI Publishing Co., Inc. ISBN 0-937976-00-8, (1981)
- [20] **R.C. SPEHAR, A.E. LEMKE, Q.H. PICKERING, T.H. ROUSH, R.C. WPFC** "Effects of Pollution on Freshwater Fish", EPA, Duluth, pp.1028-1067, (HAZİRAN 1981)
- [21] **ORHON D., TALINLI İ., TÜNAY O.**, "The Fate of 2,4 D in Microbial Cultures" Water Research Vol. 23, No. 11, pp.1423-1430, (1989)
- [22] **CIPAC METHOD**, prepared by the Phenoxyalkanoic Herbicides Panel of PAC-GB, Chairman: J.K. Bailey, (1981)

EKLER



F ve K Tipi Zararlı Atıklar Listeleri

Endüstri ve EPA Zararlı Atık No.	Zararlı Atık	Zarar Kodu
Genel : F001.....	Yağ gidermede kullanılan, aşağıdaki kullanılmış halojenli solventler: Tetrakloroetilen, trikloroetilen, metilen klorür, 1,1,1-trikloroetan, karbon tetraklorür ve klorlu floro karbonlar; F002, F004, F005 'te listelenen halojenli solventlerin biri veya fazlasını kullanımdan önce hacimce toplamın % 10'u veya fazlası halinde bulunduran tüm kullanılmış solvent karışımları; kullanılmış solvent karışımları ve diğer solventlerin geri kazanımından gelen dip kalıntıları	(T)
F002.....	Aşağıdaki kullanılmış halojenli solventler: Tetrakloroetilen, metilen klorür, trikloroetilen, 1,1,1-trikloroetan, klorobenzen, 1,1,2-trikloro-1,2,2-trifloroetan, orto-diklorobenzen, triklorofloro metan ve 1,1,2-trikloroetan; F001, F004, F005 'te listelenen halojenli solventlerin biri veya fazlasını kullanımdan önce hacimce toplamın % 10'u veya fazlası halinde bulunduran tüm kullanılmış solvent karışımları; kullanılmış solvent karışımları ve diğer solventlerin geri kazanımından gelen dip kalıntıları	(T)
F003.....	Aşağıdaki kullanılmış halojenli olmayan solventler: Ksilen, aseton, etil asetat, etil benzen, etil eter, metil izobutil keton, n-butil alkol, sikloheksanon ve metanol - sadece yukarıdaki halojensiz solventleri kullanımdan önce içerdiği bilinen tüm solvent karışımları; F001, F002, F004 ve F005'de listelenen solventlerin 1 veya fazlasını kullanımdan önce hacimce %10 ve fazlası halinde içeren kullanılmış solvent karışımları; bu solvent karışımlarının geri kazanımından gelen dip kalıntıları	(I)
F004.....	Aşağıdaki kullanılmış halojensiz solventler: Krezol ve kresilik asit, ve nitrobenzen; F001, F002 ve F005 ile listelenen yukarıdaki halojensiz solventlerden biri veya fazlasını kullanımdan önce toplamın %10'u ve fazlası halinde içeren kullanılmış solvent karışımları; bu solvent karışımlarının geri kazanılmasından gelen dip kalıntıları.	(T)
F005.....	Aşağıdaki kullanılmış halojensiz solventler: Toluen, metil etil keton, karbon sülfür, izobutanol, piridin, benzen, 2-etoksietanol ve 2-nitropropan; F001, F002 ve F004 ile listelenen yukarıdaki halojensiz solventlerden biri veya fazlasını kullanımdan önce toplamın %10'u ve fazlası halinde içeren kullanılmış solvent karışımları; bu solvent karışımlarının geri kazanılmasından gelen dip kalıntıları.	(I,T)
F006.....	Aşağıdaki prosesler haricindeki elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen atıksuların arıtım çamurları: (1) Sülfirik asit ile alüminyum anotlaştırması, (2) Karbon çelik üzerine kalay kaplanması, (3) Karbon çelik üzerine çinko kaplanması, (4) Karbon çelik üzerine alüminyum veya çinko-alüminyum kaplanması, (5) karbon çelik üzerine kalay, çinko ve alüminyum kaplanma ile ilgili temizleme, sıyırma işlemleri ve (6) alüminyumun öğütülmesi ve kimyasal işlenmesi.	(T)
F019.....	Kimyasal dönüşüm ile alüminyumun kaplanmasından gelen atıksuların arıtım çamurları.	(T)
F007.....	Elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen kullanılmış siyanür kaplama banyo çözeltileri.	(R,T)
F008.....	Proseste siyanür kullanarı elektrolitik kaplama banyolarından gelen kaplama banyosunun dip kalıntıları.	(R,T)
F009.....	Proseste siyanür kullanarı elektrolitik kaplama işlemlerinden gelen temizleme banyosu çözeltileri ve sıyırma kalıntıları	(R,T)

F010.....	Proseste siyanür kullanan metal ısıt işlemlerinden gelen yağlı banyoların kalıntıları.	(R,T)
F011.....	Metal ısıt işlemlerinden gelen tuz banyosunun siyanür içeren temizleme çözeltileri.	(R,T)
F012.....	Proseste siyanür kullanan metal ısıt işlemlerinden gelen atıksu arıtım çamurları.	(T)
F024.....	Serbest radikal katalitik prosesleri ile, 1'den 5'e karbon içeriği olan, klorlu alifatik hidrokarbonların üretiminden gelen distilasyon kalıntıları, ağır dip kalıntıları, katranlar ve reaktör temizleme atıklarını içeren atıklar. Bu listeleme toz bakiyeler, kullanılmış filtreleri ve filtre yardımcı malzemeleri, kullanılmış kurutucu maddeleri; atıksu, atıksu arıtım çamurları, kullanılmış katalizörler ve 261.32'de listelenen atıkları içermez.	(T)
F020.....	Tri- veya tetraklorofenol veya bunların pestisit türevlerini üretmek için kullanılan maddelerin üretiminden gelen atıklar(hidrojen klorür saflaştırılmasından gelen kullanılmış karbon ve atıksular hariç) (Yukarıdaki liste çok saf 2,4,5-triklorofenolden hegzaklorofen üretimi atıklarını içermez)	(H)
F021.....	Pentaklorofenol veya türevlerinin üretiminden gelen atıklar (hidrojen klorür saflaştırılmasından gelen kullanılmış karbon ve atıksular hariç)	(H)
F022.....	Alkali koşullar altında tetra-, penta-, veya hegzaklorobenzenlerin üretiminden gelen atıklar (hidrojen klorür saflaştırılmasından gelen kullanılmış karbon ve atıksular hariç) (Yukarıdaki liste çok saf	(H)
F023.....	Tri- ve tetraklorofenollerin üretiminden gelen atıklar (hidrojen klorür saflaştırılmasından gelen kullanılmış karbon ve atıksular hariç) (Yukarıdaki liste çok saf 2,4,5-triklorofenolden hegzaklorofen üretimi atıklarını içermez)	(H)
F026.....	Alkali koşullar altında tetra-, penta-, veya hegzaklorobenzenin fabrikasyonu için kullanılan cihazlarda kalan reaktan, ara ürün veya formülasyon bileşeni maddelerinden gelen atıklar	(H)
F027.....	Tri,tetra veya pentaklorofenol içeren veya bu klorofenollerin türevlerini içeren kullanılmamış standart dışı formülasyonlar (Yukarıdaki liste çok saf 2,4,5-triklorofenolden hegzaklorofen üretimi atıklarını içermez)	(H)
F028.....	EPA Zararlı Atık No. F020, F021, F022, F023, F026 ve F027 ile kirlenmiş toprakların termal arıtımı veya yakılmasından gelen kalıntılar.	(T)

R: Reaktif, T:Toksik, H:Zararlı, I:Tutuşabilir, C: Kanserojen

Endüstri ve EPA Zararlı Atık No.	Zararlı Atık	Zarar Kodu
Ahşap Koruma: K001.....	Kreosot ve/veya pentaklorofenol kullanan ahşap koruma proseslerinden gelen atıksuların arıtımı sonucu oluşan dip çökeltilme çamuru.	(T)
İnorganik Pigmentler: K002.....	Krom sarısı ve oranj pigmentlerinin üretiminden gelen atıksu arıtım çamurları.	(T)
K003.....	Molibdat oranj pigmentlerinin üretiminden gelen atıksu arıtım çamuru.	(T)
K004.....	Çinko sarısı pigmentlerinin üretiminden gelen atıksu arıtım çamurları.	(T)
K005.....	Krom yeşil pigmentlerinin üretiminden gelen atıksu arıtım çamuru.	(T)
K006.....	Krom oksit yeşil pigmentlerin (sulu veya susuz) üretiminden gelen atıksu arıtım çamurları.	(T)
K007.....	Demir mavi pigmentlerin üretiminden gelen atıksu arıtım çamurları.	(T)
K008.....	Krom oksit yeşili pigmentlerin üretiminden gelen fırın kalıntıları.	(T)
Organik Kimyasallar: K009.....	Etilenden asetaldehitin üretiminden gelen dip kalıntıları.	(T)
K010.....	Etilenden asetaldehit üretimi sırasında distilasyon yan ürünleri.	(T)
K011.....	Akrilonitrilin üretiminde atıksu sıyırıcılarından gelen dip akımı.	(R,T)
K013.....	Akrilonitrilin üretiminde asetonitril kolonundan gelen dip kalıntıları.	(R,T)
K014.....	Akrilonitrilin üretiminde asetonitril saflaştırma kolonunun dip kalıntıları.	(T)
K015.....	Benzil klorürün distilasyonundan gelen distilasyon cihazı dip kalıntıları.	(T)
K016.....	Karbon tetraklorürün üretiminden gelen distilasyon kalıntıları veya ağır ürünler.	(T)
K017.....	Epiklorohidrinin üretiminde saflaştırma kolonundan gelen dip kalıntıları.	(T)
K018.....	Etil klorür üretiminde ayırma kolonundan gelen ağır ürünler.	(T)
K019.....	Etilen diklorür üretiminde etilen diklorürün distilasyonundan gelen ağır ürünler.	(T)
K020.....	Vinil klorür monomer üretiminde vinil klorürün distilasyonundan gelen ağır ürünler.	(T)
K021.....	Florometan üretiminden gelen sıvı kullanılmış antimon katalizörünün atığı	(T)
K022.....	Kümen'den fenol ve asetonun üretiminde distilasyon kolonu dip katranları.	(T)
K023.....	Naftalinden fitalik anhidritin üretiminde distilasyonun hafif ürünleri.	(T)
K024.....	Naftalinden fitalik anhidritin üretiminde distilasyon dip kalıntıları.	(T)
K093.....	Orto-ksilenden fitalik anhidritin üretiminde distilasyon hafif ürünleri.	(T)

K094.....	Orto-ksilenden fitalik anhidritin üretiminde distilasyon dip kalıntıları.	(T)
K025.....	Benzenin nitrolanmasıyla nitrobenzen üretiminden gelen distilasyon dip kalıntıları.	(T)
K026.....	Metil etil piridinlerin üretiminden gelen sıyırma kalıntıları.	(T)
K027.....	Toluen diizosiyanat üretiminden gelen santrifüj ve distilasyon kalıntıları.	(R,T)
K028.....	1,1,1-trikloroetanin üretiminde hidroklorlama reaktöründen gelen kullanılmış katalizörler.	(T)
K029.....	1,1,1-trikloroetanin üretiminde istim sıyırıcıdan gelen atıklar.	(T)
K095.....	1,1,1-trikloroetanin üretiminden gelen distilasyon dip kalıntıları.	(T)
K096.....	1,1,1-trikloroetanin üretiminde ağır ürünler kolonundan gelen kalıntılar.	(T)
K030.....	Trikloroetilen ve perkloroetilenin birlikte üretiminde kolon dip kalıntıları.	(T)
K083.....	Anilin üretiminde distilasyon dip kalıntıları.	(T)
K103.....	Anilin üretiminde anilinin ekstraksiyonu prosesi kalıntıları.	(T)
K104.....	Nitrobenzen/anilin üretiminde oluşan birleşik atıksu akımları.	(T)
K085.....	Klorobenzenin üretiminde distilasyon veya ayırma kolonu dip kalıntıları.	(T)
K105.....	Klorobenzen üretiminde reaktör yıkama adımıyla oluşan ayrık sıvı akımı.	(T)
K111.....	Toluenden dinitrotoluen üretiminde ürün yıkama suları.	(C,T)
K112.....	Dinitrotoluenden toluendiaminin üretiminde kurutma kolonundan gelen reaksiyon yan ürün suyu.	(T)
K113.....	Dinitrotoluenden toluendiaminin üretiminde toluendiaminin saflaştırılmasından gelen kondensasyon sıvıları.	(T)
K114.....	Dinitrotoluenden toluendiaminin üretiminde toluendiaminin saflaştırılmasından gelen yan ürünler.	(T)
K115.....	Dinitrotoluenden toluendiaminin üretiminde toluendiaminin saflaştırılmasından gelen ağır kalıntılar.	(T)
K116.....	Toluendiaminden toluen diizosiyanatın üretiminde solvent geri kazanma kolonundan gelen organik kondensatlar.	(T)
K117.....	Etenden etilen dibromür üretiminde reaktör gaz yıkayıcıdan gelen atıksular.	(T)
K118.....	Etenden etilen dibromürün üretiminde etilen dibromürün saflaştırılmasından gelen kullanılmış adsorbent katılar.	(T)
K136.....	Etenden etilen dibromürün üretiminde etilen dibromürün saflaştırılmasından gelen dip kalıntıları	(T)
İnorganik Kimyasallar:		

K071.....	Klor üretiminde civa hücresi prosesinden gelen saflaştırma çamurları (Ayrık olarak ön saflaştırmanın kullanılmadığı)	(T)
K073.....	Klor üretiminde grafit anot kullanan diyafram hücre prosesinde saflaştırma adımından gelen klorlu hidrokarbon atığı.	(T)
K106.....	Klor üretiminde civa hücresi prosesinden gelen atıksu arıtma çamuru.	(T)
Pestisitler:		
K031.....	MSMA ve kakodilik asitin üretiminden gelen yan ürün tuzları.	(T)
K032.....	Klordanın üretiminden gelen atıksu arıtma çamuru.	(T)
K033.....	Klordanın üretiminde siklopentadienin klorlanmasıyla oluşan atıksu ve yıkama suyu.	(T)
K034.....	Klordanın üretiminde heksaklorosiklopentadienin filtrasyonundan oluşan filtre katıları.	(T)
K097.....	Klordanın üretiminde klordan klorlama cihazından gelen vakum sıyırma deşarjı.	(T)
K035.....	Kreosotun üretiminde üretilen atıksu arıtma çamurları.	(T)
K036.....	Disülfotonun üretiminde toluenin iyileştirilme distilasyondan gelen distilasyon cihazı dip kalıntıları.	(T)
K037.....	Disülfotonun üretiminden gelen atıksu arıtma çamurları.	(T)
K038.....	Forat üretiminde yıkama ve sıyırmadan gelen atıksular.	(T)
K039.....	Forat üretiminde dietilfosforoditioik asitin filtrasyonundan gelen filtre keki.	(T)
K040.....	Forat üretiminden gelen atıksu arıtma çamuru.	(T)
K041.....	Tokzafenin üretiminden gelen atıksu arıtma çamuru.	(T)
K098.....	Tokzafenin üretiminden gelen işlenmemiş proses atıksuyu.	(T)
K042.....	2,4,5-T'nin üretiminde tetraklorobenzenin distilasyonundan gelen distilasyon kalıntıları.	(T)
K043.....	2,4-D'nin üretiminden gelen 2,6-Diklorofenol atığı.	(T)
K099.....	2,4-D'nin üretiminden gelen işlenmemiş atıksular.	(T)
K123.....	Etilenbisditiokarbamik asit ve tuzlarının üretiminden gelen proses atıksuyu (üst su, filtratlar ve yıkama suları)	(T)
K124.....	Etilenbisditiokarbamik asit ve tuzlarının üretiminden gelen reaktör yıkama suyu.	(C,T)
K125.....	Etilenbisditiokarbamik asit ve tuzlarının üretiminden gelen filtrasyon, evaporasyon ve santrifüjasyon katıları.	(T)
K126.....	Etilenbisditiokarbamik asit ve tuzlarının formülasyonu veya üretiminden gelen paketleme ve işleme sırasında oluşan toz ve süprüntüleri.	(T)
Patlayıcılar		
K044.....	Patlayıcıların üretiminden gelen atıksu arıtma çamurları	(R)

K045.....	Patlayıcı içeren atıksuların arıtımından gelen kullanılmış karbonlar	(R)
K046.....	Kurşun esaslı reaktif bileşenlerin formülasyonu ve üretiminden gelen atıksu arıtma çamurları	(R)
K047.....	TNT işlemlerinden gelen pembe-kırmızı sular	(T)
Petrol Rafinas- yonu K048.....	Petrol rafinasyonunda çözünmüş hava yüzdürmesi (DAF) yüzen kısmı	(T)
K049.....	Petrol rafinasyonunda kullanılmış yağ emülsiyonu katıları	(T)
K050.....	Petrol rafinasyonunda ısı değiştirici temizleme çamuru.	(T)
K051.....	Petrol rafinasyonunda API seperatör çamurları.	(T)
K052.....	Petrol rafinasyonunda kurşunlu tankların dip kalıntıları.	(T)
Demir ve Çelik K061.....	Elektrik fırınlarında birincil çelik üretiminden gelen emisyon kontrol toz ve çamuru	(T)
K062.....	Demir ve Çelik Endüstrisinde çelikson işlemleri ile üretilen bitik salamura likörü	(C,T)
Birincil Bakır K064.....	Birincil bakır üretiminde çamurun kalınlaştırılmasından gelen asitli blowdown çamuru	(T)
Birincil Kurşun K065.....	Birincil kurşun eritme işlemlerinde yüzey temizleme sırasında yüzey talaşlarını içeren katılar	(T)
Birincil Çinko K066.....	Birincil çinko üretiminde asit banyosu blowdown proses atıksuyunun arıtımından gelen çamurlar	(T)
Birincil Alumin- yum K088.....	Birincil alüminyum redüksiyonundan gelen bitik pota içeriği	(T)
Demir Alaşım- ları K090.....	Ferrokrom silikon üretiminden gelen emisyon kontrol toz ve çamuru	(T)
K091.....	Ferrokrom üretiminden gelen emisyon kontrol toz ve çamuru	(T)
İkincil Kurşun K069.....	İkincil kurşun eritiminden gelen emisyon kontrol toz ve çamuru	(T)
K100.....	İkincil kurşun üretiminden gelen emisyon kontrol toz ve çamurlarının asitlendirilmesi ile oluşan atık sızıntı çözültisi	(T)
Veteriner İlaç- ları K084.....	Organoarsenik bileşikler veya arsenikli veteriner ilaçları üretiminden oluşan atıksu arıtma çamurları	(T)
K101.....	Organoarsenik bileşikler veya arsenikli veteriner ilaçları üretiminde anilin bazlı bileşenlerin distilasyonundan gelen distilasyon katranı kalıntıları	(T)
K102.....	Organoarsenik bileşikler veya arsenikli veteriner ilaçları üretiminde renk giderme	(T)

Mürekkep Formülasyonu K086.....	için kullanılan aktif karbonun kalıntıları Krom ve kurşun içeren stabilizerler, sabunlar ve pigmentlerden yapılan mürekkep formülasyonunda solvent yıkama suları ve çamurları, kostik yıkama suları ve çamurları, tüp ve cihazların çamurları ve yıkama suları	(T)
Koklaştırma K060.....	Koklaştırma işlemlerinden gelen amonyaklı kireçli çamurlar	(T)
K087.....	Koklaştırma işlemlerinden gelen dekantasyon tankı katran çamurları	(T)

R: Reaktif, T:Toksik, H:Zararlı, I:Tutuşabilir, C: Kanserojen



EK-B**EK-1****ATIĞI ÜRÜNDEN AYIRAN KRİTERLER**

Aşağıda belirtilen kriterler kapsamına giren maddeler atık olarak tanımlanır.

1. Standart dışı ürünler,
2. Sağlıklı kullanım süresi geçmiş olan ürünler,
3. Dökülmüş, niteliği bozulmuş ya da yanlış kullanıma maruz kalmış olan maddeler (kontamine olmuş maddeler),
4. Aktiviteler sonucu kontamine olmuş ya da kirlenmiş maddeler (temizleme işlemi atıkları, ambalaj atıkları),
5. Kullanılmayan kısımlar (atık piller ve katalizörler),
6. Yararlı performans gösteremeyen maddeler (kontamine olmuş asitler),
7. Endüstriyel proses kalıntıları (destilasyon atıkları),
8. Kirliliğin önlenmesi amacı ile kullanılan proses kalıntıları (yıkama çamurları, filtre tozları, kullanılmış filtreler),
9. Yüzey işlemleri kalıntıları (torna atıkları v.b.),
10. Hammadde işleme proses kalıntıları (petrol slopları, madencilik v.b.),
11. Değerini kaybetmiş olan maddeler (PCB'lerle kontamine olmuş yağlar),
12. İhracatçı ülkenin kanunlarına göre yasak getirilmiş olan maddeler,
13. Yeniden kullanım veya geri kazanım amacı ile getirilen maddeler,
14. Kontamine olmuş alanın iyileştirme çalışmalarından doğan maddeler,
15. Yukarıda bahsedilen kategorilere ait olmayan fakat üreticiyi ya da ihracatçı tarafından atık olarak kabul edilen maddeler,
16. Yukarıda belirtilmeyen üretim atıkları, atıktır.

EK-C

EK-5
TEHLİKELİ ATIK LİSTESİ
GENEL ATIK KATEGORİLERİ

- Y1 Hastanelerden, tıp merkezlerinden ve kliniklerden kaynaklanan klinik atıklar,
- Y2 Farmasotik ürünlerin üretiminden ve hazırlanmasından kaynaklanan atıklar,
- Y3 Farmasotik ve ilaç atıkları,
- Y4 Biyosid ve fitofarmasotiklerin üretiminden,
- Y5 Ahşap koruyucu maddelerin üretiminden, hazırlanmasından ve kullanılmasından kaynaklanan atıklar,
- Y6 Organik çözücülerin üretiminden, hazırlanmasından ve kullanılmasından kaynaklanan atıklar,
- Y7 Siyanür ihtiva eden ısıt işlemler ile sertleştirme işlemlerinden kaynaklanan atıklar,
- Y8 Başlangıçta hedeflenen kullanıma uygun olmayan atık madeni yağlar,
- Y9 Atık yağ/su, hidrokarbon/su karışımları, emülsiyonlar,
- Y10 Poliklorlubifeniller (PCB'ler) ve/veya Poliklorluterfeniller (PCT'ler) ve/veya Polibromlubifeniller (PBB'ler) içeren veya bu maddelerle kirlenmiş atık maddeler ve malzemeler,
- Y11 Arıtmadan, imbiklemeden ve herhangi bir ısıt işlemden ötürü ortaya çıkan katranlı artık atıkları,
- Y12 Mürekkep, boya, pigment, lake ve cilaların üretiminden, hazırlanmasından ve kullanılmasından kaynaklanan atıklar,
- Y13 Lateks, reçine, plastize edici maddeler ile yapışkanlar/yapıştırıcıların üretiminden, hazırlanmasından ve kullanılmasından kaynaklanan atıklar,
- Y14 Tanımlanamayan ve/veya yeni ve insan ve/veya çevre üzerindeki etkileri bilinmeyen araştırma ve geliştirme veya eğitim faaliyetlerinden kaynaklanan kimyasal madde atıkları,
- Y15 Başka bir yasal düzenlemeye konu olmayan patlayıcı karakterde atıklar,
- Y16 Fotoğrafçılıkta kullanılan kimyasal madde ve malzemelerin üretiminden, hazırlanmasından ve kullanılmasından kaynaklanan atıklar,
- Y17 Metal ve plastiklere yüzey işlemleri uygulamasından kaynaklanan atıklar,
- Y18 Sınai atıkların bertarafı işlemlerinden kaynaklanan atıklar,

Aşağıda belirtilen metalleri içeren atıklar:

- Y19 Metal karbonilleri,
- Y20 Berilyum, berilyum bileşikleri,
- Y21 Krom VI (CrVI) bileşikleri,
- Y22 Bakır bileşikleri,*
- Y23 Çinko bileşikleri,*
- Y24 Arsenik, arsenik bileşikleri,
- Y25 Selenyum, selenyum bileşikleri,
- Y26 Kadmiyum, kadmiyum bileşikleri,
- Y27 Antıman, antıman bileşikleri,
- Y28 Tellür, tellür bileşikleri,
- Y29 Civa, civa bileşikleri,
- Y30 Talyum, talyum bileşikleri,
- Y31 Kurşun, kurşun bileşikleri,
- Y32 Anorganik flor bileşikleri-kalsiyum florür hariç,
- Y33 Anorganik siyanürler,
- Y34 Asitli çözeltiler veya katı haldeki asitler,
- Y35 Bazik çözeltiler veya katı haldeki bazlar,
- Y36 Asbest (toz ve lifleri),
- Y37 Organik fosfor bileşikleri,
- Y38 Organik siyanürler,
- Y39 Fenoller klorofenoller dahil fenol bileşikleri,
- Y40 Eterler,
- Y41 Halojenli organik bileşikler,
- Y42 Halojenli çözücüler dışındaki organik çözücüler,
- Y43 Poliklorlu dibenzo furanın herhangi bir türevi,
- Y44 Poliklorlu dibenzo para dioksinin herhangi bir türevi,
- Y45 Bu ekte belirtilen maddelerin haricindeki bir türevi, bileşikler (Y39, Y41, Y42, Y43, Y44)

ÖZEL DEĞERLENDİRMEYE TABİ TUTULACAK ATIK KATEGORİLERİ

- Y47 Evsel atıkların yakılmasından kaynaklanan atıklar.

* :%65 ve üzerinde metal ihtiva ediyorsa atık kapsamına girmez.

EK-D

EK-7 TEHLİKELİ ÖZELLİKLER LİSTESİ

Ön Tasnifi	Kod	Özellik
------------	-----	---------

1	H1	Patlayıcı
---	----	-----------

Patlayıcı madde veya atık kendi başına kimyasal reaksiyon yolu ile belli bir sıcaklık ve basınçta hızla gaz oluşmasına ve çevresindekilerin zarar görmesine neden olabilecek katı veya sıvı halde madde veya atık (ya da maddelerin veya atıkların karışımı) demektir.

3	H3	Parlayıcı sıvılar
---	----	-------------------

Parlayıcı kelimesi "tutuşabilen" kelimesiyle aynı anlamdadır. Parlayıcı sıvılar, kapalı hazne deneyinde 50.5°C, açık hazne deneyinde ise 65.6°C'nin altındaki sıcaklıklarda parlayıcı bir buhar bırakan sıvılar, sıvı karışımları, çözeltide veya süspansiyonda katı madde ihtiva eden maddelerdir (Örneğin boya, vernik, cila gibi maddeler içerip tehlikeli özellikleri nedeniyle başka bir sınıfa dahil edilen maddeler içermeyen maddeler). Açık hazne deneyleri ile kapalı hazne deneylerinin sonuçları kesinlikle kıyaslamalara olanak tanımadığından, ve hatta aynı deneyin sonuçları sık sık değişkenlik gösterebildiğinden bu türden farklılıkları gözönüne alarak yukarıdaki rakamlardan farklı olarak getirilecek yasal düzenlemeler, bu tanımın özüne uygun olacaktır.

4.1	H4.1	Patlayıcılar sınıfının dışında olup da taşınmaları sırasında karşılaşılabilecek koşullarda kolayca tutuşabilen veya sürtünme nedeniyle alev almaya dene olabilen
4.2	H4.2	veya katkıda bulunabilen katran veya katı atıklardır.

Kendiliğinden yanmaya müsait katılar veya atıklar

4.3	H4.3	Normal taşımacılık koşullarında veya havayla temas yüzünden kendiliğinden ısınmaya ve bu şekilde yanmaya müsait maddeler veya atıklar
-----	------	---

Suyla temas halinde parlayıcı gazlar bırakan maddeler veya atıklar

- 5.1 H5.1 Suyla temas durumunda kendiliğinden parlayan veya tehlikeli sayılacak miktarlarda parlayıcı gazlar bırakan maddeler veya atıklar
- Oksitleyici
- 5.2 H5.2 Kendilerinin yanıcı olup olmamasına bakılmaksızın, oksijen verme yoluyla diğer maddelerin yanmasına neden olan veya katkıda bulunan madde veya atıklar
- Organik peroksitler
- 6.1 H6.1 Çift değerlikli O-O yapısına sahip organik maddeler veya atıklar kendi kendine hızlanan egzotermik bozulmaya uğrayabilecek olan ısıtıcıdan dengesiz maddelerdir
- Zehirli (akut)
- 6.2 H6.2 Yutulması, solunması veya deri ile temas etmesi durumunda ölüme, ciddi şekilde yaralanmaya veya insan sağlığının zarar görmesine neden olabilecek maddeler veya atıklar
- Enfeksiyonel maddeler
- 8 H8 İnsanlarda veya hayvanlarda hastalıklara yol açtığı bilinen veya şüphelenilen zararlı mikroorganizmaları veya bunların toksinlerini içeren maddeler veya atıklar
- Korozif maddeler
- 9 H10 Canlı dokuyla teması halinde kimyasal olarak dokuya ciddi zararlar verebilen veya sızıntı halinde diğer mallara ya da ulaştırma araçlarına zarar verebilen hatta tümüyle tahrip edebilen veya başka türden tehlikeler yaratabilen maddeler veya atıklar
- Hava veya suyla temas halinde toksik gaz bırakılması
- 9 H11 Hava veya suyla temas halinde tehlikeli sayılacak miktarda toksik gazlar bırakabilecek maddeler veya atıklar
- Toksik (gecikmiş veya kronik)
- Yutuldukları, solundukları veya deriden içeri girdikleri takdirde kanserojen etkiler de dahil olmak üzere gecikmiş veya kronik etkilere yol açabilen maddeler

9 H12 veya atıklar**Ekotoksik**

Serbest halde bulunmaları durumunda,biyoakümülyasyon yoluyla çevre üzerinde ani veya gecikmeli olarak olumsuz etkiler yaratan veya yaratabilecek olan ve/veya biyotik sistemlerde toksik etkiler yaratan veya yaratması

9 H13 muhtemel olan maddeler veya atıklar

Bertaraf edilmelerinden sonra herhangi bir yoldan, yukarıda sıralanan özelliklerden herhangi birine sahip bir diğer maddenin (örneğin özütleme sıvısı) oluşumuna neden olan maddeler



ATIK MİNİMİZASYONU DEĞERLENDİRİLMESİ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN FORMLAR

<u>SAYFA</u>	<u>BAŞLIK</u>	<u>AÇIKLAMA</u>
1 .	ATIK KAYNAKLARI	Pestisit formüle eden tesislerde oluşan tipik atıklar
2 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Madde Alımı	Genel madde alımı teknikleri hakkında sorular
3 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Madde Alımı	Sıvı madde alımı esnasında uygulanan işlemler ile ilgili sorular
4 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Madde Alımı	Variller, konteynerler ve torbalann alım işlemleri ile ilgili sorular
5 .	SEÇENEK OLUŞTURMA: Madde Alımı	Madde alımı işlemi için atık minimizasyon seçenekleri
6 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Madde Değişikliği / Kuru Harmanlama İşlemleri	Madde değişikliği ve kuru harmanlama işlemleri ile ilgili sorular
7 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Sıvı Harmanlama İşlemleri	Sıvı harmanlama işlemleri ile ilgili sorular
8 .	SEÇENEK OLUŞTURMA: Madde Değişikliği / Harmanlama İşlemleri	Madde değişikliği ve harmanlama işlemlerinin modifikasyonu ile ilgili atık minimizasyonu seçenekleri
9 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Filtreleme ve Doldurma	Filtreleme ve doldurma işlemleri ile ilgili sorular
10 .	SEÇENEK OLUŞTURMA: Filtreleme ve Doldurma	Filtreleme ve doldurma işlemleri ile ilgili atık minimizasyonu seçenekleri
11 .	ATIK MİNİMİZASYONU: İyi İşletme Uygulamaları	İyi işletme uygulamalarına uyum ile ilgili sorular
12 .	SEÇENEK OLUŞTURMA: İyi İşletme Uygulamaları	İyi işletme uygulamaları için atık minimizasyonu seçenekleri
13 .	ATIK MİNİMİZASYONU: Tekrar kullanım ve geri-kazanım	Atıkların tekrar kullanımı ve geri-kazanım fırsatları ile ilgili sorular

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

1**ATIK KAYNAKLARI**

Atık Kaynağı: Madde Teslimatı	Tesisteki Önemi		
	Düşük	Orta	Yüksek
Hatalı Ürünler			
Eskimiş Ham Maddeler			
Eskimiş Ürünler			
Döküntüler Ve Sızıntılar (sıvı)			
Döküntüler (toz)			
Boş Konteyner Temizliği			
Konteyner Uzaklaştırma (metal)			
Konteyner Uzaklaştırma (kağıt)			
Boru / Tank Drenajı			
Laboratuvar Atıkları			
Buharlaşma Kayıpları			
Diğer			
Atık Kaynağı: Proses İşlemleri			
Tank Temizliği			
Konteyner Temizliği			
Değirmen Temizliği			
Kanştıncı Temizliği			
Doldurma Teçhizatı Temizliği			
Paketleme Artık Tozları			
Çamaşırvane Atıksuları			
Aerosol Konteyner Banyo Suyu			
Yağmursuyu Akıntıları			
Kirlenmiş Soğutma Kulesi Akıntısı			
Diğer			

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:
2

**ATIK MİNİMİZASYONU:
Madde Alımı**

A. MADDE ALIM TEKNİKLERİ

Üreticiden alınmadan önce tüm hammaddeler kalite kontrolünden geçiriliyor mu? evet ☐ hayır ☐

Hatalı ürünler oluşturabilecek maddelerin kullanımını önlemek için alınan önlemleri açıklayınız: _____

Eskimiş hammadde üreticiye geri gönderiliyor mu? evet ☐ hayır ☐

Denetleme ilk-giren ilk-çıkan sırası ile mi yapılıyor? evet ☐ hayır ☐

Denetleme sistemi bilgisayara bağlı mı? evet ☐ hayır ☐

Şu andaki denetim kontrol sistemi atık oluşumunu önlemeye yeterli mi? evet ☐ hayır ☐

Sistem hangi bilgileri izliyor? _____

Hammadde alımı,döküntü önleme,düzenli depolama teknikleri ve atık teslimatı evet ☐ hayır ☐

işlemlerini kapsayan bir personel eğitim programı var mı?

Program varil tipleri,konteynerler ve torbalar için güvenli teslimat bilgilerini içeriyor mu? evet ☐ hayır ☐

Eğitim hangi sıklıkta ve kim tarafından veriliyor? _____

Hammaddelerin alımı esnasında depolama alanına toz dağılıyor mu? evet ☐ hayır ☐

Evet ise,alandaki toz dağılmasını önleyen sistem var mı? evet ☐ hayır ☐

Kullanılan metod ile toz bastırılıyor mu,yoksa tutulup geri mi döndürülüyor? _____

Açıklayınız: _____

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____	Proje No: _____	Kontrol: _____
Tarih: _____		Sayfa No: _____

Sayfa:

3
ATIK MİNİMİZASYONU:
Madde Alımı
B.SIVI HACİMLERİN ALIMI

Depolama tanklarının doldurulması esnasında döküntülerin önlenmesi ve zemin kirlenmesine karşı ne gibi önlemler alınıyor?

Yüksek seviye kapayıcıları ☐İkincil kaplar ☐Kesici akış toplayıcıları ☐Diğer ☐

Sistemi tanıtlınız: _____

Çözücü depolama tanklarında oluşan hava emisyonları hangi sistem ile kontrol ediliyor?

Koruma delikleri ☐Emici yoğunlaştırıcı ☐Azot perdelemesi ☐Diğer buharlaşma kayıpları kontrol sistemleri ☐

Sistemi tanıtlınız: _____

Depolama tanklarının tümü sızıntıya karşı sürekli izleniyor mu? Evet ise zeminden yukarıda bulunan tankların izlenme sistemini ve sıklığını tanımlayınız: _____

Yeraltı tanklarının izlenme sistemi ve sıklığı: _____

Bu tanklardaki sıvılar kullanıcılara ne şekilde dağıtılıyor? (küçük şişelerde, boru ile iletilerek...) _____

Dağıtılan sıvıların dökülmesini önlemek için ne gibi ölçümler yapılmakta? _____

Borular düzenli olarak temizleniyormu? Temizlik nasıl yapılıyor ve ortaya çıkan atık ne oluyor? _____

Tesiste sıvı döküntü olması durumunda temizlik nasıl yapılıyor (kuru, sıvı) ve oluşan atık ne yapılıyor? _____

Atıkların anında yeniden kullanılabilir veya geri-döndürülebilir metodlarla temizlenmesi mümkün mü? (açıklayınız) _____

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

4
ATIK MİNİMİZASYONU:
Madde Alımı
C. VARİLLER, KONTEYNERLER VE TORBALARVariller, konteynerler ve torbalar teslim alınmadan önce hasar kontrolünden geçiriliyorlar Evet ☐ Hayır ☐İşçiler, getirilen varil ve torbaları güvenli bir şekilde teslim alma konusunda eğitiliyorlar mı Evet ☐ Hayır ☐Dökülen hammaddeler ile ilgili ne yapmaları gerektiği konusunda eğitiliyorlar mı? Evet ☐ Hayır ☐Depolanan maddeler hasara, kirlenmeye, yağmur, kar, güneş ve ısıya karşı korunuyorlar Evet ☐ Hayır ☐

Hasarlı parçalar nasıl bir işlem görüyor, açıklayınız: _____

Ham maddelerin depo alanında yoğun trafik var mı? (yoğun trafik ham maddelerin kirlenme olasılığını artırabilir ve döküntülerin tüm tesise yayılmasına yol açabilir) Evet ☐ Hayır ☐Depolama alanındaki trafik yoğunluğu azaltılabilir mi? Evet ☐ Hayır ☐

Boş torba ve paketlerin, kuru madde teslimatındaki tozun, boş hammadde konteynerlerinin yıkanması ile ortaya çıkan atıksuyun azaltılması için tesite aşağıdaki girişimlerde bulunuldu mu?

Tehlikeli maddelerin tartılma işlemlerini önlemek için, önceden tartılmış konteynerlerde satın alınmaları? Evet ☐ Hayır ☐Önceden tartılmış tehlikeli maddelerin su veya çözücüde eriyebilen torbalarda alınması? Evet ☐ Hayır ☐Temizlenme için üreticilere gönderilebilecek şekilde daha büyük konteynerlerin ya da madde iletim sistemlerinin kullanılması? Evet ☐ Hayır ☐İçi, kağıt torbalar yerine plastik astar ile kaplanmış ve tekrar kullanılabilen/kazanılabilen varillerin kullanılması? Evet ☐ Hayır ☐Zararlı/zararsız tozların ayrı toplanabilmesi için ayrı toz toplama sistemlerinin oluşturulması Evet ☐ Hayır ☐Temizlik sonucu oluşan atıkların ürüne çevrilmesi için yeniden formüle edilmeleri? Evet ☐ Hayır ☐

Bu girişimlerin sonuçlarını anlatınız: _____

Zararlı madde taşıyan tüm boş torba, paket ve konteynerler zararsız atıklardan ayrılıyor mu Evet ☐ Hayır ☐

Bu atıkların yönetimi için şu anda kullandığınız metodu anlatınız: _____

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

5
SEÇENEK OLUŞTURMA:
Madde Alımı

Toplantı Formatı (normal grup teknikleri,beyinfırtınası...) _____

Toplantı Koordinatörü _____

Toplantıya Katılanlar _____

Önerilen Atık Minimizasyonu Seçenekleri	Yapılıyor mu?	Seçeneğin uygulanabilirliği / Görüşler
A.MADDE ALIM TEKNİKLERİ		
Kalite kontrol denetimi		
Zamanı geçen maddeleri üreticiye geri gönderme		
Girdi-çıktı keşifinin minimum seviyede tutulması		
Girdi-çıktı keşifinin bilgisayara bağlanması		
Uygulamalı eğitim		
B.SIVI MADDE ALIM		
Yüksek seviye kapayıcıları / alarmlar		
Kesicili akım toplayıcıları		
İkincil kaplar		
Hava emisyon kontrolü		
Sızıntı izlenmesi		
Döküntü maddelerin yeniden kullanılması		
Geri-dönüşümü iyileştirecek temizleme metodları		
C.VARİLLER,KONTEYNERLER VE TORBALAR		
Ham madde tetkiki		
Uygun depolama / teslimat		
Önceden tartılmış konteynerler		
Eriyebilir torbalar		
Tekrar kullanılabilir variller		
Kütlesel dağıtım		
Aynı toz toplama sistemleri		
Atık ayrılması		
Temizlik atıklarının yeniden formülasyonu		

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

6

**ATIK MİNİMİZASYONU:
Madde Değişikliği
Harmanlama İşlemleri**

A.MADDE DEĞİŞİKLİĞİ

Pestisitlerde kullanılan formülasyonlardan ve hazırlama maddelerinden tehlikeli madde sınıfına gireni var mı? (klorlu çözücüler gibi) Evet ☐ Hayır ☐

Eğer varsa, tehlikeli olmayan başka bir madde ile değiştirilebilir mi? Evet ☐ Hayır ☐

Denenen değişiklik girişimlerinin sonuçlarını anlatınız _____

B.KURU HARMANLAMA

Toz bastırma / toplama sistemleri kuru pestisit formülasyonu esnasında kullanılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

Toz toplanıp geri-dönüştürülüyor ya da yeniden kullanılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

Aynı toz toplama sisteminin kurulması toplanan tozların yeniden kullanılmasını sağlar mı? Evet ☐ Hayır ☐

Tozların nasıl toplandığını ve tekrar-kullanım potansiyelini anlatınız: _____

Parçacık ve toz değirmenlerinde arta kalan pestisiti toplamak için kullanılan kum ve kil toplanarak, yeniden kullanılma potansiyeli açısından test ediliyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

Bu maddelerin tekrar kullanılma girişimlerinin sonuçlarını anlatınız: _____

Temizleme işlemleri her proses değişikliği öncesinde yapılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

Temizleme işleminde önce geri-kazanılmış seyrelti ile ve daha sonra yeni seyrelti ile temizleme yapılarak, toplam seyrelti miktarını azaltma yoluna gidildi mi? Evet ☐ Hayır ☐

Bu girişimin sonuçlarını anlatınız: _____

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

7
ATIK MINİMİZASYONU:
Harmanlama İşlemleri
C.SIVI HARMANLAMA

Kanştırma tanklarının temizliğinde hangi metodlar kullanılmaktadır?

	<u>Çözücü-bazlı</u>	<u>Su-bazlı</u>
Kuru temizleme (bez parçalan)	☐	☐
Kum / toz ile temizleme	☐	☐
Çözücü ile temizleme	☐	☐
Su ile temizleme	☐	☐
Kostik ile temizleme	☐	☐
Çözücü ile yıkama-çalkalama	☐	☐
Su ile yıkama-çalkalama	☐	☐

Atıklar ne yapılıyor ve tekrar kullanıma potansiyelleri nedir?

Atık oluşumunu azaltmak için tesiste aşağıdaki girişimlerde bulunuldu mu?

Çözücü hava emisyonlarını azaltmak için buhar iyileştirici sistemler kullanmak?	Evet ☐	Hayır ☐
Tankları sıyırıcılar ile donatmak?	Evet ☐	Hayır ☐
Basıncı yıkama yaparak temizleme eriyiği kullanımını azaltmak?	Evet ☐	Hayır ☐
Yıkamada kullanılan kanşımı bir sonraki temizleme işleminde ön-yıkama eriyiği olarak kullanmak?	Evet ☐	Hayır ☐
Hortumlara püskürtme ağızlıklar takarak yer yıkamada kullanılan su miktarını azaltmak?	Evet ☐	Hayır ☐
Yıkama suyu toplamak ve tekrar kullanmak?	Evet ☐	Hayır ☐
Harmanlama teçhizatları arasında yıkama sıvılarının akmasını sağlamak ve böylece her bir teçhizat için ayrı yıkama suyu kullanmamak?	Evet ☐	Hayır ☐
Teçhizatların temizlik ihtiyaçlarını azaltacak şekilde, farklı formülasyonlara tahsis edilmel	Evet ☐	Hayır ☐
Formülasyonda kullanılması gereken suyun kanşıma katılmadan önce tankın temizliğinde kullanılması?	Evet ☐	Hayır ☐
Atıkların geri-kazanılabilme potansiyellerini arttırmak amacı ile ayrılması?	Evet ☐	Hayır ☐
Kullanılan ya da denenilen metodların sonuçlarını anlatınız:		

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

8**SEÇENEK OLUŞTURMA:****Madde Değişikliği
Harmanlama İşlemleri**

Toplantı Formatı (normal grup teknikleri,beyinfırtınası...) _____

Toplantı Koordinatörü _____

Toplantıya Katılanlar _____

Önerilen Atık Minimizasyonu Seçenekleri	Yapılıyor mu?	Seçeneğin uygulanabilirliği / Görüşler
A.DEĞİŞİM / TEKRAR FORMÜLASYON TEKNİKLERİ		
Çözücü değişikliği		
Ürünün tekrar formülasyonu		
Diğer hammadde değişiklikleri		
B.KURU HARMANLAMA		
Toz bastırma / toplama		
Aynı toz toplama sistemleri		
Daha az temizlik madde kullanımı		
Tekrar kullanılabilme potansiyeli testi		
C.SIVI HARMANLAMA		
Buhar iyileştirmesi		
Tank sıyıcıları		
Basınçlı yıkayıcılar		
Temizlik maddelerinin tekrar kullanılması		
Püskürtücü ağızlıklı hortumlar		
Paspaslar ve lastik sıyıcılar		
Çalkalama suyunun tekrar kullanılması		
Pigler ve drenaj hatları		
Özel ekipmanlar		
Temizlemeyi ürünün bir kısmını kullanarak yapma		
Atıkları tekrar kullanmak için ayırma		

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:

9
ATIK MİNİMİZASYONU:
Filtreleme ve Doldurma
FİLTRELEME VE DOLDURMA

Kuru formülasyonların paketlenmesi esnasında oluşan tozlar toplanıyor mu?

Evet ☐ Hayır ☐

Evet ise, geri-dönüşüm / kazanım sağlanıyor mu?

Evet ☐ Hayır ☐

Anlatınız: _____

Filtre ünitelerinden özel olarak bir ürün hattına ayrılmış olanı var mı?

Evet ☐ Hayır ☐

Aynı filtre sistemi kullanımı, filtre temizliği ve değişikliği gerekliliğini azaltabilir mi?

Evet ☐ Hayır ☐

Atılan kartuş filtreler, torba ve metal ağ gibi tekrar kullanılabilir filtreler ile değiştirilme girişiminde bulunuldu mu?

Evet ☐ Hayır ☐

Hangi tip tekrar kullanılabilen filtre denendi ve sonuç ne oldu? _____

Kartuş veya tekrar kullanılabilir filtrelerin temizlenmesi sonucu oluşan atıklar ne yapılıyor? _____

Doldurma ünitelerinden, özel olarak bir ürün hattına ayrılmış olanı var mı?

Evet ☐ Hayır ☐

Aynı doldurma sistemi kullanımı temizleme gerekliliğini azaltabilir mi?

Evet ☐ Hayır ☐

Doldurma ünitelerinin temizlenme şekillerini ve temizlik sonucu oluşan atıkların ne yapıldığını anlatınız: _____

[illegible]

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:
11

**ATIK MİNİMİZASYONU:
İyi İşletme Uygulamaları**

A. ÜRETİM PROGRAMLAMA TEKNİKLERİ

Üretim programı atık oluşumunu azaltacak şekilde düzenlendi mi? (Ömek olarak, üretim döngüleri temizlik ihtiyacını en az seviyeye indirecek şekilde programlandı mı?) Evet ☐ Hayır ☐

Anlatınız: _____

Üretim döngüleri arada temizlik gerektirmeyecek ardışık formülasyonları da içeriyor mu? Evet ise, sonuçları belirtiniz: _____

Ardışık üretimler arası temizlik yapma gerekliliğini önlemek üzere başka girişimlerde bulunuldu mu? _____

Evet ise, sonuçlar nasıldı? _____

B. HATALI-ÜRÜN OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ

Ürün formülasyonunda büyük ölçekli üretime geçilmeden önce lab. analizleri yapılıyor mu Evet ☐ Hayır ☐

Laboratuvarda kalite kontrol / geliştirme çalışmaları düzenli şekilde yapılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

C. İYİ İŞLETME UYGULAMALARI

Tesisteki kütle-dengeleri düzenli şekilde ortaya konuyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

Her madde için ayrı kütle dengesi kontrolü yapılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

Her atık için atığın kaynağı ve ele alınış şekli ayrı-ayrı kayıda geçiriliyor mu? Evet ☐ Hayır ☐

İşletmeciler gerekli işletme bilgileri ve eğitim programına sahipler mi? Evet ☐ Hayır ☐

Teknik elemanların herbirinin görevleri açık bir şekilde belirlenmiş durumda mı? Evet ☐ Hayır ☐

Teknik elemanlar düzenli bir eğitim programından geçiriliyorlar mı? Evet ☐ Hayır ☐

İşçileri atık minimizasyonu konusunda motive edecek programlar mevcut mu? Evet ☐ Hayır ☐

Tesisin yerleşmiş ve uygulanan bir atık minimizasyonu programı var mı? Evet ☐ Hayır ☐

Evet ise, programın başarısını denetleyen belirli bir yetkili var mı? Evet ☐ Hayır ☐

Program hedeflerini ve sonuçları anlatınız: _____

Tesiste daha önce atık minimizasyonu değerlendirmesi çalışması yapıldı mı? Evet ise, anlatınız: _____

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:
12

SEÇENEK OLUŞTURMA:
İyi İşletme Uygulamaları

Toplantı Formatı (normal grup teknikleri, beyinfırtınası...) _____

Toplantı Koordinatörü _____

Toplantıya Katılanlar _____

Önerilen Atık Minimizasyonu Seçenekleri	Yapılıyor mu?	Seçeneğin uygulanabilirliği / Görüşler
A. ÜRETİM PROGRAMLAMA TEKNİKLERİ		
Üretim vardiyasını artırma		
Ardışık formülasyon		
Gereksiz temizlik yapılmasının önlenmesi		
Ekipman tahsisi maksimizasyonu		
B. HATALI-ÜRÜN OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ		
Formülasyon öncesi laboratuvar analizi		
Düzenli kalite kontrol / geliştirme		
C. İYİ İŞLETME UYGULAMALARI		
Kütle-dengelerinin kullanımı		
Atık kaynakları/yönetim şekilleri kayıtlarının tutulması		
Atık / madde dökümantasyonu		
İşletme el kitapları / kaynakları sağlama		
İşçi eğitimi		
Arttırılmış denetim		
İşçi motivasyonunun artırılması		
Tesis temizliğinin artırılması		
Atık minimizasyon politikası oluşturma		
Kaynak azaltma konusunda hedefler belirleme		
Geri-dönüşüm konusunda hedefler belirleme		
Yıllık değerlendirmeler yapma		

Firma: _____	Atık Minimizasyonu Değerlendirilmesi	Hazırlayan: _____
Yer: _____		Kontrol: _____
Tarih: _____	Proje No: _____	Sayfa No: _____

Sayfa:
13

**ATIK MİNİMİZASYONU:
Tekrar Kullanım ve Geri-Kazanım**

A.AYRIŞMA

Atıkların ayrışması, atıktaki madde miktarının azalmasını ve tekrar kullanım ve geri-kazanım yaklaşımlarının daha kolay uygulanabilmesini sağlar.

- Ekipmanların temizliği sonucu oluşan farklı tip çözücüler ayrıştırılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Ekipman temizliği sonucu oluşan sulu atıklar, çözücü atıklardan ayrılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Kullanılmış alkali çözücüler yıkama suyu akıntılarından ayrılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Hayır ise açıklayınız: _____

B.TESİSTE GERİ-KAZANIM

Atık çözücü oluşumunun günde otuz litreyi geçmemesi durumunda çözücülerin distile edilerek tesiste geri kazanımı ekonomik olmaktadır.

- Kullanılmış çözücülerin distile edilmesi daha önce hiç denendi mi? Evet ☐ Hayır ☐
- Evet ise işlem hala yapılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Hayır ise, sonuçları anlatınız: _____

C.BİRLEŞTİRME / TEKRAR KULLANIM

- Temizlik için çok farklı tip çözücüler kullanılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Eğer küçük hacimli birçok farklı tip çözücü akımları oluşup tesiste distile ediliyorsa, ekipman temizliği için kullanılan çözücü tipi standartlaştırılabilir mi? Evet ☐ Hayır ☐
- Kullanılan temizleme çözücülerini tekrar kullanılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Çalkalamada kullanılan çözücülerin formülasyonda kullanılması denendi mi? Evet ☐ Hayır ☐
- Farklı atık akımları karıştırılarak satılabilecek ürün oluşturulması denendi mi? Evet ☐ Hayır ☐
- Döküntüler toplanarak tekrar formüle ediliyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Hangi yaklaşımların başarılı olduğunu anlatınız: _____

- Çözücü atıklar diğer atıklardan ayrılıyor mu? Evet ☐ Hayır ☐
- Atık değiştirme yoluyla ile tesis dışı tekrar kullanım imkanları değerlendirildi mi? Evet ☐ Hayır ☐
- Ticari atık değiştirme firmaları aracılığı ile tekrar kullanım imkanları değerlendirildi mi? Evet ☐ Hayır ☐
- Evet ise, sonuç: _____

ÖZGEÇMİŞ

Lale ÇAPALOV, 1971'de Biga'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini sırası ile Hırka-i Şerif İlkokulu (1977-1982), İstanbul Erkek Lisesi' nde (1983-1989) tamamladıktan sonra 1989 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü' nde okumaya hak kazandı. Bu bölümden 1994 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü' nün Yüksek Lisans Programına başladı ve halen Yüksek Lisans Programı Öğrencisi olarak Prof. Dr. İlhan TALINLI danışmanlığında tez çalışmasını sürdürmektedir.

