

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SU BAZLI BOYA ÜRETİMİ ATIKSULARININ FİZİKO- KİMYASAL  
YÖNTEMLERLE ARITIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
EVRİM KOCABAŞ  
(501051729)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Olcay TÜNAY  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülen İSKENDER (İTÜ)  
Prof. Dr. Semiha ARAYICI (İÜ)**

**HAZİRAN 2009**



*Annem'e,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, sonsuz toleransıya bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Olcay TÜNEY'a teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında görüş ve düşünceleri ile yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benimle fikirlerini paylaşan ve benden desteğini esirgemen Yrd.Doç. Tuğba ÖLMEZ'e çok teşekkür ederim.

Tezimin oluşum süresince yer ve zaman gözetmeden yardımcı olan Marshall Boya ve Vernik A.Ş. Çevre Mühendisi Eymen DAYMEN'e çok teşekkür ederim.

Lisan, yüksek lisans öğrenim ve çalışma hayatımda birlikte çalıştığım sevgili arkadaşlarım Asuman KELEŞ, Sezen KÖKSAL ve Emine METİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışma verimime ve tezimin ilerlemesine büyük destek veren laboratuvar arkadaşlarım Merve ŞİMŞEKER ve Deniz ÇAKIR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana destek veren sevgili eşim İlker İNCE'ye ve hayatım her bölümünde yanımda olan ve destediği her zaman hissedeceğim annem Şadiye KOCABAŞ'a , babam Arif KOCABAŞ'a ve abim Evren KOCABAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2009

Evrin KOCABAŞ  
Çevre Müh.



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                 |             |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖNSÖZ.....</b>                                                               | <b>v</b>    |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                                        | <b>vii</b>  |
| <b>KISALTMALAR .....</b>                                                        | <b>ix</b>   |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>                                                     | <b>xi</b>   |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>                                                       | <b>xiii</b> |
| <b>ÖZET.....</b>                                                                | <b>xv</b>   |
| <b>SUMMARY .....</b>                                                            | <b>xvii</b> |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                           | <b>1</b>    |
| 1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi .....                                             | 1           |
| 1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı .....                                            | 2           |
| <b>2. BOYA ENDÜSTRİSİ.....</b>                                                  | <b>5</b>    |
| 2.1 Tanım.....                                                                  | 5           |
| 2.2 Türkiye’de Boya Endüstrisi ve Dünya Üretimdeki Yeri.....                    | 5           |
| 2.3 Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....                                 | 6           |
| 2.4 Boya Üretim Prosesleri ve İşlemleri .....                                   | 13          |
| 2.5 Altkategoriiler.....                                                        | 14          |
| 2.6 Su Kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu .....                   | 16          |
| 2.6.1 Su kullanımı .....                                                        | 16          |
| 2.6.2 Atık ve atıksu kaynakları .....                                           | 17          |
| 2.6.3 Kirletici parametreler ve atıksu karakterizasyonu.....                    | 19          |
| 2.7 Boya Endüstrisi Atıksularının Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri ..... | 21          |
| 2.8 Atıksu Deşarj Standartları .....                                            | 22          |
| 2.9 Atıksu Arıtma Teknolojileri .....                                           | 23          |
| 2.9.1 Kimyasal Arıtma .....                                                     | 25          |
| 2.9.1.1 Kimyasal çöktürme.....                                                  | 25          |
| 2.9.1.2 Kolloid yapısı .....                                                    | 26          |
| 2.9.1.3 Kolloid destabilizasyonu .....                                          | 28          |
| 2.9.1.4 Koagülan dozunun belirlenmesi.....                                      | 31          |
| 2.9.1.5 Koagülasyonda kullanılan kimyasal maddeler.....                         | 32          |
| 2.9.1.6 Koagülasyonda kullanılan yardımcı maddeler .....                        | 36          |
| 2.9.2 Asit kraking.....                                                         | 38          |
| 2.9.3 Kimyasal oksidasyon.....                                                  | 40          |
| <b>3. BOYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ÜZERİNE YAPILAN</b>                            |             |
| <b>    ÇALIŞMALAR.....</b>                                                      | <b>43</b>   |
| 3.1 Atıksu Karakterizasyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....                 | 43          |
| 3.2 Atıksu Arıtılabilirliği ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....                 | 44          |
| <b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA .....</b>                                                | <b>47</b>   |
| 4.1 İncelenen Boya Endüstrisi.....                                              | 47          |
| 4.1.1 Tesiste üretim .....                                                      | 47          |

|                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.1.1 İncelenen tesiste su bazlı boya üretimi .....                                                               | 49        |
| 4.1.2 İncelenen tesiste su kullanımı ve atıksu kaynakları .....                                                     | 50        |
| 4.1.3 İncelenen tesiste mevcut arıtma düzeni .....                                                                  | 52        |
| 4.2 Deneysel Çalışmanın Planlanması .....                                                                           | 52        |
| 4.3 Deneylerde Kullanılan Materyal ve Metot .....                                                                   | 54        |
| 4.4 Deneylerin Yürütülüş .....                                                                                      | 55        |
| 4.5 Atıksu Karakterizasyonu .....                                                                                   | 57        |
| 4.6 Lateks Bağlayıcı Su Bazlı Boya Atıksuları Üzerine Yürütülen Deneysel Çalışmalar .....                           | 43        |
| 4.6.1 Havalandırma deney sonuçları .....                                                                            | 61        |
| 4.6.2 Koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle arıtılabilirlik .....                                                      | 63        |
| 4.6.2.1 Havalandırma uygulaması sonrası koagülasyon-flokülasyon deneyleri .....                                     | 63        |
| 4.6.2.2 Ham LATEKS numunesi üzerinde yürütülen Koagülasyon-flokülasyon deneyleri .....                              | 67        |
| 4.6.3 Koagülasyon-flokülasyon uygulamasını takiben havalandırma .....                                               | 69        |
| 4.6.4 Düşük pH'da asit kraking uygulaması .....                                                                     | 69        |
| 4.6.5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyon denemeleri .....                                                 | 71        |
| 4.7 Lateks Bağlayıcı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmasının Genel Değerlendirilmesi ..... | 72        |
| 4.8 PVA Bağlayıcı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksuları Üzerine Yürütülen Deneysel Çalışmalar .....                      | 74        |
| 4.8.1 Havalandırma deney sonuçları .....                                                                            | 74        |
| 4.8.2 Koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle arıtılabilirlik .....                                                      | 76        |
| 4.8.2.1 Havalandırma uygulaması sonrası koagülasyon-flokülasyon deneyleri .....                                     | 76        |
| 4.8.2.2 Ham PVA numunesi üzerinde yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneyleri .....                                 | 79        |
| 4.8.3 Koagülasyon-flokülasyon uygulamasını takiben havalandırma .....                                               | 81        |
| 4.8.4 Düşük pH'da asit kraking uygulaması .....                                                                     | 81        |
| 4.8.5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidasyon denemeleri .....                                                 | 83        |
| 4.9 PVA Bağlayıcı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmasının Genel Değerlendirilmesi .....    | 84        |
| <b>5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME .....</b>                                                                              | <b>84</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                              | <b>89</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                               | <b>93</b> |

## KISALTMALAR

|                          |                                                      |
|--------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>KOİ</b>               | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı                          |
| <b>TOK</b>               | : Toplam Organik Karbon                              |
| <b>BOİ</b>               | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı                         |
| <b>AKM</b>               | : Askıda Katı Madde                                  |
| <b>PVA</b>               | : Polivinil Asetat                                   |
| <b>PVC</b>               | : Pigment Hacim Konsantrasyonu                       |
| <b>MA</b>                | : Metil Akrilat                                      |
| <b>EA</b>                | : Butil Akrilat                                      |
| <b>PANİ</b>              | : Polianilin                                         |
| <b>VAM</b>               | : Vinil Akrilat Monomer                              |
| <b>Çöz. KOİ</b>          | : Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı                 |
| <b>(KOİ)<sub>A</sub></b> | : AP 40 Filtreden Süzölmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| <b>ZSF</b>               | : Balık Biyodeneyi                                   |
| <b>ÇOK</b>               | : Çözünmüş Organik Karbon                            |
| <b>TÇM</b>               | : Toplam Çözünmüş Madde                              |
| <b>UAKM</b>              | : Uçucu Askıda Katı Madde                            |
| <b>ÇHİ</b>               | : Çamur Hacim İndeksi                                |



## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Çizelge 2.1 : Boya endüstrisi proses atıkları.....                                                                               | 18                  |
| Çizelge 2.2 : Boya endüstrisi su bazlı boya üretimi su kullanım ve atıksu oluşum noktaları.....                                  | 19                  |
| Çizelge 2.3 : Su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonu.....                                            | 21                  |
| Çizelge 2.4 : SKKY'ne göre boya endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları.....                                   | 23                  |
| Çizelge 2.5 : Demir ve alüminyumun hidroliz ve kompleks oluşum dengeleri.....                                                    | 36                  |
| Çizelge 4.1 : İncelenen boya endüstrisinin 2006 yılı üretim verileri.....                                                        | 48                  |
| Çizelge 4.2 : İncelenen tesiste ait su kullanımı ve atıksu oluşumu.....                                                          | 51                  |
| Çizelge 4.3 : LATEKS numunesi için kullanılan koagülan dozları.....                                                              | 53                  |
| Çizelge 4.4 : PVA numunesi için kullanılan koagülan dozları.....                                                                 | 53                  |
| Çizelge 4.5 : İncelenen tesisten kaynaklanan proses atıksularının karakterizasyon.....                                           | 58                  |
| Çizelge 4.6 : İncelenen tesisten kaynaklanan proses atıksularının karakterizasyonu.....                                          | 60                  |
| Çizelge 4.7 : Su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların karakteri.....                                                   | 61                  |
| Çizelge 4.8 : LATEKS numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları.....                                                  | 62                  |
| Çizelge 4.9 : LATEKS numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları.....                                                  | 62                  |
| Çizelge 4.10 : Havalandırma işlemi tabi tutulmuş LATEKS numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri.....            | 65                  |
| Çizelge 4.11 : Havalandırma işlemine (4 saat) tabi tutulmuş LATEKS numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri..... | 66                  |
| Çizelge 4.12 : Ham LATEKS numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri.....                                          | 68                  |
| Çizelge 4.13 : FeCl <sub>3</sub> ile koagülasyon uygulamasını takiben havalandırma.....                                          | 70                  |
| Çizelge 4.14 : Alum ile koagülasyon uygulamasını takiben havalandırma.....                                                       | 70                  |
| Çizelge 4.15 : LATEKS numunelerine uygulanan asit kraking sonuçları.....                                                         | 71                  |
| Çizelge 4.16 : LATEKS numunesine uygulanan hidrojen peroksit oksidasyon deney sonuçları.....                                     | 71                  |
| Çizelge 4.17 : PVA numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları.....                                                    | 74                  |
| Çizelge 4.18 : PVA numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları.....                                                    | 75                  |
| Çizelge 4.19 : Havalandırma işlemine tabi tutulmuş PVA numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri.....             | 77                  |
| Çizelge 4.20 : Havalandırma (4 saat) işlemine tabi tutulmuş PVA numunesiyle yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneyleri.....     | 78                  |
| Çizelge 4.21 : Ham PVA numunesiyle yürütülen koagülasyon-flokülasyon                                                             |                     |

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| deneyleri.....                                                                                                              | 80 |
| <b>Çizelge 4.22 :</b> Ham PVA numunesine uygulanan koagülasyon-flokülasyon uygulamasını takiben havalandırma deneyleri..... | 82 |
| <b>Çizelge 4.23 :</b> PVA numunelerine uygulanan asit kraking sonuçları.....                                                | 82 |
| <b>Çizelge 4.24 :</b> PVA numunesinin uygulan hidrojen peroksit deney sonuçları.....                                        | 84 |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                           | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Şekil 2.1 : Su Bazlı Boya Üretim Prosesi Akım Şeması.....                                                 | 16                     |
| Şekil 2.2 a : Elektriksel Çift Tabaka.....                                                                | 29                     |
| Şekil 2.2.b : Elektriksel Potansiyel.....                                                                 | 29                     |
| Şekil 2.2.c.d : Kolloidal Sistemi Etkileyen Enerjiler.....                                                | 29                     |
| Şekil 2.3. : Alüminyumun 25 <sup>0</sup> C'deki Çözünürlük Dengesi.....                                   | 32                     |
| Şekil 2.4 : Suda Alüminyum Dengesi.....                                                                   | 34                     |
| Şekil 2.5 : Sudaki Demir Dengesi.....                                                                     | 34                     |
| Şekil 2.6 : Demirin 25 <sup>0</sup> C'deki Çözünürlük Dengesi.....                                        | 35                     |
| Şekil 4.1 : İncelenen Tesiste Su Bazlı Boya Üretim Akım Şeması.....                                       | 50                     |
| Şeki 4.2 : Lateks Bağlayıcılı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularına Uygulanan<br>Arıtma Kombinasyonları..... | 73                     |
| Şekil 4.3 : PVA Bağlayıcılı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularına Uygulanan<br>Arıtma Kombinasyonları.....   | 85                     |



## **SU BAZLI BOYA ÜRETİMİ ATIKSULARININ FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLERLE ARITIMI**

### **ÖZET**

Boya, sıvı haldeki bir bağlayıcı madde ile asılı halde bulunan pigmentlerden oluşan ve örtücü bir katman oluşturacak biçimde genellikle katı yüzeyde uygulanan koruyucu ve dekoratif bir kaplama malzemesidir. Boya endüstrisi, boyalar (boya pastası veya hazır karıştırılmış formda), vernik ve cilalar, cam macunu, yalıtım kimyasalları, boya ve cila sökücüler, boya fırçası temizleyicileri gibi ürünlerin üretildiği bir endüstri dalıdır. Boya endüstrisinde yıkama sonucu oluşan atıksuların doğrudan nehirlere, göllere, denizlere bırakılması ve bunun sonucunda suları kirletmesi ve çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır. Boya endüstrisi toprağa ve su kaynaklarına zehirli maddeleri veren en önemli kaynaklardandır. Boya endüstrisinden kaynaklanan atıksular oldukça yüksek toksisiteye sahiptir. Bu nedenle çevre üzerine olumsuz etkileri mevcuttur.

Boya üretiminde kullanılan hammaddelerin yapısal özellikleri ve çevre kirlenmesi açısından taşıdıkları önemleri nedeniyle boya üretimden kaynaklanan kirliliğin arıtma seçeneklerinin tanımlanmasında arıtılabilirliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Boya endüstrisinde su bazlı boya üretimden kullanılan tank ve teçhizatların yıkanması atıksuların temel kaynağını oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu atıksularda boyaya giren hammaddeler başlıca kirletici unsurlarını meydana getirmektedirler. Boya üretiminde çok fazla sayıda hammadde kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddelerin sayısı, çeşitliliği ve atıksu karakteri üzerindeki etkileri düşünüldüğünde kirletici parametrelerin belirlenmesi daha da hassas bir konu haline gelmektedir. Son yıllarda, polimer teknolojisindeki ilerlemenin artması sonucunda su bazlı boyaların üretiminde sıkça kullanılan PVA bağlayıcıların yanı sıra Lateks bağlayıcılarında kullanımı hızla artmaktadır.

Bu çalışmanın amacı lateks bağlayıcıları bünyesinde bulundurulmuş su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonunun, arıtılabilirliğinin incelenmesi ve hala üretimi devam eden PVA bağlayıcılı su bazlı boya üretim atıksularının karakteri ve arıtılabilirliğiyle karşılaştırılması ve değerlendirilmesidir. Bu karşılaştırma mevcut arıtma sistemlerinde alınması gereken önlemleri ve yapılması gereken değişiklikleri ortaya koyabilmek amacıyla önem taşımaktadır. Bu kapsamda PVA ve lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretimi yapan bir endüstri belirlenip; bu endüstride incelemeler yapılmıştır. Endüstriden kaynak bazında numuneler alınarak iki farklı atıksuyun karakterizasyonu yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda PVA bağlayıcılı su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların organik madde muhtevası bakımından lateks bağlayıcılı olanlara göre çok daha konsantre ve biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilir olduğu ortaya konmuştur. Her iki atıksuya konvansiyonel ön arıtma düzeni olan koagülasyon-flokülasyon prosesleri uygulandığında yüksek verimler elde edilerek biyolojik arıtmaya

verilebilir düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Ancak PVA bağlayıcı su bazlı boya üretimi atıksuları biyolojik arıtılabilirliği yüksek iken lateks bağlayıcı su bazlı boya üretimi atıksuların biyolojik arıtılabilirliğinde bir değişiklik olmamıştır. Bunun üzerine farklı bir ön arıtma yaklaşımı benimsenmiş ve asit kraking ve bunu takiben hidrojen peroksit uygulamaları ile hem koagölasyon-flokölasyon prosesi ile elde edilen organik madde giderim verimleri elde edilmiş hemde her iki atıksuyunda biyolojik arıtılabilirlikleri yüksek ve aynı düzeye getirilmiştir.

## **TREATMENT OF WATER BASED PAINT PRODUCTION WASTEWATERS BY PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES**

### **SUMMARY**

Paint is a protective and decorative covering material which consists of a liquid connective element and pendent pigments and is applied to solid surfaces in a way that forms a covering layer. Paint industry is an industry branch of products like, paints( paint pastry or ready mixed form) varnishes and polishes, putties , isolation chemicals, paint and polish removers, paint brush cleaners. In paint industry, the fact that the waste water which results from washing directly is left to lakes, seas and consequently contaminates the water leads to important problems in terms of environment. Paint industry is one of the most important sources which leaves poisonous elements like Pb, Cr and Cd to the soil and water resources. The water which results from paint industry possess very high toxicity. It harms fish, wild life, food chain.

Treatment of paint wastewater is very important because of the structural matters of raw materials used in paint industry and its effect on the environmental pollution. Cleaning of tanks and equipments in paint production create the main source of wastewater in paint industry. Because of this raw materials of paint in wastewater make up main contaminant factor. A variety of raw materials is used in paint production. Determination of pollution parameters is very sensitive subject if number of raw materials, their combinations, their characteristics and their impact on the environment are considered.

In the direction of developments about paint production industry technology, aim of this Project is to evaluate of the wastewater characterization and their effects on treatability by the use of Latex binders in paint production. This comparison shows us how to create preventive actions and modifications that should be done in wastewater treatment systems. With this initiative an industry chosen which produces water based paints with latex and PVA binders and trials were done with both production wastewaters. Sources based samples were taken from the industry and characterization studies were completed for two different wastewaters. We can easily understand regarding to the experiments that waterbased paint industry with PVA binders is more concentrated and it is much more easy to biodegradable than the latex binders wastewater. When we implement coagulation – flocculation processes (conventional pretreatment system) to both wastewater, wastewater treatability is high and wastewaters have appropriate organic matter level for biological treatment. Biological treatability of PVA binder wastewater is high. However reverse is true for latex binder wastewater. Acid cracking and applications with hydrogen peroxide as a different pretreatment approach was carried out which provided the same efficiencies with those of coagulation–flocculation processes but increasing the biological treatability to meaningful levels for both wastewaters.



## 1. GİRİŞ

### 1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüz dünyasında hızlı artan nüfusun ihtiyaçlarının karşılanabilmesi ancak bilim ve teknolojiye paralel olarak meydana gelen sanayileşmedeki artışın hızla artması ve doğal kaynakların hızlı tüketilip, büyük ölçüde endüstriyel kirlenme meydana gelmektedir. Endüstriyel faaliyetler doğanın tolere edebileceğinden çok daha fazla atık oluşturmakta ve insan sağlığı, çevre üzerine olumsuz etkileri ile karşı karşıya bırakmaktadır. Çevre kirliliği, hem ulusal hem de uluslararası ölçekte günümüzün ve önümüzdeki yılların önemli sorunlarından biri olarak hep gündemde olacaktır. Buradan hareketle çok zor durumlarla karşılaşılmasını için bu işi baştan önlemek çok daha ekonomik ve yararlı olacaktır.

Kimya sanayi içerisinde boya sanayi, ülkemizin önemli sanayi kollarından birini oluşturmaktadır. Boya sanayi denilince genel olarak bir boyarmaddeleri bir de boya ve vernik düşünülmektedir. Boyalar, yüzey örtme koruyucu maddelerdendir. İnce bir film halinde uygulanan katı örtücülerdir. Çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Böylesine önemli bir sanayi sektörü olan boya sanayi, ülke ekonomisine yadsınmaz bir katkı sağlamaktadır. Ama bunun yanında aynı zamanda çevre sorunlarına da neden olmaktadır. Boya sanayinin neden olduğu çevre kirliliklerini hava, su, toprak ve gürültü olarak sıralayabilmektedir. Bu kirlilikler çevre ve insan sağlığına önemli olumsuz etkilerde bulunmaktadır. Boya sektörünün üretim kayıplarını azaltması, üretim kalitesini yükseltmesi, çevre sağlığını koruması ve yasal yükümlülüklerin yerine getirilmesi için çevre ile ilgili gerekli önlemler alması, hem sanayicilerimizin, hem de ülkemizin yararınadır. Özelde boya sanayi genelde ise endüstrileşme sürecinin çevresel değerler açısından yol açtığı olumsuzluklar; üretim için gerekli girdilerin doğadan temin edilmesi sırasında bu kaynaklar ve yakın çevreleri tahrip edilmektedir. Üretim aşamasında katı, sıvı, gaz atık ve artıklar alıcı ortama bırakılarak önemli kirlilikler meydana gelmektedir. Hammadde ve/veya ürünlerin kullanımından sonra oluşan atık ve artıkların insan ve

evre sağlığına olumsuz etkilerinin yanında bunların taşınma, bertaraf ve imhası büyük sorunlar yaratmaktadır. Son yıllarda boya üretim kalitesini artırmaya yönelik çalışmalar doğrultusunda yeni nesil boyalar üretilmesi amacıyla yeni hammaddeler üretimde kullanılmaya başlanmıştır. Su bazlı boyaların üretiminde kullanılan sıkça kullanılan PVA bağlayıcıların yanı sıra Lateks bağlayıcı kullanımı hızla artmaktadır. Boya endüstrisi atıksularının arıtılabilirliği ve evre sorunları çözümüne yönelik literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu alışmalar uygulanabilen çok sayıda arıtma yöntemini esas almaktadır. Bu yöntemlerin en yaygın olanlarında biri hem verimliliği hem de işletme kolaylığı açısından kimyasal çöktürme prosesidir. Bu kapsamda daha önce yapılmış çalışmaların çoğu PVA bağlayıcı boya atıksu numunelerine uygulanmıştır.

Yukarıda belirtilenler çerçevesinde bu çalışmanın konusu boya üretimindeki gelişmeler doğrultusunda atıksu karakterindeki değişimler esas alınarak PVA yerine lateks bağlayıcı kullanımı durumunda su bazlı boya üretim atıksularının neden olduğu kirleticilerin ne oranda değiştiği ve bu değişimin boya atıksularının arıtılabilirliğini ne derece etkilediğinin tespiti­dir. Çünkü boya endüstrisi atıksuları alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlaka deşarj standartlarının altında kalacak şekilde arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle yeterli düzeyde arıtım için gerekli arıtma yöntemlerinin belirlenmesi gerekmektedir.

## **1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı**

Boya endüstrisinde hammadde olarak çok sayıda madde kullanılmaktadır. Boya  retimde kullanılan hammaddeler her geçen gün geliştirilmekte ve değiştirilmektedir. Son dönemlerde boya üretimindeki gelişmeler doğrultusunda yaygın bir şekilde kullanılan PVA bağlayıcı su bazlı boya  retilimi atıksularının yanında yeni bağlayıcı türlerinden olan lateks bağlayıcıları sıklıkla kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmada boya üretim teknolojisindeki gelişmeler doğrultusunda lateks bağlayıcıların boyada kullanılmasıyla oluşan atıksu karakterizasyonunda meydana gelen değişimler ve atıksu karakterizasyonundaki bu değişimlerin arıtma düzenine etkisi araştırılmıştır.

Yukarıda tanımlanan amaca yönelik olarak ikinci bölümde boya endüstrileri hakkında genel bilgiler, kullanılan hammaddeler, üretim prosesleri, alt kategorileri, su kullanımı, atıksu kaynakları, atıksu karakterizasyonu, arıtma teknolojileri, deşarj

standartları, kimyasal arıtmanın esasları, kolloidlerin yapısı, koagülasyonda kullanılan maddeler ve bu maddelerin özellikleri ele alınmıştır.

Üçüncü bölümde, boya endüstrisi atıksu karakterizasyonu ve boya endüstrisi atıksularının fiziko-kimyasal yöntemlerle arıtımı ile ilgili literatür çalışmaları verilmiştir.

Dördüncü bölümde incelenen boya endüstrisi ile ilgili genel bilgiler verilmiş olup, üretim bilgileri, su kullanımı, atıksu kaynakları ve mevcut atıksu arıtma sistemleri hakkında bilgiler verilmiştir. Deneysel çalışma materyal ve metoduna ilişkin bilgiler verilmiştir.

Beşinci bölümde fiziko-kimyasal arıtma yöntemlerinin uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışma ve bunlardan elde edilen sonuçlar verilmiş ve tartışılmıştır. Ayrıca teorik bilgiler ve deneysel çalışma sonuçları birlikte değerlendirilerek bu çalışma kapsamında ele alınan PVA ve lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretim atıksularının uygun arıtma alternatifleri sunulmuştur.



## **2. BOYA ENDÜSTRİSİ**

### **2.1 Tanım**

Boya, sıvı haldeki bir bağlayıcı madde ile asılı halde bulunan pigmentlerden oluşan ve örtücü bir katman oluşturacak biçimde genellikle katı yüzeyde uygulanan koruyucu ve dekoratif bir kaplama malzemesidir. Pigment denilen renkli toz ile bağlayıcı denilen reçinenin uygulandığı yüzey üzerinde parlak, yarı parlak, mat, şeffaf veya strüklü bir film teşkil eden kimyasal bir karışımdır. Boya kısaca bağlayıcı, pigment, solvent den oluşan bir dispersiyon sistemidir. Boya endüstrisi, boyalar (boya pastası veya hazır karıştırılmış formda), vernik ve cilalar, cam macunu, yalıtım kimyasalları, boya ve cila sökücüler, boya fırçası temizleyicileri gibi ürünlerin üretildiği bir endüstri dalıdır (EPA, 1990). Baskı mürekkepleri üretimi de bu endüstride üretilen ürünlere dahil edilmektedir. Ayrıca bu endüstri dalında üretimi yapılan son ürünler için kullanılan hammaddelerinde zaman zaman endüstri bünyesinde üretimine rastlanmaktadır. Yağlar, reçineler, bağlayıcılar, pigmentler ve solventler endüstride kullanılan ana hammaddelerdir (EPA, 1977).

### **2.2 Türkiye’de Boya Endüstrisi ve Dünya Üretimindeki Yeri**

Boya üretimi Türkiye’nin başta İstanbul olmak üzere belli başlı beş büyük şehirde yapılmaktadır. Şehirler boya pazarı için büyük fırsatları sunmakta, özellikle genç neslin iç göçü ve sürekli devam eden konut inşaatları bunda büyük etken olmaktadır. İnşaat sektörü en önemli boya pazarlarından birisidir ve yaklaşık yıllık 200,000 tonluk boya ihtiyacını doğurur. Ülkemizde boya endüstrisinin % 63’ünü inşaat boyaları oluştururken, son yıllarda oto ve toz boya üretiminde de önemli bir artış gözlenmektedir (Terry Knowles,2002).

Ülkemizde boya sektöründe 9 büyük firmanın yanı sıra 350 ‘ye yakın atölye tipi, siparişe ve fiyata bağlı üretim yapan ve boya pazarının yaklaşık olarak % 40’na sahip olan küçük ve orta ölçekli üreticiler de bulunmaktadır ( www.boyex.com).

Akzo Nobel, BASF ve Caparol gibi firmaların Türk boya sektöründe tesisleri olmakla beraber Arch Chemicals, Zinsser gibi bir çok firmanın da temsilcisi bulunmaktadır.

Türk boya endüstrisi dörtte üçü iç piyasada üretilen kaplama reçineleri haricinde, özellikle ham madde, pigment ve solventler bakımından büyük ölçüde ithalata bağımlı olmakla beraber kapasite kullanım oranının %60' larda seyrettiği ulusal boya piyasası için Doğu Avrupa, Balkanlar, Kafkas ülkeleri ve Rusya iyi bir potansiyel ihracat pazarı oluşturmaktadır (Terry Knowles,2002).

Dünya boya sanayinde 10 bini aşkın üretici bulunmasına karşın pazarın % 40'ına, 4 tanesi uluslararası, diğerleri ise bölgesel olarak faaliyet gösteren 10 büyük firma hakimdir. Dünya boya pazarının 1998 yılı itibariyle 60 milyar USD tutarında bir büyüklüğe sahip olduğu tahmin edilmektedir.1998 yılında tüm dünyada yaklaşık 17.6 milyon ton boya satışı yapılmıştır. Bu miktarın 9.15 milyon ton'luk bölümünü dekoratif boyalar ile inşaat boyaları, 8.45 milyon ton'luk bölümünü ise sanayi boyaları oluşturmaktadır ([www.boyex.com](http://www.boyex.com)).

### **2.3 Boya Üretiminde Kullanılan Hammaddeler**

Boya üretimi pigment ile bağlayıcı pigment taneciklerinin bağlayıcı içinde tümüyle homojen bir biçimde dağılmasını sağlayacak biçimde istenilen rengi, yoğunluğu vb. fiziksel özellikleri elde edecek şekilde birleştirme esasına dayanır. Boya endüstrisinde kullanılan temel hammaddeler yağlar, reçineler (bağlayıcılar), pigmentler, solventler, dolgu malzemeler, kurutucular, bakteri önleyiciler ve köpük önleyiciler gibi yardımcı maddeler, dispersantlar ve yoğunlaştırıcılar olarak sınıflandırılmaktadır.

**Bağlayıcılar (reçineler):** Pigment ve dolgu maddelerinin içinde homojen olarak dağıldığı boyanın film veren kısmıdır. Boyanın %10-%95'lik kısmını oluşturur. Boyanın kuruma süresi, yapışma, esneklik, darbe dayanımı, sertlik, kimyasal maddelere karşı direnç gibi fonksiyonel özellikleri büyük ölçüde bağlayıcının cinsine bağlıdır. Su bazlı boyada kullanılan bağlayıcılar, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır. Kopolimer bağlayıcılar; stiren akrilik kopolimer, saf akrilik kopolimer ve vinil akrilik kopolimer olarak üç çeşittir. Polimerizasyon, yalnız bir tür monomerle yapılmışsa elde edilen polimerizasyon ürünü, homopolimerdir.

Homopolimer; polivinil asetat (PVA). Farklı monomerlerden yapılmışsa elde edilen polimerizasyon ürünü kopolimerdir. Homopolimer yapıdaki bağlayıcılar iç cephe boyalarında (mat ve parlak) güvenle kullanılır. U.V dayanımı çok iyi olmadığından dış cephe boyaların üretiminde tercih edilmez. Yüksek pigment bağlama kapasitesine sahiptir. Boyada düşük PVC (pigment hacim konsantrasyonu) ile yüksek, iyi akıcılığa, renk kabulüne ve depolama stabilitesine ulaşabilir. Kopolimerler üç sınıfa ayrılır. Vinil akrilik kopolimerler iç ve dış cephe (parlak ve yarı parlak) su bazlı boya üretiminde güvenle kullanılır. Yüksek su ve alkali dayanıklılığı vardır. U.V dayanıklılığı düşük olduğundan dış cephe boyalarda tercih edilmez. Stiren akrilik kopolimerler (Lateks), su ve alkali direnci çok yüksektir. Pigment bağlama kapasitesi çok iyidir. Silikat boyalar ve silikonlu boyalarda uyumludur. Yüzeye yapışması mükemmeldir. İç ve dış cephe boyalarda güvenle kullanılır. Dış cephe boyalarda zamanla sararmaya neden olabilir. Sürtünme (ovalama) direnci çok yüksektir. İç ve dış cephede parlak, yarı parlak, yarı mat ve mat boyaların üretimine uygundur. Saf akrilik kopolimer; renk kabulü ve U.V direnci çok iyidir. Atmosfer şartlarına dayanıklıdır. Yarı mat ve yarı parlak dış cephe boyaları ve parlak iç cephe boyaları üretiminde güvenle kullanılır. Fleksibilite özelliği vardır (Yurtyapan, 2008).Bağlayıcı olarak en çok PVA ( polivinil asetat ) kullanılmakla birlikte akrilik, alkid, poliüretan, polyester, hidrokarbon, nitroselülöz, poliüretan emülsiyonlar da kullanılmaktadır. Vinil asetat bir katalizörün polimerizasyonu sonucu türetilen renksiz, termoplastik, suda çözünabilir, reçinemsiz yüksek polimerdir. Genellikle, düşük kaliteli su-bazlı kaplamalarda akrilik esaslı boya bağlayıcı olarak kullanılır. Alkid reçineler, bitkisel ve hayvansal yağ ile iki karboksil gruplu asit ve alkollerden oluşan bir esterdir. Nitroselulozik reçinelerin, kullanım alanı ağırlıklı olarak mobilya ve otomobil boyalarıdır. Akrilik reçineler, genellikle oto son katlarında ve kaliteli dayanıklı ev eşyalarında kullanılır. Solvent içermeyen boya formülasyonlarında sulu emülsiyonlar bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Saf poli(akrilat) reçineler emülsiyon polimerizasyonlar ile sentez edilmektedir. Akrilik reçinelerin üretimi için; metil akrilat (MA) , etil akrilat(EA), butil akrilat (BA) monomerleri kullanılarak homo ve kopolimer birleşikleri emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Boya endüstrisinde baskın bağlayıcı olarak metil metaakrilatların ana monomer olarak kullanıldıkları saf su bazlı poli(akrilik) reçineler bağlayıcı olarak kullanılmaktadır (Tıgılı ve diğ., 2004).

**Pigmentler :** Boyaya renk veren maddelerdir. Pigmentler kimyasal yapı, fiziksel form ve optik özellikler bakımından büyük değişiklikler gösterir. Boya formülasyonlarında kullanılan solventlere getirilen kısıtlamalar dolayısıyla su bazlı boya formülasyonlarında olan ilgilinin artığı belirtilmiştir. Kullanılan pigmentten ekonomik ve görsel olarak yarar sağlamak için dispersiyon prosesi oldukça önem taşımaktadır. Boyanın stabilitesi ve kalitesindeki en önemli faktör pigment partiküllerinin dispersiyon derecesidir. Su bazlı boyalarda klasik solvent bazlılara göre daha yüksek pigment kümeleşme derecesi gözlenmektedir (Farrokhpay ve diğ., 2006).

Pigmentler boya tipi ve miktarına bağlı olarak bağlayıcının da etkisiyle renk dışında parlak, yarı parlak ve mat gibi değişik parlaklık değerleri verir. Pigmentler beş gruba ayrılır.

**1.Beyaz Pigmentler :** Bütün beyaz pigmentler, üzerlerine düşen ışınların hemen yansıtırlar. Genel olarak kırılma indisleri ve buna bağlı olarak da örtme ve beyazlatma kuvvetleri yüksektir. Bağlayıcıyla reaksiyon verenler ve bağlayıcıyla reaksiyon vermeyenler diye ikiye ayrılırlar. Titan dioksit örtücülüğü en iyi olan beyaz pigmenttir ve kullanımı yaygındır. Titanya dünyada sıkça kullanılan çok önemli beyaz pigmentlerdendir. Titanya pigment boya, plastik, kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın şekilde kullanılır. Yaygın olarak tercih edilmesinin en önemli nedeni dayanıklı olarak belirtilmiştir. Boya endüstrisi titanya pigmentlerinin en yaygın kullanıldığı endüstridir (Farrokhpay ve diğ., 2006).

**2. Renkli pigmentler :** Üzerlerine düşen ışınların,renge göre, bir kısmını yansıtır. Bir kısmını absorbe eder. Kimyasal kompozisyon bakımından başka iki sınıfta toplanabilirler.

- **İnorganik pigmentler:** Etkili örtücülük sağlar, fakat renk seçenekleri sınırlıdır. Boya verniklerinde çözünmezler özgül ağırlıkları genel olarak yüksektir. Isıya karşı dayanıklılıkları fazladır. İnorganik pigment olarak titanyum dioksit (  $TiO_2$  ), çinko oksit (  $ZnO$  ) demir oksit (  $Fe_2O_3$  ,  $Fe_3O_4$  ), molibden bileşikleri, kadmiyum bileşikleri, metal tozları (  $Al^0$  ,  $Zn^0$  ,  $Pb^0$  ,  $Cu^0$  ) kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler çeşitli ürünlerde uygulanmaktadır. Bunlara örnek olarak boyalar, seramikler, plastikler, camlar verilebilir. İnorganik pigmentlerin bu ürünlerde uygulanabilir olmasının en büyük nedeni

yüksek termal ve U.V stabilitesine sahip olmalarıdır. Krom sarı ( $\text{PbCrO}_4$ ) , kadmiyum sarı ( $\text{CdS}$ ), ve kadmiyum kırmızı ( $\text{CdS/CdSe}$ ) yaygın olarak kullanılan inorganik pigmentlerdir. Fakat bu pigmentlerin kullanılmasına dair kısıtlama getirilmiştir. Çünkü bu pigmentler Cd, Cr, Pb, Se gibi toksik elementler içermektedir. Bu elementler sadece insan sağlığına değil çevre için de oldukça zararlı oldukları bilinmektedir. Birçok araştırmacı tarafından metal oksit ve bileşiklerinden oluşan yeni daha az toksik veya çevre dostu pigmentler sentezlenmiştir. Son zamanlarda  $\text{CeO}_2$  pigment olarak cazip gelmektedir. Çünkü yüksek termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ince  $\text{CeO}_2$  partiküllerini hazırlamak için birçok proses mevcut olduğu belirtilmiştir.  $\text{CeO}_2$ 'in kristal kafesi içine başka bir elementin katılımıyla pigmentlerin renk tonunu kontrol edilmesinin mümkün olacağı kabul edilmektedir (Furukawa ve diğ., 2007 ).

Furukawa ve diğerleri (2007) yaptıkları çalışmada  $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Bi}_y\text{O}_{2-y/2}$  katı çözültisi yeni inorganik sarı pigment olarak sitrik asit kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu pigmentlerin renkleri bileşimlerine bağlıdır ve en parlak sarı tonu  $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.37}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$  için gözlenmiştir. Bu sentezlenen pigmentler bileşimlerinde Ce, Zr, Bi, O gibi toksik olmayan elementler içermektedir. Bu özelliklerinden dolayı sentezlenen bu pigmentler boya, mürekkep, plastik ve seramikler için çevre dostu sarı pigment olarak belirlenmiş olduğu belirtilmiştir (Furukawa ve diğ., 2007).

Kumari ve arkadaşları (2007),  $\text{CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Pr}_6\text{O}_{11}$  yeni inorganik pigmentlerin sentezlenmesi üzerine araştırma yapmışlardır. Bu pigmentlerle tuğla kırmızısından koyu kahveye kadar renk elde edildiği belirtilmiştir. Etkin kırmızı renk tonu  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.04}\text{Pr}_{0.06}\text{O}_{1.95}$  ve  $\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.08}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_{1.9}$  kombinasyonları için elde edilmiştir. Bu çalışmada boya ve polimer endüstrisi için bu pigmentlerin renk özelliklerinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üzerinde çalışan pigmentlerin Kadmiyum sülfoseleni de bazlı kırmızı pigmentlerden daha az toksik olduğu ve bileşimlerinin ise toksik olmadığı bulunmuştur (Kumari ve diğ., 2007).

Bir diğer çalışmada Kalendova ve diğerleri (2007), polianilin (PANİ) içeren organik kaplamalar ve diğer antikorozyon pigmentlerle kombine etmiş polianilin içeren organik kaplamaların özellikleri incelenmiştir. Laboratuvar koşullarında polianilin kimyasal oksidatif polimerizasyonla sentezlenmiştir. Yüksek iletkenliği ve kimyasal değişkenliği birçok uygulama için uygundur. PANİ içeren kaplamaların yapışma,

bariyer, antikoroziyon özellikleri, seçilmiş kimyasal aktif pigmentler ve PANİ ile kombine olmuş çinko tozu ile çalışıldığı belirtilmiştir. PANİ çeşitli materyallerin üzerine çok iyi yapışma özelliğine sahip ince bir iletici tabaka oluşturur (Kalendova ve diğ., 2007).

Boyanın üretiminde kullanılan kurşun bağlı pigmentler, toksik kromatların ve solvent bazlı reçinelerin yasal kısıtlamalardan dolayı değiştirilmesi ön görülmüştür. Su bazlı antikoroziyon boyaların etkinliğinin zamanla geliştirilmiş olduğu fakat solvent bazlı boyalardan daha zayıf olduğu belirtilmiştir. Su bazlı boya teknolojilerindeki son yıllardaki ilerlemeler reçine sistemlerinde gelişme ile sonuçlanmış olduğu belirtilmiştir. Yüksek antikoroziyon performansla bazlı epoksi boyaların solvent bazlı epoksi boyaların yerini alabileceği belirtilmiştir (Amo ve diğ., 2002).

Trojan ve diğerlerinin (1999) çalışmalarında yeni inorganik pigmentlerin sentezi incelenmiştir. Çalışmanın amacı ısıya dayanıklı ve antikoroziyon pigment hazırlanması ve başlangıç maddelerinin yakma sıcaklığına bağlı olarak pigmentlerin sentez olduğu belirtilmektedir. Pigmentler yapılarına, renk ve seramikleri boyama yeteneklerine göre değerlendirilmiştir. Yeni binari kondense fosfatlar sentezlenmiştir. Bu çalışma sonucunda bu yeni bileşikler çevre dostu özel pigmentler olarak değerlendirilmiş ve geliştirilmiştir. Pigmente olan ihtiyacın artması, yeni ve değişik pigment renklerine olan ilginin artması ve çoğu pigmentin toksik elementler ( Pb , Cr, Sb, Cd, Se ) içermesi çevreye duyarlı yeni pigmentlerin gelişmesine yol açmaktadır. Bu amaçla bu çalışmanın amacı modern günümüzün talebi olan renkli pigmentlerin hazırlanmasıdır. Halkalı aniyonik binari çinko (II)- Nikel (II) tetrafosfatlar şimdiye kadar hiç literatürde tanımlanmamıştır. Bu araştırmada  $Zn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$  yeni inorganik pigment olarak sentezlenmiştir. Bu yeni bileşikler çevre dostu pigmentler olarak önerilmektedir. Binari ürünleri yüksek nikel içeriğine ve sarı , sarı- yeşil renklere sahip oldukları belirtilmiştir (Trojan ve diğ., 1999).

İnorganik pigmentler eski zamanlardan beri insanlar tarafından kullanılmaktadır. Uygulama ve proses sırasında yüksek sıcaklığa maruz bırakılan renk veren maddelerdir. Çoğu inorganik pigmentler ağır metal içerir. Ağır metaller kritik seviyeyi aştığında çevreye ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri ortaya çıkarmaktadır.

- **Organik pigmentler** : Bir çok organik pigment vernik içinde çok az çözünür. Özgül ağırlıkları ve ışığı geçirgenlikleri, inorganik pigmentlere nazaran daha azdır. Organik pigmentler olarak azo bileşikler örnek verilebilir.

**3. Siyah pigmentler** : üç sınıfa ayrılırlar. İlk iki sınıf karakteristik siyah rengini karbon elementinden almaktadır.

Sınıf 1 : Karbon siyahı

Sınıf 2 : Modifiye karbon siyahı

Sınıf 3 : Demir oksit siyahı

**4. Metalik pigmentler** : paslanmaz çelik, nikel ve gümüş gibi metalleri içeren metalik pigmentler çok çeşitlidir. Amo ve diğerlerinin (2005) yaptıkları çalışmada tavan boyalarında nem ve amonyak adsorblayıcı olarak kullanılan zeolitik kayanın performansı incelenmiştir. Zeolitlerin en önemli özelliği suyu adsorblamalarıdır. Bu materyallerin sayısız endüstriyel ve tarımsal alanlarda kullanılmasının nedeni fizikokimyasal özellikleridir. Aktive olmuş zeolitlerin gazları adsorblama yeteneği mevcuttur. Bu özellik zeolitlere koku kontrol özelliği vermektedir. Boya teknolojilerinde kullanılan sentetik zeolitler poliüretan filmin kuruluşunu artırmak veya biyosidlerin anti mikrobiyal özelliklerini muhafaza etmek için boyaya eklenirler (Amo ve diğ., 2005).

**Dolgu Maddeleri (yardımcı pigmentler):** Boyaya spesifik özellikler kazandırmak ve ekonomi sağlamak amacıyla diğer pigmentlerin bir kısmının yerini alarak birlikte kullanılmaktadır. Boyaya kazandırdıkları başlıca özellikler şunlardır; çökmeyi önler, boyanın akma eğilimini azaltır, sürtünme, aşınma, nem, ışık ve korozyona karşı boya filminin ömrünü uzatır, katlar arasında yapışmayı sağlar, boya filmini etli ve dolgun hale getirir, matlaşmayı sağlar. Talk, kalsit, barit gibi mineralleri öğütülür ve boyada dolgu olarak kullanılır. Dolgularda pigmentler gibi çözünmezler ve bağlayıcı çözeltisi içinde koloidal halde bağlayıcı tarafından sarılmış olarak bulunurlar. Bunların örtücülükleri pigmentlere oranla çok daha az ve fiyatları çok daha düşüktür. Bundan dolayı dolgular, bir boya sisteminde gereksiz pigment kullanımını önler ve boyanın reolojik özellikleri, örtücülük gibi karakterine etki ederken, diğer taraftan fiyat düşürücü bir rol oynar (Yurtyapan, 2008).

**Çözücüler:** Boyanın imalatını ve tatbikatını kolaylaştıran petrol ürünleridir. Tineri oluşturan uçuculardandır. Boya endüstrisinde çözücüler boya viskozitelerini uygulama yapmak için gerekli düzeye indirmek ve düzgün kaplama sağlamak amacıyla kullanılırlar. Çözücüler genellikle uçucu organik sıvılar olup uygulama sonunda film tabakasından tamamen uçarlar. Çözücüler alifatikler, ketonlar ve alkoller olarak sınıflandırılmaktadır. Polivinil alkol, n-bütanol, izobütanol ve benzil alkol önemli çözücüler arasındadır (EPA, 1990).

**Katkı Maddeleri:** Çok değişik özellikleri olan ve boyaya çok az miktarlarda ilave edilen ( 0.1%- 2% ) maddedir. Boyanın özellikleri ilave edilen bu katkı maddeleriyle çok değişir. Katkı maddelerine örnek olarak kurutucular, katalizörler, plastifiyanlar (yumuşatıcı, elastikiyet verici), ıslatıcılar, inhibitörleri, köpük kesiciler, kayganlaştırıcılar verebilir. Kurucular organik asitlerin metallerle reaksiyonundan oluşmuş tuzlardır. Kurutucuların (driers) miktarı çok iyi ayarlanmalıdır. Aksi halde kabuklaşma, kırışma gibi boya kusurları ortaya çıkabilir. Köpük kesiciler (anti-foaming agents), film haline gelmiş boya üzerinde herhangi bir balık gözü (fish eye) açılmasına neden olmadan köpüğü kesen bazı silikon yağların ve yağlarla reaksiyona sokulmuş yüzey aktif maddeler ile esaslandırılmış kimyasallardır. Kayganlaştırıcılar boya filmi yüzeyinde belirli bir kaynaklık yaratan, genellikle polietilen wax esaslı kimyasallardır. Matlaştırıcılar (flatting agents) yüzeyleri özel işlem görmüş son derece küçük taneli silika pigmentleridir. Çökme, sarkma engelleyicilerin (anti-settling, anti-sagging and bodying agents) en çok kullanılanları benton, aerosil ve bazı özel organik yüzey aktif kimyasallardır. Fungusitler mantar ve bakterilerin özellikle emülsiyon esaslı boyalarda yaptığı bozulmayı engelleyen genellikle fenolik ve civa esaslı maddelerdir. Islatıcılar (Dispersiyon ajanları) pigment kümesi içindeki pigmentler arasındaki elektriksel çekimi yenmek dolayısıyla maksimum dispersiyonu sağlamak amacıyla kullanılan maddelerdir (DYO, 2004). Boya endüstrisinde özellikle de son zamanlarda hızla gelişen sulu sistemlerde yüzey aktif maddeler suyun yüksek yüzey geriliminden ötürü kullanılmaktadır. Yüksek yüzey gerilimi nedeniyle boya içeriğindeki maddeler özellikle pigment ve dolgular gibi katı maddelerin su tarafından mükemmel bir şekilde ıslatılması gerekmektedir. Bu da ancak yüzey aktif maddelerin kullanılması ile mümkün olmaktadır. Yüzey aktif maddeler su ile katı ara yüzeyinde birikerek su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatarak moleküllerin katıların küçük girinti çıkıntılarına kolayca nüfuz

etmesine yardımcı olmaktadır. Hellgren ve diğerlerinin (1999) yaptıkları çalışmada su bazlı boyalarda kullanılan yüzey aktif maddeler incelenmiştir. Bütün su bazlı kaplamalar sistemle etkileşim yüzeyindeki serbest enerji değişimi azaltmak için yüzey aktif maddeye ihtiyaçları vardır. Yüzey aktif maddeler bağlayıcı olarak ve pigment dağıtıcısı olarak kullanılmaktadır. Yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimdeki değişimlerden meydana gelen film kusurlarının önlenmesi, uygulama sırasında oluşabilecek köpük oluşumunun kontrol edilmesi ve düşük enerji substratındaki ıslanmanın geliştirilmesine ihtiyaç olduğu belirtilmiştir. Buna ilave olarak yüzey aktif polimerler sıkça inceltici olarak adlandırılırlar ve formülasyonun reoloji özelliklerini optimize etmek için yaygın olarak kullanıldıkları belirtilmiştir (Hellgren ve diğ., 1999).

**pH düzenleyiciler:** Su bazlı boyalarda pH değeri ilave edilen bağlayıcının koagülasyonun oluşmaması, renk şiddeti, pigmentlerin stabilitesi ve kaplamada oluşabilecek korozyon pH değeriyle ilişkilidir. Kalsit gibi dolgu maddeleri ile ortamın pH değeri yükselir. Dispersiyona bağlayıcı ilavesinden bir önceki safhada amonyak çözeltisi, potasyum karbonat (sudaki çözeltisi), sodyum hidroksit (sudaki çözeltisi) veya özel pH düzenleyicilerin birisi ilave edilir. Bitmiş boyadaki pH değeri 8-9 (maksimum 9) civarında olmalıdır (Yurtyapan, 2008).

## 2.4 Boya Üretim Prosesleri ve İşlemleri

Boya ve mürekkep üretiminde üretim proses ve işlemleri üretimi yapılan ürün ve kullanılan hammaddeler açısından farklılıklar içermemektedir. Boyalar su bazlı ve solvent bazlı olarak iki ana sınıfta gruplandırılmaktadır. Mürekkep üretimi de su bazlı ve solvent bazlı mürekkep olarak gruplandırılmaktadır. Bu gruplandırma üretim proses ve işlemlerinden ziyade taşıyıcı ajan olarak kullanılan hammaddelerden kaynaklanmaktadır. Solvent bazlı boyalarda taşıyıcı ajan olarak solventler kullanırken su bazlı boyalarda taşıyıcı ajan olarak su kullanılmaktadır. Su bazlı boya üretiminde kullanılan ekipmanların yıkanması su ile mümkün iken solvent bazlı boya üretiminde kullanılan ekipmanları temizlenmesinde solvent veya kostik solüsyonları kullanılmaktadır (EPA, 1977).

Boya üretimi pigment ile bağlayıcı pigment taneciklerinin bağlayıcı içinde tümüyle ve homojen bir biçimde dağılmasını sağlayacak biçimde istenilen rengi, yoğunluğu vb. fiziksel özellikleri elde edecek şekilde birleştirilmesi esasına dayanır. Bu

çalışmada söz konusu endüstri atıksularının arıtılabilirliği ele alınacağından boya üretim prosesleri ve işlemleri alt kategorileri ile birlikte ayrıntılı olarak verilmiştir.

## 2.5 Altkategoriler

Çevre mühendisliği açısından kirlilik kontrolü amacıyla endüstriler değerlendirirken kirlenme bazında sınıflandırılarak değerlendirilir. Kategoriler ve alt kategoriler belirlenerek homojen gruplar oluşturulur. Kategoriler belirlenirken sektör ve üretim biçimi göz önüne alınırken, alt kategori belirlemede kirlenme ile ilgili özellikler esas alınır. Altkategorizasyon yaklaşımı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farklılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin uygulandığı tesislerin atıksularında meydana gelecek farklılıkların ortaya konulması amaçlanmaktadır. Altkategorizasyon işleminde dikkate alınacak önemli faktörler atıksu kalitesinin benzerliği yanında üretim prosesi ve teknolojisi, hammaddeler, ürünler, su kullanımı, tesisin büyüklükleri, yaşı ve verimleri, atıksu dışında diğer kirlleticilerin durumu, yatırım maliyetleri ile atıksu arıtma teknolojileridir (Tunay,1996).

Boya endüstrisinde atıksu üreten prosesler sadece su bazlı ürünlerin üretiminin yapıldığı proseslerdir. EPA 1977' de boya ve mürekkep üretim endüstrisi için su bazlı boyalar ve mürekkepler ile solvent bazlı boyalar ve mürekkepler olmak üzere iki farklı altkategori verilmektedir (EPA, 1977). Ancak solvent bazlı ürünlerin üretiminden atıksu oluşmamaktadır (EPA, 1990).

Türkiyede ise atıksuların özellikleri açısından ise boya endüstrisi tek bir kategori içerisinde değerlendirilmektedir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde de boya endüstrisi atıksuları kimya sanayi kategorisinin bir altkategorisi olarak ele alınmış ve deşarj standartları da bu şekilde belirlenmiştir (SKKY, 2005).

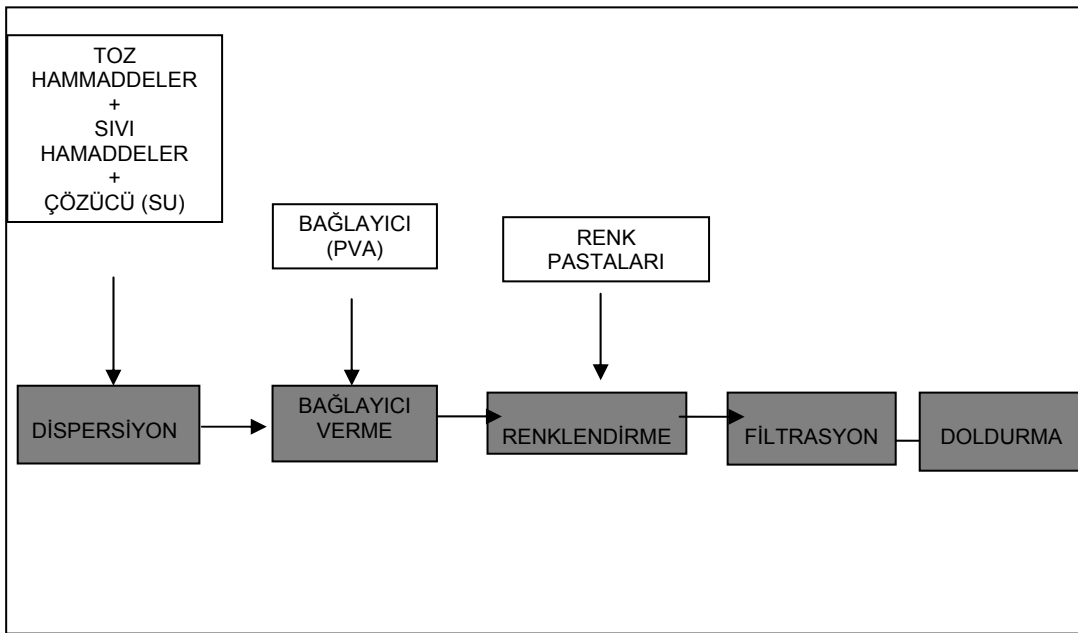
Bu bilgiler doğrultusunda boya endüstrisinde atıksu oluşturan su bazlı boyaların üretimine ve atıksu oluşmamasına rağmen solvent bazlı boyaların üretimine ilişkin bilgiler aşağıda yer almaktadır.

- a) **Solvent Bazlı Boya Üretimi:** Çözücü maddesi solvent (tiner) olan boyalara solvent bazlı boya adı verilir. Bu tür boyalar uygulama esnasında tiner ile inceltirilir. Solvent bazlı boyalar, kurumak için uzun bir süreye ihtiyaç duyar. Temizliği ise kimyasal çözücülerin yardımı olmaksızın kolayca

gerçekleşmediğinden zararlı yan etkiler içerir. Özellikle çocuk sahibi ailelerin, astım hastaları ve alerjisi olanların evlerini solvent bazlı boyalar ile boyamaması önerilir. Solvent bazlı boyalar ahşap kapı pencere ve metalleri boyamak için kullanılmaktadır. Su bazlı boya üretiminin solvent bazlı boya üretiminden temel farkı çözücü olarak su yerine solvent kullanılmasıdır. Solvent bazlı boyaların üretimi reçinelerin ve kuru pigmentlerin yüksek hızlı karıştırıcı ile karıştırılmasıyla başlar. Bu işlem esnasında solventler ve diğer yardımcı hammaddeler de eklenir ve karıştırılarak boya pastası elde edilir. Elde edilen boya pastası özel yapıda bir öğütücünden geçirilerek pigmentlerin parçalanması ve dispersiyonu sağlanır. Dispersiyon için çelik bilyeli öğütücüler veya testere dişli öğütücüler kullanılır. Dispersiyon işlemi tamamlanıp elde edilen boya pastası kontrol edildikten sonra gerekli pigmentler pasta içerisine katılmakta, pH ve viskozite ayarları yapılmakta ve solventler eklenerek inceltme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu aşamada çeşitli katkı maddeleri ve bağlayıcılar da ilave edilir. Son kontrolleri yapılan ürün sırasıyla filtrasyon, dolum ve paketlemeye gönderilir. Kullanılan ekipmanların içerisinde kalan az miktarda ürün genellikle solvent ile giderilir. Kullanılmış solvent ise ya formülasyonun bir parçası olarak bir sonraki adımda kullanılır, ya bidonlarda toplanarak tekrar tekrar temizlik amaçlı kullanılır ve çamur haline geldikten sonra uzaklaştırılır (EPA, 1977 ; EPA, 1990)

- b) **Su Bazlı Boya Üretimi:** Su bazlı boya üretiminde solvent yerine çözücü olarak adından anlaşıldığı gibi su kullanılır. Günümüzde, duvar boyalarında su bazlı boyalar olan saten, plastik, vaksli gibi boyalar tercih edilmektedir. Su bazlı boya üretiminde hammaddeler (su, pigment, katkı maddeleri) karıştırılarak boya pastası elde edilir. Elde edilen boya pastası su bazlı boya üretim prosesinde ilk aşaması olan dispersiyon işlemi uygulanır (çok ince katı yapıdaki partiküllerin bir sıvı madde içinde homojen şekilde dağılması işlemidir) (EPA, 2000). Dispersiyondan sonraki işlem bağlayıcı verme işlemidir. Bağlayıcı verme aşamasında karışıma sırasıyla; reçine, koruyucu ve köpük önleyici ajanlar gibi katkı maddeleri ilave edilir. Bağlayıcı verme işlemini takiben renklendirme işlemi yapılır. Astar su bazlı boya üretiminde renklendirme işlemi yapmaya gerek yoktur. Son kat su bazlı boyalarda hazır

bulunan renk pastaları prosese giriş yapar ve böylece boya istenilen renge kavuşmuş olur. Renklendirme işleminden sonra karışım filtrelemlere alınır. Filtrasyonun amacı boyaya ilave edilmiş olan silt, kireç gibi toz hammaddelerin oluşturduğu partiküllerin karışımdan arındırılmasıdır. Dış cephe boyaları filtrasyon işlemine tabii tutulmaz ve böylece yüzeyde istenen pürüzlülük sağlanmış olur.İç cephe su bazlı boyalarda ise filtrasyon işlemi uygulanır ve bundan sonra boyalar plastik kaplara doldurulmak üzere dolum bantlarına alınır. Solvent bazlı ve su bazlı boya üretimine ilişkin akım şeması Şekil 2.1’de verilmiştir.



**Şekil 2.1 : Su Bazlı Boya Üretim Prosesi Akım Şeması (Marshall Çevre Yönetim ve Kalite Departmanı, 2006)**

## **2.6 Su kullanımı, Atıksu Kaynakları ve Karakterizasyonu**

### **2.6.1 Su kullanımı**

Solvent bazlı boyaların üretiminde tank ve ekipmanların temizlenmesi solvent kullanılarak yapıldığı için atıksu oluşmamaktadır. Boya Endüstrisinde su kullanımı tesisten tesise, üretim kapasitelerine göre ve tesisin dikkatli işletilip işletilmediğine bağlı olarak değişmektedir. Bir boya üretim tesisinde su bazlı boya üretiminde, tank ve ekipman yıkamada su kullanımı söz konusu olmaktadır ( Toröz ve diğ., 1992).

### 2.6.2 Atık ve atıksu kaynakları

Boya endüstrisinde kontrol edilmesi gereken başlıca atıklar boş hammadde paketleri, hava kirliliği kontrol ekipmanlarından kaynaklanan tozlar, hatalı üretilen ürünler ve ekipman temizlemek için kullanılan atıklardır. Atık kaynaklarını atıksu, katı atık, hava kirleticileri olarak üç ana gruba ayırabiliriz. Boya endüstrisinden kaynaklanan başlıca atıklar Çizelge 2.1’de özetlenmektedir.

Ekipmanların temizlenmesinden kaynaklanan atıklar bir atık akımı oluşturmaktadır. Solvent bazlı boya üretiminde kullanılan ekipmanların temizleme işlemi neticesinde oluşan kirli solventler bir sonraki üretimde hammadde olarak kullanılabileceği gibi distilasyon yöntemiyle geri kazanılıp üretimde çeşitli amaçlar için tekrar kullanılabilir. Tankların temizlenmesi için kostik kullanılması da temizleme alternatiflerinden birisidir ve hem solvent bazlı hem de su bazlı boya üretim proseslerinde kullanılmaktadır. Burada kostik çözeltisi bir tank içerisinde depolanmakta ve temizleme işlevini yitirene kadar tekrar tekrar kullanılmaktadır. Solvent bazlı boya üretiminde temizleme işlemi için kostik kullanılması durumunda oluşan kirli kostik çözeltisi temizleme işlevini yitirdikten sonra tehlikeli atık olarak uzaklaştırılmaktadır (EPA, 1990).

Endüstride oluşan atıklar üretimin ileriki aşamalarında tekrar kullanılarak, geri kazanım uygulaması yapılarak ya da uygun bir arıtmadan geçirilip deşarj edilerek uzaklaştırılmaktadır (EPA, 1990). Sıvı atıklar ise solvent bazlı hatalı üretimlerden, ağır metal içeren yıkamalardan, su bazlı hatalı üretimlerden, su ve kostik bazlı yıkamalardan, solvent bazlı yıkamalardan kaynaklanmaktadır. Gaz halindeki atıklar genel olarak boya üretim reaktörleri, karıştırma ve öğütme ve dolum hatlarından kaynaklanmaktadır (Nemerow ve Agardy, 1997).

Solvent bazlı boya üretiminden oluşan atıksuların belirli miktarda solvent içerdiği belirlenmiştir. Geri dönüşüm, kaynak azaltılması ve proses iyileştirilmesi yapılarak atık azaltımı yapılabilir. Bu iyileştirmeler sonucunda gerekli olan hammadde miktarında azalma olur ve ürün maliyetinde azalma meydana gelir. Dursun ve diğerlerinin (2006) yaptıkları bu çalışmada izmir organize sanayi bölgesinde yer alan solvent bazlı boya üretimi yapan endüstrinin atık azaltılması üzerine çalışılmıştır. Atık azaltımına neden olan proses iyileştirilmesi ele alındığında yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda yerleştirilen distilasyon ünitesiyle atıksudan en % 70 solvent

geri kazanımı sağladığı belirtilmiştir. daha kompleks, modern distilasyon üniteleri kullanılarak bu değer arıtılabileceği belirtilmiştir.

**Çizelge 2.1 : Boya Endüstrisi Proses Atıkları (EPA, 1990)**

| ATIK TANIMI                    | ATIK KAYNAĞI                                               | BİLEŞİMİ                            |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Kullanılmış hammadde paketleri | Reaktör yüklemeleri                                        | Pigment bulaşmış karton kutular vb. |
| Pigment tozları                | Pigmentlerin reaktörlere boşaltılması                      | Pigmentler                          |
| Uçucu organik bileşikler       | Depolama tankları ve açık proses ekipmanları               | Reçineler ve solventler             |
| Üretim harici atıklar          | Renk ayarlama işlemleri için yapılan küçük çaplı üretimler | Boya                                |
| Döküntü                        | Deşarj kazaları                                            | Boya                                |
| Atıksular                      | Ekipmanların su ile yıkanması                              | Boya, su, kostik                    |
| Kirli solventler               | Ekipmanların solvent ile temizlenmesi                      | Boya, solvent                       |
| Boya çamuru                    | Temizleme çözeltileri içerisindeki boya kalıntıları        | Boya, su, kostik, solvent           |
| Filtre kartuşları              | Disperse olmamış pigmentler                                | Boya                                |

Diğer bir yöntem olarak hammaddenin değiştirilmesi uygulanabilir. Zararlı maddeler içeren hammaddeler değiştirilerek yerine çevre dostu hammaddeler kullanılabileceği belirtilmiştir. Hava kirleticilerinin miktarı farklı gazlar kullanılarak veya daha etkili filtre sistemleri kullanılarak azaltılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca solvent kullanımı tamamen kaldırılabilir veya solvent bazlı ürünler su bazlı ürünlerle yer değiştirilebileceği belirtilmiştir. Tesiste kullanılan pigment dozları çamur formunda kullanılarak kontrol edilebilir. Oluşan atık miktarı atık buharlarının diğerlerinden ayrılmasıyla azaltılabileceği belirtilmiştir. bu ayırma işlemi tesisin işletme giderlerini artırabilir. Katı atıklar genellikle tesiste yeniden değerlendirilir

böylece satılabilirler. Bu atıkların geri dönüşümü mümkün olmaz. Atıklar ayrı olarak toplanıp yakma tesisine gönderilmektedir (Dursun ve diğ., 2006).

Su bazlı boya üretim proseslerinde temizlik işlemi için kostik kullanılması durumunda ise temizleme işlevini yitiren çözelti nötralize edilmektedir ve atıksu olarak deşarj edilmektedir. Ancak su bazlı boya üretim prosesinde ekipman temizliği için su kullanımı en çok tercih edilen yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çizelge 2.2’de de görüldüğü üzere boya endüstrisinde atıksular su bazlı boyaların üretiminde tank ve ekipmanların su ile yıkanmasından kaynaklanmaktadır. Su bazlı boya üretiminde üretim gerçekleştirildikten sonra renklendirme işlemlerinin gerçekleştirildiği reaktörün, ürünün dolum öncesinde filtrasyona tabii tutulduğu filtrasyon ünitesinin (filtre torbaları vb.) ve dolum makinesinin temizlenmesi için su kullanılmakta ve atıksu oluşumu söz konusu olmaktadır. Ayrıca dolum ve paketleme işlemleri esnasında boyanın yerlere dökülmesi nedeniyle yerlerin su kullanılarak yıkanması neticesinde de atıksu oluşmaktadır. Boya endüstrisinde genellikle siparişe göre üretim olmaktadır. Yaz ve ilkbahar aylarında inşaat sektöründeki hareketlenmeden dolayı üretim artmaktadır. Üretimin artmasıyla su kullanımı ve atıksu oluşumu artmaktadır.

**Çizelge 2.2 :** Boya endüstrisi su bazlı boya üretimi su kullanım ve atıksu oluşum noktaları

|                       |                             |
|-----------------------|-----------------------------|
| <b>Su Kullanımı</b>   | Dispersiyon Tankı           |
|                       | Renk ayar Tankı             |
|                       | Filtreleme                  |
|                       | Dolum                       |
| <b>Atıksu oluşumu</b> | Tankların yıkanması         |
|                       | Filtrelerin Yıkanması       |
|                       | Dolum Makinesinin Yıkanması |

### 2.6.3 Kirletici Parametreler ve Atıksu Karakterizasyonu

Boya endüstrisinden kaynaklanan atıksuları kontrol altına almak ve deşarj kalite standartlarına temel oluşturacak parametrelerin belirlenebilmesi için boya endüstrisi atıksularında bulunabilecek tüm kirletici parametreler dikkatle incelenmelidir. Boya endüstrisinde su bazlı boya üretimden kullanılan tank ve teçhizatların yıkanması

atıksuların temel kaynağını oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu atıksularda boyaya giren hammaddeler başlıca kirletici unsurlarını meydana getirmektedirler. Boya üretiminde çok fazla sayıda hammadde kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddelerin sayısı, çeşitliliği ve atıksu karakteri üzerindeki etkileri düşünüldüğünde kirletici parametrelerin belirlenmesi daha da hassas bir konu haline gelmektedir. Hammadde olarak kullanılan PVA, titan dioksit, kalsit, krom oksit, propilen glikol ve VAM (vinil akrilat monomer) gibi hem organik hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksu içerisinde bulunabilmektedir. Buna göre boya endüstrisi genelinde atıksuları karakterize eden başlıca kirletici parametreler arasında KOİ, AKM, yağ ve gres, renk, ağır metaller, pH, toplam azot ve toplam fosfor yer almaktadır (EPA, 1990). Su bazlı boya üretimine ait atıksuların karakterizasyonu Çizelge 2.3’de verilmiştir. Boya endüstrisi atıksularının en belirgin özelliği toksik maddeler içermesi ve renkli olmasıdır. Boya endüstrisi atıksularda KOİ/BOİ<sub>5</sub> oranı oldukça yüksektir ve bu değerlerle birlikte diğer kirletici parametreler her tesiste farklılık göstermektedir (Gönüllü ve diğ. ,1983).

EPA’nın verdiği atıksu karakterizasyonunda verilen değerler bütün parametreler için oldukça geniş aralıkta yer almaktadır. KOİ parametresi açısından da su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksular için oldukça geniş bir değer aralığının söz konusu olduğu görülmektedir. Oluşan atıksuyun içerdikleri kirletici parametreler açısından değerlendirildiğinde verilen değer aralıklarının biyolojik sistemler üzerinde inhibisyon etkisi yaratabilecek değerleri içerdikleri görülmektedir. Özellikle metal içerikleri açısından değerlendirildiğinde zehirlilik etkisi yapabilecek değerler söz konusudur.

**Çizelge 2.3:** Su Bazlı Boya Üretiminden Kaynaklanan Atıksuların Karakterizasyonu (EPA, 1977)

| PARAMETRE      | BİRİM | DEĞER     |
|----------------|-------|-----------|
| KOİ            | mg/L  | 5000-8000 |
| BOİ            | mg/L  | 60-1800   |
| AKM            | mg/L  | 40-1100   |
| Yağ ve gres    | mg/L  | 4-1000    |
| pH             | -     | 3.4-13.2  |
| Demir          | mg/L  | 4-40      |
| Kurşun         | mg/L  | 1-10      |
| Çinko          | mg/L  | 0,3-10    |
| Manganez       | mg/L  | 0-10      |
| Kjeldahl Azotu | mg/L  | 0-200     |

## 2.7 Boya Endüstrisi Atıksularının Çevreye ve İnsan Sağlığı Etkileri

Boya endüstrisi toprağa ve su kaynaklarına Pb ,Cr ve Cd gibi zehirli maddeleri veren en önemli kaynaklardandır. Gondal ve diğerlerinin (2006) yaptıkları çalışmada bir boya endüstrisi atıksuları ele alınmıştır. Boya atıksularının Pb, Cr, Al, Ba, Cu, Fe,P, Zn gibi çoğu toksik elementleri içerdiği ve bu elementlerin belirlenen konsantrasyonlarının sınır değerlerden yüksek olduğu belirtilmiştir (Gondal ve diğ, 2006 ). Boya endüstrisi üretiminde 300'e yakın farklı türde hammadde kullanılır. Bu kullanılan boya hammaddelerinin % 15'ı petrol bazlıdır. Boya endüstrisinin hammaddesinin büyük kısmı pigmentlerden, titanyum oksitlerden, mineral, çinko oksit, reçineler, bitkisel reçineler oluşturur. Metal ve metal oksitler boyaya pigmentasyon, tabaka dayanıklılığı, yayılma kalitesi ve ısıya karşı direncini artırmak için eklenir.

Yapılan çoğu çalışma göstermiştir ki evimizde, işimizde ve diğer yerlerde kullandığımız toksik metal içeren boyalar insanlar için sağlık riskleri taşımaktadır. Bunlara örnek olarak kurşun zehirlenmesi verilebilir. Kurşun zehirlenmesi mesleki hastalıkların en yaygın olanıdır. Binalarda kurşunlu boyaların kullanılmasıyla

meydana gelir. Kurşun zehirlenmesi kansızlık, nörolojik problemlere, karın ağrısı, üreme ile ilgili sorunlara yol açar. Kurşun zehirlenmesi özellikle çocuklar ve hamileler üzerinde önemli sorunlara yol açar. 100 µg/dL'nin üzerinde çocuk ölümlerine yol açar. Boya endüstrisinden kaynaklanan atıksular oldukça yüksek toksisiteye sahiptir. Balıklara, vahşi yaşama ve besin zincirine zarar verir. Boya atıksuları toprağa boşaltıldığında yeraltı sularını kirletir. Boya insanlar üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bunlara örnek olarak kapalı alanlarda boyanın bileşiminde yer alan kimyasal maddelere maruz kalma sonucunda gözde, deride, ciğerlerde tahrişe yol açar ve baş ağrısı, bulantı gibi etkilere neden olur. Ayrıca boyaya maruz kalma sonucunda bazı solunum problemlerine, kas zayıflığına, böbrek tahribatına da neden olabilir. Kurşun dışında boya kullanılan kadmiyum ve krom da birçok sağlık problemine neden olur.

## **2.8 Atıksu Deşarj Standartları**

Boya endüstrisinde, atıksuların sadece su bazlı boya ve mürekkep üretim proseslerinden kaynaklandığına, solvent bazlı boya ve mürekkep üretiminden atıksu oluşmadığına ve atıksuların yüksek KOİ, AKM ve metal içeriklerinden dolayı deşarj edilmeden önce uygun bir arıtıma tabii tutulmasının endüstriyel kirlenme kontrolü açısından oldukça önemli olduğuna daha önce değinilmişti. Bu nedenle boya endüstrisi atıksularının özellikleri de göz önünde bulundurularak deşarj standartları belirlenmiştir.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (2005)'nde boya endüstrisi kimya sanayinin bir alt kategorisi olarak ele alınmış ve boya endüstrisinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama deşarj standartları belirlenmiştir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirlenmiş olan boya endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları Çizelge 2.4 'te verilmiştir. SKKY'nde boya endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarının belirlenmesinde sadece BOİ<sub>5</sub>, KOİ, AKM, Balık Biyodeneyi ve pH parametreleri göz önünde bulundurulmuştur. Literatürde boya endüstrisi atıksularını karakterize eden parametreler olarak BOİ<sub>5</sub>, KOİ, AKM dışında demir, kurşun, manganez, çinko, krom gibi ağır metallerin ve yağ- gres parametrelerinde yer aldığı görülmektedir. Literatürde verilen bu parametreler için SKKY'nde herhangi bir sınır değerin verilmediği ve alıcı ortamlar için yaratabileceği olumsuz etkiler bakımından değerlendirildiğinde büyük bir eksiklik olarak göze çarpmaktadır. SKKY'nde boya

atıksuları için balık biyodeneyi parametresine de yer verilmiştir. Balık biyodeneyi atıksuların indikatör organizma olarak kullanılan türden balıklar üzerindeki zehirlilik etkisini saptamaya yarayan, atıksuların değişik seyreltilerinde 48 saat, 72 saat, 96 saat gibi belirli süreler sonunda balıkların sağ kalma yüzdelerinin belirlenerek; zehirliliğin, seyrelti oranları ile ilişkili olarak ifade edilmesini sağlayan standart bir deneydir.

**Çizelge 2.4:** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre Boya Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (SKKY, 2005)

| PARAMETRE              | BİRİM | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>2 SAATLİK | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>24 SAATLİK |
|------------------------|-------|---------------------------------|----------------------------------|
| KOİ                    | mg/L  | 200                             | 150                              |
| AKM                    | mg/L  | 60                              | 40                               |
| pH                     | mg/L  | 6- 9                            | 6 -9                             |
| Balık biyodeneyi (ZSF) | mg/L  | 3                               | -                                |

## 2.9 Atıksu Arıtma Teknolojileri

Boya üretimden oluşan atıksular sadece üretimde kullanılan ekipmanların ve yerlerin su ile temizlenmesinden ortaya çıktığı belirtilmişti. Kullanılan kimyasalların çok çeşitli olmasından dolayı boya atıksuları yüksek konsantrasyonlarda BOİ, KOİ, AKM, toksik maddeler ve renk içerir. Renk içeren bu atıksuların deşarj edilmesi estetik açıdan uygun olmaz. Fiziksel, kimyasal, adsorpsiyon, oksidasyon, kimyasal çöktürmeyi kapsamaktadır. Son yıllarda, polimer teknolojisindeki ilerlemenin artması, enerji maliyetindeki artış, boyaya katılan bileşenlerin artmasın kimyasal arıtma atıksu arıtma metodlarında gelişmeye neden olmuştur. Koagülasyon-flokülasyon atıksu arıtımında her zaman etkin bir yöntem olmuştur. Bu proses organik madde gidermek ve aynı zamanda askıda katı madde giderimi için atıksudaki toksisiteden etkilenmeden atıksuya direk uygulanabilmektedir ( Aboulhassan ve diğ. , 2006).

Boya endüstrisi atıksularının arıtılmasında, bu atıksuların yüksek oranda organik madde ve askıda katı madde içeriyor olması dolayısıyla konvansiyonel arıtma metodları başarıyla uygulanabilmektedir. Boya endüstrisi atıksularında dengeleme ve

çöktürme işlemleri ön arıtma amacı ile kullanılırlar. Boya endüstrisinde üretimden dolayı atıksuların kesikli oluşması ve mürekkep üretiminden kaynaklanan atıksuların karakteri ile boya üretimden kaynaklanan atıksuların karakterinin farklı olması nedeniyle dengeleme işleminin uygulanması daha da büyük bir önem kazanmaktadır. Üretim işlemleri sırasında düzensiz olarak oluşan atıksular dengeleme havuzunda gerek konsantrasyon gerekse hacimsel olarak dengelenir. Boya endüstrisi atıksularının metal içerikleri yüksek olabilir. Dengeleme havuzları işletme koşullarının kötüleşmesi veya şok yüklemelerin arıtma tesisi verimini düşürmesini önlediği için de oldukça önemlidir. Doğrudan çöktürme boya endüstrisi atıksularında yeterli arıtma verimini sağlayamadığından koagülan ilavesi ile kimyasal arıtma yapılması gerekir. Alum ( $Al_2(SO_4)_3$ ), demir sülfat ( $FeSO_4$ ) ve demir(III)klorür ( $FeCl_3$ ) kimyasal çöktürmede en çok kullanılan kimyasallardır. Boya endüstrisi atıksuları bir dengeleme havuzunda toplanır ve pH ayarlaması yapılır. Koagülan ilave edilir. Gerekli durumlarda koagülan yardımcı maddesi olarak polimer ilave edilir. Hızlı ve yavaş karıştırma işleminden sonra yumaklar çökelemeye bırakılır.

Boya endüstrisi atıksularının arıtma alternatifleri arasında, proses atıksularının kimyasal arıtmayı takiben, tesis içindeki diğer atıksularla birleştirilerek biyolojik arıtma kullanılabilir. Kullanılan biyolojik arıtma yöntemleri aktif çamur sistemi, uzun havalandırmalı lagünler toksik etkiler ve ani yüklemelere karşı daha başarılıdır. Genellikle boya endüstrisinde uzun bekleme süreleri nedeniyle havalandırmalı lagünler kullanılır.

Boya endüstrisi atıksularının kompozisyonundaki farklılıklar nedeniyle ozonlama, membran prosesler (mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz), elektrokimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtma gibi ileri arıtma yöntemleri de sıklıkla olmasa da uygulanabilmektedir (Dovletoglu ve diğ., 2002). Kimyasal oksidasyon bir son arıtma olarak uygulanmaktadır ve rengin yanında ilave organik madde giderimini de sağlamaktadır. Kimyasal oksidant olarak genelde ozon ve klor kullanılmaktadır. Bu kimyasalların kimyasal oksidasyon için kullanılması suyun dezenfeksiyonunun da sağlaması gibi ek faydalar getirmektedir (Metcalf and Eddy, 1984).

### **2.9.1 Kimyasal arıtma**

Atıksulardaki kirleticilerin arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bir reaksiyon ve kimyasal değişime dayalı işlemlerin tamamı kimyasal arıtma olarak adlandırılır. Atıksu arıtımında kimyasal prosesler genellikle fiziksel yöntemler ve biyolojik prosesler ile birlikte kullanılırlar ( Medcalf ve Eddy, 1984). Kimyasal arıtma sertlik giderilmesi, metallerin arıtılması, askıda katı maddelerin arıtılması, fosfor giderilmesi gibi amaçlarla kullanılan kimyasal çöktürme ile tat, koku giderilmesi, siyanür giderilmesi, renk giderilmesi gibi amaçlar için kullanılan kimyasal oksidasyon prosesleri gibi çok çeşitli proseslerden oluşmaktadır. Bunların dışında absorpsiyon, nötralizasyon, pH ayarı gibi fiziksel ve kimyasal işlemlerin beraber kullanıldığı prosesler ve UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Ozon oksidasyonları, elektroliz, elektroforez gibi henüz gelişmekte olan prosesler kimyasal arıtma adı altında toplanmaktadır (Tünay, 1996).

#### **2.9.1.1 Kimyasal çöktürme**

Atıksu içerisinde bulunan katı maddeler yapılarına göre askıda ve çözünmüş olarak ikiye ayrılmaktadır. Askıda maddeler de kendi aralarında kaba askıda katı maddeler, suprakolloidal maddeler ve koloidal maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Atıksu içerisindeki katı maddelerin tanecik boyutu bu maddelerin uzaklaştırılması için kullanılacak arıtma metodlarında değişikliğe neden olmaktadır. Çözünmüş maddeler, çözünmeyen forma dönüştürülerek veya adsorpsiyonla giderilmektedir (Sincero ve Sincero, 2003). Kimyasal çöktürme, suda çözünmüş yada askıda maddelerin kimyasal madde ilavesi ile fiziksel hallerini değiştirerek çökelme yoluyla atıksudan ayrılmasını sağlayan bir arıtma metodudur (Medcalf ve Eddy, 1984). Kimyasal çöktürme koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme adımlarından oluşmaktadır. Koagülasyon, yüzey yüklerinin azaltılması ve hidrojen oksitlerin oluşumu işlemlerini içeren, kimyasal madde ilavesi ile atıksu içerisinde bulunan partiküllerin karşılıklı çekimlerini destabilize ederek bir araya getirilmelerini sağlama işlemidir ve flokülasyon prosesi ile birlikte uygulanmaktadır. Flokülasyon, koloidal maddelerin destabilize edilmek suretiyle bir araya getirilen yumakları yada floklar oluşturmalarını sağlama işlemidir (Medcalf ve Eddy, 1984).

Kimyasal çöktürme atıksu içerisindeki Cu, Zn, Cr, Hg gibi ağır metallerin, askıda katı maddelerin, fosfor, sertlik vb. giderilmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Tünay, 1996).

### 2.9.1.2 Kolloidlerin yapısı

Kolloidler boyutları (1- 100 nm) gravite ile çökmelerine imkan vermeyecek kadar küçük, suda renk ve bulanıklığa neden olan molekül yada atom topluluklarıdır. Kil, renge neden olan biyolojik kökenli maddeler, proteinler ve karbonhidratlar koloidal maddelere örnek verilebilir. Bu tür maddelerin doğal bir stabilitesi ve bir araya gelmeye karşı bir dirençleri vardır (Casey, 1997).

Kolloidler boyutları küçük ancak yüzey alanları geniş taneciklerdir. Atıksudan ayrılabilmesi için kimyasal madde ilavesiyle yüzey yapılarında değişiklik meydana getirilir. Kolloidlerin yüzey yapısında meydana gelebilecek değişiklikler aşağıda belirtilmiştir:

- Adsorbsiyon: Adsorpsiyon fiziksel yada kimyasal şekilde olan, atıksu içerisinde iyon halde bulunan maddelerin koloidal maddelerin yüzeylerine bağlanarak elektriksel yük meydana getirmesi işlemidir.
- İyonlaşma: Koloidal maddeler su içerisinde reaksiyona girerek iyonlaşırlar. İyonlaşma atıksu içerisindeki maddelerin kimyasal yapısına bağlı olarak oluşur.
- Kompleksasyon: Sudaki katı maddeyi oluşturan katyonlar ile ligandların meydana getirdiği reaksiyonlardır. Kompleks maddeler genellikle iyon halledirler; dolayısıyla reaksiyon sonucu koloidal maddelerin yüzeylerinde elektriksel yük meydana getirirler.
- İzomorf (yer değiştirme): Katıların kristal yapılarında yabancı madde bulunması olayıdır. Elementin büyüklüğü kendisine yakın fakat değerliği büyük bir atomla yer değiştirmesi sonucunda yük farklılığı, yani yüzeyde elektriksel yük oluşur.

Kolloidler lipofilik ve lipofolik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Lipofilikler çözücüye bağlanan, lipofolikler ise çözücüye bağlanmayanlardır. Çözücü su olduğunda lipofilik ve lipofobikler sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik kolloidler olarak adlandırılmaktadırlar. Hidrofilik kolloidlerin suya yakınlığı yüzeylerinde bulunan

polar fonksiyonel gruplara bağlıdır. Bu gruplar -OH (hidroksil), -COOH (karboksil), - NH<sub>2</sub> (amin) gibi polar gruplardır. Bu polar gruplar partikül yüzeyinin dışına tutunmuş durumda bulunmaktadır ve bu grupların suya yakınlığından dolayı su yüzeyde yapışık durmaktadır. Bu suya ‘ bound water’ adı verilmektedir ve partikül ile birlikte hareket etmektedir. Hidrofobik kolloidlerin ise suya yakınlığı yoktur; dolayısıyla bound water ihtiva etmezler. Genel olarak inorganik kolloidler hidrofobik, organik kolloidler ise hidrofiliktir. İnorganik kolloidlere doğal sularda bulanıklığa neden olan kil partikülleri, organik kolloidlere ise evsel atıksulardaki kolloidal partiküller örnek olarak verilebilmektedir (Sincero&Sincero, 2003).

Kolloidler sıvı ortamında bir elektriksel alan içinde hareket ederler. Kolloidlerin yüzey yükleri negatif veya pozitif olabilir. Ancak kolloidler genellikle negatif yüklüdürler. Yükün işareti ve büyüklüğü sıvı fazın iyon içeriğine ve pH’a bağlıdır. Ancak katı ve sıvı faz birlikte tüm koloidal sistem net bir elektriksel yüke sahip değildir. Parçacıklar üzerindeki yük sıvı faz ile ters işaretlidir ve sonuç olarak her katı parçacıklar ile sıvı yüzey arasında bulunan ara yüzeyde bir elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Bu çift tabakada bulunan yüklü koloidal tanecik ve suda tanecik yüzeyinin yakınında bulunan, yükü taneciğin yüküne eşdeğer ancak ters yüklü iyonlar ara bölgeye doğru elektrostatik olarak çekilirler. Bu, iyonların tanecik yüzeyinden derişimlerinin düşük olduğu sıvı çözeltiye geri difüze olmalarına sebep olur. Difüzyon ve elektrostatik çekme kuvveti sudaki elektriksel yükü difüze tabaka üzerine yayar. Ters yüklü iyonların büyük kısmı tanecik yüzeyine doğru bitişiktir. Buraya “karşit iyon tabakası, iç tabaka, stern tabaka” denir. Stern tabakanın etrafında elektriksel kuvvet veya akışkan hareketine bağlı olarak oluşan pozitif ve negatif yüklerin beraber bulunduğu yaygın tabaka bulunmaktadır. Akışkanların kopabildiği yüzey kayma yüzeyi olarak adlandırılmaktadır.

Çözelti yüksek iyon derişim gösterdiğinde difüze tabaka sıkışmakta ve daha az yer kaplamaktadır. Çözelti içine doğru fazla yayılmaz. Bu durum Şekil 2.2 a’da gösterilmektedir. Elektriksel itme çekme kuvvetlerine bağlı olarak misel oluşumu meydana gelmektedir. Tanecik yüzeyi ile sıvı çözelti arasında bir elektriksel potansiyel farkı mevcuttur. Bu elektriksel potansiyel dağılımının şematik gösterimi Şekil 2.2b’de gösterilmektedir. Potansiyel tanecik yüzeyinde maksimum değere sahiptir ve yüzeyden uzaklaştıkça azalmaktadır. Mesafe ile olan azalma su

içerisindeki iyon tipi ve sayısıyla ilgilidir. Yüksek iyon şiddetine sahip sistemlerde elektriksel potansiyel kısa mesafelerde sıfıra yaklaşır.

İki benzer koloidal tanecik birbirine yaklaştığında difüze tabakaları temasa başlar ve tanecikler birbirlerini iter. İtme potansiyel enerjisi ( $V_r$ ) açığa çıkar ve bu, tanecikler arasındaki mesafe azaldıkça artar. İtme kuvvetlerinin etkileşimi Şekil 2.2c'de verilmektedir. Yüksek iyonik derişimler içeren koloidal sistemler için itme kuvvetleri düşük iyon şiddeti içerenlere göre daha küçüktür. Bu durum Şekil 2.2d'de gösterilmektedir.

Koloidal tanecikler arasında van der waals kuvvetleri de bulunmaktadır. Bu kuvvetlerin büyüklüğü iyon tipine ve tanecik yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Van der Waals kuvvetleri itme kuvvetlerinden farklı olarak sıvı fazın bileşimine bağlı değildir. İki tanecik arasındaki çekim kuvveti parçacıkları ayıran mesafenin artması ile azalmaktadır. Çekme potansiyel enerjisi ( $V_a$ ) da ayrılma enerjisine bağlı olarak azalır. Van der Waals çekme potansiyel enerjileri de Şekil 2.2c,d 'de gösterilmektedir.

Kolloidal sistemlerin net stabilitesi tanecikleri etkileyen yükün temas yüzeyindeki itme- çekme enerjilerinin toplanması ile belirlenmektedir. Net temas enerjisi ( $V_r - V_a$ ) ayırma mesafesinin fonksiyonu olarak Şekil 2.2c,d'de gösterilmiştir. Düşük iyon şiddetine sahip sistemlerde net itme kuvveti ayırma mesafesinin yarı uzunluğunda etkili olmaktadır. Bu net itme aşılması gereken bir enerji barajı olarak ele alınabilir. Yüksek iyonik güç sahip sistemlerde bu enerji barajı kaybolmaktadır (Weber, 1972).

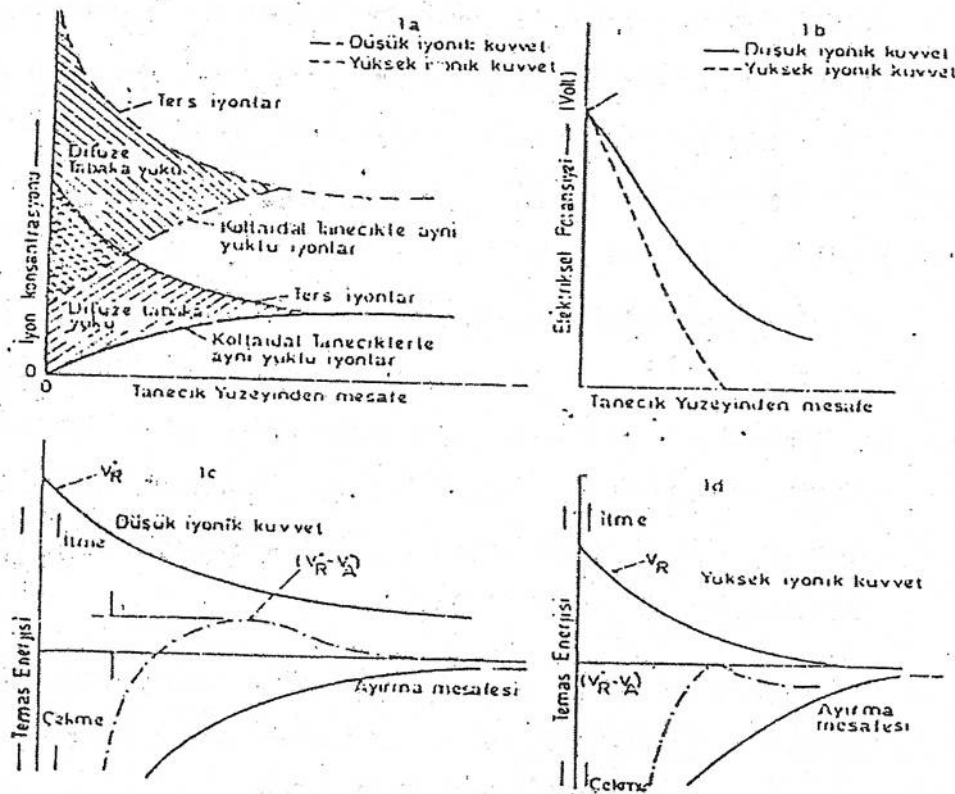
Kolloidal sistemlerde katı tanecikler hareketli olduklarından kinetik enerjiye sahiptir. Kinetik enerjisi büyük olan bazı tanecikler aktivasyon enerjisi barajını aşabilirler. Bu nedenle koagülasyon hızı enerji barajının büyüklüğüne ve koloidal taneciklerin kinetik enerjisine de bağlıdır. Düşük kinetik enerjili koloidal sistemler zor pıhtılaşırlar. Düşük aktivasyon enerjili ve yüksek kinetik enerjiye sahip kolloidler daha hızlı pıhtılaşırlar (Weber, 1972).

### **2.9.1.3 Kollodlerin destabilizasyonu**

Kolloidlerin sudan uzaklaştırılmaları için stabilizasyonlarının bozulmaları gerekmektedir. Koloidal maddelerin taşıdıkları elektriksel yükün ortadan kaldırılması işlemine “kolloidlerin destabilizasyonu” denir. Kolloidlerin destabilizasyonu için çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak kimyasal koagülasyon

işlemi gerçekleştirilmektedir. Kullanılacak koagülanın seçimi bu maddelerin nasıl hareket ettiğinin bilinmesi ile mümkün olmaktadır. Farklı koagülanlar kullanılarak farklı yollarla kolloidlerin destabilizasyonu sağlanabilmektedir. Kolloid destabilizasyonunda temel olarak dört farklı mekanizmadan söz etmek mümkündür (Weber, 1972).

- Çift Tabaka Bastırılması: Çözelti içerisindeki zıt yüklü toplam iyon sayısının artırılarak kayma yüzeyinin daraltılması esasına dayanır. Aradaki mesafenin azaltılmasıyla kolloidler Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerini çekerler. Çift tabaka bastırılması iyonik güç artırılarak yani ortama çapı fazla büyük olmayan ancak pozitif yükü daha fazla olan iyonlar konularak yapılır. Bunlar Na gibi iyonlardır (Weber, 1972).



Şekil 2.2 a: Elektriksel Çift Tabaka 2.2 c.d: Kolloidal Sistemi Etkileyen Enerjiler

2.2 b: Elektriksel Potansiyel

- **Yük Nötralizasyonu:** Çift tabaka bastırılmasının özel halidir. Ortamdaki negatif yüke eşdeğer pozitif yük ilave edilmesi prensibine, başka bir deyişle stern tabaka içerisindeki yüklerin nötralize edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu metod kullanılırken dikkat edilmesi gereken nokta, partikülün yüzeyine adsorblanan katyonlardan etkileneceği göz önünde bulundurularak çok fazla koagülan ilavesinin restabilizasyona yol açmasını önlemektir (Pontius, 1990). Yük nötralizasyonu, stabil kolloid ile sıvı faz arasındaki zeta potansiyeli olarak adlandırılan yük farkının düşürülmesi yoluyla yada sıvı fazın kolloid yüküyle ters işaretli iyonlarla beslenmesi ve böylece yük dengesinin bozularak flok oluşumunun sağlanması yoluyla gerçekleştirilir (Nemerrow, 1997).
- **Yumak İçinde Tutulma:** kolloidlerin katı madde yumağı içerisine alınarak çökeltilmesi işlemidir. Bu amaçla hidroksitlerinin çözünürlüğü oldukça düşük olan  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  gibi metal iyonları kullanılmakta ve bu şekilde etkili çökeltme sağlanmaktadır. Ancak tüm kolloidleri içine almak için çok fazla koagülan ilavesi gerekeceğinden maliyeti oldukça yüksek bir yöntemdir.
- **Köprüleme:** Kolloidlerin destabilizasyonu sentetik polimerlerin kullanılmasıyla sağlanır. Kolloidler negatif yüklü oldukları için çoğunlukla aniyonik polimerler kullanılmaktadır. Polimer molekülleri kolloidal taneciklerin yüzeylerinde uygun noktalarda reaksiyona giren kimyasal gruplar içermektedir. Bir polimer molekülü kolloidal tanecik ile temas ettiğinde bu kimyasal grupların bir kısmı kolloidal taneciğin yüzeyinde adsorblanır, geri kalan kısmı ise sıvı faz içerisinde çözeltiye geçer (şekil 2.2a). Eğer iki tanecik polimer adsorbsiyonuna uygun fonksiyonel uçları ile temas ederse segmentler arası bağlantı olur ve tanecik polimer kompleksi oluşur. Burada polimer köprü görevi yapar (Şekil 2.2b). Eğer ikinci tanecik yoksa, oluşan segmentler orijinal taneciğin diğer uçlarında adsorblanır, polimer köprü görevi yapamaz ve restabilize tanecikler oluşur (Şekil 2.2c). Aşırı polimer dozlanması sonucu kolloidal maddelerin restabilizasyonu meydana gelir ve köprü oluşumu gerçekleşmez (Şekil 2.2d). Uzun süreli karıştırma da kolloidal sistemi restabilize edebilir ve polimer tanecik bağları kırılarak oluşan yumaklar tekrar ayrılır (Weber, 1972).

Ayrıca kolloidlerin destabilizasyonunda adsorbsiyon da etkili olabilmektedir. Başka arıtma yöntemleri ile giderilemeyen pek çok madde adsorbsiyonla sudan uzaklaştırılabilir. Klorobenzen gibi kirleticileri içeren kolloidal sistemlerde aktif karbon adsorbsiyonu ile olumlu sonuçlar alınmıştır (Nemerow ve Agardy, 1997).

#### **2.9.1.4 Koagulan dozunun belirlenmesi**

Koagülasyonu etkileyen pek çok faktörden ve kompleks reaksiyonların karmaşıklığından dolayı etkili koagülasyon için gerekli koagulan dozunun doğrudan hesaplanması mümkün olamamaktadır. Koagulan dozunun belirlenmesi için deneysel olarak bir Jar Test prosedürünün uygulanması gerekmektedir (Casey, 1997). Jar testte koagulan dozu ve atıksuyun pH'ı değiştirilerek koagülasyon işlemi gerçekleştirilir ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek en etkili dozaja karar verilir.

Suda bulunan kolloidlerin konsantrasyonları koagulan dozajını doğrudan etkilemektedir. Kolloid konsantrasyonunun düşük olması durumunda az miktardaki koagulan dozajıyla yük nötralizasyonu sağlanabilir ancak konsantrasyonun düşük olması kolloidlerin birbirleriyle çarpışarak iri floklar oluşturmamasına neden olmakta dolayısıyla çökeltme sağlanamamaktadır. Bunun için ise eklenen koagulan miktarının koagulanın sudaki çözünürlüğünü aşip katı halde çökmesine yetecek miktarda olması gerekir.

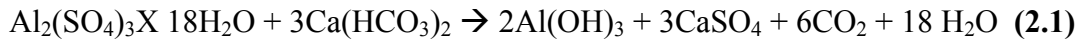
Atıksuyun kolloid konsantrasyonunun fazla olması durumunda sadece yük nötralizasyonunu sağlayacak kadar koagulan ilavesiyle etkin bir koagülasyon sağlanır. Konsantrasyonun fazla olması nedeniyle tanecikler çarpışıp flok oluşturabilirler. Burada koagulan dozunun arttırılması önce restabilizasyona sebep olur ancak daha da fazla koagulan ilavesi yumak içinde tutulma ile kolloidlerin giderilmesini sağlar. Bununla birlikte fazla miktardaki koagulan sarfiyatı ekonomik açıdan uygun değildir.

Kolloid konsantrasyonunun çok fazla olması durumunda ise yüzey alanının çok geniş olması nedeniyle yük nötralizasyonunu sağlanamadan koagulan çözünürlüğü aşılr. Bu durum da yumakla tutularak kolloidlerin uzaklaştırılması gerçekleşir (Weber, 1972).

### 2.9.1.5 Koagülasyonda kullanılan kimyasal maddeler

#### I. Alüminyum Tuzları

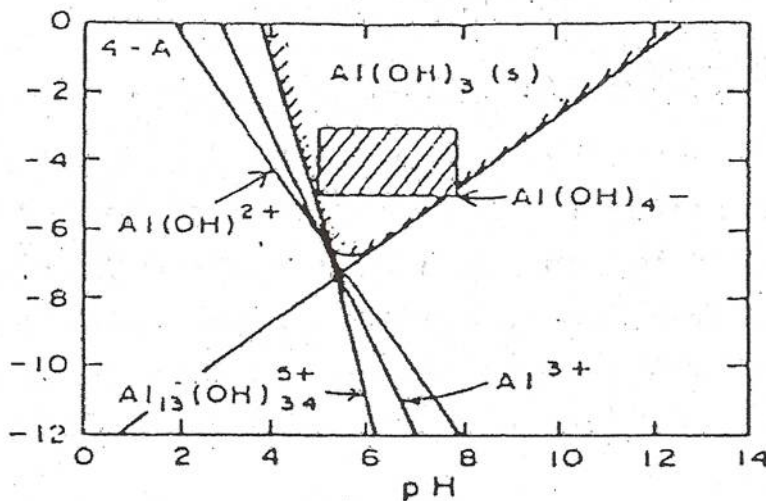
Alüminyum tuzları su ve atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan koagülanlardır. En yaygın olarak kullanılan Alüminyum tuzu Alüminyum Sülfat'ın (Alum) tipik formülü  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  dır. Molekül ağırlığı 666,7 gramdır. Saf hali 14 mol su içeren alum kararlı ve hızlı çözünen bir katıdır. Koagülasyonda kullanılan diğer alüminyum tuzları Alüminyum Klorür ( $\text{AlCl}_3$ ), Sodyum Alüminat ( $\text{NaAlO}_2$ ), Alüminyum Klorohidrat ( $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ ). Alum, alkali koşullarda suya eklendiğinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir (Casey, 1997).



Daha basit olarak ifade edilecek olursa ;



Alum su içerisindeki mevcut alkaliniteyi harcamaktadır. Suyu ilave edilen 1 mg/L alum, kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) olarak 0.45 mg/L alkalinite harcayarak 0,4 mg/L  $\text{CO}_2$  oluşumuna neden olmaktadır. Sudaki alkalinite, koagülasyona önemli bir etkisi olan pH'nın aşırı düşmesini önlemektedir. Suyu kireç ve sodyum hidroksit ilave edilecek gereken alkalinite verilmiş olur (Casey, 1997).



Şekil 2.3: Alüminyumun 25°C'deki Çözünürlük Dengesi

Aluminyum Sülfat'ın suya ilavesiyle alüminyum hidroksit flokları oluşur.



Oluşan Aluminyum Hidroksit çökeleğinin çözünürlüğü ortamın pH'ına bağlıdır. Aluminyum amfoterik özellikte olduğundan ortamın pH'ına göre  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}^+$  iyonları ile reaksiyona girebilir. Aluminyum'un 25<sup>0</sup> C 'deki çözünürlük dengesi Şekil 3'de verilmiştir. Şekildeki taralı alan optimum koagulan dozu ve pH aralığını belirlemektedir. Alum için en uygun pH aralığı 5.5- 7.5 arasında değişmektedir. Aluminyum'un pH'a bağlı olarak sudaki denge durumu Şekil 4'de verilmektedir.

## II. Demir tuzları

Demir tuzları (sülfat ve klorür) su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Demir Klorür ( $\text{FeCl}_3$ )'un molekül ağırlığı 162.1 gramdır. Genelde  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kristali yada %35- 40'lık çözeltiler halinde satılmaktadır. Alkali ortamdaki reaksiyonları alum için verilen reaksiyonlarla benzerlik göstermektedir.

$\text{Fe}^{3+}$  ün sudaki çözünürlüğü çok düşüktür. Suyu ilave edildiğinde tüm  $\text{Fe}^{3+}$  yumak oluşturarak çökelmektedir. Çökelme reaksiyonu aşağıdaki verilmiştir.



Demir yüksek ve düşük pH değerlerinde çözünebilme özelliğine sahiptir.

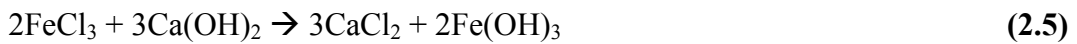
pH değerlerine bağlı olarak çözelti içindeki iyon türleri ;

Demir :  $\text{Fe}^{3+}$  ,  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ,  $\text{Fe(OH)}^4$

Aluminyum :  $\text{Al}^{3+}$  ,  $\text{Al(OH)}^{2+}$  ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$  ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$  ,  $\text{Al(OH)}^4$  ,  $\text{Al}_2(\text{OH})^{24+}$

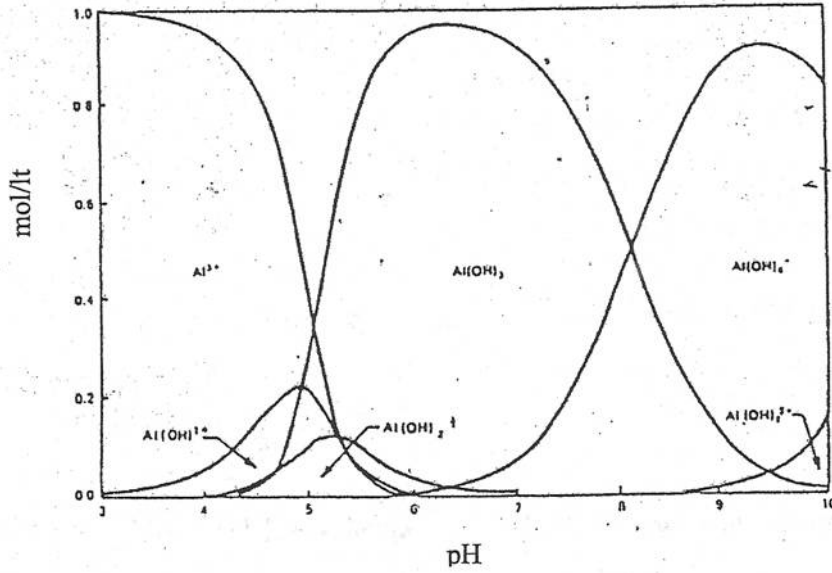
Çizelge 2.5'de demir ve alüminyumun hidroliz ve kompleks oluşum dengeleri verilmektedir. Demirin sudaki denge durumu pH'a bağlı olarak Şekil 5'de verilmektedir. Çözünürlük dengesi Şekil 6'da verilmektedir. Demir için optimum pH 8 civarındır.

Dışarıdan kireç ilave edilmesi durumunda ;

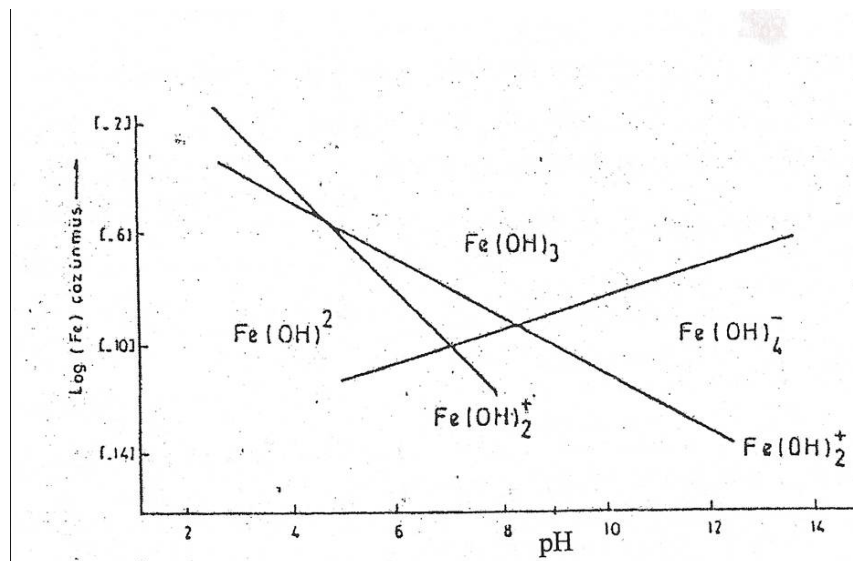
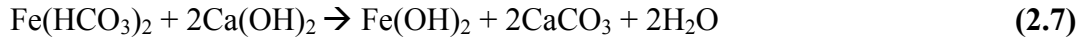
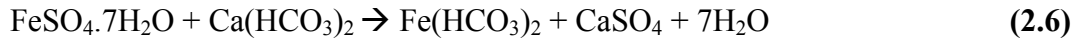


Demir sülfat demir çelik endüstrisinin bir yan ürünüdür. Genellikle  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  olarak satılmaktadır. Demir sülfat kullanıldığına çok büyük oranda alkalinite

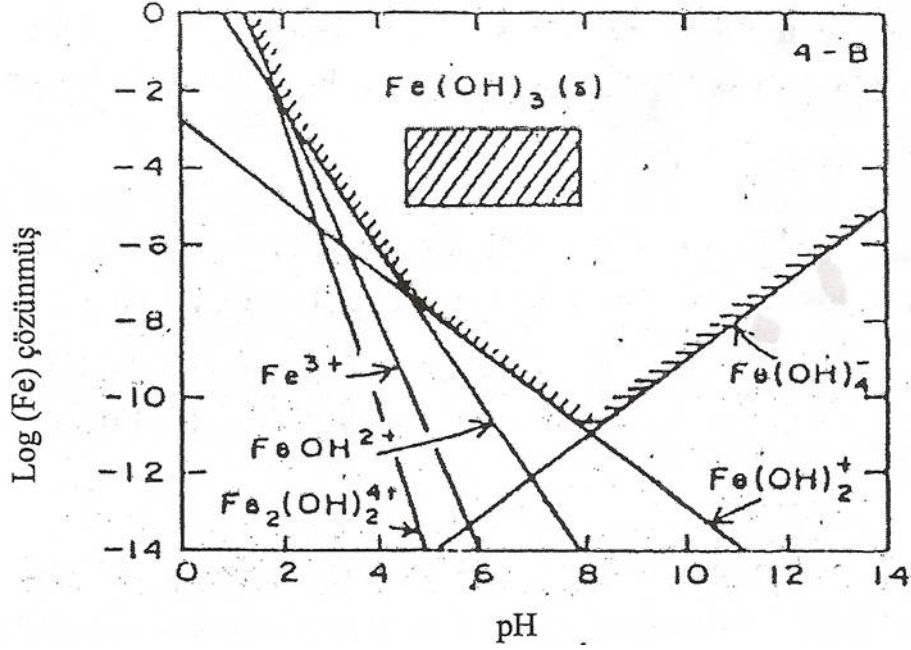
gerekmektedir. Alkalinitenin yeterli bir değere getirilmesi için dışarıdan baz veya kireç ilave edilir.



Şekil 2.4: Suda Alüminyum Dengesi



Şekil 2.5: Sudaki Demir Dengesi



**Şekil 2.6:** Demirin 25<sup>0</sup> C'deki Çözünürlük Dengesi

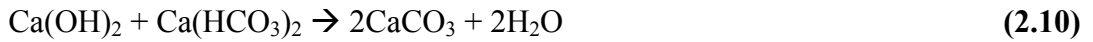
$Fe^{2+}$ , atıksudaki çözünmüş oksijen ile istenilen forma  $Fe^{3+}$  'e dönüşür.



Atıksudaki yeterli oksijen olmadığında bu reaksiyon gerçekleşmez. Bu dezavantaj demir sülfatın ucuz olmasına karşın kullanımını sınırlandırmaktadır (Weber, 1972).

### III.Kireç (CaO) veya $Ca(OH)_2$

Kireç atıksuyun alkalinitesini karşılamak için demir sülfat ve alüminyum sülfat ile birlikte kullanılır. Eğer atıksu içinde kireç ile çökebilecek bileşikler mevcutsa kireç tek başnada uygulanabilir.



Ortamdaki serbest karboksilli asit ve bikarbonatların kireçle reaksiyonunu sağlamak için yeterli miktarda kireç ilave etmek gerekir. Ancak diğer kimyasallarla kullanıldığı zaman kireç miktarı azalmaktadır. Maliyeti oldukça düşük bir maddedir.

**Çizelge 2.5 :** Demir ve Alüminyumun hidroliz ve kompleks oluşum dengeleri.  
(Casey, 1997)

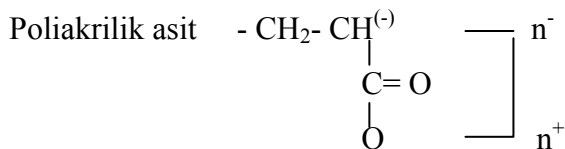
| REAKSİYON                                                                                                    | DENGE SABİTİ (25 °C) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$                 | -2,16                |
| $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$                | -6,74                |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{k}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$                           | -38                  |
| $\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$                | -23                  |
| $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$          | -2,85                |
| $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$          | -2,85                |
| $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$                 | -5                   |
| $7\text{Al}^{3+} + 17\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+} + 17\text{H}^+$     | -48,8                |
| $13\text{Al}^{3+} + 34\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$ | -97,4                |
| $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{k}) + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$                   | 1,3                  |
| $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$          | -6,3                 |
| $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{k}) \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$                            | -33                  |

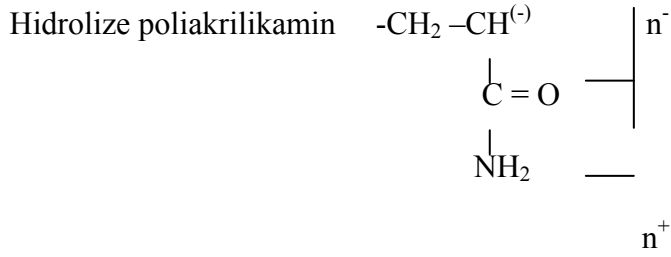
### 2.9.1.6 Koagülasyonda kullanılan yardımcı maddeler

#### I. Polielektrolitler

Doğal ve sentetik organik polimerlerdir. Polimerler küçük monomerlerin bir araya gelerek oluşturdukları zincirlerdir. Suda iyonlaştığında yükleri birbirinden farklı iki iyon meydana getiren ve bunlardan bir tanesinin çok yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu maddelerdir. Polimer zincirleri doğrusal yada dallanmış yapıda olabilirler (Weber, 1972). Eğer polimerlerin yapısında iyonize olabilen gruplar varsa ( karboksil, amino, sülfonil gibi) polimer polielektrolit olarak tanımlanır. Monomer ünitelerindeki iyonlaşabilen bu grupların türüne göre polielektrolitler; katyonik, anyonik veya anfotik (hem pozitif ve hem de negatif grupları içeren polielektrolitler gibi) gruplandırılır (Şengül, 1985).

- Aniyonik Türler

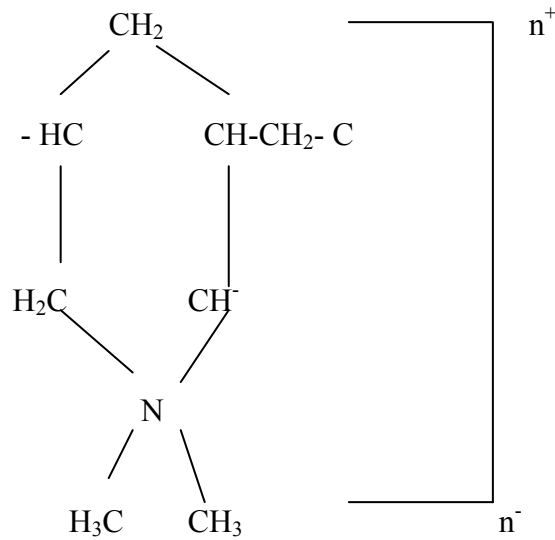




Poliakrilik asit polimerlerinden oluşan anyonik türler, genelde köprüleme vazifesi görürler. Yapısındaki oksijen grubuna amin bağlanarak molekül stabilize edilir ve daha etkin hale gelir. Her bir monomerden (-1) değerlikten n tanesinin birleşmesiyle (-n) oluşur. Buda kolloidlerin bağlanma yeri olarak kullanılır. Bu sebeple anyonik türler büyük oranda köprüleme görevi yaparlar.

- Katyonik Polimerler

Monomer olarak (+) değerlik taşıyan katyonik polimerlerin polimerizasyon dereceleri çok yüksek değildir. Değeri (+) olduğundan yük nötralizasyonu ile doğrudan koagülasyon katılırlar. Kullanılan katyonik polielektrolitler esas olarak quaterner amonyum tuzlarıdır. En fazla kullanılanları da Polidiallildimetil amonyum (PDADMA) ve polivinil piridinyum tuzlarıdır.



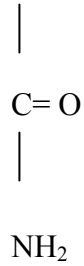
PDADMA

- Non- iyonik Polimerler

Köprüleme görevi görürler. Molekülleri çok uzun olduğundan viskozitesi yüksek çözeltiler meydana getirirler. Buda çalışmayı zorlaştırır. Bu sebeple çok düşük konsantrasyonlarda kullanılırlar.

Polietilen oksit  $[-CH_2-CH_2-O-]_n$

Poliakrilik amid  $[-CH_2-CH-]_n$



## II. Aktif Silika

Aktif silika içme suyu arıtımında en çok kullanılan yumaklaştırma yardımcı maddesidir. Anorganik bir bileşik olan silika, özellikle içme suyu arıtımında tehlikesiz olduğu için yüksek dozlarda kullanılabilir. Aktif silika için en uygun zamanlama en ince yumak oluşumunun başladığı zamandır. Özellikle alüminyumlu pıhtılaştırıcılarla birlikte kullanıldığında iyi arıtılmış su, yüksek renk giderimi ve iyi çökelir çamur elde edilir (Şengül, 1985).

### 2.9.2 Asit kraking

Asit kraking, sularda bulunan kararlı yağ emülsiyonlarını kırmak için kullanılan bir yöntemdir. Stabil bir emülsiyon, sudan fiziksel veya kimyasal bir arıtma olmaksızın ayrılmaz veya çökelmez. Atıksu arıtımında sular emülsifiye olmuş yağlardan emülsiyon (asit) kırma yoluyla ayrılabilir. Kimyasal ilavesi ile gerçekleştirilen bu proses, kimyasalın tipine, dozajına, pH'a, karıştırma hızına, sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlıdır.

Atıksulardan yağların asit kraking ile uzaklaştırılması koagülasyon-flokülasyon prosesleri mekanizmasına dayanır. Suya ilave edilen kimyasal ile emülsiyonlar kırılır ve çökelir forma dönüştürülür. Bu şekilde koagülasyon ve flokülasyona fırsat tanınır. Kimyasallar (alum, demir üç klorür, polimerler, emülsiyon kırıcılar vs. )

vasıtasıyla suya reaktif katyonlar ( $H^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) verilir. Bu katyonlar vasıtasıyla suda destabilizasyon sağlanarak emülsiyonların su içinde stabil halde durmasını sağlayan elektrostatik kuvvetler kırılır ve emülsiyonlar suda çökebilir forma dönüştürülür (USEPA, 2003).

Kolloidlerin ve yağ emülsiyonlarının destabilizasyonu için çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak kimyasal koagülasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Kullanılacak koagülanın seçimi bu maddelerin nasıl hareket ettiğinin bilinmesi ile mümkün olmaktadır. Farklı koagülanlar kullanılarak farklı yollarla kolloidlerin destabilizasyonu sağlanabilmektedir.

Asit krakingde başka bir önemli nokta ise pH'tır. Düşük pH'larda alum, demir üç klorür gibi koagülanlarla suya bol miktarda katyon sağlanır ve bu suda efektif bir yük nötralizasyonu sağlar, bir kısım yağın kırılmasından sonra pH'ın artırılması ile koagülan tuzlarının hidroksit katıları oluşur ve bu floklar sudaki destabilize yağ zerreciklerini yakalar veya adsorblar. Böylelikle sudaki destabil hale gelen yağlar ya kendi ağırlıkları altında çökerek, ya da oluşan katı faz tarafından tutularak sudan ayrılırlar (Nemerrow, 1997).

Karıştırma koagülasyon ve flokülasyon prosesleri için çok önemlidir. Kimyasalın suya ilave edildiği anda gerçekleştirilen hızlı karışma suya verilen katyonların homojen bir dağılım göstermesini sağlarken, yavaş karıştırma aşamasında destabil hale geçen maddelerin flokleşmesi, daha büyüyen floklar ile sudan çökmesi sağlanır. Karıştırma homojen dağılımı sağlayacak kadar kuvvetli, flokların kırılmasını önleyecek kadar düşük şiddetli olmalıdır. Karıştırma su muhtevası, kullanılan koagülan vs. faktörlere göre optimize edilebilir.

Kimyasal asit kraking prosesi, yağlı sularda yüksek giderim verimi potansiyeline sahip bir uygulamadır. Güvenilir bir prosestir. Prosesin esas parametreleri pH ve sıcaklıktır. Bazı uygulamalarda suya asit ilavesi ile pH'ın düşürülmesi ve/veya atıksuyun ısıtılması efektif bir emülsiyon kırma işlemi sağlar. Çünkü suya asit ilavesi ile bol miktarda  $H^+$  iyonu temin edilir. Yük nötralizasyonu ile destabilizasyon sağlanır. Yaygın olarak kullanılan kimyasallar; alüminyum tuzları, demir tuzları ve koagülan yardımcıları olarak karşımıza çıkmaktadır (Weber, 1972).

### 2.9.3 Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanan bir prostestir. Bir veya daha fazla elektron, oksitlenmekte olan kimyasaldan, transferi başlatan kimyasala yani oksidana transfer edilir Bu proses indirgenme yükseltgenme (redoks) prosesi olarak da bilinmektedir. Oksidan madde kendini redükler iken hedef kirletici/su içindeki safsızlıklar oksitlenir. Oksidasyon redüksiyon reaksiyonu sonucunda kimyasalların değerklikleri değışir. Bir kimyasalın değerkliğinin azalması esnasında başka bir kimyasalın değerkliğinin artması yani redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları eşzamanlı seyrederek. Elektron kaybeden bir tür olmadan başka bir türün elektron kazanmasından söz edilemez. Dolayısıyla oksidasyon – redüksiyon reaksiyonları birbirinden bağımsız düşünülemez. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararlı son ürüne dönüştürülmesidir.

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere çevrilmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun hale getirilmesi amacıyla uygulanır.

Kimyasal oksidasyonun her zaman tam olarak gerçekleşmesi gerekli olmayabilir. Oksidasyon son ürün oluşumuna kadar devam ettirilebileceği gibi, ara ürün varlığında sonlandırılması da söz konusu olabilir.

Kimyasal oksidasyonun çevre mühendisliğindeki başlıca uygulamaları arasında; demir–mangan giderimi, organik bileşiklerin giderimi, mikroorganizmaların giderimi, renk giderimi, tad-koku giderimi, siyanür giderimi, sülfür giderimi, amonyak giderimi, krom indirgenmesi sıralanabilir (Wang, 2006).

Kimyasal oksidasyon uygulamalarında arıtmanın amacına göre bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Bunlar içinde en önemlisi oksitleyicinin reaksiyon sonunda zararlı artıklar bırakmamasıdır. Bunun dışında oksitleyicinin arıtma veriminin yüksek olması, diğer arıtma işlemleri için zararlı olmaması, kolay uygulanabilir olması ve ekonomik olması istenir.

Yaygın kullanılan kimyasal oksidanlar oksijen, klor, ozon, hidrojen peroksittir.

Hidrojen peroksit: Hidrojen peroksit suda çözünür ve sulu çözeltide oldukça kararlıdır. Oksidasyon gücü oldukça yüksek olan hidrojen peroksit asit ortamda



reaksiyonunu verir. Hidrojen peroksit demir oksidasyonunda, klor giderilmesinde ve çeşitli organik maddelerin özellikler metal iyonları katalizi eşliğinde oksidasyonu için kullanılır. Son yıllarda UV - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu giderek önem kazanmaktadır (Wang, 2006).



### **3. BOYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR**

#### **3.1 Atıksu Karakterizasyonu ile ilgili Yapılan Çalışmalar**

Boya üretiminde atıksu; reaktörlerin, mikserlerin, karıştırıcıların, paketleme makinelerinin ve yerlerin yıkanmasından oluşmaktadır. Yıkama sırasında kullanılan su miktarı her tesiste farklılık göstermektedir. Bu nedenle oluşan atıksuların karakterinde farklılık meydana gelmektedir. Genellikle boya atıksuları alkali, yüksek BOİ, KOİ, ağır metaller, askıda maddeler ve renkli maddeleri içermektedir (Dey ,2002).

Kurt ve diğerlerinin (2006) yaptıkları çalışmada yapılan atıksu karakterizasyonu sonucunda atıksuyun KOİ değerinin 1990 mg/L ve pH'ın da 6.5 olduğu belirtilmiştir (Kurt, 2006). Bir diğer çalışmada Dey ve diğerleri (2002), Lateks bağlayıcılı boya atıksularının karakterizasyonunu yapmışlardır. Yapılan karakterizasyon sonucunda Lateks bağlayıcılı boya atıksuyunun pH değerinin 8.5, BOİ değerinin 588 mg/L, KOİ değerinin 5632 mg/L, Askıda katı madde içeriğinin ise 2864 mg/L olduğu belirtilmiştir (Dey ve diğ., 2002).

Juan ve diğerlerinin (2008) yaptıkları çalışmada, atıksu üzerinde yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda atıksuyun pH değerinin 7, KOİ değerinin ise 4350- 5200 mg/L aralığında olduğu belirtilmiştir (Juan MA, 2008). Diğer bir çalışmada, Lateks bağlayıcılı boya atıksularına ait iki numune ele alınmıştır. Lateks bağlayıcılı boya atıksuları üzerine yapılan karakterizasyon sonucunda ilk numunenin pH değerinin 9, KOİ değerinin 75.3 +/- 2.6 g/L, Çözünmüş KOİ'nin 21.3 +/- 1.3 ve BOİ 'nın 0.98+/- 0.24 olduğu belirtilmiştir. İkinci Lateks numunesinde ise pH 7.7, Toplam KOİ 'nın 95.7+/-1.5 olarak belirtilmiştir (Ersu, 2004).

Körbahti ve diğerlerinin (2007) yaptıkları çalışmada, sentetik boya atıksuyu numunesi hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon sonucunda KOİ değerinin 7496 mg/L, pH 9.1, Askıda katı madde 2770 mg/L , çözünmüş maddeler ise 40.600 mg/L olarak bulunmuştur (Körbahti, 2007). Başka bir

çalışmada Körbahti ve Tanyolaç (2008), sentetik olarak hazırlanmış boya atıksuyu numunesi üzerine çalışmışlardır. Karakterizasyonu yapılan atıksuyun pH değeri 7.8, KOİ 'si 7863 mg/L ve askıda katı madde içeriği ise 3021 mg/L olarak belirlenmiştir (Körbahti, 2008).

### **3.2 Atıksu Arıtılabilirliği ile İlgili Yapılan Çalışmalar**

Dey ve diğerlerinin (2002), yaptıkları çalışmada Lateks boya atıksuları ele alınmıştır. Lateks üretiminde kullanılan kimyasallardan dolayı atıksuyun BOİ konsantrasyonu, KOİ konsantrasyonu, askıda maddeler, toksik bileşikler değişim göstermektedir. Bu araştırmada kimyasal koagülasyonun arkasından mikrofiltrasyon uygulaması yapılmıştır. Koagülasyon ve flokülasyon jar testi ile yapılmış ve pH kontrolleri yapılmıştır. Koagülan dozunun bulanıklık ve zeta potansiyelinden yararlanarak seçildiği belirtilmiştir. Deneysel bulgular sonucunda boya atıksuyu arıtılmasında atıksuyun pH'ının arıtma verime etkisi olduğu gözlenmiştir. pH 4.0-4.5 aralığında flok oluşmasının düşük olduğu ve pH artıka floklar daha kolay oluştuğu gözlenmiştir. Optimum pH'ın 7.5 olduğu belirlenmiştir. Etkin atıksu arıtma alum'un polielektrolitlerle kombinasyonları sonucunda olduğu belirtilmiştir. En yüksek KOİ ve bulanıklık giderim veriminin 74 ve 99.6 % oranında kaybedilmiştir. Optimum pH'da alum dozajı 700 mg/L ve polielektrolit dozajı 6 mg/L olarak belirlenmiştir (Dey ve diğ., 2002).

Dovletoglou ve diğerlerinin (2002), yaptıkları çalışmada boya endüstrisi atıksularının koagülasyonla giderimini incelemişlerdir. Araştırmada koagülan olarak demir sülfat, alüminyum sülfat, PACl ve bir çok ticari polielektrolit kullanılmıştır ve koagülan dozunun ve etkili pH 'ın atıksu arıtımına olan etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada demirsülfat ilavesiyle gerçekleştirilen koagülasyon prosesinde % 30 – 80 KOİ ve % 70- 99 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Ayrıca demir sülfat için optimum pH'ın 9.7 'ye yakın olduğu ve gerekli koagulan dozunun 2 g/L olduğu belirlenmiştir. Alum ilavesiyle gerçekleştirilen koagülasyon prosesinde ise pH ayarlamasına gerek olmadığı ve % 70-95 KOİ , % 90- 99 bulanıklık giderimi için etkin koagülan dozun 2.5 g/L olarak belirlenmiştir. Giderim verimini artırmak için alum çöktürdükten sonra pH'ın 10'a kadar yükseltilmesiyle mümkün olacağı belirlenmiştir. PACl ile gerçekleştirilen koagülasyonda ise KOİ ve bulanık gideriminin %98 olarak belirlenmiştir. PACl için optimum pH' ın 7 ve etkin koagülan dozunun 4 g/L olduğu

bulunmuştur. Bu çalışmada katyonik polielektrolitleri birincil koagulan olarak aniyoniklere göre daha başarılı olduğu belirlenmiştir. En etkin arıtma veriminin (% 80- 90 ) alum veya PACl 'un polielektrolitlerle kullanılması sonucu elde edildiği saptanmıştır. Arıtılmış atıksuyun pH değerinin 6-7 aralığına düşmesinden dolayı alum ile gerçekleştirilen koagülasyon prosesinin iki adımda yapılması daha etkili ve en iyi sonuçların pH'10 da elde edildiği belirlenmiştir (Dovletoglou ve diğ., 2002).

Diğer bir çalışmada Aboulhassan ve diğerlerinin (2006), boya endüstrisi atıksularından kaynaklanan organik ve renkli maddelerin koagülasyon- flokülasyonla giderim verimi ve oluşan çamur miktarları incelenmiştir. Bu çalışmada Koagulan olarak demir klorür ve flokülan olarak Polysep 3000 (PO) (doğal katyonik flokül), Superflok A-1820 (SU) (sentetik aniyonik polimer) ve Praestol 2515 TR (PR) (sentetik aniyonik polielektrolit) kullanılmıştır. Bu çalışmada polimerlerin demir klorürle kombinasyonlarını kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlarına göre demir klorürün etkin olduğu pH aralığı 8-9 ve optimum dozu 650 mg/L dır. Demir klorür ile gerçekleştirilen proste KOİ giderimi % 82 ve renk giderimi % 94 olarak belirlenmiştir. Araştırmada boya atıksularının arıtımında sırasıyla koagulan ve polimerik katkı maddesi kullanılmasıyla yalnız koagulan kullanılan proseslere göre daha etkin renk, KOİ, bulanıklık giderimi elde edilmiştir ve oluşan çamur miktarının daha az olduğu belirlenmiştir. Koagülasyon- biflokülasyon prosesleri koagülasyon-monoflokülasyon proseslerine göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. Çalışmada boya endüstrisi atıksu arıtımında kullanılabilecek en uygun proses kombinasyonunun sırasıyla demir klorür, polysep 3000 (katyonik flokül), praestol 2515 TR (aniyonik flokül) olduğu belirlenmiştir. Verilen KOİ ve renk miktarı için en düşük susuzlaştırılmış çamur miktarını elde edildiği belirlenmiştir (Aboulhassan ve diğ., 2006)

Başka bir çalışmada Eremektar ve diğerlerinin (2006) , su bazlı boyaların üretiminden kaynaklanan atıksuların arıtılabilirliği incelenmiştir. Endüstrilerde kullanılan arıtma düzeni koagülasyon-flokülasyonu takiben aktif çamur prosesleridir. Bu deneysel çalışmada en etkin yol var olan arıtma düzenine odaklanmak olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamlı araştırmada su bazlı boya ve mürekkep endüstrisinden gelen atıksuların var olan arıtma sisteminde optimum koagulan uygulanabilirliğini incelenmiştir. Bu bağlamda KOİ giderim verimi ve farklı koagulan işletme maliyeti hesaplanmıştır. Bu çalışmada Koagulan olarak soydum bentonit , alum, demir klorür

,demirsülfat kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen verilerde demir sülfatın suyun orijinal pH'ında (5.9) ve 50 mg/L optimum dozajda kullanılarak en uygun koagulan olduğu belirlenmiştir (Eremektar ve diğ.,2006).

## **4. DENEYSEL ÇALIŞMA**

### **4.1 İncelenen Boya Endüstrisi**

Bu çalışmada, boya ve vernik üretimi yapan bir boya fabrikası ele alınmıştır. Ele alınan fabrika ile ilgili genel bilgiler, üretim bilgileri, tesisteki su kullanımı ile atıksu kaynakları ve atıksuların arıtılmasına ilişkin bilgiler aşağıda verilmiştir. İncelenen endüstrisi 1954 yılında, Topkapı Maltepe mevkiinde 2000 m<sup>2</sup>'lik bir alanda, 20 kişilik personel ile boya üretimine başlayan endüstri 1972 yılına gelindiğinde İstanbul'un 65 km. Doğusundaki Gebze- Dilovası'ndaki yeni tesisinde tam kapasiteyle üretime geçmiştir. Günümüzde ise 42000 m<sup>2</sup> kapalı, 85000 m<sup>2</sup> açık alanda 445 personel ile hizmet vermektedir.

#### **4.1.1 Tesiste üretim**

Bu çalışmada incelenen boya endüstrisinde yukarıda da belirtildiği gibi su bazlı ve solvent bazlı boya ve vernik üretimi yapılmaktadır. İncelenen boya endüstrisinin üretim yelpazesi,

- Solvent bazlı boya üretimi
- Su bazlı boya üretimi
- Vernik prosesi
- Su bazlı dış cephe kaplamaları prosesi
- Solvent bazlı dış cephe kaplamaları prosesi
- Macun prosesi
- Su bazlı astar prosesi
- Solvent bazlı astar prosesi
- Bağlayıcı prosesi solvent bazlı-alkid
- Bağlayıcı prosesi su bazlı-PVA

olarak sıralanabilmektedir.

Tesiste gerçekleşen üretim mevsimler değişikler göstermektedir. Boya endüstrisinde genellikle siparişe göre üretim olmaktadır. Yaz ve ilkbahar aylarında inşaat sektöründeki hareketlenmeden dolayı üretim artmaktadır. Tesiste retim prosesi % 100 kesiklidir. 2006 yılı verilerine göre toplam üretim kapasitesi 90 milyon litredir. Söz konusunu tesisin boya türlerine göre 2006 yılı üretim verileri izelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1:** İncelenen boya endüstrisinin 2006 yılı üretim verileri

| <b>ÜRÜN</b>                                | <b>YILLIK ÜRETİM MİKTARI<br/>( ton/yıl)</b> |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Selülozik Vernik                           | 3.600                                       |
| Polyester Reçinesi                         | 7.238                                       |
| Parke Cam Cila ve Yat<br>Verniği           | 2.765                                       |
| Sentetik Tiner                             | 3.840                                       |
| Plastik Emülsiyon Boyaları                 | 32.052                                      |
| Su Bazlı Dış Cephe Boyaları                | 10.843                                      |
| Solvent Bazlı Dış Cephe<br>Boyaları        | 4.156                                       |
| PVA Homopolimer,<br>Kopolimer ve Türevleri | 6.287                                       |
| Solvent Bazlı İnşaat Boyaları              | 25.364                                      |
| Alkid Reçineleri                           | 7.200                                       |

Tesiste boya üretiminde kullanılan hammaddeler reçineler (alkid, stren akririk, polivinil asetat vb.), pigmentler (titanyum vb.), dolgu maddeleri (kalsiyum karbonat, talk, kil vb.), solventler (alifatik, ketonlar, alkoller vb.), yardımcı maddeler ( biyosit, köpük kesici, dispersanlar vb.) ve pH ayarlayıcı (amonyak vb.) olarak sıralanabilmektedir. Su bazlı ve solvent bazlı boyaların üretimlerinde izlenen adımlar aynıdır. İki retim arasındaki temel fark kullanılan hammaddelerdir.

#### 4.1.1.1 İncelenen tesiste su bazlı boya üretimi

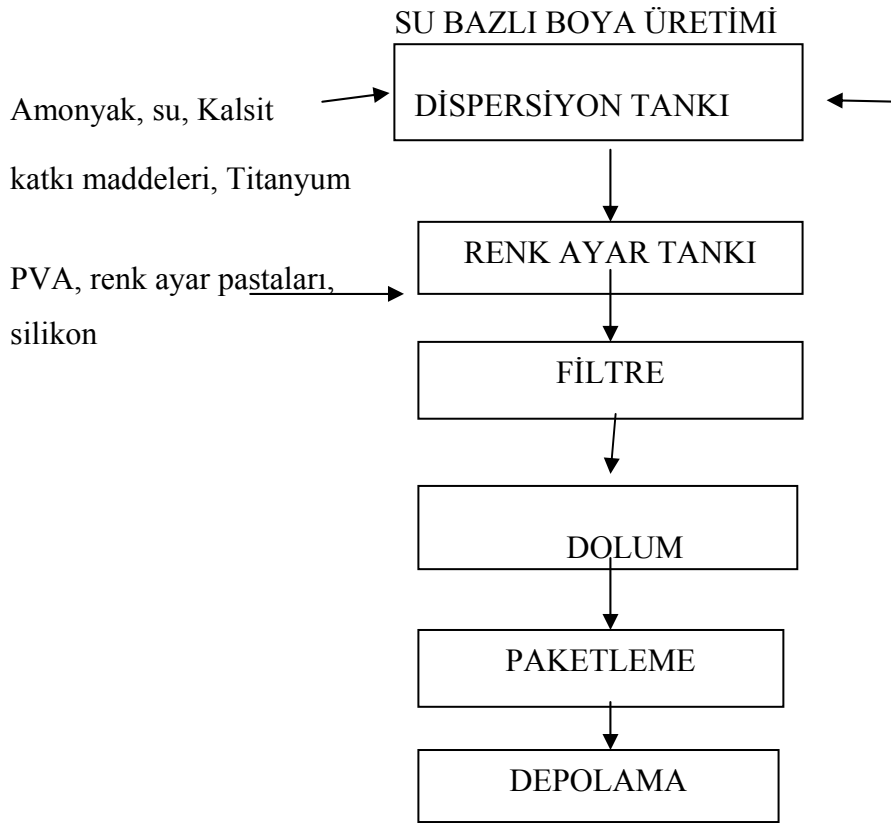
Su bazlı boya pastasının hazırlanmasında:

- pastanın yapılacağı kazanın kontrollerinin yapılması,
- yapılacak pastanın üretim kartının çıkartılması,
- üretim kartında belirtilen hammaddelerin sırasıyla yüklenmesi,
- 15 dakika süreyle karışımın disperse edilmesi,
- laboratuvar ezilme kontrolünün yaptırılması,
- test sonuçları uygun ise üretim kartına göre ilave hammaddeler verilerek pastanın renk ayar bölümüne gönderilmesi

adımları izlenmektedir. Bu adımı takiben,

- renk ayar biriminde boya pastasının renk ayarları yapıldıktan sonra laboratuvar test aşamasına göre uygun olan ürün doluma gönderilmektedir.
- dolum biriminde son testleri yapılan ve uygunluk onayı alan ürünün ambalajlanmaktadır.
- dolumu yapılan ürün konveyör ile sevkiyat ünitesine gönderilmektedir.

Pasta bölümünde üretim kartlarına uygun olarak tanklarda ve konteynerlerde stoklanan sıvı hammaddeler scada sistemi yardımı ile otomatik olarak çekilmektedir. Parti bazında hazırlanmış olan toz hammaddeler ise el ile dispers kazanlarına yüklenerek üretim yapılmaktadır. İyi bir karışım sağlandıktan sonra standart renk numunesi ile yan yana kartlara film çekilerek göz ile renk ayarı yapılmaktadır. Yapılan ürünün rengi standart renk numunesi ile aynı olana kadar renk pastaları ilave edilerek işleme devam edilmektedir. Astar su bazlı boya üretiminde renklendirme işlemi yapmaya gerek yoktur. Filtrasyonun amacı boyaya ilave edilmiş olan silt, kireç gibi toz hammaddelerin oluşturduğu partiküllerin karışımdan arındırılmasıdır. Dış cephe boyaları filtrasyon işlemine tabii tutulmamakta ve böylece yüzeyde istenen pürüzlülük sağlanmaktadır. Dolumu yapılan ambalajlar paketlenmekte ve strech film ile sarılarak sevkiyata gönderilmeye hazır hale getirilmektedir. Sevke hazır olan paletler konveyöre yüklenmektedir. Bunlara barkot etiketleri yapıştırılarak bilgisayar ortamında üretim bilgisi olarak kaydedilmekte ve sevkiyat ambarına gönderilmektedir (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1:** Su bazlı boya üretim akım şeması

#### 4.1.2 İncelenen tesiste su kullanımı ve atıksu kaynakları

İncelen tesiste, su bazlı boya üretiminde proses suyu olarak, üretim işlemleri sonunda tank ve ekipmanların temizliğinde ve evsel amaçlar için su kullanılmaktadır. Boya endüstrisinde genellikle siparişe göre üretim olmaktadır. Yaz ve ilkbahar aylarında inşaat sektöründeki hareketlenmeden dolayı üretim artmaktadır. Üretimdeki bu artış nedeniyle su kullanımı ve atıksu oluşumu da artmaktadır. Tesiste günlük üretim alınan siparişe göre değişmektedir. Siparişin yoğun olduğu günlerde PVA bağlayıcı içeren boyalar günde 10- 15 şarj olarak üretilmektedir. Bir şarjda yapılan üretim miktarı şarjın büyüklüğüne göre değişim göstermektedir. Ortalama şarjlarda üretilen boya miktarı 3.5–10.5–35 ton olarak değişmektedir. Siparişin yoğun olduğu günlerde Lateks bağlayıcılı içeren boyalar PVA bağlayıcılı boyalarda olduğu gibi günde 10- 15 şarj olarak gerçekleştirilmektedir. Bir şarjda üretilen lateks bağlayıcılı boya miktarı ortalama 3.5-12-35 tondur. PVA bağlayıcılı boyalar için dispersiyon işlemi sırasında ilave edilen su miktarı 10.5 ton/şarj için 1800-1900 L arasında

değişmektedir. Bu çalışmada kullanılan PVA içereklı boyalar için şarj başına üretimde kullanılan madde miktarının yaklaşık % 17'sıdır. Lateks bağlayıcılı boyalar için dispersiyon işlemi sırasında ilave edilen su miktarı 12 ton için 1600-1800 L arasında değişmektedir. Bu çalışmada lateks içeren boyalar için şarj başına üretimde kullanılan madde miktarının yaklaşık % 14'dür. Şarj büyüklüğü artıkça üretime giren su miktarı artmaktadır.

Su bazlı boya üretiminde üretim gerçekleştirildikten sonra renklendirme işlemlerinin gerçekleştirildiği reaktörün, ürünün dolum öncesinde filtrasyona tabii tutulduğu filtrasyon ünitesinin (filtre torbaları vb.) ve dolum makinesinin temizlenmesi için su kullanılmakta ve bu adımlardan atıksu oluşmaktadır. Ayrıca dolum ve paketleme işlemleri esnasında boyanın yerlere dökülmesi nedeniyle yerlerin su kullanılarak yıkanması neticesinde de atıksu oluşmaktadır.

Bu çalışmanın amacı iki farklı bağlayıcıya (PVA, lateks) sahip su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksularının arıtılabilirliğidir. Bu amaç doğrultusunda PVA bağlayıcılı boya üretiminde ekipman yıkanmasında kullanılan su miktarının lateks bağlayıcılığı boya üretimindeki ekipman yıkanmasında kullanılan su miktarının ile eşit olduğu kabul edilmektedir. Üretiminde kullanılan renklendirme tankının yıkanmasında kullanılan su miktarının 50 L/şarj olduğu kabul edilmektedir. Filtrasyon ünitesinden dolum makinesine giden hortumun yıkanmasında kullanılan su miktarının da 15 L/şarj olduğu kabul edilmektedir.

**Çizelge 4.2:** İncelenen tesise ait su kullanımı ve atıksu Oluşumu

| PROSES                             |                      | Su kullanımı<br>m <sup>3</sup> / şarj | Atıksu/Ürün<br>m <sup>3</sup> /ton | Üretim<br>ton/gün | Atıksu<br>Debisi<br>m <sup>3</sup> /gün |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| PVA bağlayıcılı<br>boya üretimi    | Dispersiyon<br>Tankı | 1.8                                   | -                                  | 10.5              | -                                       |
|                                    | Tank Yıkama          | 0.05                                  | 0.004                              |                   | 500                                     |
|                                    | Hortum<br>Yıkama     | 0.015                                 | 0.001                              |                   | 150                                     |
| Lateks bağlayıcılı<br>boya üretimi | Dispersiyon<br>Tankı | 1.6                                   | -                                  | 12                | -                                       |
|                                    | Tank Yıkama          | 0.05                                  | 0.004                              |                   | 500                                     |
|                                    | Hortum<br>Yıkama     | 0.015                                 | 0.001                              |                   | 150                                     |

#### **4.1.3 İncelenen tesisteki mevcut arıtma düzeni**

İncelenen tesisteki tüm yıkama işlemlerinden kaynaklanan proses atıksuları terfi tankında toplanıp, yağ tutma tankına aktarılmaktadır. Burada yağı ayrılan atıksular cazibe ile birinci dengeleme tankına gelerek ve dalgıç karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Yağ tutucuda çöken katı, iri maddeler vana ile çamur tankına alınmaktadır. Birinci dengeleme tankındaki atıksular debi ve kirlilik açısından dengelenerek, seviye kontrollü olarak terfi pompalarıyla birinci pH ayarlama tankına pompalanmaktadır. Burada pH kontrollü olarak kireç istasyonunda çözölen kireç çözeltisi ilave edilmektedir. Daha sonra ikinci pH ayarlama tankına gelerek ve demir sülfat (veya  $\text{FeCl}_3$ ) dozlanmaktadır. Flok oluşturulan atıksular flokülasyon tankına alınarak ve anyonik polielektrolit ilave edilmektedir. Böylece oluşan kimyasal yumakları daha iri ve kolay çökebilecek hale gelmektedir. İçinde kimyasal çamur yumakları oluşan atıksular lamellalı çöktürme tankına verilmektedir. Burada yapısı ağır olan kimyasal çamur tabana çökerken üstte kalan duru faz savaklarda toplanarak ikinci dengeleme tankına geçmektedir. Tabana çöken kimyasal çamur, çamur tankına alınarak filtre preste susuzlaştırılmaktadır.

Evsel atıksularla ikinci dengeleme tankında karışan atıksular dalgıç karıştırıcı ile karıştırılmakta ve tüm atıksular buradan seviye kontrollü olarak ardışık kesikli biyolojik ünitelere beslenmektedir. Burada nütrient ihtiyacını karşılamak üzere gübre, köpük kesici dozlanarak ve atıksular dalgıç karıştırıcı ile karıştırılmaktadır.

Biyolojik sistemde, aktif çamurun ihtiyacı olan oksijen; ince kabarcık veren lastik membranlı difüzörlerle sağlanmaktadır. Biyolojik sistem olarak ardışık kesikli sistem kullanılmaktadır. Böylece havalandırma ve çöktürme işlemi aynı tankta yapılabilir. Biyolojik sistemde oluşan fazla çamur pompalarla çamur tankına alınmaktadır.

#### **4.2 Deneyisel Çalışmanın Planlanması**

Deneyisel çalışma, boya üretim teknolojisindeki gelişmeler doğrultusunda son yıllarda kullanımı yaygınlaşmaya başlayan lateks bağlayıcı boya üretim atıksuları ve geçmiş yıllardan beri boya endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan PVA bağlayıcı boya üretim atıksu karakterizasyonu ve bu proseslerden kaynaklanan atıksuların arıtılabilirliği olarak planlanmıştır. Bu çalışma kapsamında kullanılan söz

konusu atıksu numuneleri, Kocaeli ilinde kurulu bulunan bir boya endüstrisinden alınmıştır. Bu çalışmada lateks bağlayıcılı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların karışımı ile hazırlanan kompozit LATEKS numunesi ve PVA bağlayıcılı boya üretiminden oluşanlar ise PVA numunesi olarak isimlendirilmiştir.

Boya endüstrisi atıksuları üretimde kullanılan hammaddeler dolayısıyla bünyelerinde solventler gibi biyolojik arıtmayı olumsuz etkileyen uçucu organik maddeler içermektedir. Bu nedenle söz konusu uçucu organik maddelerin biyolojik arıtma öncesinde giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla bünyesinde solvent bulunduran atıksular havalandırma işlemine tabi tutulmaktadır. Söz konusu havalandırma uygulaması atıksu arıtma şeması içerisinde genellikle dengeleme tankında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle havalandırma işlemi ilk arıtma adımı olarak seçilmiş ve deneysel çalışmanın ilk aşamasını oluşturmuştur.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasını farklı koagülanların denendiği koagülasyon-flokülasyon uygulamalarını kapsamaktadır. Bu arıtma uygulaması ile atıksuların bünyesindeki yüksek organik madde ve katı madde içeriğinin minimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu aşamada gerçekleştirilen koagülasyon- flokülasyon denemeleri, Bölüm 3’de değinildiği üzere, yaygın olarak kullanılan alüminyum sülfat ve demir(3<sup>+</sup>) klorür ile yürütülmüştür. Söz konusu uygulamalar literatürde yer alan çalışmalarda kullanılan miktarlar dikkate alınarak geniş bir koagülan dozajı aralığında gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon- flokülasyon uygulamaları gerek ham gerekse havalandırma işlemine tabi tutulmuş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon- flokülasyon uygulamasında, kullanılan koagülan dozajları LATEKS numunesi için Çizelge 4.3’de ve PVA numunesi için de Çizelge 4.4’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3:** LATEKS numunesi için kullanılan koagülan dozları

|                        | FeCl <sub>3</sub> |      |      | Alum |      |
|------------------------|-------------------|------|------|------|------|
|                        | mg/L              |      |      | mg/L |      |
| Ham Numune             | 1500              | 2000 | 4000 | 1500 | 2000 |
| Havalandırılmış Numune | 1500              | 2000 | -    | 1500 | 2000 |

**Çizelge 4.4:** PVA numunesi için kullanılan koagülan dozları

|                        | FeCl <sub>3</sub> |      | Alum |      |
|------------------------|-------------------|------|------|------|
|                        | mg/L              |      | mg/L |      |
| Ham Numune             | 1500              | 2000 | 1500 | 2000 |
| Havalandırılmış Numune | 1000              | 2000 | 1000 | 2000 |

Deneysel çalışmanın üçüncü aşaması düşük pH da,  $\text{FeCl}_3$  ilaveli asit kraking uygulamalarından meydana gelmektedir. Bu uygulamalarda hem ham hem de havalandırılmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmanın son aşaması ise biyolojik olarak ayrıştırılabilirliği iyileştirmek üzere gerçekleştirilen  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidasyon denemelerinden oluşmaktadır. Bu uygulamalarda  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozajları  $\text{KOI}'$  ye eşdeğer olarak seçilmiştir. Söz konusu oksidasyon uygulaması asit kraking uygulamasına tabi tutulmuş LATEKS ve PVA numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen arıtma uygulamalarında organik madde giderim verimleri toplam ve çözülmüş  $\text{KOI}$  ve TOK ölçümleri ile belirlenmiştir. Söz konusu arıtma uygulamalarının biyolojik arıtılabilirlik üzerine etkileri ise  $\text{BOI}_5$  parametresi ile tayin edilmiştir.

#### **4.3 Deneylerde Kullanılan Materyal ve Metot**

Deneysel çalışmalarda iki farklı bağlayıcıya (PVA–Lateks) sahip su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuyu numuneleri üzerinde çalışılmıştır. Lateks bağlayıcılı boyaların üretim prosesinden renk ayar tankının yıkanması sonucu oluşan ve hortum yıkamanın sonucu atıksuları debi oranlarında karıştırılarak lateks bağlayıcılı boya tek kompozit atıksu numunesi elde edilmiştir. Aynı şekilde temin edilen diğer atıksu numunesi ise PVA bağlayıcıya sahip bir boya üretiminden elde edilmiştir ve atıksular debi oranlarında karıştırılmıştır.

Havalandırma uygulamaları hava hattından sağlanan havanın bir difüzörle sisteme verilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Havalandırma deneyleri 4 ve 6 saat boyunca sürdürülmüş, belirli periyotlarla alınan numunelerde  $\text{KOI}$ , TOK ölçümleri yapılmış pH'ın havalandırma boyunca değişip değişmediği kontrol edilmiştir.

Asit kraking uygulamaları hem ham hem de havalandırılmış numunede gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pH değeri 2'ye ayarlanmış ve ilk aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle numune 15 dakika hızlı karıştırma süresince bir koagülan yardımıyla koagülasyona tabi tutulmuştur. Kullanılan koagülan  $\text{FeCl}_3$  çözeltisidir. Numunelerde 500 mg  $\text{FeCl}_3$  / L olacak şekilde dozlanmıştır. 15 dakika sonunda numune 1-2 dakika boyunca yavaş karıştırılmış bu esnada 10 mg/L olacak şekilde noniyonik polielektrolit ilave edilmiş ve yavaş karıştırma da 15 dakika

boyunca sürdürülmüştür. Üçüncü aşama olan çöktürme aşamasında çökeltme için numuneye minimum 2 saat süre tanınmış ve üst faz ile çökelti fazı birbirinden ayrılmıştır. Üst fazda KOİ deneyi yapılmıştır.

Oksidasyon deneyleri ham numunede gerçekleştirilen asit kraking uygulamasından sonra gerçekleştirilmiştir. Oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Hidrojen peroksit deneylerinde % 35'lik  $H_2O_2$  çözeltisi kullanılmıştır. Hidrojen peroksit oksidasyonu pH 2-2.5 aralığında yürütülmüştür. Deney sonrası sudaki kullanılmayan hidrojen peroksit, KOİ ölçümlerine girişimi önlemek için Katalaz dozlanarak tüketilmiştir.

Koagülasyon- flokülasyon deneyleri 250 ml lik cam beherlerde gerçekleştirilmiştir. İncelenen sistemlerde homojen karışımın sağlanması için numuneler manyetik karıştırıcılarda karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda yapılan çalışmalarda alüminyum kaynağı olarak  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (100 mg/L  $Al_2(SO_4)_3$ ), demir kaynağı olarak  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (200 mg/L  $FeCl_3$ ) kullanılmıştır. Yapılan pH ölçümlerinde Thermo Orion 720A+ marka pHmetre kullanılmıştır. pH'ın istenilen değere getirilmesi için NaOH ve  $HNO_3$  kullanılmıştır. TOK ölçümleri Tekmahr-Dorhmann marka Apollo 9000 Model karbon analizörü ile gerçekleştirilmiştir. AKM bazında ölçülen partiküller bileşenlerin tayini için AP40 Millipore marka cam elyaf filtre, membran filtre kullanılmıştır. Çözünmüş KOİ, TOK ölçümleri için ise numuneler 0.45  $\mu m$  Sartorius AG marka selüloz asetat filtre kağıtlarından süzölmüştür. Süzme işlemi Sartorius marka filtrasyon kullanılmıştır. Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır.

#### **4.4 Deneylerin Yürütölüşü**

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında Bölüm 4.3'de tanımlanan atıksu oluşum noktalarından alınan numunelerin ve bunların debileri oranında karıştırılması ile elde edilen kompozit numunelerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretiminden alınan numunelerinin debileri oranında karıştırılması ile elde edilen kompozit numune "LATEKS numunesi" ve PVA bağlayıcılı su boya üretiminden alınan numunelerin debileri oranında birleştirilmesi ile oluşturulan kompozit numune ise "PVA numunesi" olarak isimlendirilmiştir.

Çizelge 4.2’de bu kompozit numunelerin hazırlanışında kullanılan karışım oranları görülmektedir. Söz konusu numunelerin karakterizasyonuna esas olan parametreler literatürden elde edilen bilgiler ışığında belirlenmiştir. Bunlar:

- pH
- toplam KOİ
- çözünmüş KOİ
- toplam organik karbon (TOK)
- çözünmüş organik karbon (ÇOK)
- askıda katı madde (AKM)
- uçucu askıda katı madde (UAKM)
- klorür
- sülfat
- alkalinite
- yağ ve gres

olarak saptanmıştır. LATEKS ve PVA numunelerinin (kompozit numuneler) karakterizasyonunda;

- pH
- toplam KOİ
- çözünmüş KOİ
- TOK
- ÇOK

parametreleri ölçülmüştür.

Deneyisel çalışmaların ikinci aşamasında PVA ve LATEKS numuneleri (1000 ml) altı saat süresince havalandırma uygulanmasına tabi tutulmuş ve bu prosesini organik madde giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir.

Havalandırma uygulamasının 0, 2, 4, 6 saatlerinde işlemin arıtma verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla numuneler (100 ml) alınmıştır. Çalışmanın üçüncü

aşamasında altı saat boyunca havalandırılmış atıksu numunelerine (100 ml) ve ham numunelere (100 ml) belirlenmiş dozajlarda alum ve  $\text{FeCl}_3$  ile koagülasyon-flokülasyon denemeleri uygulanmıştır. Bu deneysel çalışma kapsamında uygulanan koagülan ve dozları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon prosesi sırasında 15 dakika hızlı karıştırma, 15 dakika yavaş karıştırma ve 60 dakika çöktürme uygulanmıştır. Çöktürme işlemi sonrası üst faz ayrılıp, üst fazda toplam ve çözünmüş ( $0.45 \mu\text{m}$  filtreden süzölmüş) KOİ değerleri, AP40 cam elyaf filtreden süzölmüş KOİ değerleri, toplam ve çözünmüş ( $0,45 \mu\text{m}$  filtreden süzölmüş) TOK değerleri, AP40 cam elyaf filtreden süzölmüş TOK değerleri ölçölmüştür. Söz konusu uygulama sonunda oluşın çamur miktarının belirlenmesi amacıyla AKM ve ÇHI (Çamur Hacim İndeksi) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Asit kriting uygulamaları havalandırılmış ve ham numunede, pH 2-2.5 aralığında gerçekleştirilmiştir. Asit kriting ilk aşamasında 15 dakika hızlı karıştırma süresince bir koagülan yardımıyla koagölasyona tabi tutulmuştur. Koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  ve 500 mg  $\text{FeCl}_3/\text{L}$  olacak şekilde numuneye dozlanmıştır. 15 dakika sonunda numune 1-2 dakika boyunca yavaş karıştırılmış bu esnada 10 mg/L olacak şekilde non-iyonik polielektrolit ilave edilmiş ve yavaş karıştırma da 15 dakika boyunca sürdürölmüştür. Üçöncü aşama olan çöktürme aşamasında çökeltme için numuneye minimum 2 saat süre tanınmış ve üst faz ile çökelti fazı birbirinden ayrılmıştır. Üst fazda KOİ deneyi yapılmıştır.

Oksidasyon deneyleri ham numunede gerçekleştirilen asit kriting uygulamasından sonra gerçekleştirilmiştir. Oksidan olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Hidrojen peroksit deneylerinde % 35’lik  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisi kullanılmıştır. Hidrojen peroksit oksidasyonu pH 2-2.5 aralığında yürütölmüştür. Deney sonrası sudaki kullanılmayan hidrojen peroksit, ölçömlere girişimi önlemek için Katalaz dozlanarak tüketilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirilerek atıksu genel özellikleri ve biyolojik arıtma açısından karakterinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

#### **4.5 Atıksu Karakterizasyonu**

İncelenen tesiste PVA bağlayıcılı boya üretimi ve lateks bağlayıcılı boya üretim sonucu oluşın hortum yıkama ve tank yıkama işlemleri esnasında iki farklı tarihte numuneler alınmış ve bu numuneler üzerinde karakterizasyon çalışmaları

yürütülmüştür. Bu karakterizasyon çalışmasından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6’de verilmiştir.

**Çizelge 4.5:** İncelenen tesisten kaynaklanan proses atıksularının karakterizasyonu

| PARAMETRE   | BİRİM                  | NUMUNE 1                        |               |                 |                              |               |                 |
|-------------|------------------------|---------------------------------|---------------|-----------------|------------------------------|---------------|-----------------|
|             |                        | Lateks bağlayıcılı boya üretimi |               |                 | PVA bağlayıcılı boya üretimi |               |                 |
|             |                        | Tank yıkama                     | Hortum yıkama | Kompozit Numune | Tank yıkama                  | Hortum yıkama | Kompozit Numune |
| pH          | -                      | 7.8                             | 7.8           | -               | 8.9                          | 8.4           | -               |
| KOI         | mg/L                   | 4920                            | 4200          | 4750            | 33790                        | 17610         | 30060           |
| Çöz.KOI     | mg/L                   | 4520                            | 2870          | 4140            | 32800                        | 16000         | 28920           |
| TOK         | mg/L                   | 1170                            | 1160          | 1170            | 8330                         | 5070          | 7580            |
| ÇOK         | mg/L                   | 920                             | 730           | 880             | 8170                         | 3760          | 7160            |
| AKM         | mg/L                   | 650                             | 490           | 610             | 2480                         | 880           | 2100            |
| TÇM         | mg/L                   | 1350                            | 1030          | 1270            | 24760                        | 13330         | 22130           |
| Yağ ve gres | mg/L                   | 130                             | 140           | 130             | 170                          | 180           | 170             |
| Alkalinite  | mgCaCO <sub>3</sub> /L | 330                             | 250           | 300             | 7000                         | 4500          | 6420            |
| Sülfat      | mg/L                   | 160                             | 130           | 150             | 2020                         | 1200          | 1830            |

Tesisten alınan bir numaralı numunelerin karakterizasyonu incelendiğinde, lateks bağlayıcılı su boyaların tank yıkama sularının KOİ değerlerinin bu üretimin hortum yıkama suları ile yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Lateks tank yıkama atıksularının çözünmüş KOİ’si toplam KOİ’nin % 91’ini oluşturmaktadır. Hortum yıkama atıksuların ise çözünmüş KOİ’si toplam KOİ’nin % 68’i olarak saptanmıştır. Bir numaralı lateks tank yıkama atıksuların KOİ/TOK oranı 4.2 ve hortum yıkama atıksularının KOİ/TOK oranı ise 3.6 olarak belirlenmiştir. Tesisten alınan bir numaralı PVA bağlayıcılı boya üretimi tank yıkama sularının KOİ değeri PVA hortum yıkamaya göre yüksek olduğu gözlenmiştir. PVA tank yıkama atıksularının toplam KOİ değerinin % 97’si çözünmüş KOİ olarak saptanmıştır. Hortum yıkama suları da hemen hemen aynı düzeyde çözünmüş KOİ içeriğine sahiptir (Çizelge 4.5). Bir numaralı lateks tank yıkama atıksuların KOİ/TOK oranı 4, hortum yıkama atıksularının KOİ/TOK oranı 3.4 ise olarak hesaplanmıştır. Alınan ilk lateks bağlayıcılı boya üretimi atıksularının pH değerleri 7.8 olarak ölçülmüştür. PVA bağlayıcılı boya üretim atıksuları ise hafif alkali karakter sergilemektedir. Yapılan ölçümler sonucunda lateks su bazlı boya üretim atıksularının alkalinite değerlerinin

PVA bağlayıcı boyanın üretim atıksularına göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Lateks ve PVA bağlayıcı boyanın üretim atıksularında yağ ve gres değerlerinin çok düşük olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.5 ve 4.6 karşılaştırıldığında, tesisten alınan ikinci numunelerin ilk numunelere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Özellikle tesisten alınan iki numaralı PVA bağlayıcı boyanın üretim atık KOİ değerinin lateks bağlayıcı boyanın üretim atıksularının kinden çok daha yüksektir. Ölçülen diğer parametreler de göz önünde bulundurularak alınan iki numaralı PVA bağlayıcı boyanın üretim atıksu numunesinin alınan diğer atıksu numunelerine nazaran daha kuvvetli olduğu saptanmıştır. Temin edilen birinci ve ikinci atıksu numunelerin pH değerleri birbirine uyum sağlamaktadır (Çizelge 4.6). İki numaralı lateks bağlayıcı su boyanın üretim atıksu numunesinin çözünmüş KOİ değerinin toplam KOİ değerine oranı tesisten alınan birinci numuneninki ile aynı mertebededir.

EPA (1977) da su bazlı boyanın üretim prosesinden kaynaklanan atıksuların KOİ değeri 5000-8000 mg/L aralığında verilmektedir. İncelenen tesisten alınan bir numaralı PVA bağlayıcı boyanın üretim atıksularının KOİ değeri 4750 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu değerin EPA (1977) da verilen KOİ aralığındadır. İki atıksu numunesi için elde edilen yağ ve gres değerlerinin literatürde verilen atıksu karakterizasyonlarına göre çok daha düşük olduğu gözlenmiştir. EPA (1977) da su bazlı boyanın üretim prosesinden kaynaklanan atıksuların sülfat konsantrasyonu 4-1000 mg/L arasında değişim göstermektedir. İki atıksu numunesi için elde edilen sülfat değerlerinin EPA (1977) ile uyumlu olduğu ve sadece iki numaralı lateks tank yıkama atıksularının sülfat içeriği EPA'nın verdiği değerin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Alınan numunelerin askıda katı madde içerikleri incelendiğinde numune bir için yapılan ölçümler sonucunda iki atıksu numunesi için askıda katı madde değerlerinin EPA'da verilen AKM değerleri (40-1100 mg/L) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yalnızca, iki numaralı PVA tank yıkama atıksularının AKM içeriğinin oldukça yüksek olduğu söylenebilmektedir.

**Çizelge 4.6:** İncelenen tesisten kaynaklanan proses atıksularının karakterizasyonu

| PARAMETRE   | BİRİM                   | NUMUNE 2                        |               |                              |               |
|-------------|-------------------------|---------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
|             |                         | Lateks bağlayıcılı boya üretimi |               | PVA bağlayıcılı boya üretimi |               |
|             |                         | Tank yıkama                     | Hortum yıkama | Tank yıkama                  | Hortum yıkama |
| pH          | -                       | 7.7                             | 7.3           | 8.6                          | 7.5           |
| KOI         | mg/L                    | 15360                           | 1530          | 43810                        | 11680         |
| KOI ( AP40) | mg/L                    | 3590                            | 1040          | *                            | 3680          |
| Çöz. KOI    | mg/L                    | 13950                           | 1140          | *                            | *             |
| TOK         | mg/L                    | 5270                            | 730           | 12230                        | 3040          |
| ÇOK         | mg/L                    | 930                             | 220           | *                            | 750           |
| AKM         | mg/L                    | 3500                            | 400           | 32530                        | 2330          |
| UAKM        | mg/L                    | 960                             | 120           | 7390                         | 920           |
| TÇM         | mg/L                    | 8160                            | 1130          | *                            | 1770          |
| Yağ ve gres | mg/L                    | 90                              | 100           | 360                          | 310           |
| Alkalinite  | mg CaCO <sub>3</sub> /L | 880                             | 380           | 16500                        | 1880          |
| Sülfat      | mg/L                    | 1260                            | 100           | *                            | 340           |

\* Numuneler süzilemediği için veri elde edilememiştir.

Bu çalışmada kapsamında gerçekleştirilen arıtılabilirlik denemeleri iki numaralı numuneler kullanılarak hazırlanan kompozit numuneler üzerinde yürütülmüştür. Söz konusu kompozit numuneler Bölüm 4’de belirtildiği üzere tank yıkama suları ve hortum yıkama sularının debileri oranında, birleştirilmesiyle elde edilmiş ve bunların karakterizasyonu Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.7 aynı zamanda, literatürde yer alan çalışmalarda rapor edilen değerleri de kapsamaktadır. Bu Çizelgede “A” alt indisyle AP 40 cam elyafından filtre edilmiş süzüntü üzerinde yürütülen parametreler ifade edilmiştir.

Çizelge 4.7’de verilen değerler karşılaştırıldığında, bu çalışma kapsamında incelenen tesis için elde edilen kompozit numunelerin KOİ değerlerinin Ma vd. (2008) tarafından rapor edilenden daha yüksek ve Ersu vd. (2004) tarafından ölçülenlerden ise çok daha düşük olduğu görülmektedir. KOİ konsantrasyonlarındaki bu uyumsuzlukları su kullanımları ile ilişkilendirmek mümkündür. Literatürde yer alan söz konusu iki çalışmada üretimde kullanılan su miktarları ve dolayısıyla oluşan atıksu miktarları belirtilmemekle birlikte Ersu vd. tarafından incelenen tesiste su

kullanımının az, Ma vd. tarafından incelenenin kinde ise fazla olduğu tahmin edilmektedir. Söz konusu karşılaştırma pH için yapıldığında Ersu vd. tarafından Lateks I numunesi için rapor edilenin dışındaki tüm değerlerin aynı mertebede olduğu söylenebilmektedir.

**Çizelge 4.7:** Su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların karakteri

| PARAMETRE          | BİRİM | Bu çalışmada |       | MA vd. (2008) | ERSU vd. (2004) |               |
|--------------------|-------|--------------|-------|---------------|-----------------|---------------|
|                    |       | LATEKS       | PVA   |               | LATEKS I        | LATEKS II     |
| pH                 | mg/L  | 6.6          | 7.3   | 7             | 9.0             | 7,7           |
| Top.KOİ            | mg/L  | 15990        | 41100 | 4350- 5200    | 75300 +/- 2600  | 95700+/- 1500 |
| (KOİ) <sub>A</sub> | mg/L  | 13360        | 35700 | -             | -               | -             |
| Çöz. KOİ           | mg/L  | *            | *     | -             | 21240+/- 1300   | *             |
| TOK                | mg/L  | 4190         | 12790 | -             | -               | -             |
| (TOK) <sub>A</sub> | mg/L  | 3660         | 11400 | -             | -               | -             |
| ÇOK                | mg/L  | *            | *     | -             | -               | -             |

\*Numuneler süzülmediği için veri elde edilememiştir.

#### 4.6 Lateks Bağlayıcı Boya Üretim Atıksuları Üzerine Yürütülen Deneysel Çalışmalar

##### 4.6.1 Havalandırma deney sonuçları

Bünyesindeki solvent gibi uçucu bileşenleri gidererek organik madde muhtevasını azaltmak üzere LATEKS numunesi kendi orijinal pH değerlerinde havalandırma işlemine tabi tutulmuş ve bu denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da topluca verilmiştir. Bu Çizelgelerde (KOİ)<sub>A</sub> ve (TOK)<sub>A</sub> numunelerin AP40 cam elyafı filtre kağıdından filtrasyonla elde edilen süzüntüler üzerinde yürütülen KOİ ve TOK sonuçlarını temsil etmektedir.

Çizelge 4.9’dan da görüldüğü üzere artan havalandırma süresiyle LATEKS numunesinin orijinal pH sında (6.6) artış meydana gelmiştir. 4 saat havalandırma uygulaması sonunda söz konusu numunenin pH sı 8 civarına yükselmiş ve daha sonra uzatılan reaksiyon sürelerinde pH da değişim olmamıştır. Benzer pH artışı LATEKS numunesinin havalandırma süresinin dört saat olarak uygulanan havalandırma çalışmasında da tespit edilmiştir (Çizelge 4.9).

**Çizelge 4.8:** LATEKS numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları

| PARAMETRE          | BİRİM    | Süre (saat) |       |       |       |
|--------------------|----------|-------------|-------|-------|-------|
|                    |          | 0           | 2     | 4     | 6     |
| T.KOİ              | (mg/L)** | 15990       | 13800 | 12810 | 11860 |
|                    | (%)***   | -           | 14    | 20    | 26    |
| (KOİ) <sub>A</sub> | (mg/L)** | 13360       | 13360 | 10260 | 7140  |
|                    | (%)***   | -           | -     | 23    | 47    |
| Ç. KOİ             | (mg/L)** | *           | 3170  | 3180  | 6120  |
|                    | (%)***   | -           | -     | -     | -     |
| TOK                | (mg/L)** | 4190        | 3800  | 3600  | 3470  |
|                    | (%)***   | -           | 9     | 14    | 17    |
| (TOK) <sub>A</sub> | (mg/L)** | 3660        | 3500  | 2940  | 1870  |
|                    | (%)***   | -           | 4     | 20    | 49    |
| ÇOK                | (mg/L)** |             | 800   | 680   | 1600  |
|                    | (%)***   | -           | -     | -     | -     |
| pH                 | -        | 6.6         | 7.8   | 8.1   | 8     |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon; \*\*\* Giderime verimi

Havalandırma işleminin LATEKS numunesinin bünyesindeki organik madde giderim verimi üzerine etkisi değerlendirildiğinde; artan süreyle toplam KOİ konsantrasyonunda bir azalmanın meydana geldiği söylenebilmektedir. 6 saatlik havalandırma işlemi sonucunda numunenin toplam KOİ'si 15990 mg/L'den % 26 verimle 11860 mg/L' ye indirilmiştir. Bu numunenin TOK muhtevasında da artan havalandırma süresiyle azalma meydana gelmiş ve 6 saatlik havalandırma uygulaması sonunda TOK'da % 17'lik bir giderim elde edilmiştir.

**Çizelge 4.9** LATEKS numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları

| PARAMETRE          | BİRİM    | Süre (saat) |      |      |
|--------------------|----------|-------------|------|------|
|                    |          | 0           | 2    | 4    |
| T.KOİ              | (mg/L)** | 12250       | 9930 | 8610 |
|                    | (%)***   | -           | 19   | 30   |
| (KOİ) <sub>A</sub> | (mg/L)** | 4310        | 2990 | 2460 |
|                    | (%)***   | -           | 31   | 43   |
| Ç. KOİ             | (mg/L)** | *           | 2400 | 2250 |
|                    | (%)***   | -           | -    | -    |
| pH                 | -        | 7           | 7.3  | 7.6  |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderime verimi

Havalandırma işleminin çözünmüş formdaki organik madde giderimi üzerine etkisi incelendiğinde, ilk dört saate kadar numunenin çözünmüş organik madde muhtevasında belirgin bir değişimin olmadığı buna karşılık dördüncü saatten itibaren gerek çözünmüş KOİ gerekse ÇOK konsantrasyonunda önemli bir artışın meydana

geldiği Çizelge 4.8'den de görülmektedir. Bu artış partikül formdaki organik maddelerin çözünmesi ile izah edilebilmektedir. Bu çözünme numunenin toplam KOİ/çözünmüş KOİ oranında belirgin bir düşüşe neden olacağından bir sonraki arıtma adımının koagülasyon-flokülasyon olması durumunda proses verimini olumsuz yönde etkilenmesi söz konusudur. Dolayısıyla söz konusu numune için organik madde çözünmesinin başladığı havalandırma süresinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu süre LATEKS numunesi için dört saatlik bir zaman dilimi olarak verilebilmektedir.

#### **4.6.2 Koagülasyon –flokülasyon yöntemi ile arıtılabilirlik**

Koagülasyon–flokülasyon yöntemiyle hem partiküler hem de adsorbe olabilen çözünmüş formdaki organik maddelerin giderimi mümkün olabilmektedir. Bu nedenle söz konusu yöntemin incelenen atıksudan organik madde giderimi üzerine etkisi hem havalandırılmış hem de ham LATEKS numuneleri kullanılarak araştırılmıştır. Deneylerin bu iki farklı tipteki numune yürütülmesiyle aynı zamanda, havalandırma işleminin koagülasyon-flokülasyon prosesi üzerine etkisinin belirlenmesi de hedeflenmiştir. Koagülasyon- flokülasyon denemeleri bölüm 4.1'de sözü edildiğinde üzere alum,  $\text{FeCl}_3$  koagülanları ve kireç kullanılarak pH 5.5'de gerçekleştirilmiştir.

##### **4.6.2.1 Havalandırma uygulaması sonrası koagülasyon-flokülasyon deneyleri**

6 saatlik havalandırma işlemine tabi tutulmuş LATEKS numunesi kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Havalandırma işlemine tabi tutulmuş LATEKS numunesi üzerinde yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinde koagülan olarak alum kullanılması durumunda toplam KOİ konsantrasyonu (11860 mg/L) 1500 mg/L dozajda % 81 giderim verimiyle 2250 mg/L'ye ve 2000 mg/L dozajda ise % 84 giderim verimiyle 1880 mg/L'ye indirilmiştir. TOK konsantrasyonundaki azalma ise denenen her iki dozajda da % 85 olarak ölçülmüştür. Koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda ise koagülan- flokülasyon uygulaması sonucunda toplam KOİ konsantrasyonu 1500 mg/L dozaj için 1100 mg/L ve 2000 mg/L dozajda ise 1650 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu koagülanda da alum benzer olarak çıkış TOK konsantrasyonları 400-500 mg/L olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.10'dan da görüldüğü üzere dozajın 1500 mg/L'den 2000 mg/L artırılması ile koagülan olarak alum kullanılması durumunda KOİ giderme verimlerinde % 3 ile sınırlı ilave bir artış meydana, gelirken TOK giderme verimlerinde herhangi bir iyileşme söz konusu olmamıştır. Koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda ise dozajın 2000 mg/L artırılmasıyla toplam KOİ giderme veriminde % 5'lik bir düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuçlardan hareketle havalandırma işlemine tabi tutulmuş LATEKS numunesinin koagülasyon- flokülasyon yöntemiyle arıtımında optimum koagülan dozunun alum için 2000 mg/L ve  $\text{FeCl}_3$  için de 1500 mg/L olduğu söylenebilmektedir.

Havalandırılma işlemine tabi tutulmuş LATEKS numunesi üzerinde yüksek pH da kireç ile  $\text{FeCl}_3$  ilaveli ve ilavesiz yürütülen koagülasyon- flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu Çizelgedan da görüldüğü üzere pH 9.7 ve 11.5'de sadece kireç kullanılarak yürütülen denemelerde toplam KOİ giderimleri sırasıyla % 60 ve % 65 olarak elde edilmiştir. 500 mg/L  $\text{FeCl}_3$  ve kireç ile pH 9.7'de yürütülen denemede ise ilave % 14'lük bir KOİ giderimine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.9'da arıtılabilirlik sonuçları verilen ve partikül organik maddenin çözünme mekanizmasıyla çözünmüş formdaki organik maddeye dönüşümünü engellemek üzere havalandırma işlemi 4 saat ile sınırlı tutulan LATEKS numunesi üzerinde alum,  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak yürütülen koagülasyon- flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.11 incelendiğinde, dozajın 1500 mg/L'den 2000 mg/L'ye artırılmasıyla koagülan olarak alum kullanılması durumunda toplam KOİ gideriminde % 4'lük bir azalma meydana geldiği buna karşın koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması halinde ise % 3'lük bir iyileşme olduğu görülmektedir.  $\text{FeCl}_3$  dozajındaki artış TOK giderimi üzerinde önemli bir rol oynamamıştır. Alum dozajındaki artış ise ilave % 9'luk TOK giderimine neden olmuştur. ÇOK gideriminde ise bu artış % 44 olarak tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.10:** Havalandırma işlemi tabi tutulmuş LATEKS numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri

| Koagülan                     | Dozaj<br>(mg/L) | pH   | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        | Çİİ |
|------------------------------|-----------------|------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|-----|
|                              |                 |      | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |     |
| -                            | -               | 8    | 11860    | -      | 7140               | -      | 6120     | -      | 3470     | -      | 1870               | -      | 1600     | -      | -   |
| Alum                         | 1500            | 5.5  | 2250     | 81     | 1830               | 74     | 1770     | 71     | 525      | 85     | 480                | 74     | 460      | 71     | -   |
| Alum                         | 2000            | 5.5  | 1880     | 84     | 1620               | 77     | 1570     | 74     | 520      | 85     | 460                | 75     | 450      | 72     | 55  |
| FeCl <sub>3</sub>            | 1500            | 5.5  | 1100     | 91     | 900                | 87     | -        | -      | 500      | 86     | -                  | -      | -        | -      | -   |
| FeCl <sub>3</sub>            | 2000            | 5.5  | 1650     | 86     | -                  | -      | 1270     | 79     | 400      | 88     | -                  | -      | 290      | 82     | 44  |
| -                            | -               | 8    | 5730     | -      | 2370               | -      | 2100     | -      | 640      | -      | 410                | -      | 350      | -      | -   |
| Kireç                        | 30000           | 9.7  | 2300     | 60     | 2090               | 12     | 2000     | 5      | 520      | 19     | 270                | 34     | 160      | 54     | -   |
| Kireç                        | 25000           | 11.5 | 1990     | 65     | 1850               | 22     | 1800     | 14     | 330      | 48     | 310                | 24     | 300      | 14     | -   |
| Kireç<br>+ FeCl <sub>3</sub> | 55000 +<br>500  | 9.9  | 1500     | 74     | 1470               | 38     | 1400     | 33     | 400      | 38     | 300                | 27     | 250      | 29     | -   |

\*\*Konsantrasyon ; \*\*\*Giderim verimi

**Çizelge 4.11:** Havalandırma işlemine (4 saat) tabi tutulmuş LATEKS numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri

| Koagülan          | Dozaj<br>(mg/L) | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        |
|-------------------|-----------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                   |                 |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| -                 | -               | 7.6 | 8610     | -      | 2460               | -      | 2250     | -      | 1910     | -      | 600                | -      | 590      | -      |
| Alum              | 1500            | 5.5 | 1680     | 80     | 1660               | 33     | 1740     | 23     | 640      | 66     | 590                | 2      | 510      | 14     |
| Alum              | 2000            | 5.5 | 2030     | 76     | 1760               | 28     | 1810     | 20     | 470      | 75     | 370                | 38     | 250      | 58     |
| FeCl <sub>3</sub> | 1500            | 5.5 | 1780     | 79     | 1320               | 46     | 1620     | 28     | 640      | 66     | 230                | 62     | 150      | 75     |
| FeCl <sub>3</sub> | 2000            | 5.5 | 1550     | 82     | 1290               | 48     | 1240     | 45     | 660      | 65     | 140                | 77     | 100      | 83     |

\*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

#### **4.6.2.2 Ham LATEKS numunesi üzerinde yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri**

Ham LATEKS numunesi üzerinde 1500-4000 mg/L  $\text{FeCl}_3$  ve 1500-2000 mg/L alum dozajlarında koagülasyon- flokülasyon yöntemiyle yürütülen arıtılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12’den de görüldüğü üzere koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda ham LATEKS numunesinin toplam KOİ’si (15990 mg/L) % 90’ın üzerinde giderme verimleriyle 1000 mg/L mertebesinde ve TOK konsantrasyon (4190 mg/L) da yine % 90’ın üzerindeki giderme verimleriyle 300 mg/L’ye düşürülmüştür. Elde edilen bu çıkış konsantrasyonları havalandırma işlemine tabi tutulmuş numuneler üzerinde yürütülen koagülasyon- flokülasyon denemelerinden elde edilenlerle aynı mertebededir.

Ham LATEKS numunesi üzerinde alum ile yürütülen koagülasyon denemelerinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. 2000 mg/L alum dozajında, % 93 giderme verimiyle çıkış numunesinde toplam KOİ 1120 mg/L’ye TOK ise 280 mg/L’ye düşürülmüştür.

Ham LATEKS numunesi üzerinde alum ve  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak yürütülen koagülasyon- flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlardan hareketle her koagülan için de optimum dozaj 2000 mg/L olarak belirlenmiştir.

Ham LATEKS numuneleri üzerinde  $\text{FeCl}_3$  ilaveli ve ilavesiz kireç kullanılarak pH 9.6 ve 11.5’de yürütülen koagülasyon- flokülasyon deney sonuçları Çizelge 4.12 verilmiştir. Bu Çizelgedan da görüldüğü gibi sadece kireç kullanılarak yürütülen denemelerde 9000 mg/L mertebesinde çıkış KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir. Ancak kireç ile birlikte 500 mg/L  $\text{FeCl}_3$  dozajının çıkış KOİ’si % 90 verimle 1650 mg/L’ye düşürülmüştür.

**Çizelge 4.12:** Ham LATEKS numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri

| Koagülan                    | Dozaj<br>(mg/L) | pH   | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        | Çİİ |
|-----------------------------|-----------------|------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|-----|
|                             |                 |      | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |     |
| -                           | -               | 8    | 15990    | -      | 13370              | -      | *        | -      | 4190     | -      |                    | -      | *        | -      | -   |
| Alum                        | 1500            | 5.5  | 2040     | 87     | -                  | -      | -        | -      | 300      | 93     | -                  | -      | -        | -      | 61  |
| Alum                        | 2000            | 5.5  | 1120     | 93     | -                  | -      | -        | -      | 280      | 93     | -                  | -      | -        | -      | 63  |
| FeCl <sub>3</sub>           | 1500            | 5.5  | 1580     | 90     | -                  | -      | -        | -      | 380      | 91     | -                  | -      | -        | -      | 59  |
| FeCl <sub>3</sub>           | 2000            | 5.5  | 1060     | 93     | -                  | -      | -        | -      | 350      | 92     | -                  | -      | -        | -      | 56  |
| FeCl <sub>3</sub>           | 4000            | 5.5  | 1160     | 93     | -                  | -      | -        | -      | 270      | 94     | -                  | -      | -        | -      | 73  |
| Kireç                       | 35000           | 9.6  | 9960     | 38     | 6120               | 54     | 4560     | -      | -        | -      | -                  | -      | -        | -      | -   |
| Kireç                       | 60000           | 11.5 | 9210     | 42     | 5950               | 55     | 4800     | -      | -        | -      | -                  | -      | -        | -      | -   |
| Kireç<br>+FeCl <sub>3</sub> | 50000+<br>500   | 9.5  | 1650     | 90     | 1630               | 88     | 1590     | -      | -        | -      | -                  | -      | -        | -      | -   |

\* Numuneler süzülmediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

#### **4.6.3 Koagülasyon- flokülasyon uygulanmasını takiben havalandırma**

Optimum dozajda (2000 mg/L)  $\text{FeCl}_3$  ve alum kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon uygulamasına tabi tutulmuş LATEKS numuneleri üzerinde 6 saat süreyle yürütülen havalandırma işleminden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13 ve 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.13’den de görüldüğü gibi  $\text{FeCl}_3$  ile koagülasyona tabi tutulmuş numunenin 6 saat havalandırma işlemi sonucunda çıkış KOİ’si 1580 mg/L’ye düşmüştür. Bu uygulama sonucunda 300 mg/L mertebesinde çıkış TOK konsantrasyonları elde edilmiştir. Alum ile koagülasyon uygulamasına tabi tutulmuş numunenin havalandırılması sonucunda da benzer çıkış KOİ ve TOK konsantrasyonları ölçülmekle birlikte  $\text{FeCl}_3$  ile koagülasyona tabi tutulmuş numunenin havalandırılmasından elde edilen sonuçlara göre daha düşük giderme verimleri elde edilmiştir.

#### **4.6.4 Düşük pH’da asit kreaking uygulaması**

Ham LATEKS numunesi ve 6 saat havalandırma işlemine tabi tutulmuş LATEKS numunesi üzerinde 500 mg/L  $\text{FeCl}_3$  ilavesiyle yürütülen asit kreaking uygulamasından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir. Çizelge 4.15’de “Asit kreaking I” ile ham LATEKS numunesinin asit kreaking uygulaması ve “ Asit kreaking II” ile de havalandırılmış asit kreaking uygulaması sonuçları rapor edilmiştir.

Havalandırılmış numuneye  $\text{FeCl}_3$  ilaveli asit kreaking uygulaması sonucunda 2100 mg/L çıkış KOİ’si elde edilmiştir. Elde edilen bu çıkış KOİ konsantrasyonu  $\text{FeCl}_3$  dozajlarında (1500 -2000 mg/L) pH 5.5’de yürütülen koagülasyon- flokülasyon denemeleri sonuçları ile aynı seviyededir. Diğer taraftan havalandırılmış numuneye aynı koşullarda asit kreaking uygulandığında 2100 mg/L çıkış KOİ’si elde edilmiş ve giderme verimi % 69 ile sınırlı kalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar havalandırma işleminin asit kreaking uygulaması için önemli rol oynamadığı ortaya koymaktadır.

**Çizelge 4.13:** FeCl<sub>3</sub> ile koagülasyon uygulamasını takiben havalandırma

|                                            | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        |
|--------------------------------------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                                            |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| Ham Numune                                 | 6.6 | 15990    | -      | 13360              | -      | *        | -      | 4190     | -      | 3660               | -      | *        | -      |
| Koagülasyon sonrası<br>2.saat havalandırma | 6   | 1770     | 89     | -                  | -      | -        | -      | 460      | 89     | -                  | -      | -        | -      |
| 4.saat havalandırma                        | 6.8 | 1330     | 92     | 1170               | 91     | 1170     | -      | 380      | 91     | 350                | 90     | 320      | -      |
| 6.saat havalandırma                        | 7   | 580      | 96     | -                  | -      | -        | -      | 340      | 92     | 330                | 91     | 300      | -      |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\*Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

**Çizelge 4.14:** Alum ile koagülasyon uygulamasını takiben havalandırma

|                                            | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        |
|--------------------------------------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                                            |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| Koagülasyon sonrası<br>2.saat havalandırma | 5.7 | 1790     | 89     | 1780               | 87     | 1690     | -      | 520      | 88     | 510                | 86     | 460      | -      |
| 4.saat havalandırma                        | 6.4 | 1830     | 89     | 1570               | 88     | 1510     | -      | 510      | 88     | 460                | 87     | 400      | -      |
| 6.saat havalandırma                        | 6.6 | 1470     | 91     | 1300               | 90     | 1410     | -      | 460      | 89     | 430                | 88     | 400      | -      |

\*\*Konsantrasyon \*\*\* Giderim verim

Ham LATEKS numunesine uygulanan asit kraking işlemi gerçekleştirildiğinde çok daha düşük  $\text{FeCl}_3$  dozajında yüksek organik madde giderme verimi elde edilebilmekte ve bu uygulama da söz konusu atıksuların arıtımında etkin bir yöntem olarak işlev görebilmektedir.

**Çizelge 4.15:** LATEKS numunelerine uygulanan asit kraking sonuçları

|                        | pH  | T. KOİ   |          | (KOİ) <sub>A</sub> |          | Ç.KOİ    |        |
|------------------------|-----|----------|----------|--------------------|----------|----------|--------|
|                        |     | (mg/L)** | (%)***   | (mg/L)**           | (%)***   | (mg/L)** | (%)*** |
| <b>Ham Numune</b>      | 7.6 | 15990    | -        | 13370              | -        | *        | -      |
| <b>Havalandırma</b>    | 7.8 | 6890     | 56       | 2820               | 78       | *        | -      |
| <b>Asit kraking I</b>  | 2.4 | 1510     | 90 (79)' | 1486               | 88 (47)' | 1450     | -      |
| <b>Asit kraking II</b> | 2.6 | 2100     | 86       | 2030               | 84       | 1980     | -      |

Numuneler süzülmediği için veri elde edilememiştir. \*\*Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi (...)' Havalandırılmış numuneye bağlı KOİ giderim verimi

#### 4.6.5 $\text{H}_2\text{O}_2$ ile oksidasyon denemeleri

LATEKS numunelerine uygulanan çeşitli arıtma alternatiflerinin sonucunda elde edilen organik madde giderim verimleri yeterli olmakla birlikte söz konusu numunenin KOİ/BOİ oranları halihazırda düşük değerler olarak elde edilmekte ve biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğinin iyileştirilmesi için ilave bir arıtma ihtiyacı duyulmaktadır. Bu numunenin biyolojik arıtmaya uygun hale getirilmesi için ilave bir arıtma yöntemi olarak hidrojen peroksit oksidasyonu seçilmiştir. Hidrojen peroksitin seçiminki etken organik maddelerinin biyolojik olarak ayrışabilen forma dönüştürülebilmesi ve organik madde giderimde etkili olmasıdır. Hidrojen peroksit oksidasyonu asit kraking işleminden geçirilmiş ham LATEKS numunesine uygulanmıştır. Hidrojen peroksit oksidasyonu deneyi pH 2-2.5 aralığında yürütülmüştür. Oksidasyon, asit kraking uygulanmış ham numunenin çıkış KOİ'sine eşdeğer miktarda hidrojen peroksit dozajıyla (8.1 mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit oksidasyonu deney sonuçları Çizelge 4.16'de verilmiştir.

**Çizelge 4.16** LATEKS numunesine uygulanan hidrojen peroksit oksidasyon deney sonuçları

|                                                     | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç.KOİ    |        |
|-----------------------------------------------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                                                     |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| <b>Ham Numune</b>                                   | 7.6 | 15990    | -      | 13370              | -      | *        | -      |
| <b>Asit kraking I</b>                               | 2.4 | 1510     | 90     | 1486               | 88     | 1450     | -      |
| <b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math> okidasyonu</b> | 2.4 | 1000     | 94     | 990                | 93     | 920      | -      |

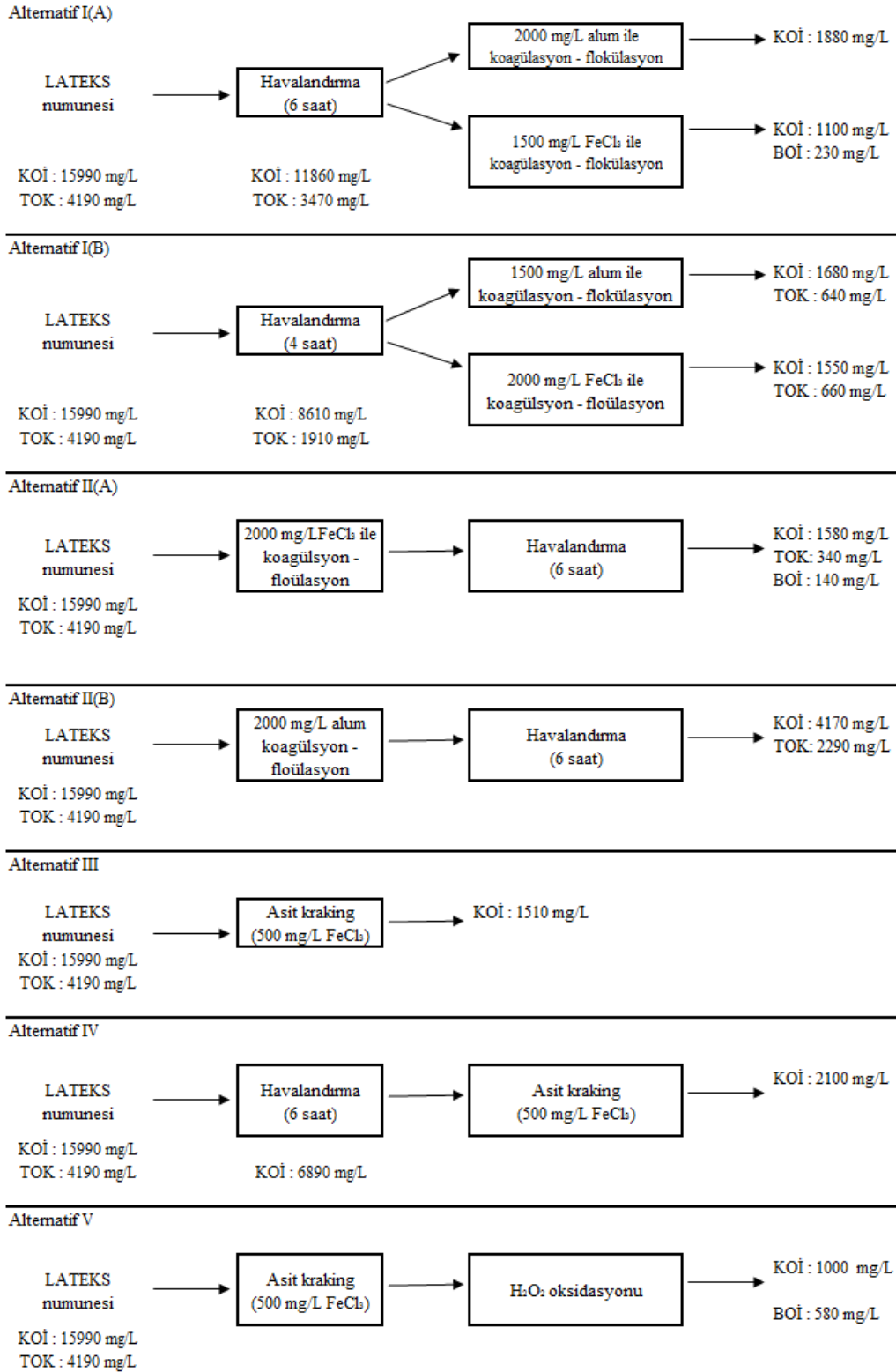
\*Numuneler süzülmediği için veri elde edilememiştir. \*\*Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

Çizelge 4.16'den de görüldüğü üzere hidrojen peroksit oksidasyonun LATEKS numunesinin bünyesindeki organik madde giderim verimi üzerinde çıkış KOİ konsantrasyonunu azaltıcı etkisi olmuştur. Bu uygulama sonucunda toplam KOİ giderim verimi % 94'e ulaşmış ve KOİ değeri 1000 mg/L'nin altına düşürülmüştür. Bu uygulama sonrası numunenin çıkış BOİ<sub>5</sub> konsantrasyonu 530 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu oksidasyon prosesi aynı zamanda BOİ<sub>5</sub>/KOİ (0.6) oranında da önemli bir artışa neden olmuş ve numunenin biyolojik olarak ayrıştırılabilirliği iyileştirici yönde rol oynamıştır.

#### **4.7 Lateks Bağlayıcılı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmasının Genel Değerlendirmesi**

Yeni nesil bağlayıcılardan lateksi bünyesinde bulunduran su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksular üzerinde yürütülen yöntemlerin kullanıldığı arıtılabilirlik çalışmaları ve bu arıtma düzenleriyle elde edilen çıkış KOİ ve TOK konsantrasyonları Şekil 4.2'de topluca verilmiştir.

Şekil 4.2'de verilen arıtma düzenleri için genel bir değerlendirme yapıldığında, Alternatif III dışındaki tüm arıtma kombinasyonlarında 2000 mg/L'in altında çıkış KOİ konsantrasyonlarına ulaşıldığı ve % 90'nın üzerinde KOİ giderimleri elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışma çerçevesinde LATEKS numunesi üzerinde denenen kombinasyonların (Alternatif III hariç) tümü KOİ minimizasyonu açısından uygulanabilir arıtma düzenleri olarak ele alınabilmektedir. Ancak söz konusu atıksular için Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (SKKY, 1988) KOİ deşarj parametresi standardı 200 mg/L dir. Söz konusu atıksular için bu deşarj standardı ancak bir fiziko-kimyasal arıtmayı takiben biyolojik arıtma ile sağlanabilir görünmektedir. Bir sonraki arıtma düzeninin biyolojik arıtma olduğu düşünüldüğünde önerilen fiziko-kimyasal arıtma sonrası arıtılmış su numunesinin biyolojik olarak ayrıştırılabilir formdaki organik maddeleri bünyesinde bulundurma ihtiyacı söz konusudur.



**Şekil 4.2 :** Lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretimi atıksularına uygulanan arıtma kombinasyonları

LATEKS numunesinin BOİ/KOİ oranının 0.1'in altında diğer bir ifadeyle bünyesinde biyolojik olarak zor ayrıştırılabilen organik maddeleri bulundurduğu dikkate alındığında ise önerilen arıtma düzeninin biyolojik olarak ayrıştırılabilirliği

artıcı bir yöntem olma ihtiyacı söz konusudur. Bu kriterleri sağlayan tek arıtma düzeni ise Alternatif V olarak görünmektedir. Zira bu kombinasyon sonucu arıtılmış suyun BOİ/KOİ oranı 0.5'e yükselmektedir. Benzer çıkış KOİ'sinin elde edildiği Alternatif I (A)'da BOİ/KOİ oranı 0.15'dir. Bu veriler ışığında Lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretim atıksularının ön arıtımında 500 mg/L FeCl<sub>3</sub> ilaveli asit kraking uygulamasını takiben H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonunun kullanımı tavsiye edilmektedir.

#### 4.8 PVA Bağlayıcılı Su Bazlı Boya Üretim Atıksuları Üzerine Yürütülen DeneySEL Çalışmalar

##### 4.8.1 Havalandırma Deney Sonuçları

PVA bağlayıcılı boya üretimde kullanılan hammaddeler dolayısıyla PVA numuneleri bünyesinde solvent gibi uçucu bileşenleri bulundurmaktadır. PVA numunesi bünyesindeki uçucu bileşenleri gidermek ve organik madde içeriğini azaltmak amacıyla kendi orijinal pH değerlerinde 4 ve 6 saat süresince havalandırma işlemine tabi tutulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18'de topluca verilmiştir. Bu Çizelgelarda (KOİ)<sub>A</sub> ve (TOK)<sub>A</sub> numunelerin AP40 cam elyafı filtre kağıdından filtrasyonla elde edilen süzüntüler üzerinde yürütülen KOİ ve TOK sonuçlarını temsil etmektedir.

**Çizelge 4.17 : PVA numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları**

| PARAMETRE          | BİRİM    | Süre (saat) |       |       |       |
|--------------------|----------|-------------|-------|-------|-------|
|                    |          | 0           | 2     | 4     | 6     |
| T.KOİ              | (mg/L)** | 41100       | 37440 | 34530 | 32770 |
|                    | (%)***   | -           | 9     | 9     | 20    |
| (KOİ) <sub>A</sub> | (mg/L)** | 35700       | -     | -     | 22640 |
|                    | (%)***   | -           | -     | -     | 37    |
| Ç. KOİ             | (mg/L)** | *           | -     | -     | *     |
|                    | (%)***   | -           | -     | -     | -     |
| TOK                | (mg/L)** | 12790       | 11400 | 10610 | 10230 |
|                    | (%)***   | -           | 11    | 11    | 20    |
| (TOK) <sub>A</sub> | (mg/L)** | 11400       | -     | -     | 6380  |
|                    | (%)***   | -           | -     | -     | 44    |
| ÇOK                | (mg/L)** | *           | -     | -     | *     |
|                    | (%)***   | -           | -     | -     | -     |
| pH                 | -        | 7.3         | 7.2   | 7.2   | 7.5   |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderime verimi

Çizelge 4.17’den da görüldüğü üzere artan havalandırma süresiyle PVA numunesinin orijinal pH’sında (7.3) artış meydana gelmiştir. 4 saatlik havalandırma uygulamasında 2 saatin sonunda söz konusu numunenin pH’sı 7.2 civarına yükselmiş ve bu pH değeri 4. saatin sonuna kadar sabit kalmıştır. Havalandırma süresinin 6 saate çıkarılması sonucunda pH değerinde değişim meydana gelmiş ve pH 7.5’ye yükselmiştir.

Havalandırma işleminin PVA numunesinin bünyesindeki organik madde giderim verimi üzerine etkisi değerlendirildiğinde; artan süreyle toplam KOİ konsantrasyonunda, bir azalmanın meydana geldiği söylenebilmektedir. Söz konusu numunenin toplam KOİ’si 6 saatlik havalandırma işlemi sonucunda 43000 mg/L’den % 43 verimle 24470 mg/L’ye indirilmiştir. Artan havalandırma süresiyle söz konusu numunenin TOK içeriğinde de azalma meydana gelmiş ve 6 saatlik havalandırma uygulaması sonunda TOK’da % 51’lik bir giderim elde edilmiştir. Dolayısıyla havalandırma süresinin organik madde giderimi üzerine önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.18 : PVA numunesi için havalandırma uygulaması deney sonuçları**

| PARAMETRE          | BİRİM   | Süre (saat) |       |       |
|--------------------|---------|-------------|-------|-------|
|                    |         | 0           | 2     | 4     |
| T.KOİ              | (mg/L)* | 43000       | 29300 | 24470 |
|                    | (%)**   | -           | 32    | 43    |
| (KOİ) <sub>A</sub> | (mg/L)* | 14820       | 10530 | 8920  |
|                    | (%)**   | -           | 29    | 40    |
| Ç. KOİ             | (mg/L)* | *           | *     | *     |
|                    | (%)**   | -           | -     | -     |
| TOK                | (mg/L)* | 13950       | 9180  | 8900  |
|                    | (%)**   | -           | 34    | 25    |
| (TOK) <sub>A</sub> | (mg/L)* | 11880       | 6850  | 5790  |
|                    | (%)**   | -           | 51    | 51    |
| ÇOK                | (mg/L)* | *           | *     | *     |
|                    | (%)**   | -           | -     | -     |
| pH                 | -       | 7           | 7.1   | 7.1   |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderime verimi

Havalandırma işleminin çözünmüş formdaki organik madde giderimi üzerine etkisi söz konusu numunenin süzülme zorluklarından dolayı çözünmüş organik madde muhtevası belirlenememiştir. Ancak 4 saat süresince havalandırılan söz konusu numunenin (KOİ)<sub>A</sub> değerinin 14820 mg/L’den % 40’lik giderim verimi ile 8920 mg/L’ye indirilmiştir.

#### **4.8.2 Koagülasyon –flokülasyon yöntemi ile arıtılabilirlik**

Havalandırma işleminin koagülasyon-flokülasyon prosesine üzerine etkisinin belirlenmesi için söz konusu yöntemin hem havalandırılmış hem de ham PVA numuneleri kullanılmıştır. Koagülasyon- flokülasyon denemeleri Bölüm 4.1’de sözü edildiğinde üzere alum,  $\text{FeCl}_3$  koagülanları ve kireç kullanılarak pH 5.5’de gerçekleştirilmiştir.

##### **4.8.2.1 Havalandırma uygulaması sonrası koagülasyon- flokülasyon deneyleri**

6 saatlik havalandırma işlemine tabi tutulmuş PVA numunesi kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19’de verilmiştir. Havalandırma işlemine tabi tutulmuş PVA numunesi üzerinde yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinde koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda toplam KOİ konsantrasyonu (32770 mg/L) 1000 mg/L dozajda % 67 giderim verimiyle 10920 mg/L’ye ve 2000 mg/L dozajda % 71 giderim verimiyle 9430 mg/L’ye indirilmiştir. Söz konusu numunenin TOK konsantrasyonundaki azalma ise 1000 mg/L dozajda % 70 ve 2000 mg/L dozajda ise % 73 olarak ölçülmüştür. Koagülan- flokülasyon uygulaması sonucunda koagülan olarak alum kullanılması durumunda ise toplam KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L dozaj için 9190 mg/L ve 2000 mg/L dozajda ise 9570 mg/L olarak elde edilmiştir. Koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda çıkış TOK konsantrasyonları alum kullanılan koagülasyon- flokülasyon uygulamalarına yakın değerler elde edilmiştir (2700-3000 mg/L).

Çizelge 4.19’den de görüldüğü üzere söz konusu numuneye uygulanan alum ile koagülasyon-flokülasyon prosesinde dozajın 1000 mg/L’den 2000 mg/L artırılması ile KOİ ve TOK giderme verimleri üzerinde belirgin bir iyileşmeye neden olmamıştır. Koagülan olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda ise dozajın 2000 mg/L artırılmasıyla toplam KOİ giderme veriminde % 4 gibi sınırlı bir artış meydana gelmiştir. Uygulanan iki koagülanın TOK giderim verimi üzerine aynı etkiye neden olmuştur. Bu sonuçlardan hareketle havalandırma işlemine tabi tutulmuş PVA numunesinin koagülasyon- flokülasyon yöntemiyle arıtımında optimum koagülan dozunun alum için 1000 mg/L ve  $\text{FeCl}_3$  için de 2000 mg/L olduğu söylenebilmektedir.

**Çizelge 4.19 :** Havalandırma işlemine tabi tutulmuş PVA numunesiyle yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri

| Koagülan                     | Dozaj<br>(mg/L) | pH   | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        | Çİİ |
|------------------------------|-----------------|------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|-----|
|                              |                 |      | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |     |
| -                            | -               | 7.5  | 32770    | -      | 22640              | -      | *        | -      | 10230    | -      | 6380               | -      | *        | -      | -   |
| Alum                         | 1000            | 5.5  | 9190     | 72     | 7740               | 66     | 7780     | -      | 2780     | 73     | 2280               | 64     | 2110     | -      | -   |
| Alum                         | 2000            | 5.5  | 9570     | 71     | 8600               | 62     | 8100     | -      | 3000     | 71     | 2670               | 58     | 2370     | -      | 32  |
| FeCl <sub>3</sub>            | 1000            | 5.5  | 10920    | 67     | 9010               | 60     | 7610     | -      | 3020     | 70     | 2540               | 60     | 2160     | -      | -   |
| FeCl <sub>3</sub>            | 2000            | 5.5  | 9430     | 71     | 8850               | 61     | 7460     | -      | 2800     | 73     | 2620               | 59     | 2180     | -      | 20  |
| Kireç                        | 65000           | 9.8  | 16500    | 50     | 12320              | 46     | 9050     | -      | 4940     | 52     | 3990               | 19     | 2790     | -      | -   |
| Kireç                        | 50000           | 11.5 | 11100    | 66     | 10190              | 55     | 9320     | -      | 4560     | 55     | 4080               | 17     | 3840     | -      | -   |
| Kireç<br>+ FeCl <sub>3</sub> | 65000<br>+500   | 9.9  | 9880     | 70     | 7700               | 66     | 7500     | -      | 3990     | 61     | 3400               | 31     | 2980     | -      | -   |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

**Çizelge 4.20 :** Havalandırma (4 saat) işlemine tabi tutulmuş PVA numunesiyle yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneyleri

| Koagülan          | Dozaj<br>(mg/L) | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        |
|-------------------|-----------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                   |                 |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| -                 | -               | 7.1 | 24470    | -      | 8920               | -      | *        | -      | 6850     | -      | 5790               | -      | *        | -      |
| Alum              | 1500            | 5.5 | 8250     | 66     | 7690               | 14     | 7580     | -      | 2500     | 64     | 2330               | 60     | 2090     | -      |
| Alum              | 2000            | 5.5 | 8540     | 65     | 8460               | 5      | 8440     | -      | 2390     | 65     | 2350               | 59     | 2120     | -      |
| FeCl <sub>3</sub> | 1500            | 5.5 | 8820     | 64     | 8710               | 2      | 8150     | -      | 2170     | 68     | 2010               | 65     | 1870     | -      |
| FeCl <sub>3</sub> | 2000            | 5.5 | 8760     | 64     | 8640               | 3      | 8070     | -      | 2380     | 65     | 2110               | 64     | 1980     | -      |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

Havalandırılmış PVA numunesi üzerinde kireç ile  $\text{FeCl}_3$  ilaveli ve ilavesiz yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19’de verilmiştir. Çizelge 4.19’den de görüldüğü üzere pH 9.8 ve 11.5’de sadece kireç kullanılarak yürütülen denemelerde toplam KOİ giderimleri sırasıyla % 50 ve % 66 olarak elde edilmiştir. 500 mg/L  $\text{FeCl}_3$  ve kireç ile pH 9.9’da yürütülen koagülasyon-flokülasyon prosesinde ise toplam KOİ giderimi % 70 olarak elde edilmiştir.

4 saat süresince havalandırılmış PVA numunesine uygulanan alum ve  $\text{FeCl}_3$  koagülasyon-flokülasyon uygulamaları Çizelge 4.20’da verilmiştir. Bu Çizelgede görüldüğü üzere gerek alum gerek  $\text{FeCl}_3$  kullanılması durumunda artan dozaj ile TOK ve KOİ giderme veriminde herhangi iyileşme meydana gelmemiştir.

#### **4.8.2.2 Ham PVA numunesi üzerinde yürütülen koagülasyon- flokülasyon deneyleri**

Ham PVA numunesi üzerinde yürütülen koagülasyon-flokülasyon uygulamasında 1000 ve 2000 mg/L  $\text{FeCl}_3$ , 1000 ve 2000 mg/L alum kullanılmıştır. Yürütülen arıtılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21’de görüldüğü üzere 1000 mg/L  $\text{FeCl}_3$  dozajda % 77’lik KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Koagülan dozajının 2000 mg/L’ye artırılmasıyla toplam KOİ giderim veriminde ancak % 2’lik ilave bir artış meydana gelmiştir. 1000 mg/L  $\text{FeCl}_3$  kullanılan deneysel çalışmalar sonucunda TOK konsantrasyonun (12790 mg/L) % 79’luk giderme verimleriyle 2730 mg/L’ye düşürülmüştür. Çizelge 4.18 ve 4.20 karşılaştırıldığında, elde edilen bu çıkış konsantrasyonlarının 6 saat havalandırma işlemine tabi tutulmuş numuneler üzerinde yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinden elde edilenlere göre daha yüksek değerler olduğu görülmektedir.

Ham PVA numunesi üzerinde alum ile yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinde  $\text{FeCl}_3$  ile yürütülenlere göre daha düşük verimler elde edilmiştir. 1500 mg/L alum dozajında, % 77 giderme verimiyle artırılmış numunede toplam KOİ 9400 mg/L’ye TOK ise 2750 mg/L’ye düşürülmüştür. Alum dozajın 2000 mg/L’ye artırılmasıyla giderim veriminde % 1’lik azalma meydana gelmiş ve TOK giderim verimi (% 78) ise 1500 mg/L alum ile yürütülen benzer sonuçlar olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 4.21 : Ham PVA numunesiyle yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneyleri**

| Koagülan                     | Dozaj<br>(mg/L) | pH   | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç.KOİ    |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        | ÇHİ |
|------------------------------|-----------------|------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|-----|
|                              |                 |      | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |     |
| -                            | -               | 7.3  | 41100    | -      | 35700              | -      | *        | -      | 12790    | -      | 11400              | -      | *        | -      | -   |
| Alum                         | 1000            | 5.5  | 9400     | 77     | 8570               | 76     | 7000     | -      | 2750     | 78     | 2470               | 78     | 1970     | -      | 30  |
| Alum                         | 2000            | 5.5  | 9770     | 76     | 8460               | 76     | 8090     | -      | 2850     | 78     | 2470               | 78     | 2390     | -      | 18  |
| FeCl <sub>3</sub>            | 1000            | 5.5  | 9280     | 77     | 8800               | 75     | 8470     | -      | 2730     | 79     | 2650               | 77     | 2420     | -      | 40  |
| FeCl <sub>3</sub>            | 2000            | 5.5  | 8680     | 79     | 8600               | 76     | 8130     | -      | 2700     | 79     | 2550               | 78     | 2410     | -      | 76  |
| Kireç                        | 65000           | 9.7  | 17145    | 58     | 12560              | 65     | 9640     | -      | -        | -      | -                  | -      | -        | -      | -   |
| Kireç                        | 50000           | 11.5 | 8110     | 80     | 7990               | 78     | 7600     | -      | -        | -      | -                  | -      | -        | -      | -   |
| Kireç<br>+ FeCl <sub>3</sub> | 45000+<br>500   | 9.9  | 7320     | 82     | 7130               | 80     | 7020     | -      | -        | -      | -                  | -      | -        | -      | -   |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

Söz konusu numune üzerinde alum ve  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon denemelerinden elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurularak bu arıtma düzeni için en uygun koagülan  $\text{FeCl}_3$  olarak belirlenmiştir. Optimum dozaj ise 2000 mg/L'dir.

Ham PVA numuneleri üzerinde  $\text{FeCl}_3$  ilaveli ve ilavesiz kireç kullanılarak pH 9.6 ve 11.5'de yürütülen koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları Çizelge 4.21'de verilmiştir. Çizelge 4.21'den de görüldüğü gibi kireçle yürütülen denemelerde en yüksek toplam KOİ giderimi kireç ve  $\text{FeCl}_3$ 'ün birlikte kullanıldığı uygulamadır. Bu uygulama sonucunda 7320 mg/L mertebesinde çıkış KOİ konsantrasyonları elde edilmiştir.

#### **4.8.3 Koagülasyon- flokülasyon uygulanmasını takiben havalandırma**

Optimum dozajda (2000 mg/L)  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon uygulamasına tabi tutulmuş PVA numuneleri üzerinde 6 saat süreyle yürütülen havalandırma işleminden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22'den de görüldüğü gibi  $\text{FeCl}_3$  ile koagülasyona tabi tutulmuş numunenin 6 saat havalandırma işlemi sonucunda çıkış KOİ'si 4170 mg/L'ye düşmüştür. Bu uygulama sonucunda çıkış TOK konsantrasyonu 2290 mg/L olarak ölçülmüştür. Koagülasyon-flokülasyon uygulamasını takiben 6 saat havalandırma sonucunda toplam KOİ giderim verimi % 90'a ulaşmıştır. Havalandırma sonrası uygulanan koagülasyon-flokülasyon işlemi sonucunda elde edilen veriler koagülasyon-flokülasyon uygulamasını takiben gerçekleştiren havalandırma verileriyle karşılaştırıldığında; havalandırmanın ikinci adımda gerçekleştirilmesinin organik madde giderimi üzerinde çok daha etkili olduğu göstermiştir.

#### **4.8.4 Düşük pH'da asit kraking uygulaması**

6 saat havalandırma işlemine tabi tutulmuş PVA numunesi ve ham PVA numunesi üzerinde 500 mg/L  $\text{FeCl}_3$  ilavesiyle yürütülen asit kraking uygulamasından elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de verilmiştir. Çizelge 4.23'de "Asit Kraking I" ile ham PVA numunesinin asit kraking uygulaması ve "Asit Kraking II" ile de havalandırılmış numunenin asit kraking uygulaması sonuçları rapor edilmiştir.

**Çizelge 4.22 : Ham PVA numunesine uygulanan koagülasyon-flokülasyon uygulamasını takiben havalandırma deneyleri**

|                     | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç.KOİ    |        | TOK      |        | (TOK) <sub>A</sub> |        | ÇOK      |        |
|---------------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                     |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| Ham Numune          | 7.3 | 41100    | -      | 35700              | -      | *        | -      | 12790    | -      | 11400              | -      | *        | -      |
| Koagülasyon sonrası | -   | 8050     | 80     | 7890               | 78     | 7870     | -      | 2800     | 78     | 2830               | 75     | 2630     | -      |
| 2.saat havalandırma | 6.8 | 6280     | 85     | 6110               | 83     | 5980     | -      | 2570     | 80     | 2430               | 79     | 2010     | -      |
| 4.saat havalandırma | 7.1 | 5200     | 87     | 5120               | 86     | 5000     | -      | 2310     | 82     | 2250               | 80     | 1870     | -      |
| 6.saat havalandırma | 6.6 | 4170     | 90     | 4090               | 89     | 3990     | -      | 2290     | 82     | 2210               | 81     | 1650     | -      |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\* Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

Bu uygulamalar sonrası numuneler 0.45 µm gözenek boyutlu filtrelerden süzülmediği için çözünmüş organik madde miktarı ölçülmemiştir.

**Çizelge 4.23 : PVA numunelerine uygulanan asit kraking sonuçları**

|                        | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç.KOİ    |        |
|------------------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|--------|
|                        |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (%)*** |
| <b>Ham Numune</b>      | 7   | 41100    | -      | 35700              | -      | *        | -      |
| <b>Havalandırma</b>    | 8.4 | 20930    | 49     | 16300              | 55     | *        | -      |
| <b>Asit Kraking I</b>  | 2.3 | 8670     | 79     | 8020               | 78     |          | -      |
| <b>Asit Kraking II</b> | 2.6 | 7220     | 83     | 6940               | 70     |          | -      |

\* Numuneler süzülmediği için veri elde edilememiştir. \*\*Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

Arıtılmış numunede Asit Kraking II uygulamasıyla Asit Kraking I'e göre daha düşük çıkış KOİ ve (KOİ)<sub>A</sub> konsantrasyonları elde edilmiştir. Arıtılmış Asit Kraking I numunesinde KOİ ve (KOİ)<sub>A</sub> konsantrasyonları sırasıyla 8670 mg/L ve 8020 mg/L olarak ölçülmüştür. Asit kraking II numunesinde ulaşılan çıkış KOİ ve (KOİ)<sub>A</sub> konsantrasyonları ise sırasıyla 7220 ve 6940 mg/L'dir. Elde edilen bu verilerden hareketle; FeCl<sub>3</sub> ilaveli asit kraking uygulamasının koagülasyon-flokülasyon yöntemine göre PVA numunesinden organik madde gideriminde daha etkin bir yöntem olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu deneysel çalışma verilerinden elde edilen bir diğer sonuç ise asit kraking uygulamasının havalandırma işlemini takiben yapılmasının proses verimini artırıcı yönde rol oynayacağı şeklindedir.

#### 4.8.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon denemeleri

Bu çalışmada PVA numunesi üzerinde yürütülen fiziko-kimyasal yöntemler ile arıtılabilirlik deneylerinde % 80 civarında organik madde giderim verimleri elde edilmiş ve çıkış KOİ konsantrasyonları ancak 7000 mg/L mertebesine indirilebilmiştir. Hem elde edilen çıkış KOİ konsantrasyonlarını minimize etmek hemde biyolojik ayrıştırılabilirliği artırmak üzere Asit Kraking I uygulamasıyla arıtılmış numune H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonuna tabi tutulmuştur. pH 2.3'de KOİ'ye eşdeğer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında (46.6 mL/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gerçekleştirilen bu deneyden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24'de verilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu ile KOİ % 86 verimle 5870 mg/L'ye düşürülmüştür. Ulaşılan bu çıkış KOİ konsantrasyonu PVA numunesi için bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen arıtılabilirlik deneylerindeki en düşük değerdir.

**Çizelge 4.24 :** PVA numunesine uygulanan hidrojen peroksit oksidasyon deney sonuçları

|                                           | pH  | T. KOİ   |        | (KOİ) <sub>A</sub> |        | Ç. KOİ   | BOİ      |
|-------------------------------------------|-----|----------|--------|--------------------|--------|----------|----------|
|                                           |     | (mg/L)** | (%)*** | (mg/L)**           | (%)*** | (mg/L)** | (mg/L)** |
| Ham Numune                                | 7   | 41100    | -      | 35700              | -      | *        |          |
| Asit Kreaking I                           | 2.3 | 8670     | 79     | 8020               | 78     | 7557     | 2910     |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oksidasyonu | 2.3 | 5870     | 86     | 5760               | 84     | 5310     | 2820     |

\* Numuneler süzülemediği için veri elde edilememiştir. \*\*Konsantrasyon \*\*\* Giderim verimi

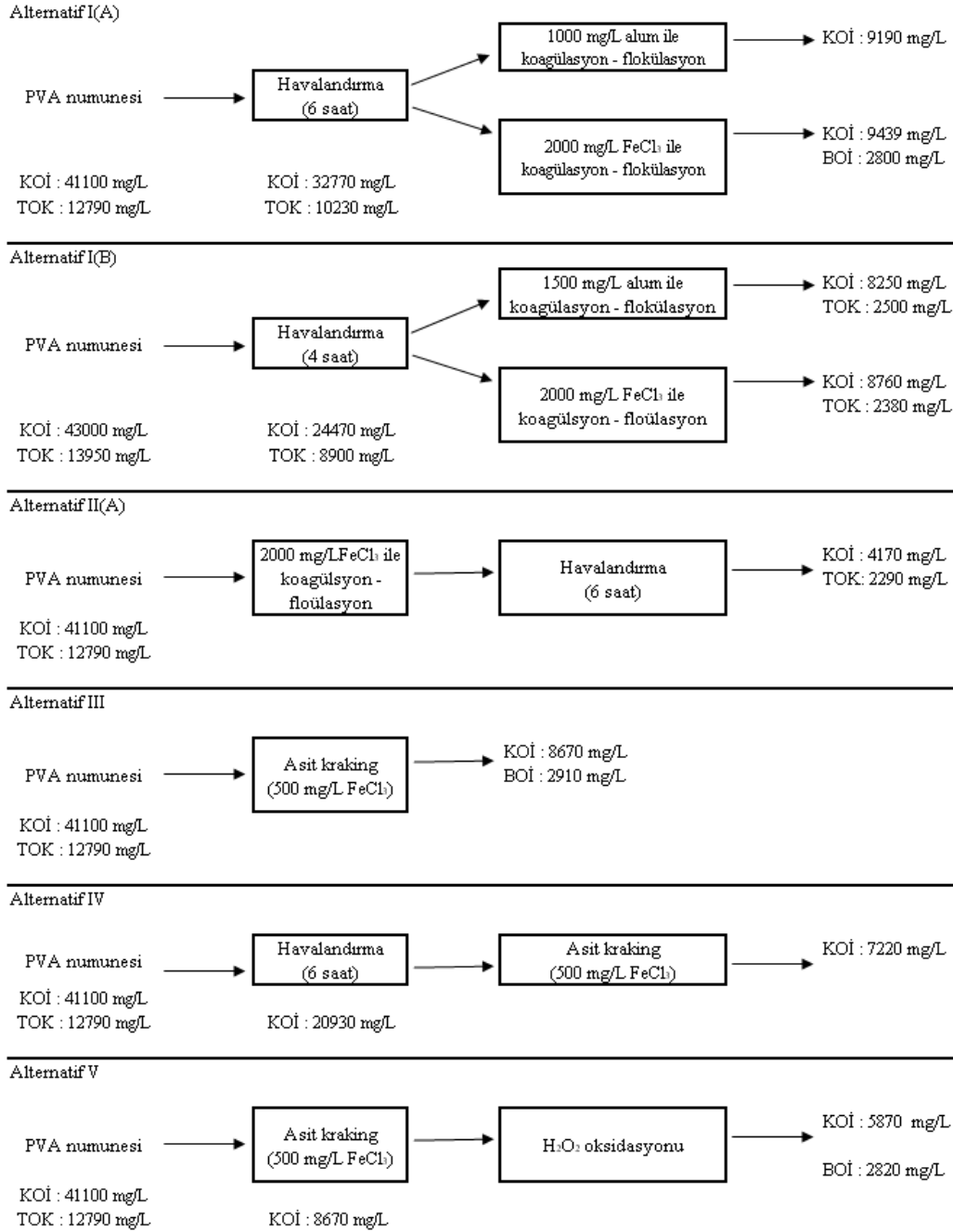
Bu uygulamayla numunenin BOİ<sub>5</sub>/KOİ oranında ( 0.48) da belirgin bir artış elde edilmiş ve biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğinde de belirgin bir iyileşme sağlanmıştır. Bu veriler ışığında, asit kreaking ve bu uygulamayı takip eden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonunun PVA numunesinin arıtımında en başarılı kombinasyon olduğu sonucuna varılmaktadır.

#### 4.9 PVA Bağlayıcılı Su Bazlı Boya Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Çalışmasının Genel Değerlendirmesi

PVA bağlayıcılı su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksular kullanılarak gerçekleştirilen arıtılabilirlik çalışmaları ve bu arıtma düzenleri ile elde edilen çıkış KOİ ve TOK konsantrasyonları Şekil 4.2’de topluca verilmiştir.

Şekil 4.2’de verilen arıtma düzenleriyle ulaşılan çıkış KOİ konsantrasyonları için değerlendirme yapıldığında, en yüksek KOİ giderme veriminin (% 90) Alternatif II (A)’da elde edildiği ve Alternatif V’de de % 86’lık bir KOİ giderimine ulaşıldığı görülmektedir.

PVA numunesi biyolojik olarak kolay ayrıştırılabilir bir yapı sergilediğinden ön arıtmadan geçirilmiş atıksuyun biyolojik arıtımı açısından bir sınırlama söz konusu değildir. Bununla birlikte bir sonraki arıtma adımı olan biyolojik arıtma uygulamasının organik madde yükünü azaltma ihtiyacı göz önünde bulundurulduğunda hem Alternatif II (A) hem de Alternatif V söz konusu atıksuların ön arıtımında uygulanabilir ve KOİ giderimleri bakımından avantajlı arıtma düzenleri olarak görülmektedir.



**Şekil 4.3 : PVA bağlayıcılı su bazlı boya üretimi atıksularına uygulanan arıtma kombinasyonları**



## 5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Literatürde boya endüstrisi atıksuları üzerine yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Boya endüstrisi atıksuları üretimde kullanılan ekipmanların yıkanması sonucu oluşmaktadır. Dolayısıyla boya üretimi sırasında kullanılan hammaddeler oluşan atıksuyun karakteri açısından önem kazanmaktadır. Proseste kullanılan hammaddeler değiştikçe atıksu karakteri ve arıtma yöntemleri de değişmektedir. Literatürde su bazlı boya atıksularının karakteri ve arıtma yöntemleri üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur. Boya endüstrisinde uygulanan arıtma sistemlerinin büyük bir kısmı bu çalışmalara paralel olarak dizayn edilip; işletilmektedir. Ancak yukarıda sözü edildiği gibi son yıllarda boya endüstrisinden önemli bir değişim meydana gelmiştir. Bu değişim su bazlı boya üretimin en önemli bileşeni olan bağlayıcı maddeler ile ilgilidir. Çok uzun yıllardır tek bağlayıcı olarak homopolimer yapısındaki PVA yerini, lateks genel ismiyle anılan bağlayıcılara bırakmaya başlamıştır. Bu yeni üretim şekli sonrasında literatürde boya atıksuları üzerine yapılan çalışma olmadığı gözlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı lateks bağlayıcıları bünyesinde bulundurulan su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonun, arıtılabilirliğin incelenmesi ve hala üretimi devam eden PVA bağlayıcılı su bazlı boya üretim atıksularının karakteri ve arıtılabilirliğiyle karşılaştırılması ve değerlendirilmesidir. Bu karşılaştırma mevcut arıtma sistemlerinde alınması gereken önlemleri ve yapılması gereken değişiklikleri ortaya koyabilmek amacıyla önem taşımaktadır. Bu kapsamda PVA ve lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretimi yapan bir endüstri belirlenip; bu endüstride incelemeler yapılmıştır. Endüstriden kaynak bazında numuneler alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın amacına yönelik olarak iki farklı atıksuyun karakterizasyonu yapılmıştır. Yürütülen karakterizasyon çalışması lateks bağlayıcılı su bazlı boya üretiminden kaynaklanan atıksuların organik madde muhtevası açısından PVA bağlayıcılı olanlara nazaran daha zayıf karakterde olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte lateks bağlayıcılı su bazlı boya

retiminden kaynaklanan atıksuların PVA bağlayıcıları olanların aksine biyolojik olarak zor ayrıştırılabilir bir yapıda olduğu ve biyoloji olarak ayrıştırılabilir forma dönüştürülmeleri gerekliliği belirlenmiştir. Bu nedenle söz konusu atıksuların n arıtımında organik madde minimizasyonu yanı sıra biyolojik olarak kolay ayrıştırılabilir forma dönüştürülmesi de arıtma düzenin seğiminde rol oynayacak bir kriter olarak tanımlanmıştır. Uygulanan farklı arıtma kombinasyonlarından elde edilen deneysel çalışma sonuçları ışığında, lateks bağlayıcıları su bazlı boya üretim atıksularının arıtımında 500 mg/L FeCl<sub>3</sub> ilaveli asit kraking uygulamasını takiben H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu bu kriterleri sağlayan tek arıtma düzeni olarak belirlenmiştir.

Lateks bağlayıcıları su bazlı boya üretimi atıksularına kıyasla organik madde içeriği bakımından çok daha kuvvetli bir yapı sergileyen PVA bağlayıcıları su bazlı boya üretim atıksuları üzerinde yürütülen deneysel çalışmalar söz konusu atıksuların n arıtımında iki arıtma alternatifinin kullanılabileceği göstermiştir. Önerilen bu iki arıtma, alternatifinden ilki 2000 mg/L FeCl<sub>3</sub> ile koagülasyonu takiben havalandırma uygulamasıdır. İkinci n arıtma alternatifi ise 500 mg/L FeCl<sub>3</sub> ilaveli asit kraking uygulamasını takiben H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonudur. Farklı tipte boya üretiminin yapıldığı entegre tesislerde kaynak bazında arıtım çerçevesinde bu her iki alternatif de kullanılabılır olarak görünmektedir. Sadece su bazlı boya üretiminin yapıldığı tesisler de ise aynı arıtma düzeninden yararlanılması açısından lateks bağlayıcıları su bazlı boya üretimi atıksularının ön arıtımı için önerilen asit kraking uygulamasını takiben H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonunun seçimi hem işletme maliyeti hem de işletme kolaylığı bakımından avantajlı olacaktır.

Bu çalışmada ele alınan atıksuların ön arıtma verimleri dikkate alınarak biyolojik arıtma kısmının yeniden değerlendirilmesi, PVA bağlayıcıları boya atıksuları için ön arıtmada başka alternatiflerinde araştırılması gerektiği ve günümüzdeki boya üretim teknolojilerindeki (pigment teknolojileri gibi) değişimler göz önünde bulundurularak benzer çalışmaların yapılmasında yarar görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Amo D.B., Romagnoli R., Deya C. , Gonzalez J.A.** 2002. High performance water based paints with non-toxic anticorrosive pigments, *Progress in Organic Coatings* ,**45**, 389- 397.
- Akça , L., Sevimli, M.F., Alp, K.,** 1998. Boya sanayi arıtma tesisi çamurlarının karakterizasyonu ve uzaklaştırılması, *İTÜ 6.Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 3-5 Haziran*, s. 183- 190.
- Aboulhassan M.A., Souabi S., Yaacoubi A., Baudu M.** 2006. Improvement of Paint Effluent Coagulation Using Natural and Synthetic Coagulant Aids, *Journal of hazardous materials*, **138**, 40-45.
- Amo D.B., Deya C., Zalba P.** 2005. Zeolitic Rock as a New Pigment For Ceiling Paints Influence Of the Pigment Volume Concentration, *Microporous and Mesoporous Materials*, **84**, 1-3, 353-356.
- Casey, T.J. ,** 1997. Unit Treatment Processes in water and Wastewater Engineering, *Elsevier Science*, Amsterdam.
- Dey B.K., Hashim M.A. , Hasan S. , Gupta S.B.** 2004. Microfiltration of water based paint effluents, **8**, 455-466.
- Dursun D. , Sengul F.** 2006. Waste minimization study in a solvent-based paint manufacturing plant , *Resources, Conservation and Recycling*, **47**, 316–331.
- Dovletoglou O., Philippopoulos C., Grigoropoulou H.** 2002. Coagulation For Treatment Of Paint Industry Wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, **37**, 1361- 1377.
- DYO,** 2004 . Boya Üretimine Ait Teknik Notlar, *Dyo*
- EPA,** 1977. Paint and ink Formulation, *US Environment Protection Agency*, EPA- 430/9-76-017c ,Volume III.

- EPA**, 1990. The paint Manufacturing Industry, US Environment Protection Agency, EPA/625/7-90/005.
- EPA**, 2000. Listing Background Document for Paint Manufacturing Listing Determination
- Ersu C., Braida W., Chao K., Ong S.** 2004. Ultrafiltration of ink and latex wastewaters using cellulose membranes, *Desalination* ,**164** ,63-70
- Eremektar G., Goksen S., Germirli Babuna F. , Dogruel S.** 2006. Coagulation-Flocculation Of Wastewater From A Water Based Paint and Allied Products Industry and its Effect on Inert COD, *Journal of Environmental Science and Health* ,**41**, 1843-1852.
- Feist, W.**, 1990. “Outdoor wood weathering and protection, American chemical society”.
- Furukawa S., Masui T., Imanaka N.** 2008. New environment friendly yellow pigments based on CeO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*,1-2, 640-643.
- Gönüllü, M.H., Toröz, İ. Ve Çimşit, Y.**, 1984. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi- Tekstil Endüstrisi, *İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi*, İstanbul.
- Güngör N., Dilmaç S.;** 1994. Bentonit Su Sistemlerinin Reolojik Özellikleri Üzerine İki Farklı Elektrolitin Etkisi , *İTÜ Dergisi*, **52**, 1-2.
- Gönüllü, M. T., Göknil, M. H. Ve Töroz, İ.**, 1983. Boya Endüstrisi Kullanılmış Sularının Tasfiyesi, *II Ulusal Çevre Sempozyumu*, İzmir
- Güner M.S., Süme V.** ,1999. Yapı Malzemesi ve Beton , Ağustos.
- Gondal M.A, Hussain T.** ,2007. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy, *Talanta* ,**71** ,73-80.
- Hellgren A., Weissenborn P., Holmberg K.** 1999. Surfactants in water borne paints, *International Conference in Organic Coatings* , **35**,79- 87.
- Ma J., Xia H.**, 2008. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combine with coagulation, *Journal of Hazardous Material*
- Körbahti B., Tanyolac A.**,2008. Electrochemical treatment of simulated industrial paint wastewater in a continuous tubular reactor, *Chemical Engineering Journal*

- Körbahti B., Tanyolac A.**,2008. Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 83–90
- Kumari L.S., Rao P., Reddy M.L.** 2007. Environment-friendly red pigments from CeO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> solid solutions,
- Kalendove A., Vesely D., Strejskal j.**, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors , 62 (2008) 105- 116.
- Knowles T.**, 2002. ,Türk Boya Endüstrisi Profili
- Metcalf and Eddy**, 1984. Wastewater Engineering Treatment, Dsposal, Reuse, Metcalf and Eddy Inc., *New Delhi*
- Marshall** 2008. *Boya ve Vernik Sanayi Faaliyet Raporları*
- Marshall** 2008. *Boya ve Vernik Sanayi Üretim Dökümanları*
- Marshall** 2009. *Boya ve Vernik Sanayi Arıtma Tesisi İşletme Prosedürleri El Kitabı*
- Marshall** 2004-2005-2006. *Boya ve Vernik Sanayi Arıtma Tesisi*
- Marshall** 2008. *Çevre Yönetim ve Kalite Departmanı Verileri*
- Nemerow, N.L., Agardy, F.J.**, 1997. Strategies of Industrial and Hazardous Waste Management, Environmental Engineering Series, Van Nostrand Reinhold Publishers, New York.
- Pontius, F.W.**, 1990. Water Quatily and Treatment, *Mc Graw Hill*, New York
- Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği**, 2005.
- Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği**,1988.
- Sincero, A.P., Sincero, G.A.** , 2003. Physical- chemical Treatment of Water and Wastewater, *Lewis Publishers*, Washington.
- Şengül, F.** , 1986. Endüstriyel Atıksuların Arıtılması, Dokuz Eylül Yayınları , İzmir.
- Şengül, F.** ; 1995, “Çevre Mühendisliğinde Fiziksel- Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler” , 7 / 22-24.
- Şengül F.**, 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması
- Tıgılı S. R. , Evren V.** 2005. Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes, *Progress in Organic Coatings*, **52**, 144-150.
- Trojan M, SîulcovaÂ P., Mosİner P.** 2000. The synthesis of binary zinc(II)±nickel(II)cyclo-tetraphosphates as new special pigments , *Dyes and pigments*, **44**, 161-164.

- Tünay, O.** , 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü , *İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası*, İstanbul.
- Toröz, İ. , Eroğlu V.** ,1992. Boya Sanayi Atıksularının fiziko-kimyasal tasfiyesi , *İTÜ 3. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu* , İstanbul , 7-8 Eylül ,175-181
- USEPA**, 2003. *Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Metal Products and Machinery Products Point Source Category*, 239-241
- Url-1**< <http://www.boyex.com> >, alındığı tarih 05.02.2009
- Weber, J.R. ,and Walter, J.** 1972. Physicochemical Process for Water Quality Control, *Wiley Inc.* , New York.
- Wang, L.K. ve Hung, Y.T. ve Shammass, N. K.**, 2006. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, 4, Handbook of Environmental Engineering, Humana Press Inc., New Jersey
- Yurtyapan F.** ,2008. Su Bazlı İnşaat Boyası.

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Ad Soyad: EVRİM KOCABAŞ**

**Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBAL - 23.01.1983**

**Adres: -**

**Lisans Üniversite: KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

**Yayın Listesi: -**