İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİŞİRİCİ CİHAZ ÜRETİMİNDE TESİS İÇİ SU GERİ KAZANIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Efe GÜMÜŞLÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİŞİRİCİ CİHAZ ÜRETİMİNDE TESİS İÇİ SU GERİ KAZANIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Efe GÜMÜŞLÜ
(501131710)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hayrettin Güçlü İNSEL

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501131710 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Efe GÜMÜŞLÜ ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "PİŞİRİCİ CİHAZ ÜRETİMİNDE TESİS İÇİ SU GERİ KAZANIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç Dr. H. Güçlü İNSEL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Bülent Keskinler** Gebze Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Fatoş Germirli Babuna İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 25 Nisan 2016
Savunma Tarihi : 8 Haziran 2016

ÖNSÖZ

Yapmış olduğum çalışma boyunca bana yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Hayrettin Güçlü İNSEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.
Aynı zamanda içinde bulunduğum proje ekibinde bulunan desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Fatoş GERMİRLİ BABUNA, Prof. Dr. Emine UBAY ÇOKGÖR, Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI, Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ ve Doç. Dr. Nadir DİZGE'ye çok teşekkür ederim.
Çalışmanın her aşamasında ve özellikle deneysel anlamda bana her zaman destek veren yine proje ekibimizde bulunan Nilay SAYI UÇAR, Gülten YÜKSEK, Gökşin ÖZYILDIZ ve Irmak BATI ONAY'a da teşekkür ederim.
Çalışma kapsamında desteklerini esirgemeyen Özge ÖZTURAN, Betül KIRCI, Derya FIRAT ERTEM ve Ökmen YILDIRIM başta olmak üzere tüm Arçelik Bolu Fabrikası çalışanlarına teşekkür ederim.
Son olarak tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan her türlü iyi ve kötü anımda bana destek olan annem babam başta olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2016

Efe Gümüşlü
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1.GİRİŞ **1**
2. METAL SON İŞLEM ENDÜSTRİSİ **3**
2.1 Metal Kaplama Prosesi 4
2.1.1 Metal kaplamanın aşamaları 4
2.1.1.1 Yüzey hazırlama ve temizleme 5
2.1.1.2 Kaplama 5
2.1.1.3 Durulama 6
2.1.2 Metal kaplama çeşitleri 6
2.2 Emaye Kaplama 7
2.2.1 Emayenin kullanım alanları 7
2.3 Boyama Prosesi 8
2.4 Strafor (EPS) Üretimi 9
2.5 Metal Kaplama ve Çevresel Etkileri 9
2.5.1 Su ve enerji kullanımı 10
2.5.1.1 Su kullanımı 10
Yıkama-çalkalama suları 11
Kesikli kaplama çözeltileri 11
2.5.1.2 Enerji kullanımı 12
2.5.2 Atıklar ve emisyonlar 12
2.5.2.1 Katı atıklar 12
2.5.2.2 Tehlikeli atıklar 12
2.5.2.3 Hava emisyonları 12
2.5.2.4 Atık su 12
3. METAL SON İŞLEM ENDÜSTRİSİNDE GERİ KAZANIM UYGULAMALARI **15**
3.1 Kimyasalların Geri Kazanımı 15
3.2 Metallerin Geri Kazanımı 15
3.3 Durulama Suyu Geri Kazanımı 16
3.4 Membran Teknolojileri ile Geri Kazanım 17
3.4.1 Mikrofiltrasyon 18
3.4.2 Ultrafiltrasyon 19
3.4.3 Nanofiltrasyon 20
3.4.4 Ters Osmoz 20
3.5 Mevcut Çalışmalar 21
4. MATERYAL VE YÖNTEM **29**
4.1 Endüstri Hakkında Genel Bilgiler 29
4.2 Prosesler 30
4.2.1 Emaye kaplama prosesi 30
4.2.2 Boyama prosesi 30

4.2.2.1 Antifinger hattı 30
4.2.2.2 Silver hattı 30
4.2.2.3 Siyah beyaz hat 30
4.2.3 Strafor 30
4.3 Analiz Yöntemleri 31
4.4 Membran Çalışmaları 31
5. DENEYSEL SONUÇLAR 33
5.1 Proses ve Kirlenme Profilleri ile Karakterizasyon Çalışmaları 33
5.1.1 Emaye kaplama prosesi 33
5.1.1.1 Ankur hattı 34
5.1.1.2 İmel hattı 35
5.1.2 Boyama Prosesi 36
5.1.2.1 Antifinger 36
5.1.2.2 Silver 37
5.1.2.3 Siyah beyaz hat 42
5.1.3 Strafor 46
5.2 Geri Kazanım İçin Seçilen Atıksu Akımlarının Karakterizasyonu 47
6. ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI 51
6.1 Deneysel Yaklaşım 51
6.2 Arıtılabilirlik Performans Değerlendirmesi ve Akı Ölçümleri 52
6.2.1 Boyama prosesi 52
6.2.2 Emaye kaplama prosesi 56
7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 71

KISALTMALAR

AKM : Askıda Katı Madde
DI : Deiyonize
DSİ : Devlet Su İşleri
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LMH : Litre/m^2-saat
NACE : Nomenclature statistique des Activités économiques dans la Communauté Européenne
NF : Nanofiltrasyon
RO : Ters Osmoz
SIC : Standard Industrial Classification
TOK : Toplam Organik Karbon
UF : Ultrafiltrasyon
USEPA : United States Environmental Protectipn Agency

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Metal kaplama prosesi atık suyunun içerdiği muhtelif maddeler ve konsantrasyonları (Berk, 2004) **13**
Çizelge 3.1: Membran sistemlerine genel bakış (USEPA 1997)..... **18**
Çizelge 3.2: Avşar Emaye Kaplama Tesisi'nden alınan atıksu numunelerinin karakterizasyonu (Ozdemir,2009) **21**
Çizelge 3.3: Ca(OH)2 çöktürmesi sonucu KOİ ve toplam AKM çıkış değerleri (Ozdemir,2009) **22**
Çizelge 3.4: Değişken pH değerlerinde yapılan testlerde KOİ ve toplam AKM çıkış değerleri (Ozdemir,2009) **23**
Çizelge 3.5: Kimyasal arıtma, ultrafiltrasyon ve ters osmoz çıkışı atıksu karakterizasyonu ortalama değerleri (Petrinic ve diğ.. 2015)..... **24**
Çizelge 3.6: Enerji Kullanım Miktarları (B. Dogan ve diğ..,2010) **24**
Çizelge 3.7: Atıksu arıtma teknikleri yatırım ve işletme maliyetleri (B. Dogan ve diğ..,2010)..... **24**
Çizelge 3.8: Maliyet etkisi analizi (B.Dogan ve diğ.., 2010) **25**
Çizelge 3.9: İncelenen tesisin günlük üretim kapasitesi (Babuna ve diğ..,2006) **25**
Çizelge 3.10: İncelenen tesiste kullanılan su miktarı (Babuna ve diğ..,2006)..... **26**
Çizelge 3.11: Ayrılmış akımların karakterizasyonları (Babuna ve diğ..,2006) **27**
Çizelge 5.1: Emaye kaplama prosesi Ankur Hattı atıksu karakterizasyonu..... **34**
Çizelge 5.2: Emaye kaplama prosesi İmel Hattı atıksu karakterizasyonu..... **35**
Çizelge 5.3: Boyama prosesi Antifinger hattı atıksu karakterizasyonu..... **37**
Çizelge 5.4: Boyama prosesi Silver hattı atıksu karakterizasyonu..... **41**
Çizelge 5.5: Boyama prosesi Siyah Beyaz hattı atıksu karakterizasyonu **45**
Çizelge 5.6: Strafor üretiminden kaynaklanan atıksu karakterizasyonu **47**
Çizelge 5.7: Boyama kompozit atıksu karakterizasyonu..... **48**
Çizelge 5.8(devam): Boyama kompozit atıksu karakterizasyonu..... **49**
Çizelge 5.9: Emaye kaplama prosesi kompozit atıksu karakterizasyonu **49**
Çizelge 6.1: Boyama prosesi kullanılan su analizi **52**
Çizelge 6.2: Boyama prosesi BW30 membranı kompozit ve süzüntü analiz değerleri (SET 1) **53**
Çizelge 6.3: Emaye kaplama prosesi kullanılan su analizi..... **57**
Çizelge 6.4: Boyama prosesi SET 2 giriş ve süzüntü analiz değerleri **58**
Çizelge 6.5: Emaye kaplama prosesi SET 1 giriş ve membran süzüntü analiz değerleri **61**
Çizelge 6.6: Kimyasal arıtılabilirlik deneysel sonuçları (ALUM)(SET 2)..... **62**
Çizelge 6.7: Kimyasal arıtılabilirlik deneysel sonuçları (PAC)(SET 2)..... **62**
Çizelge 6.8: Kimyasal arıtılabilirlik sonrası ve X20 süzüntü atıksu analizleri..... **63**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Metal üretimi sektöründe temel işlemler (Engin ve diğ., 2011)..... **5**
Şekil 2.2 : Metal kaplama tesisinde basit kütle dengesi gösterimi (Engin ve diğ., 2011). **10**
Şekil 3.1 : Kapalı döngü sistemi (USEPA 1997)..... **16**
Şekil 3.2 : Açık döngü sistemi (USEPA 1997) **16**
Şekil 4.1 : Üretim prosesinin basitleştirilmiş gösterimi **29**
Şekil 4.2 : Çapraz akışlı membran sistemlerinin işleyişi..... **31**
Şekil 4.3 : Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi **32**
Şekil 5.1 : Emaye Ankur(a) ve Emaye İmel (b) Hatları **33**
Şekil 5.2 : Boyama Antifinger Hattı..... **36**
Şekil 5.3 : Boyama Silver Hattı **40**
Şekil 5.4 : Boyama Siyah Beyaz hattı **44**
Şekil 5.5 : Strafor hattı..... **46**
Şekil 6.1 : Boyama prosesi membran arıtılabilirlik deneyi **51**
Şekil 6.2 : Emaye kaplama prosesi membran arıtılabilirlik deneyleri..... **52**
Şekil 6.3 : Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30) (SET 1) **53**
Şekil 6.4 : Boyama prosesi membran arıtılabilirlik deneyi akış diyagramı(SET 2).. **55**
Şekil 6.5 : Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (UF) (SET 2)..... **55**
Şekil 6.6 : Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF90) (SET 2)..... **55**
Şekil 6.7 : Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF270) (SET 2)..... **56**
Şekil 6.8 : Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30) (SET 2) **56**
Şekil 6.9 : Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (UF) (SET 1) **59**
Şekil 6.10 : Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF90) (SET 1) **59**
Şekil 6.11 : Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30) (SET 1)..... **59**
Şekil 6.12 : Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF270) (SET 1) **60**
Şekil 6.13 : Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30)(SET 1)..... **60**
Şekil 6.14 : Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (X20) (SET 2)..... **63**

PİŞİRİCİ CİHAZ ÜRETİMİNDE TESİS İÇİ SU GERİ KAZANIMININ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan çevre kirliliğinin giderek artması ve doğal kaynakların tükenmeye başlaması nedeniyle işletmelerin çevreye karşı sorumlulukları da artmaktadır. Uluslararası anlaşmalar, yasal gereklilikler ve insanların çevre konusundaki artan duyarlılıkları nedeniyle işletmeler, hizmet ve üretim süreçlerinde çevreye duyarlı üretim ve hizmet tekniklerini benimsemeye başlamışlardır. Metal son işlem endüstrisi yüksek miktarlarda su kullanan endüstriler arasındadır. Bu sebeple atıksu arıtımı ve tekrar kullanımının geliştirilmesi, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Proseslerden oluşan atıksuları uygun artıma sistemleri uygulandığı takdirde geri kazanılabilir.

Bu çalışmada incelenen işletme "Metal Son İşleme Tesisi" olup, üretim prosesi gelen metallerin şekillendirilmesi ve renklendirilmesinden sonra monte edilerek ürünün oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Üretim prosesi için gerekli olan metal levhalar istenilen boy ve ölçülerde kesilmekte ve sonra üründe kullanılacağı bölgeye göre hatlara ayrılmaktadır. Bu aşamadan sonra metal levhalar üründe kullanılacakları yere göre emaye kaplamaya ya da boyama prosesine gönderilmektedir. Yapılan çalışmada metal son işlem endüstrisi kaynaklı atıksuyun arıtımdan geçirilerek proses içinde tekrar kullanımı sağlamak ve böylelikle su kullanımını minimum seviyelere indirmek amaçlanmıştır. Emaye kaplama ve boyama prosesi olmak üzere iki farklı prosesten kaynaklı atık sulardan numuneler toplanarak ayrı ayrı karakterizasyon çalışmaları yapılmış proseslerin kirlenme profilleri çıkarılmıştır. Elde edilen numunelerden diğer numune noktalarına göre en temizleri seçilmiş ve debileri oranında karıştırılarak her proses için birer kompozit numuneler elde edilmiştir. Bu kompozit numuneler üzerinde membran arıtım sistemleri uygulanmış ve sonuçları irdelenmiştir.

Birinci bölümde çalışmanın önemi ve amacı hakkında bilgi verilerek çalışma kapsamı anlatılmıştır.

İkinci bölümde ilgili endüstrinin kategorisinin tanımı yapılarak prosesler hakkında genel bilgiler verilmiş, endüstrinin çevresel etkileri irdelenmiştir.

Üçüncü bölümde endüstride yapılan geri kazanım uygulamaları ve yaygın membran teknolojileri hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca literatürde bu endüstri ile ilgili yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir.

Dördüncü bölümde çalışmanın gerçekleştirildiği fabrika tanıtılarak prosesleri hakkında detaylı bilgiler ve uygulanan analiz yöntemleri verilmiştir.

Beşinci bölümde proses ve kirlenme profilleri oluşturulmuş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Altıncı bölümde seçilen akımlarla oluşturulan kompozit numunelerde geri kazanım uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Son bölümde ise genel olarak yapılan çalışmalar olumlu ve olumsuz yönleri ile değerlendirilip elde edilen bulgular neticesinde sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda da ileriye yönelik yaklaşımlar ve öneriler yapılmıştır.

EVALUATION OF WATER RECOVERY AT COOKING DEVICE MANUFACTURING PLANTS

SUMMARY

When considered within the perspective of serious climate change we are facing, wastewater reclamation and reuse practices appear as not an option but a necessity. Industrial wastewater reuse is an inseparable part of sustainable production concept. Following agricultural, industrial sector is one of the largest users of water for development, consuming 5-10% of global water withdrawals. The OECD Environmental Outlook to 2050 predicts that global water demand for manufacturing will increase by 400% from 2000 to 2050 which is much larger than any other sector. Industrial wastewater reclamation and reuse practices covering the reuse of process wastewaters or others within the same facility for various water input requirements, as well as their applications in industrial parks are documented. A wide variety of cases dealing with industrial premises ranging from textile mills, pasta manufacturing, fish canning industries, breweries, display manufacturing, metal finishing etc. can be found in literature.

Metal coating industry which is usually categorized under the metal finishing sector is one of the industries that consume high amount of water. Therefore, actions regarding the improvement of wastewater treatment and reuse should be undertaken on both economic and environmental sustainability grounds. Process wastewater can be reused for more purposes if the appropriate treatment systems are installed to treat the wastewater to the quality level required for reuse. Recent studies published in the literature revealed that membrane separation techniques may help in solving the problem of attaining a suitable quality of water that allows being recycled back to the process.

The metal finishing factory where this study is conducted is one of the biggest white-goods manufacturers in Turkey. The sheet metal parts either manufactured in the mechanical production department or provided from other industries, are directed to surface pre-treatment processes namely, degreasing, rinsing, nano-ceramics coating and deionization rinsing process. These surface pre-treatment processes are applied consecutively. Metal sheets are encased in oil film in order to prevent the oxidation of metals during the enamel and painting processes. In the degreasing process the metal sheets are cleaned to increase the efficiency of coating process. In addition to degreasing process there are two wastewater generating processes in the industry namely enamel and painting processes. In the factory there are two enamel coating units called as Enamel Process Ankur and Enamel Process Imel both targeting to bring more thermal resistance to the product. There are no major differences between the two Enamel processes, but in case of necessity Enamel Imel supports Enamel Ankur. In the painting process, product parts which are exposed to 200°C temperatures are painted. Silver, white-black and anti-finger processes are the specific painting processes that are classified under the painting. Silver and white-black processes are named according to the colour of the paint, while anti-finger process is related to a paint speciality. The products of anti-finger process become stain proofed of

fingerprints. The pieces that passed through surface pre-treatment are painted in powder coating process. In the facility, powder painting is performed by automatic paint guns. Since this is a dry process not generating any effluent, it is beyond the scope of this study. There exists also a styrofoam production unit where packaging materials are manufactured. Quite a high amount of wastewater, (26,500 m^3/year) is generated from styrofoam production.

The water requirements of paint, enamel and styrofoam processes are 83,744; 53,140 and 58,220 m^3/year, respectively. The paint process has the highest water consumption.

All the manufacturing processes are evaluated in terms of their wastewater reuse potential. To do so the results of a detailed segregated wastewater characterization are appraised by considering the process water quality requirements. Relatively clean segregated wastewater streams (reusable wastewaters) are separately collected. After stream segregation for reuse, the reusable wastewater generation capacity of paint and enamel processes are evaluated to be 146 and 109 m^3/day, respectively.

Although the most polluted composite wastewater is originated from the paint process, the reusable part of paint process wastewaters has the highest volume with less pollution loads among other processes. The parameters can easily be removed by membrane systems for this segregated effluent. As a result, application of membrane separation will be sufficient to obtain process water from segregated paint wastewaters. The reusable wastewater streams arising from paint process has a neutral pH around 7 so neutralization is not required.

Paint composite sample is prepared by mixing wastewater discharges of Silver, White-black and Antifinger tagged with "SBS2","SBE3", "SBE4" and "SBA1". The reason of selecting those wastewater streams are having the highest flowrate (873.6 m^3/week) and lowest pollutant concentrations. It should be noted that the selected streams have the minimum organic carbon concentration. The composite sample has approximately pH 7 and low organic matter content (<30 mgCOD/L). The TOC concentration of composite was determined about 1.5 mgC/L. The comparison of composite wastewater and softened water shows that conductivity parameter is higher than that of softened water. Only the BW30 filtration is not sufficient to fulfill the criteria, however, before BW30 application using UF filtration could only meet the conductivity parameter. Only RO application is used conductivity removed from 146,7 to 56 µS/cm. When RO application after UF filtration is used conductivity removed to 6 µS/cm. When comparison of results and process water quality is done, it is observed that paint wastewater is appropriate for reuse.

Another important finding is that the segregated reusable wastewaters of enamel process has high organic content. Hence, the removal of organic matter is of great importance prior to treat the reusable enamel effluents with membrane separation processes. In order to obtain usage water quality parameters, segregated enamel process wastewaters must be subjected to neutralization, organic carbon removal and membrane processes.

Enamel composite sample is prepared by mixing wastewater discharges of Enamel Ankur and Imel tagged with "SEA2" and "SEI2". The reason of selecting those wastewater streams are having the highest flowrate (653.4 m^3/week) and lowest

pollutant concentrations. It should be noted that the selected streams have the minimum organic carbon concentration. The composite sample has high pH (9.2) and organic matter content (660 mgCOD/L). The TOC concentration of composite was determined as 355 mgC/L. The COD/TOC ratio is calculated as 1.85 in the composite sample. The comparison of composite wastewater and softened water shows that conductivity and COD parameters are higher than that of softened water. The UF filtration is not sufficient to fulfill the criteria, however, NF application could only meet the conductivity, but the COD parameter is not complied. Application of subsequent RO is not sufficient for the removal of organic matter from wastewater.

The COD levels could only reduce to 82 (after NF270) and 90 (after NF90) mg/L in RO permeates (BW30). It is important to note that the wastewater still contains COD together with relatively high conductivity levels of around 70-102 μS/cm. In summary, conductivity in permeate can be attributed to the organic polymeric substances which may influence the diffusion of charged substances across the RO membrane. The DI water quality required in the process needs further removal of conductivity and organic matter even after RO treatment. As a result, organic carbon removal (membrane bioreactor, chemical oxidation etc.) is required to remove remaining unwanted organic matter. In addition, it is also expected to reduce conductivity when organic matter is removed via pretreatment methods before entering RO.

For enamel composite, chemical treatment application is used before membrane treatment to meet process water quality. Optimum pH, coagulant and dosage are found (pH=6, ALUM, 100 mg/L). After chemical treatment composite sample still has not only high organic matter content (TOC 240 mg/L) but also higher conductivity value (938 μS/cm). In membrane application X20 membrane is used for removing organic content from water. Although using organic content removing membrane X20, permeate sample still has organic matter (TOC 138 mg/L) and also conductivity is measured 175 μS/cm. When comparison of results and process water quality is done, it is observed that enamel wastewater is not appropriate for reuse.

1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan çevre kirliliğinin giderek artması ve doğal kaynakların tükenmeye başlaması nedeniyle işletmelerin çevreye karşı sorumlulukları da artmaktadır. Uluslararası anlaşmalar, yasal gereklilikler ve insanların çevre konusundaki artan duyarlılıkları nedeniyle işletmeler, hizmet ve üretim süreçlerinde çevreye duyarlı üretim ve hizmet tekniklerini benimsemeye başlamışlardır.

Doğal kaynak tüketimini minimize ederek çevreyle dost olan üretim teknolojilerinin uygulanma kararı, fabrikaların bulundukları bölgelerdeki kuyulardan elde ettikleri su kalitelerinin zamanla bozulması ve DSİ'nin su temini için açılan kuyulara sayaç takıp ücretlendirmesi sonucu maliyet artışı gibi problemler sebebiyle gündemde gelmiştir. Bu sebeple fabrika içi su kazanımının sağlanması, en uygun arıtma/geri kazanım teknolojisi seçimi, teknik ve ekonomik açıdan değerlendirilmesi ve fabrika genelinde su yönetimi stratejisinin belirlenmesi bir zorunluluk haline gelmiştir.

Giderek artan temiz üretim, sürdürülebilir endüstriyel gelişme, tesis içi kirlenme kontrolü, geri kazanım, tekrar kullanım kavramlarını değişken üretim koşullarında uygulayabilmeyi gerektirmektedir. Üretim proseslerinin kirlenme kontrolündeki yeri Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Direktifi olarak isimlendirilen AB Direktifi ve US EPA Kirlenme Önleyici Yasa çerçevesinde de vurgulanmaktadır.

Endüstri kaynaklı atıksuların geri kazanımı o endüstrideki proseslerde ihtiyaç duyulan su kalitesine göre şekillenmektedir. Bu sebeple ihtiyacı karşılayacak arıtma sisteminin seçimi geri kazanım uygulamaları bakımından çok önemlidir.

Geri kazanım uygulamalarında çoğunlukla membran arıtma teknolojileri kullanılmaktadır. İstenilen su kalitesi sağlamak veya membran tıkanmalarını engellemek için bazı durumlarda kimyasal arıtma gibi ön arıtma sistemleri de kullanılabilir.

Yapılan çalışmada endüstriden kaynaklı atıksular karakterize edilmiş ve proseslerde kullanılan su kaliteleri baz alınarak ihtiyacı karşılayacak kalitede su elde etmek için

membran teknolojisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçların ileride büyük ölçekte yapılacak çalışmalar için iyi bir kaynak olacağı öngörülmektedir.

2. METAL SON İŞLEM ENDÜSTRİSİ

Metal son işlem endüstrisi, metalleri kullanılabilir ürünlere ve üretimde kullanılacak parçalara dönüştürmeye hizmet eder. Metallere; şekil verme, kalıplama, delme ve kullanım amaçlarına uygun şekillere döküm işlemi uygulanır. Üretilen metal parçaları çoğu zaman çeşitli cihazlar, otomotiv, savunma, elektronik ve mobilya üretimini içeren montaj endüstrilerine gönderilir Metaller, şekil verme işleminin ardından genellikle kullanım amacına uygun olarak korozyona karşı koruma sağlanması ve dayanıklılığın artması amacıyla yüzey işlemlerine tabi tutulur (Hassanali, 2004).

Metal eşyaların yüzeyleri; korozyona karşı korunması, dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünümün sağlanması, aşınma ve yıpranmalara karşı dayanıklıklarının artırılması, objelerin görüntülerinin estetik ve parlak hale getirilmesi, iletkenliklerinin artırılması ve kullanımlarının kolaylaştırılması için bazı işlemlere tabi tutulmaktadır. Metal eşyaların kullanımı arttıkça, tüketici taleplerini karşılamaya yönelik ürünlerin daha uzun ömürlü olması, daha hızlı ve etkin işlemesi gereği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, eşyalara uygulanan yüzey işlemlerinde ve kaplamacılıkta çeşitlenme görülmüştür (Engin ve diğ.., 2011).

ABD Ticaret Bakanlığı sınıflandırma kodları metal son işlem endüstrisini ürün ve hizmetler bakımından bölümlere ayırır. Standard Industrial Classification (SIC) 34 kodunun alt sınıfları olarak:

- SIC 341- Metal Konserveler ve Kargo Konteynerler,
- SIC 342- El Aletleri ve Genel Donanım,
- SIC 343- Elektrik, Sıcak Hava ve Sıhhi Tesisat Armatürleri dışındaki Isıtma Ekipmanları,
- SIC 344- Yapısal Fabrikasyon Metal Ürünleri,
- SIC 345- Vida Makina Ürünleri ve Cıvata, Somun, Vidalar, Perçin ve Yıkama Araçları,
- SIC 346- Metal Dövme ve Damgalama,

- SIC 347- Kaplama, Gravür Hizmetleri
- SIC 348- Araç ve Güdümlü Füzeler hariç, Mühimmat ve Aksesuarları,
- SIC 349- Çeşitli Metal Ürünleri (Aydın, 2005)

NACE (Nomenclature statistique des Activités économiques dans la Communauté Européenne) olarak kısaltılan Avrupa Topluluğunda Ekonomik Faaliyetlerin İstatistiki Sınıflaması da endüstri sınıflandırması olarak Avrupa standartlarını baz almaktadır. Türkiye'de metal son işlem sektörü NACE 28.51 ve 27.51 kodları altında yer almaktadır. Bu kodun adı "Metallerin Kaplanması ve İşlenmesi" olarak adlandırılmıştır (Engin ve diğ.., 2011).

- Metal kaplanması, anotlanması vb.
- Metalin ısıl işlemleri,
- Metallerin çapak temizlenmesi,kum püskürtülmesi, yuvarlayarak cilalanması, temizlenmesi,
- Metalin renklendirilmesi ve hak edilmesi,
- Metalin metal harici kaplanması: plastik kaplanması, emayelenmesi, verniklenmesi vb.
- Metalin sertleştirilmesi, perdahlanması.

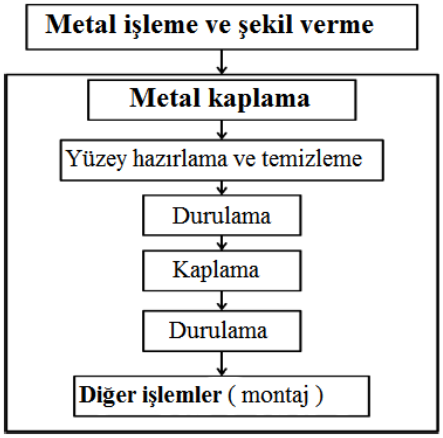
2.1 Metal Kaplama Prosesi

Endüstriyel metal kaplama süreçlerini oluşturan temel işlemler yüzey hazırlama (temizleme), kaplama ve durulama aşamalarıdır. Metal kaplama işleminde fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılabilmektedir. Metal yüzeyler, yağ, toz, pas ve boya gibi yabancı maddelerin giderilmesi amacıyla kaplamadan önce bir hazırlık süreci (temizleme ve yağ alma) gerektirmektedir (Hassanali, 2004).

2.1.1 Metal kaplamanın aşamaları

Metal kaplama prosesi kaplama çeşitlerine göre farklılık göstermektedir. Fakat kaplama prosesi temel olarak yüzey hazırlama/temizleme, kaplama ve durulama işlemlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.1). Yüzey hazırlama ve temizleme aşamaları, metal kaplama süreçlerinde her zaman ilk aşamadır. Bu aşamayı izleyen metal

kaplama prosesi, çoğu endüstriyel üretim sürecinde final aşama olmasına karşın, döküm, şekil verme ve delme gibi bazı süreçler için ara aşamadır. Kaplama işleminden sonra istenilen son ürüne yönelik montaj işlemi de gerçekleşebilmektedir (ESCWA:2001).



Şekil 2.1: Metal üretimi sektöründe temel işlemler (Engin ve diğ., 2011)

2.1.1.1 Yüzey hazırlama ve temizleme

Kaplamanın daha dayanıklı olması amacıyla kaplama işlemi yapılmadan önce parçalardan yağ&gres, yağlayıcı maddeler, çapak ve diğer yüzey kirleticileri temizlenmelidir. Yüzey hazırlama ve temizleme işlemleri için genellikle kullanılan yöntemler şunlardır:

- Aşındırıcı püskürtmeli temizleme,
- Yağ temizleme (degreasing),
- Alkalin temizleyicilerle ıslatma/çözündürme,
- Asidik yağ alma,
- Elektrotemizleme,
- Ultrasonik temizleme (ESCWA:2001).

2.1.1.2 Kaplama

Ürünün bileşimine, kullanım yerine, sertlik, dayanıklık veya estetik unsurlarına göre birçok çeşit kaplama yapılmaktadır. Banyolarda daldırma yolu ile yapılan kaplamalar parçaların boyut ve şekillerine göre üç ayrı şekilde yapılmaktadır (EU,2006).

- Parçalar asılır ve bu şekilde işlem görür (Askı),

- Parçalar plastik silindirler içinde işlem görür (Tambur),
- Sarmal veya makaralar üzerindeki parçalar sürekli işlemle kaplanır (Sarmal).

2.1.1.3 Durulama

Bu işlem parçalara yapışan kaplama çözeltilerinin temizlenmesi amacıyla yapılır. Parçalar üzerinde daha az leke olması ve çözeltilerden kaynaklı film tabakalarının giderilmesi amacıyla her kaplama aşamasından sonra durulama yapılması gerekir. Kaplama türüne bağlı olarak durulama işlemi deiyonize, demineralize ve çeşme suyu olarak üç farklı su türü kullanılarak yapılabilmektedir (ESCWA:2001).

2.1.2 Metal kaplama çeşitleri

Metal kaplama sektöründe ürünün kullanım yerine, dayanıklılık ve estetik gibi unsurlara göre çeşitli kaplama türleri mevcuttur. Kaplama çeşitleri elektrokaplama ve elektrokaplama dışındaki kaplamalar başlıkları altında gruplanmıştır.

Günümüzde kullanılan elektrokaplama çeşitlerinden bazıları şunlardır: (Engin ve diğ., 2011).

- Çinko kaplama,
- Alaşım kaplama,
- Bakır kaplama,
- Nikel kaplama,
- Pirinç kaplama,
- Kadmiyum kaplama,
- Krom kaplama,
- Altın kaplama.

Elektrokaplama dışındaki kaplama çeşitleri:

- Sıcak daldırma galvanizeleme
- Alüminyumun anodik oksidasyonu
- Kimyasal dönüştürme kaplamaları

2.2 Emaye Kaplama

Emaye, bazı inorganik asitlerin karışımından oluşan çözeltinin yüzey üzerine uygulanmasından sonra, bu çözeltinin erime sıcaklığında fırınlanmasıyla elde edilen camsı görünüşe sahip katı maddedir. Emayenin hammaddesine frit adı verilir. Frit imal eden firmalar ihtiyaçlar duydukları frit yapısına göre gerekli olan maddeleri belirli oranlarda birleştirirler. Genellikle emaye, silisyum oksit; kurşun oksit, boraks, soda, potasyum hidroksit ve renk için metal oksitlerin ilavesi ile elde edilir. Dönerli fırında 1300 ^{o}C'de eritilir. Eriyen madde su dolu havuza boşaltılır ve küçük parçalara ayrılması sağlanır. Bu oluşuma erimiş frit denir ve bu emayenin hammaddesidir. Emaye işlemi metal yüzeylerin dış etkilere karşı korunması ve dekoratif bir görünüş kazanması amacıyla yapılır.

Emaye diğer kaplama çeşitlerine göre ısıya ve kimyasal etkilere karşı dirençlidir. Fakat diğer kaplama çeşitlerine göre şekillendirmesi zordur. Katılaştıktan sonra şekil verilemez (ErenDolay2009).

Emaye kaplamada kuru ve yaş olmak üzere iki yöntem uygulanır. Yaş yöntemler daldırma ve püskürtme şeklinde yapılır.

Daldırma işlemi ürünün emaye süspansiyonuna batırılıp çıkarılması şeklinde olur. Büyük parçalar banyolara batırıldıktan sonra asılı olarak bekletilir ve emaye kalıntıları akar. Küçük parçalar ise daldırıldıktan sonra sıçratma yoluyla kalıntılar akıtılır.

Püskürtme sistemi kabin, kompresör, püskürtme tabancası ve sıvı emaye deposundan oluşur. Sürekli üretim tiplerinde dört tabancadan oluşan otomatik püskürtme sistemleri kullanılır. Parçalar konveyörler ile püskürtme tabancalarının önünden geçerler ve el değmeden kurutmaya giderler (Aysel AY SOĞUK EMAYE TEKNİĞİ).

2.2.1 Emayenin kullanım alanları

Metal parçalara dış etkilerden korumak ve dekoratif bir görünüm vermek amacıyla emaye prosesi uygulanır. Emaye kaplamanın ayrıca pürüzsüz yüzey kazandırmak, çizilmeye ve aşınmaya karşı sert yüzey oluşturma, bakteri oluşumunu engelleyici yüzey oluşturma, zamanla renk değişimlerine uğramayan bir yüzey oluşturma, korozyona karşı dirençli bir yüzey oluşturma gibi faydalarıda bulunmaktadır (Yazıcı, N.2004).

Emayenin sert, pürüzsüz ve çizilmez olması, toksik olmaması, istenilen tonda renk verilebilmesi, yüksek sıcaklıklara dayanması, rengi ve yapısının sabit kalması diğer kaplama malzemelerine göre avantajlı olmasının nedenlerinden birkaçı olarak gösterilebilir (Kartal A.1998).

Emaye kaplama örneklerine;

- Tencere ve tava kaplamarında, ısıtma cihazlarında, yemek pişirme cihazlarında, bulaşık yıkama makinalarında, sıcak su sağlayan cihazlarda, şofben banyo küveti ve lavabo imalatında ev eşyası olarak,
- Kimya, gıda makine endüstrisinde ve inşat sektöründe,
- Altın ve gümüş işlemeciliğinde sıkça rastlanılır. (ErenDolay2009)

2.3 Boyama Prosesi

Metaller doğası gereği korozyona uğrar. En çok korozyon olayı demir ve demir alaşımlı metallerde gerçekleşmektedir. En basit korozyon olayı oksitlenmedir. Metaller hem dayanıklık, hem de estetik görünüm açısından farklı renk ve şekillerde boyanmaktadır. Boya yapılacak yüzeyin temizliği ve boyaya hazırlanması için bazı süreçlerden geçmesi gerekmektedir. Bu işlemler boyanın ürünü uzun süre korumasına yardımcı olur.

- Yüzey temizliği kontrol edilmeli, yağlı veya tozlu ise temizlenmelidir,
- Temizleme işlemi ile çıkmayan tabakalar kazınmalı ve zımparalanmalıdır,
- Yüzeyde çatlaklar ve yarıklar bulunuyor ise çelik macunu ile doldurulup zımparalanmalıdır,
- Parça daha önce boyanmamışsa temizleme işlemi sonrası ön boyama (astar) ve anti-pas uygulaması yapılarak boyama işlemine hazırlanmalıdır.

Boyanacak ürünün yeri ve kullanım amacına uygun olarak boya seçimi yapılır. Bu boyalar selülozik, sentetik (yağlı), su bazlı veya sprey boya olarak sınıflara ayrılır.

Selülozik boyalar sanayide kullanılan bir boya çeşididir. Çabuk kuruma özelliği ile seri üretim yapan endüstrilere göre çok uygundur. Çabuk kurumasının yanında dayanıklılık bakımından da tercih sebebidir. Sentetik boyalar daha çok günlük işlerde kullanılan boya çeşididir. Dış ortamlarda sıklıkça kullanılan bir boyadır. Kuruma

süresi selülozik boyalara göre daha uzundur. Su bazlı boyalar su ile inceltilir. Kısa kuruma süresi ve koku yapmaması nedeniyle tercih sebebidir.

Bu boyaların dışında toz (elektro statik) boya uygulamaları da vardır. Polimer tozlarının elektrostatik olarak, kaplanacak parçalara yapıştırıldıktan sonra eritilmesiyle oluşan yüzey kaplama ve boyama işlemlerinde kullanılır (Fatih Demirbaş 2016).

2.4 Strafor (EPS) Üretimi

EPS "Expanded Poly-Styrene" sözcüklerinin baş harflerinden oluşan, ülkemizde strafor ya da köpük adıyla bilinen hammaddesi petrol olan ambalaj ve ısı yalıtım malzemesidir.

Strafor üretiminde polistren tanecikleri pentan gazıyla genişletilir. Genişletilen ve içinde çok sayıda gaz hücresi oluşan polistren taneciği içindeki pentan bir süre sonra hava ile yer değiştirir ve oluşan straforun %98'i havadır. Bu sebeple strafor ambalaj malzemesi olarak ve ısı yalıtım malzemesi olarak sıkça kullanılırç

Strafor üretimi beş aşamadan oluşur:

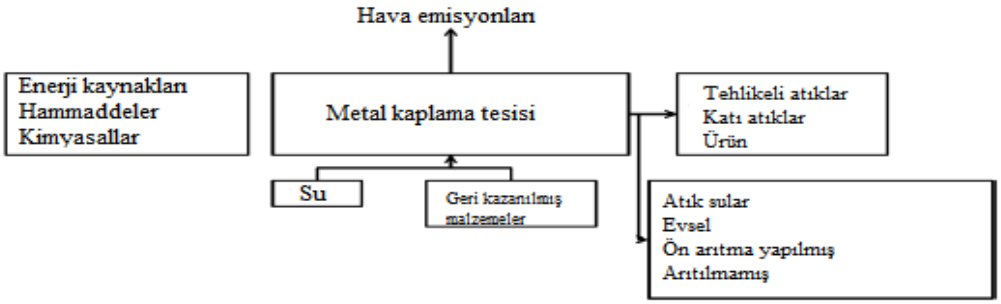
- Tanecikler buhara maruz bırakılarak 80-100 ^{o}C sıcaklıkta pentan ile serbest şekilde şişerşer (Ön genişletme),
- Şişirilmiş tanecikler halen çok az miktarda yoğuşan buhar ve pentan gazı içerirler. Bu aşamada tanecikler soğurken oluşan gözenekli yapıda pentan gazı yerine hava dolmaya başlar (Şartlandırma)
- Strafora belirli bir şekil vermek için kalıp içinde işlem yapılır. Köpük şeklini korumak ve genişlemeyi devam ettirmek için yeniden buhar uygulanır(Kalıplama)
- Soğuduktan sonra strafor bloğu kalıptan çıkarılır ve kesme vb. işlemlerle şekil verilir(Şekillendirme)

Şekillendirme sonrası straforun kullanılacağı yere göre paketlenmesii folyolanması işlemi de üretim sonrası aşama içindedir (Mustafa Aral).

2.5 Metal Kaplama ve Çevresel Etkileri

Kaplama sektöründe kullanılan girdiler ve çıktılar Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Şekilden de görülebildiği gibi enerji,su ve çeşitli kimyasallar ve ham madde girdileri,

banyo çözeltileri,atık su,çamur, tehlikeli ve katı maddeler ile hava emisyonları da çıktıları oluşturmaktadır.



Şekil 2.2: Metal kaplama tesisinde basit kütle dengesi gösterimi(Engin ve diğ., 2011)

Metal kaplama prosesleri katı, sıvı ve gaz emisyon şeklinde tehlikeli ve tehlikesiz atık oluşturmaktadır. Bu sebeple işletmeler atıklarını çevreye bıraktıkları takdirde hava, su ve toprak gibi farklı ortamlarda kirliliğe neden olurlar. Bu süreçteki başlıca kirlilik kaynakları: (Broward County ENviromental Protection and Growth Management departmen,2010).

- Proses ve üretim alanları,
- Malzeme, ürün ve depolama alanları,
- Malzeme hazırlama ve taşıma alanları,
- Doldurma/boşaltma alanları,
- Ekipman ve araç bakım alanları.

Metal kaplama sektörünün en önemli çevresel etkileri enerji ve su tüketimi, hammadde kullanımı, yeraltı ve üstü su kaynaklarına verilen emisyonlar olarak sıralanabilir. Kaplama çözeltisi içindeki siyanür, asit, alkali, ağır metal vb. gibi materyaller de tehlike oluşturabilecek materyaller arasına girmektedir.

2.5.1 Su ve enerji kullanımı

2.5.1.1 Su kullanımı

En çok su durulama ve soğutma proseslerinde kullanılmaktadır. Büyük miktarlarda su atıklara karışmakta veya buharlaşma ile kaybolmaktadır. Bir kısım su da proseslerde çözelti hazırlanmasında kullanılmaktadır (EU,2006).

Genel olarak proseslerde su kullanım alanlarına bakacak olursak:

- Soğutma suyu olarak,
- Isı kaynağı olarak kazan dairesinde,
- Durulama işlemlerinde,
- Banyo çözeltilerinin oluşturulmasında,
- Banyolara su eklenemesinde,
- Asit seyreltme işlemlerinde kullanıldığını görebiliriz (Berk, 2004).

Metal kaplama işlemlerinde genelde iki tip atık su oluşur. İki türünde kimyasal karakterleri birbirlerinden farklıdır.

Yıkama-çalkalama suları

Karışık kimyasal maddeleri içeren kaplama çözeltisi atılarını ve siyanür konsantrantlarını içerir. Fazla hacimli olmamalarına rağmen oldukça toksik atıklardır. En önemli toksik bileşenleri metallar, asitler, nikel, kalay ve siyanürlerdir. Ayrıca solventler, deterjanlar, boyalar, yağ&gres de metal kaplama endüstrileri atık sularının tipik bileşenleridir.

Kesikli kaplama çözeltileri

Siyanürlü çalkalama suları, derişik asit atıkları, asitli çalkalama suları, metal bileşenler, yağlar, sabunlar ve askıda katı madde içeren atıklar olarak sayılabilirler. Oldukça toksik atıklardır (Şengül F.,1993).

Örnek olarak bir otomatik varil çinko kaplama tesisinin tipik durulama su kullanımına bakacak olursak;

- Çıkış 6 varil/saat
- Varil uzunluğu 1200 mm
- Kaplanan elektrolit Asit, Çinko 33g/L çinko
- Kaplama aşaması 5
- Çinko anot kullanımı 20-25 ton/yıl
- Kaplama zamanı 45 dakika
- Kademeli durulama 17 aşama
- Kullanılan ortalama su miktarı 600-1000 L/saat (CETS,2002).

2.5.1.2 Enerji kullanımı

Enerji, elektrokimyasal reaksiyonlarda, pompa motor vb. gibi cihazların çalıştırılmasında, ısıtma, aydınlatma, banyo sıcaklıklarının ayarlanmasında ve kurutma işlemlerinde kullanımaktadır (Engin ve diğ., 2011).

2.5.2 Atıklar ve emisyonlar

2.5.2.1 Katı atıklar

Endüstriyel atık su çamuru, filtreler, boş konteynerler, metal ızgalara, aşındırıcı kumlama kalıntıları gibi atıklar metal kaplama endüstrisinde oluşan katı atıklara örnektir (ESCWA:2001).

2.5.2.2 Tehlikeli atıklar

Zehirli olduklarından, biyolojik olarak çözünemediklerinden ve kanalizasyon sistemine verilemediklerinden ötürü depolama öncesi ön arıtımdan geçirilmesi zorunlu olan atıklar tehlikeli atık olarak adlandırılır. Asit/bazlar, boya atıkları, siyanürlü atıklar ve arıtma çamurları bu sınıf altında toplanır (Engin ve diğ., 2011).

2.5.2.3 Hava emisyonları

Endüstriden kaynaklanan hava emisyonları, yağ alma tanklarından ve solventle temizlemeden oluşan buharlar ile kaplama proseslerinden kaynaklanan mist (duman) kaynaklıdır. Bu emisyonlar çeşitli gazlar, tozlar, duman ve buharlardan oluşmaktadır (ESCWA:2001).

2.5.2.4 Atık su

Metal kaplama prosesinde aşağıda verilen kaynaklardan atık sular oluşmaktadır (ESCWA:2001).

- Durulama suyu, soğutma suyu, kazan blöfü ve yıkama suyu,
- Kirlenmiş kaplama banyoları,
- Asit içeren daldırma banyoları.

Atık suyun içerdiği kirleticilere göre (Çizelge 2.1) çeşitli arıtma teknolojileri uygulanmaktadır.

Çizelge 2.1: Metal kaplama prosesi atık suyunun içerdiği muhtelif maddeler ve konsantrasyonları (Berk, 2004)

Maddeler	Konsantrasyonlar (maksimum)
Zn++	4-6 mg/L
Fe++	8-9 mg/L
Cd++	3-4 mg/L
Ni++	2-3 mg/L
Cn^-	0,6-1 mg/L
CrO3	0,8-1 mg/L
CrO3 (fosfatlama ve pasivasyonlarda)	1-2 mg/L
NaOH olarak alkali	4-5 mg/L
H2SO4 olarak asit	2-3 mg/L
HCl olarak asit	2-5 mg/L

Yüksek konsantrasyonlarda, filtrasyon ve metal hidroksitlerin çöktürülmesi teknikleri, düşük konsantrasyonlarda ise zeolit, kil veya iyon reçinelerinin içeren iyon değişimi uygulaması yapılır. (Engin ve diğ., 2011).

3. METAL SON İŞLEM ENDÜSTRİSİNDE GERİ KAZANIM UYGULAMALARI

Metallerin geri kazanılması ve su kaynaklarını koruma kaplama endüstrisinde kirlilik önleme programları için birbirlerini tamamlayan birer konu olmuştur. Suyu, metalleri ya da kaplama prosesi sırasında kullanılan kimyasalları korumak için pek çok yöntem bulunmaktadır. Bazı durumlarda bu yöntemler çıkan atıkların arıtılarak tesis dışında bertaraf edilmesini sağlarken, bazı durumlarda da bu maddelerin belirli işlemlerden geçerek tekrar proses hatlarına tekrar kullanım için geri döndürülmelerini sağlar (USEPA 1997).

3.1 Kimyasalların Geri Kazanımı

Kaplama proseslerinde parçalar kimyasal çözeltilerden geçirildikten sonra üstlerinde bir miktar çözelti kalır. Tesisler bu artıkları durulama sularından uzaklaştırmak için şu yolları izleyebilir;

- Çözeltileri tekrar prosese kazandırmak
- Tesis içi geri kazanım
- Tesis dışı bertaraf ya da geri kazanım

Proses tanklarının tipi, artık çözeltilerin içerikleri ve yapılacak uygulamanın maliyeti izlenecek yolun seçiminde önemli kriterlerdir (USEPA 1997).

3.2 Metallerin Geri Kazanımı

Kaplama endüstrisinde metaller için büyük miktarlarda paralar harcanmaktadır.

Buharlaştırma, iyon değişimi, ters osmoz, elektroliz ve elektrodiyaliz gibi yöntemler metal tuzlarının proses tanklarından geri kazanımını sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda bakır için %80-90, çinko için %30-40, nikel için %90-95, krom için %70-75 oranında geri kazanım oranları sağlanmıştır (Gallerani 1990) .

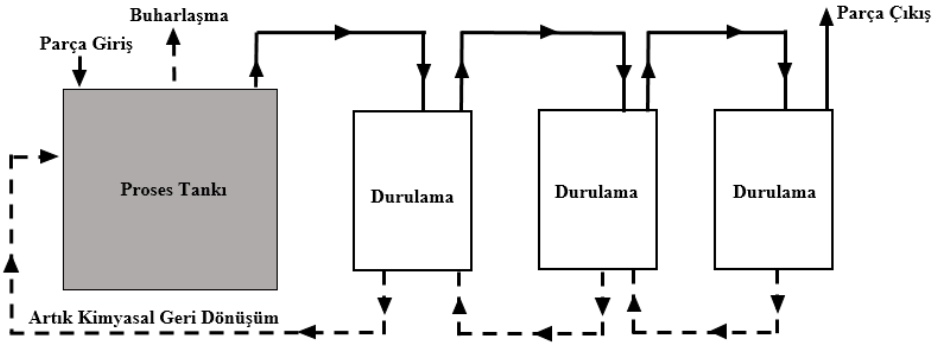
Geri kazanılmış metaller çeşitli yollarda tekrar kullanılabilir;

- Hammadde sağlayıcıya satılabilir ya da iade edilebilir
- Toplayıcıya satılabilir,
- Proses tanklarında tekrar kullanılabilir.

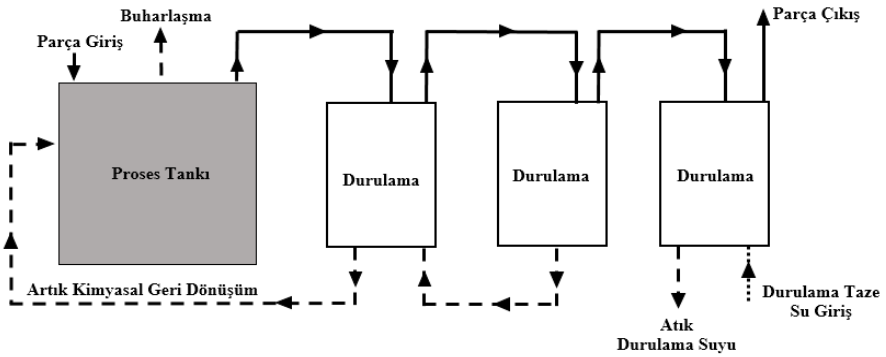
Atıkların içerdikleri metal hacmi, metal konsantrasyonu, metal tuzlarının tekrar kullanım potansiyeli, arıtma ve bertaraf maliyetleri metal geri kazanımının ekonomik açıdan etkileyen faktörlerdir (USEPA 1997).

3.3 Durulama Suyu Geri Kazanımı

Durulama suyu kapalı ve açık döngü sistemleri olmak üzere 2 farklı şekilde geri dönüştürülebilir. Kapalı döngü sisteminde arıtılmış su tekrar durulama sistemine geri çevrilir (Şekil 3.1). Suyu geri çevirme işlemi su kullanımını ve proses sonunda ortaya çıkan atık suyun hacmini büyük ölçüde azaltır. Kapalı döngü sisteminde çok küçük miktarlarda atık su oluşur. Açık döngü sisteminde ise kapalı sistemde olduğu gibi arıtılmış su durulama tanklarına verilir fakat son duruluma yüksek kalitede durulama istendiği için taze su ile yapılır (Şekil 3.2) (USEPA 1997).



Şekil 3.1: Kapalı döngü sistemi (USEPA 1997)



Şekil 3.2:Açık döngü sistemi (USEPA 1997)

3.4 Membran Teknolojileri ile Geri Kazanım

Metal son işlem endüstrisinden kaynaklı atık suyun arıtılması genellikle fiziksel-kimyasal yöntemlerle yapılır. Bu işlemler sonucunda arıtılmış suyun deşarj limitlerine uymasına rağmen endüstriyel atıksuyun arıtılarak yeniden kullanımı alanına olan ilgi gittikçe artmaktadır. Bu sebeple bir ileri arıtım tekniğine ihtiyaç duyulmaktadır (Petrinic ve diğ. 2015).

Membran teknolojisi, endüstriyel atıksu arıtımı ve geri kazanımı konusunda ileri arıtma ve geri kazanım, yeniden kullanım alternatiflerinde biridir. Genel olarak membran iki fazı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan ince ve geçirgen bir tabaka olarak ifade edilir. Bu seçici geçirgenlik; konsantrasyon farkı, basınç farkı ve elektriksel potansiyel gibi faktörler yardımı ile gerçekleşir.

Membran uygulamaları, deniz, göl ve kuyulardan içme ve kullanım sularının elde edilmesinden, pek çok endüstriyel prosese su teminine, atıksuların deşarj limitlerine uygun arıtılmasından, prosesler kullanılan kimyasal madde geri kazanımına kadar çeşitli alanlarda kullanır. Çok yüksek konsantrasyonlarda çalışabilmesi, sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemeleri, düşük alana ihtiyaç duymaları, çıkış suyu kalitelerinin yüksek olması, çevresel etkilerinin olmaması gibi pek çok avantajı bulunan membran teknolojileri dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Özellikle metal, boya, tekstil, gıda endüstrisi gibi çok miktarda su ihtiyacı olan endüstriler için membran prosesleri ile geri kazanım çalışmaları büyük önem taşımaktadır. Bu endüstrilerin kirletici yükleri çok yüksektir bu sebeple de bu suların arıtılması oldukça problemlidir (USEPA 1997).

Metal son işlem endüstrisinde içilebilir su genellikle organik çözücülerin, baz ve asit çözeltilerinin durulanmasında kullanılır. Deiyonize su ise kaplama işlemi sonrasında durulama ve son durulama işlemlerinde kullanılır. Tekrar eden yıkama döngülerinde biriken kirleticilerden dolayı, temizleme ve kaplama sırasında durulama banyolarındaki su kontemine olur. Bu kontaminasyon yağ, gres ve diğer organik kirleticiler, ağır metaller gibi kirleticileri içerir (Petrinic ve diğ., 2015).

Metal son işlem endüstrisinde membran filtrasyonu askıda katı madde, yağ ve diğer kirleticileri atık sudan arıtmak için kullanılır. Membranlar askıda veya çözünmüş partikülleri basınç yardımı ile ayırır. Su ve hafif molekül ağırlıklı partiküller membran

yüzeyindeki porlardan geçerken, büyük moleküller ve askıda katı maddeler porlardan geçemeyerek konsatre kısmı oluşturur.

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi pek çok membran filtrasyon sistemi bulunmaktadır (Çizelge 3.1). Bu sistemler membran yüzeyinde bulunan por boyutlarına göre çeşitlilik göstermektedir (USEPA 1997).

Çizelge 3.1: Membran sistemlerine genel bakış (USEPA 1997)

Proses	Basınç(psi)	Partikül Boyu Aralığı	Geçirgenlik
Mikrofiltrasyon		≥0,10 µ	Çözünmüş katılar geçer
Ultrafiltrasyon	10-125	0,002 µ-0,005 µ	
Nanofiltrasyon	100-200	Moleküler ağırlık 300-1000	Çözünmüş katıların bir kısmı geçer
Ters Osmoz	200-800	Moleküler ağırlık 100-1000	Hemen hemen bütün katıları engeller

3.4.1 Mikrofiltrasyon

Konvansiyonel filtrasyon sistemlerine nazaran sudaki daha küçük boyuttaki maddelerin tutulmasını sağlayan membran sistemidir. Mikrofiltrasyon ile 0,10 µ ya da daha büyük partikül maddeler ile bakteriler, büyük kolloidal maddeler, kil ve silt sudan ayrılabilmektedir (Tchobanoglous, G. And Stensel, H. D. ,2003).

Mikrofiltraston aynı zamanda yağ ve gres giderme için kullanılan bir filtrasyon çeşididir. Mikrofiltrasyon emulsifiye yağları ve askıda katı maddeleri temizleme çözeltilerinden ayırmak için kullanılır. Bu ayırma işlemi çözeltilerin ömrünün büyük ölçüde uzatılmasını sağlar.

Mikrofiltrasyonun klasik (dead-end) ve çapraz akış filtrasyonu olmak üzere iki farklı çeşidi bulunmaktadır. Klasik filtrasyonda akış laboratuvarlarda kullanılan Büchner hunilerinde olduğu gibi sağlanırken, çapraz akışlı filtrasyonda akış membran yüzeyine teğet olacak şekilde oluşur. Çapraz akış filtrasyon sistemleri metal son işlem endüstrilerinde kendini temizleme özelliği, düşük basınç ihtiyacı ve yüksek süzüntü akı sağlanması gibi özellikleri sebebiyle daha ağırlıklı olarak kullanılır. Membranlar seramik ya da polimerik malzemeden yapılabilir. Polimerik membranların kullanım süreleri 2 ile 4 yıl arasında değişirken seramik membranlar 10 yıla kadar kullanılabilir. Maliyet bakımında polimerik malzemeden yapılmış membranların 2 katı kadar fazla

olsa da seramik membranlar, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme ve kimyasallara karşı dirençli olma gibi özelliklerinden ötürü daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bütün mikrofiltraston sistemlerinde periyodik olarak membran yüzeyindeki kalıntıların giderilmesi ve porların tıkanıklığının açılması için temizlik yapılır. Temizlik işleminde inorganik kalıntılar için asitler, koloidal emülsiyonlar için deterjanlar, biyolojik maddeler için bazlar ve organikler için çözücüler kullanılır (USEPA 1997).

3.4.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranları mikrofiltrasyon membranlarına kıyasla daha küçük por boyutuna sahiptir. Şekerler, biyomoleküller, polimerler ve koloidal partiküller bu membranlardan geçemez. Çoğunlukla ultrafiltrasyon membranların performansları "En son tutulan molekül ağırlığı" (MWCO= Molecular weight cutoff) ile ölçülür.

Ultrafiltrasyon membran kullanımında ayrılacak olan molekül büyüklüğü önce ayrılacak ürün büyüklüğüne uygun olmalıdır. Moleküler özellik, moleküler konfigürasyon, operasyon şartları gibi pek çok faktör membranların MWCO'sunu değiştirebilir. Ultrafiltrasyon membran sistemleri gıda, tekstil ve süt endüstrisinde sıklıkça kullanılmaktadır. Ayrıca ultrafiltsayon membranları yüksek molekül ağırlıklı solvent ve tuzları da tutmaktadır. Özellikle makromolekül içeren çözeltilerin ve solventlerden koloidal maddeler ile erimiş makromolekül maddelerin ayrılmasında ultrafiltrasyon membranlar kullanılır. (Tchobanoglous, G. And Stensel, H. D.,2003)

Tübüler, spiral sargılı ve içi boşluklu (hollow fiber) konfigürasyon çeşitleri bulunan ultrafiltrasyon membran sistemlerinden tübüler membranlar kaplama endüstrisinde az miktardaki ve yüksek konsantrasyondaki akımlariiçin genellikle kullanılan çeşididir. Tübüler membran sistemleri kolay temizlenme özelliği sebebiyle ciddi tıkanma sorunlarına yol açan prosesler için tercih edilen uygulamadır.

Spiral sargılı membranlar ise kaplama endüstrisinde yüksek hacimli akımlar için kullanılmaktadır. Bu membranlar mekanik olarak temizlenemedikleri için genellikle ön filtrasyondan geçmiş toplam askıda katı maddesi düşük olan atıksular için kullanılır (USEPA 1997).

3.4.3 Nanofiltrasyon

Nanofiltrason membranları daha çok +2 değerlikli iyonların ve klorun organik maddelerle birleşip oluşturduğu trihalometan bileşiklerinin sudan ayrılmasında kullanılır. Membran yüzeyinde bulunan por boyutları sayesinde özellikle sudan sertlik giderilmesinde kullanılan bir sistemdir. Ayrıca sudan pestisit ve herbisitlerinin giderimi, ağır metallerin ayrılması ve renk gideriminde de nanofiltrasyon membranlar sistemleri uygulanmaktadır.

Düşük basınç değerlerinde işletilebilmeleri ve düşük maliyetleri açısından nanofiltrasyon membranları ters osmoz membranlarına kıyasla daha kullanışlıdır. Endüstrilerde genellikle spiral sarımlı membran çeşidi kullanılır (Tchobanoglous, G. And Stensel, H.D.,2003).

3.4.4 Ters Osmoz

Ters osmoz (RO) osmotik basınç prensibiyle çalışan bir membran sistemidir. Yarı geçirgen zar basınç altında saf suyun geçmesine izin verir fakat büyük moleküllerin geçmesini engeller. Membrandan geçen su genellikle durulama suyu olarak geri döndürülür. Ters osmoz sistemleri çözünmüş katıları %98, organikleri %99 ve bakterileri %99 oranında tutar. Bu sistemler sıfır deşarj yapılandırmaları için iyi bir seçimdir.

Pek çok metalin ve kimyasalın geri kazanımında ters osmoz sistemleri kullanılır. Ayrıca musluk suyunun saflaştırmasında da uygulanmaktadır. Ters osmoz membranlarının yüksek konsatrasyondaki oksidatif çözeltiler ile kullanılması elverişli değildir. Membran organik maddeleri tam olarak tutamaz. Eğer bu çözeltiler tekrar sisteme geri verilmek istenirse ters osmoz öncesi aktif karbon sistemi kurulması gerekir.

Tesislerin, ters osmoz sistemlerini kullanırken proseslerde kullanılan kimyasal çeşidine göre kullanacakları membran tipini seçmeleri gerekir. Örneğin poliamid membranlar çinko klorür ile polieteramid membranlar ise kromik asit ile daha iyi sonuçlar vermektedir.

Diğer filtrasyon sistemleri ile benzerlik gösterse de ters osmoz sistemleri birçok açıdan farklıdır:

- Çözünmüş tuzları sadece ters osmoz sistemleri tutabilir
- Ters osmoz sistemleri yüksek işletim basıncı gerektirir ve paslanmaz çelikten yapılmış ağır göstergelerin kullanılması zorunludur. Diğer filtrasyon sistemlerinde hafif ya da plastik göstergeler kullanılır (USEPA 1997).

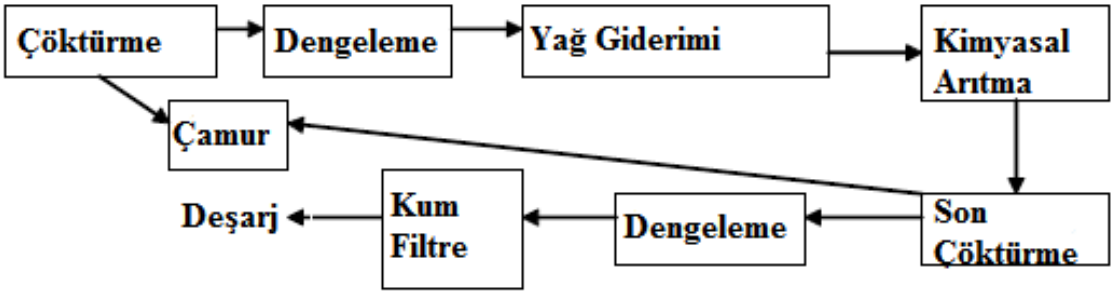
3.5 Mevcut Çalışmalar

Çalışmanın bu bölümünde metal kaplama endüstrisi, boyama ve emaye kaplama ile ilgili örnekler sunulmaktadır. Literatürde konu ile alakalı yapılmış çalışmalar, atıksu karakterizasyonları, geri kazanım teknikleri ve alternatifleri ve bu tekniklerin maliyetleri gibi konularda bilgiler verilmiştir.

Avşar Emaye Kaplama tesisinde (Şekil 3.3) yapılan bir çalışmada alınan numuneler incelendiğinde atıksuyun büyük miktarlarda katı madde içerdiği görülmüştür. Bu maddeler çöktürme tekniği ile atıksudan uzaklaştırılmıştır. Tesisten alınan numunelerin karakterizasyonları Çizelge 3.2'de görülmektedir.

Çizelge 3.2: Avşar Emaye Kaplama Tesisi'nden alınan atıksu numunelerinin karakterizasyonu (Ozdemir,2009)

Parametreler	Durulama Suyu	Temizlik Suyu	Asit Tank Suyu	Kullanılan Numune
pH	6,95	7,22	1,80	6,5
T. AKM (mg/L)	465	621	75,42	486
KOİ (mg/L)	561	170	82,54	394
Yağ&Gres (mg/L)	30	80	62	49
F^- (mg/L)	1,38	1,38	1,57	1,43
NH_4 (mg/L)	0	0	0	0
NO_2 (mg/L)	0	0	0	0
Fe^{2+} (mg/L)	2,71	0,3	820,52	87,4
Al^{3+} (mg/L)	0,1	1,68	5,74	1,98
Pb^{2+} (mg/L)	0	0	0,0462	0,011



Şekil 3.3: Emaye fabrikasındaki arıtma tesis şematiği (Ozdemir,2009)

Arıtma çalışmaları süresince alınan atıksu numuneleri ile farklı dozlarda ve pH aralıklarında $Ca(OH)_2$ çöktürmesi yapılarak optimum koşullar bulunmuştur (Çizelge 3.3,Çizelge 3.4).

Çizelge 3.3: $Ca(OH)_2$ çöktürmesi sonucu KOİ ve toplam AKM çıkış değerleri (Ozdemir,2009)

$Ca(OH)_2$ Dozu(mg/L)	Çıkış KOİ(mg/L)	Verim (%)	Çıkış T.AKM(mg/L)	Verim (%)
250	168,3	57,3	176,6	63,6
500	157,3	60,1	173,8	63,9
750	131,4	66,7	154,6	68,2
1000	128,5	67,4	122,5	74,8
1250	122,2	69	110,9	77,2
1500	99,3	74,8	87,7	81,9
1650	63,9	83,8	43,3	91,1
1670	61,9	84,3	48,6	90
1700	67,4	82,9	64,7	86,7
2000	93,5	77,3	108,8	76,3

Yapılan testler sonucu en yüksek verim 1660 g/L $Ca(OH)_2$ ve pH 9 değerinde elde edilmiştir. Çalışmalar neticesinde KOİ giderimi %80-86 ve toplam AKM giderimi de %93,8 olarak bulunmuştur (Ozdemir,2009).

Çizelge 3.4: Değişken pH değerlerinde yapılan testlerde KOİ ve toplam AKM çıkış değerleri (Ozdemir,2009)

pH	Çıkış KOİ(mg/L)	Verim (%)	Çıkış T.AKM(mg/L)	Verim (%)
4	182,8	53,6	300,3	38,2
5	132,7	66,3	160,3	67
6	11	71,6	145,3	70,1
7	98,1	75,1	129,7	77,3
8	78,8	80	35,4	92,7
9	55,1	86	30,1	93,8

Başka bir çalışma ise Slovenya'da bulunan metal son işlem endüstrisinin atıksuyunu tekrar sisteme geri kazandırmak için ultrafiltrasyon/ters osmoz sistemlerinin beraber kullanılmasıdır.

Geleneksel arıtım sistemleriyle elde edilen arıtılmış sular her ne kadar deşarj limtilerini sağlasa da proses içine tekrar kazandırılmaları için ileri bir arıtmaya ihtiyaç duyarlar. Bu çalışmada atıksu karakterizasyonu göz önüne alındığında kimyasal arıtmadan çıkan suyun ters osmozda yaratabileceği tıkanma sorununu engellemek adına bir ara arıtma olarak ultrafiltrasyon kullanılmıştır (Çizelge 3.5)(Petrinic ve diğ.. 2015).

Alternatif arıtma teknikleri maliyet açısından incelenecek olursa işletme ve bakım masrafları öne çıkmaktadır. İşletme maliyetleri hesaplanırken enerji tüketim miktarları göz önüne alınmalıdır.

Çizelge 3.6'da bazı alternatif arıtma teknikleri için belirli enerji tüketim miktaları verilmiştir.

Enerji kullanım miktarları ele alınıp yatırım ve işletme maliyetleri incelendiğinde, en yüksek yatırım ve işletme maliyetinin ozonlama & aktif çamur konfigürasyonunda olduğu görülmüştür (Çizelge 3.7). En düşük maliyet ise mikrofiltrasyon & nanofiltrasyon konfigürasyonunda görülmüştür (B. Dogan ve diğ.,2010).

Çizelge 3.5: Kimyasal arıtma, ultrafiltrasyon ve ters osmoz çıkışı atıksu karakterizasyonu ortalama değerleri (Petrinic ve diğ.. 2015)

Parametre	Birim	Kimyasal Arıtma Çıkış	Ultrafiltrasyon Çıkış	Ters Osmoz Çıkış
İletkenlik	µS/cm	2470	2605	187,5
AKM	mg/L	9,75	1	<0,01
Toplam Al	mg/L	<0,10	<0,10	<0,10
Toplam Cr	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01
Toplam Fe	mg/L	0,49	<0,05	<0,05
NH_4^+	mg/L	0,15	0,12	<0,10
Toplam P	mg/L	0,4	0,23	0,02
F^-	mg/L	3,83	3,7	0,18
NO_2-N	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01
SO_4^{2-}	mg/L	880	847	<10
KOİ	mg O_2/L	100	78	<30

Çizelge 3.6: Enerji Kullanım Miktarları (B. Dogan ve diğ..,2010)

Alternatif Teknikler	Enerji Tüketim Miktarları (kWh/m^3)
Mikrofiltrasyon+ Nanofiltrasyon	5,70
Ozonlama	13,20-19,80
Aktif Çamur+ Mikrofiltrasyon +Nanofiltrasyon	6,20
MBR	2,50
Ozonlama + Aktif Çamur	45,88
Aktif Çamur + Ozonlama	14,50

Çizelge 3.7: Atıksu arıtma teknikleri yatırım ve işletme maliyetleri (B. Dogan ve diğ..,2010)

Alternatif Teknikler	Yatırım Maliyeti (USD)	İşletme Maliyeti (USD/m^3)
MF+ NF	632.949	0,6
Ozonlama	3.118.746	2,85
A.Ç+ MF +NF	1.832.013	1,49
MBR	3.761.574	0,64
Ozonlama + Aktif Çamur	6.210.184	4,17
Aktif Çamur + Ozonlama	1.711.541	1,89

Yıllık maliyet ve KOİ giderimleri karşılaştırıldığında ise en uygun sistemin kilogram KOİ başına 0,45 dolar arıtma maliyeti ile mikrofiltrasyon & nanofiltrasyon konfigürasyonu olduğu saptanmıştır (Çizelge 3.8) (B. Dogan ve diğ.,2010).

Çizelge 3.8: Maliyet etkisi analizi (B.Dogan ve diğ.., 2010)

Alternatif Teknikler	Yıllık Maliyet (USD)	Yıllık KOİ Giderimi(kg/yıl)	Maliyet Etkisi (USD/giderilen kg KOİ)
MF+ NF	632.949	0,6	0,45
Ozonlama	3.118.746	2,85	3,77
A.Ç+ MF +NF	1.832.013	1,49	0,89
MBR	3.761.574	0,64	0,42
Ozonlama + Aktif Çamur	6.210.184	4,17	5,10
Aktif Çamur + Ozonlama	1.711.541	1,89	2,05

Sıfır deşarj ve toplam atıksu geri kazanımı endüstriyel aktiviteler bazında günümüzde moda olan bir konsepttir. Yapılan bir çalışmada içme suyu temini yapılan bir alıcı ortamın yakınında kurulu metal kaplama endüstrisi atıksuyunun arıtımında sıfır deşarj yaklaşımının teknik uygulanabilirliği araştırılmıştır. İncelenen tesis yaklaşık olarak 1005000 m^2 alan üzerine kurulmuş haftada 5 gün 3211 personel ile çalışan bir metal son işlem endüstrisidir (Çizelge 3.9) (Babuna ve diğ,2006).

Çizelge 3.9: İncelenen tesisin günlük üretim kapasitesi (Babuna ve diğ..,2006)

Üretim	Günlük Kapasite
Kamyon çelik jant atölyesi	1230
Araba çelik jant atölyesi	9000
Baskı alanı	110
Sac üretim atölyesi	110
Traktör parçaları işleme atölyesi	110
Traktör parça boyama atölyesi	110
Montaj atölyesi	110
Bobin yay atölyesi	4750
Yaprak yay atölyesi	90-105
Sabitleyici yay atölyesi	800
Motor montaj atölyesi	38000

Endüstride üretim esnasında ve tesis içinde su kullanım miktarları Çizelge 3.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.10: İncelenen tesiste kullanılan su miktarı (Babuna ve diğ..,2006)

Kullanım Tipi	Miktar(m^3/gün)
Üretim prosesi	474
Soğutma suyu	448
Kaynatma suyu	50
Evsel	385
Toplam	1357

Çizelge 3.11'den anlaşılacağı üzere diğer proses atıksuları ile karşılaştırıldığında metal içeren atıksular düşük organik kirlilik ve yüksek çinko ve nikel konsantrasyonları ile karakterize edilebileceği görülmüştür. Tesiste bulunan kesikli ve sürekli atıksu kaynakları yağlı bir yapıya sahiptir. Sürekli akımlar yağ alma prosesinin durulama suları iken kesikli atıksu kaynağı yağ alma tanklarının kendi deşarjları olup yüksek yağ içeriğine sahip olduğu görülmüştür.

Atıksuyun geri kazanımı ve tekrar kullanılması için proseslerde kullanılan su kalitesi baz alınarak atıksuda bulunan bütün kirleticiler giderilmeli ve toplam çözünmüş katı seviyesi su ihtiyacını karşılayacak ölçüde kabul edilebilir seviyelere indirilmelidir. Bu çalışmada karakterizasyon sonuçları baz alınarak proseslerdeki su ihtiyaç kalitesine göre arıtma teknikleri belirlenmiştir (Babuna ve diğ..,2006).

- Kesme yağı atıksuyu; Ultrafiltrasyon + Buharlaştırma
- Boya içeren atıksu; Faz Ayırma + Kimyasal Çöktürme + Biyolojik Arıtma
- Yağlı atıksu; Çözünmüş Hava Flotasyonu + Kimyasal Çöktürme + pH Ayarlama + Biyolojik Arıtma
- Metal içeren atıksu; Kimyasal Çöktürme + pH Ayarlama
- Genel atıksu; pH Ayarlama + Biyolojik Arıtma

Çizelge 3.11: Ayrılmış akımların karakterizasyonları (Babuna ve diğ..,2006)

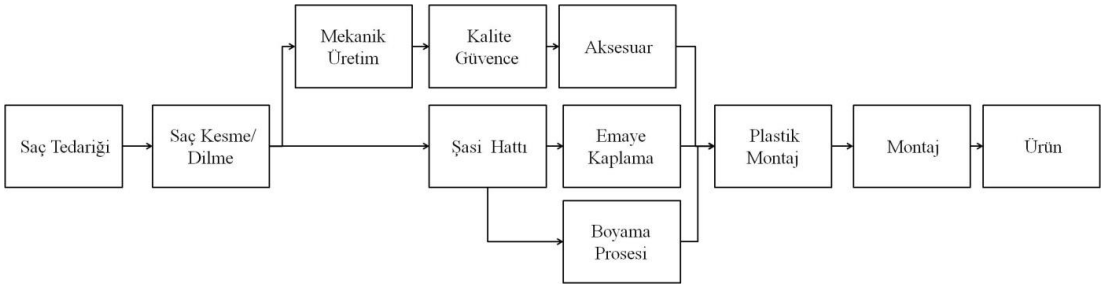
		Metal İçeren Atıksu		Yağlı Atıksu		Genel Atıksu		Boya İçeren Atıksu
Parametre	**Birim**	**Sürekli**	**Kesikli**	**Sürekli**	**Kesikli**	**Sürekli**	**Kesikli**	**Kesikli**
pH	-	6,41	6,44	9,48	10,35	9,97	8,52	7,1
KOİ	mg/L	60	<30	200	2510	45	175	1575
T.AKM	mg/L	150	125	420	680	30	315	105
Yağ&Gres	mg/L	-	-	25	430	<10	<10	-
İletkenlik	µS/cm	1850	3600	2500	10000	1300	6500	5300
Çinko	mg/L	56	4	-	-	0,1	1,2	0,45
Toplam Fe	mg/L	1	5,8	-	-	0,2	2,2	4,2
Nikel	mg/L	17,3	1	-	-	<0,2	0,3	<0,2
Toplam Cr	mg/L	-	-	-	-	<0,5	<0,5	<0,5
Cd	mg/L	-	-	-	-	-	-	<0,2
Cu	mg/L	-	-	-	-	-	-	<0,5
Florür	mg/L	18	12	-	-	0,5	3	-

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Endüstri Hakkında Genel Bilgiler

Bu çalışmada bahsedilen metal kaplama endüstri yerleşkesi Bolu İli'ndedir. İşletme bünyesinde 2200 personel mevcuttur. İşletmede vardiya sayısı değişken olup, genelde günde 2 vardiya çalışılmaktadır. Dönemsel olarak ve üretim ihtiyacına göre vardiya sayısı 3'e çıkabilmektedir. Yıllık üretim kapasitesi yaklaşık olarak 2.503.440 adet eşdeğer üründür.

İşletme metal son işleme tesisi olup, üretim prosesi gelen metallerin şekillendirilmesi, renklendirilmesinden sonra monte edilerek ürün oluşturulması prensibine daynamaktadır. Üretim prosesi genel basamakları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Üretim prosesinin basitleştirilmiş gösterimi

Üretim prosesi için gerekli olan metal levhalar istenilen boy ve ölülerde kesilmekte ve sonra üründe kullanılacağı bölgeye göre hatlara ayrılmaktadır. Bu aşamadan sonra metal levhalar üründe kullanılacağı yere göre emaye kaplama ya da boyama prosesine gönderilmektedir.

İşletmede su kaynağı olarak kuyu suyu kullanılmaktadır. Tüketilen kuyu suyunun bir kısmı doğrudan kullanılırken bir kısmı ise ters ozmos prosesinden geçirilip sertliği giderildikten sonra emaye kaplama ve boyama proseslerinde kullanılmaktadır.

4.2 Prosesler

4.2.1 Emaye kaplama prosesi

Daha önceden işlemden geçirilmiş metal levhaların üzerine ısı direncini arttırmak için emaye kaplama yapılmaktadır. Emaye kaplama bölümünde günlük olarak yaklaşık 170 m^3 girdisi ve 160 m^3 atık su oluşumu bulunmaktadır.

Tesiste ankur ve imel olmak üzere iki adet emaye proses hattı bulunmaktadır.Ankur hattı tek vardiya çalışmakta olup imel hattı üç vardiya olarak çalışmaktadır.

4.2.2 Boyama prosesi

Boyama prosesi antifinger, silver ve siyah beyaz olmak üzere üç ayrı hattan oluşmaktadır.

4.2.2.1 Antifinger hattı

Antifinger hattı iki vardiya halinde çalıştırılmaktadır. Bu hat boyunca hammade sırasıyla yağ alma, sıcak durulama, durulama-2 ve son olarak da deiyonize durulama-3 banyolarında işlem gördükten sonra ürün haline gelmektedir.

4.2.2.2 Silver hattı

Silver hattı tek vardiya olarak çalışmaktadır. Bu hatta hammadde sırasıyla yağ alma-1, yağ alma-2, durulama-1, durulama-2, durulama-3, ön deiyonize durulama, bonderite ve son deiyonize durulama banyolarında işlem gördükten sonra ürün haline getirilmektedir.

4.2.2.3 Siyah beyaz hat

SİYah beyaz hat üç vardiya çalıştırılmaktadır. Bu hat boyunca hammadde sırasıyla; ön yıkama, yağ alma-1, yağ alma-2, durulama-1, durulama-2, durulama-3, ön deiyonize durulama, bonderite ve son olarak da son deiyonize durulama-2 banyolarında işlemden geçirilerek ürüne dönüştürülmektedir.

4.2.3 Strafor

Üretilen ürünlerin ambalajlanması ve paketlenmesi için kullanılan strafor tesis içerisinde üretilmektedir. Strafor üretimi üç vardiya halinde sürekli devam etmektedir.

4.3 Analiz Yöntemleri

Deneylerde pH, askıda katı madde (AKM) ve uçucu askıda katı madde (UAKM), toplam fosfor, toplam Kjeldahl azotu (TKN), yağ ve gres, toplam demir analizleri standart yöntemlerle ölçülmüştür (AWWA, 2005).

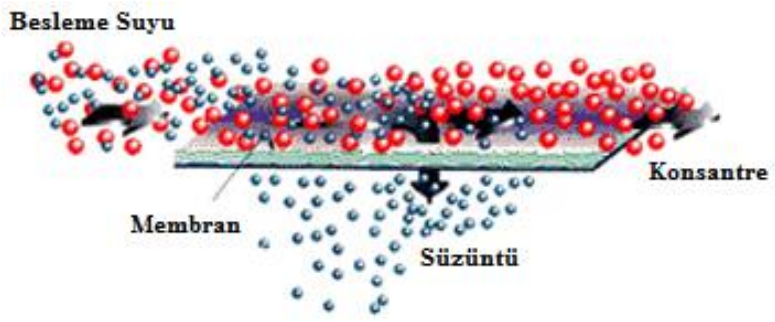
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) deneyleri ISO 6060 standartına göre yapılmıştır (ISO 6060, 1989). İletkenlik ve pH ölçümleri WTW pH/Cond 340i/SET cihazı ile yapılmıştır.

Silisyum ölçümleri "İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi"(ICP/OES) cihazı ile toplam organik karbon (TOK) ölçümleri ise TS 8195 EN 1484 standardına göre yapılmıştır. (TS 8195 EN 1484)

Florür, klorür, nitrit, nitrat, fosfat ve sülfat parametreleri Dionex ICS-1500 iyon kromatografi cihazı ile ölçülmüştür. Hazırlanan numuneler ölçüm öncesi 0,22 µm filtrelerden süzülmüştür. Gerekli olduğu durumlarda numuneler 500 µL'lik numune kaplarında çift distile su ile seyreltilmiştir.

4.4 Membran Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda seçilen akımlar debileri oranında karıştırılarak kompozit numuneler oluşturulmuştur. Oluşturulan bu numunelerde yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda çıkan kirlilik yüklerine göre bir arıtma yolu belirlenmiştir. Çapraz akışlı membran sisteminin(**Şekil 4.2**) kullanıldığı çalışmada ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz gibi membran çeşitleri kullanılmıştır.



Şekil 4.2:Çapraz akışlı membran sistemlerinin işleyişi

Çalışmalar membran türüne göre değişik basınçlarda yapılmıştır. Membranlar 7cmx23,5cm boyutlarında kesilerek hazneye yerleştirilmiştir. Ultrafiltrasyon

membranları için 3-5 bar arası, nanofiltrasyon membranlar için 7,5-10 bar arası, ters osmoz membranlar için de 20-30 bar arası çalışma basınçları ayarlanmıştır (Şekil 4.3).



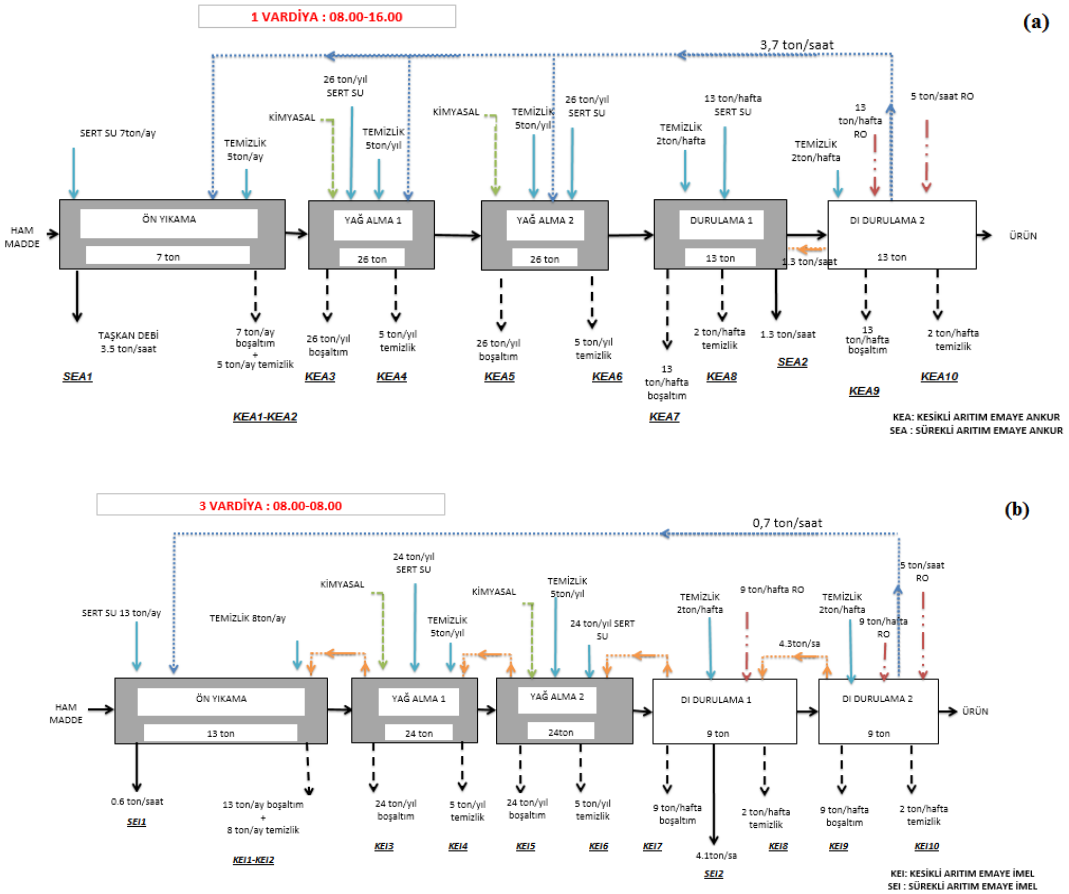
Şekil 4.3:Çapraz akışlı membran filtrasyon sistemi

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Proses ve Kirlenme Profilleri ile Karakterizasyon Çalışmaları

5.1.1 Emaye kaplama prosesi

Ankur ve imel hattında (Şekil 5.1) sürekli su ihtiyacı olduğu gibi temizlik işlemleri için de kesikli olarak adlandırabileceğimiz belirli periyotlarda oluşan su ihtiyacı vardır. Aynı şekilde atıksu oluşumunda da tankların periyodik olarak yapılan boşaltım ve temizlik işlemlerinden kaynaklı atıksu oluşumunun yanında belirli tanklardan oluşan sürekli atıksu çıkışı bulunmaktadır.



Şekil 5.1: Emaye Ankur(a) ve Emaye İmel (b) Hatları

5.1.1.1 Ankur hattı

Emaye prosesi ankur hattından meydana gelen kesikli ve sürekli atıksu akımlarının karakterizasyon çalışmaları için numune alma noktaları ve numune numaraları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Bu noktalardan alınan atıksu numumelerinin karakterizyon sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Emaye kaplama prosesi Ankur Hattı atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE	BİRİM	SEA1	KEA1	KEA7	KEA8	SEA2	KEA9	KEA10
Debi	m^3/hf	168	1,62	13	2	62,4	13	2
pH	-	7,69	7,74	6,81	7,31	7,05	7,76	7,63
iletkenlik	µS/cm	564	633	292	476	329	58	163
AKM	mg/L	273	114	110	447	29	<10	65
UAKM	mg/L	232	95	92	270	29	<10	34
KOİ	mg/L	717	342	75	869	250	<30	52
TKN	mg/L	2,4	2,2	7	27,5	5,2	<2	4,5
TOK	mg/L	225	103	33	131	130	2,3	11
T.Fe	mg/L	2,22	-	-	-	2	-	-
TP	mg/L	0,5	4,8	2,8	15,4	0,6	0,8	1,6
Yağ ve Gres	mg/L	745	80	22	139	25	57	16
Ca	mg/L	5	-	-	-	7	-	-
Mg	mg/L	1	-	-	-	1	-	-
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	16	-	-	-	22	-	-
Silisyum	mg/L	2,5	-	-	-	<0,06	-	-
Florür	mg/L	2,6	5,6	<1	1,0	<1	<1	<1
Klorür	mg/L	6,8	6,6	5,1	42,9	12,2	3,7	12,7
Nitrit	mg NO_2/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Nitrat	mg NO_3/L	<1,2	<1,2	14,4	<1,2	<1,2	2,0	10,8
Fosfat	mg PO_4/L	<2	<2	2,0	<2	<2	<2	<2
Sülfat	mg/L	4,5	3,9	3,5	11,0	6,1	1,7	5,1

Karakterizasyon sonucunda düşük organik madde içeriği ve yüksek debide atıksu oluşumu sebebiyle durulama-1 banyosundan oluşan SEA2 numaralı atıksuyun geri kazanım çalışmalarında kullanılması uygun görülmüştür.

5.1.1.2 İmel hattı

Emaye kaplama prosesi imel hattından oluşan atıksu akımlarının karkaterizasyon çalışmaları için numune alma noktaları ve numaraları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Bu noktalardan alınan atıksu numumelerinin karakterizyon sonuçları Çizelge 5.2 'de verilmiştir.

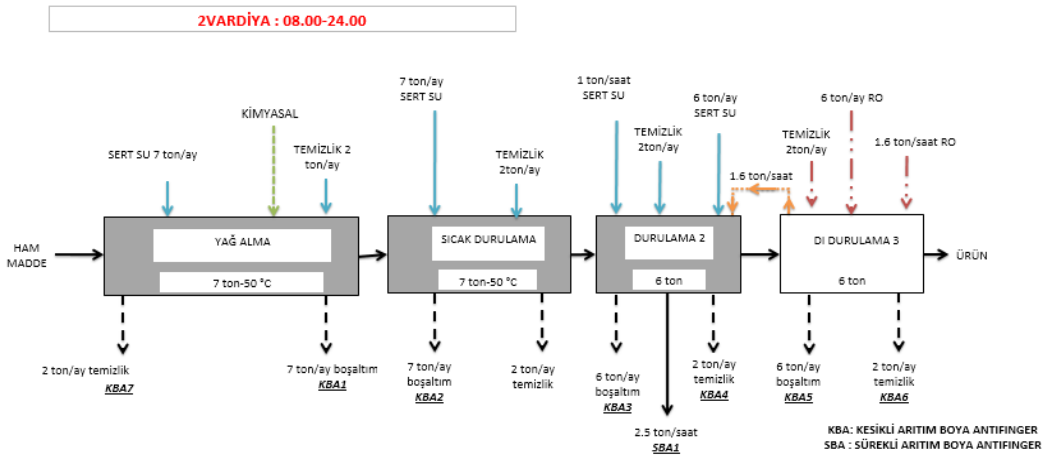
Çizelge 5.2: Emaye kaplama prosesi İmel Hattı atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE	BİRİM	SEI1	KEI1	KEI2	KEI7	KEI8	SEI2	KEI9	KEI10
Debi	m^3/hf	86,4	3	1,85	9	2	590,4	9	2
pH	-	,	8,20	7,81	7,43	8,36	9,67	7,28	7,44
iletkenlik	µS/cm	1427	1411	1633	441	658	506	263	752
AKM	mg/L	375	124	72	62	474	<10	19	421
UAKM	mg/L	239	92	65	38	169	<10	14	242
KOİ	mg/L	3749	4600	2956	962	725	525	208	358
TKN	mg/L	<2	<2	2,3	4,3	11	<2	<2	48
TOK	mg/L	1163	3255	1516	250	220	381	120	131
T.Fe	mg/L	8,53	-	-	-	-	3	-	-
TP	mg/L	1,5	1,2	5,1	4,2	21,3	0,5	0,5	13,1
Yağ ve Gres	mg/L	445	68	398	48	198	20	32	114
Ca	mg/L	7	-	-	-	-	7	-	-
Mg	mg/L	1	-	-	-	-	1	-	-
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	22	-	-	-	-	20	-	-
Silisyum	mg/L	14	-	-	-	-	0,5	-	-
Florür	mg/L	2,2	-	6,9	<1	2,9	<1	<1	2,8
Klorür	mg/L	7,0	-	9,8	4,4	72,4	3,4	4,2	55,2
Nitrit	mg NO_2/L	<1	-	1,0	<1	<1	<1	<1	17,3
Nitrat	mg NO_3/L	<1,2	-	<1,2	<1,2	29,1	<1,2	<1,2	21,5
Fosfat	mg PO_4/L	<2	-	<2	<2	28,0	<2	<2	<2
Sülfat	mg/L	10,3	-	22,3	3,1	146,3	3,8	2,1	81,0

Sonuçlar incelendiğinde düşük organik maddde içeriği ve yüksek debide (98,4 m^3/gün) atıksu oluşumu nedeniyle SEI2 numaralı deiyonize durulama-1 banyosunun atıksuyunun geri kazanım çalışmalarında kullanılması uygun görülmüştür.

5.1.2 Boyama Prosesi

5.1.2.1 Antifinger



Şekil 5.2: Boyama Antifinger Hattı

Boyama prosesi antifinger hattının (Şekil 5.2) ilk banyosu 7 ton kapasiteye sahip ve işlemlerin 50°C'de gerçekleştirildiği yağ alma banyosudur. Bu banyo ayda bir kere boşaltılarak 2 ton su ile temizlenmektedir. Temizleme sonrası 7 ton su ve kimyasal ilave edilen banyodan ayda bir defa 9 ton atıksu deşarj edilmektedir.

50°C sıcaklıkta işlemlerin yürütüldüğü sıcak durulama banyosu 7 tonluktur. Bu banyo iki ayda bir kere boşaltılarak 2 ton su ile temizlenmektedir. Sözü edilen boşaltım ve temizlik adımları nedeniyle iki ayda bir defa 9 ton atıksu çıkışı bulunmaktadır.

Durulama-2 banyosu 6 ton kapasiteye sahiptir. Ayda bir kere boşaltılıp 2 ton su ile temizlenen durulama-2 banyosuna ayrıca durulama-3 banyosundan seviye tamamlaması için su geri devrettirilmektedir. Durulama-2 banyosundan ayda bir kere 8 ton atıksu deşarj edilmektedir. Ayrıca su geri devri kaynaklı girdi nedeniyle 0,25 ton/saat düzeyinde sürekli atıksu oluşumu bulunmaktadır.

Bu hattın son banyosu olan durulama-3 banyosu 6 ton hacmindedir. Aylık olarak boşaltılarak 2 ton su ile temizlenen banyodan ayda 8 ton atıksu deşarj edilmektedir. Bu banyoya sürekli olarak 0,25 ton/saat düzeyinde ters ozmostan geçmiş su beslenmektedir. Söz konusu girdiden kaynaklanan taşkan bir önceki banyo olan durulama-2'ye geri devrettirilmekte ve daha önce değinildiği gibi durulama-2 banyosundan 0,25 ton/saat atıksu olarak atılmaktadır.

Antifinger hattından kaynaklanan atıksu akımlarının karakterizsayon çalışmaları için numune alım noktaları ve numune kodları Şekil 5.2 ‘de gösterilmiştir. Bu noktalardan alının atıksuların karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.3 ‘te verilmiştir.

Çizelge 5.3: Boyama prosesi Antifinger hattı atıksu karakterizasyonu

Parametre	**Birim**	**KBA1**	**KBA 2**	**KBA 3**	**SBA 1**	**KBA 4**	**KBA 5**	**KBA 6**
Debi	m^3/hf	1,62	1,62	1,4	240	0,46	1,38	0,46
pH	-	11,26	10,45	8,20	7,61	7,46	7,58	7,9
İletkenlik	µS/cm	56500	14280	95	226	616	19	294
AKM	mg/L	6326	117	<10	<10	322	<10	70
UAKM	mg/L	5449	79	<10	<10	272	<10	53
KOİ	mg/L	209370	3755	<30	<30	395	<30	358
TKN	mg/L	118	3	<2	<2	32	<2	6
TOK	mg/L	60000	13500	3	2	120	7	120
T. Fe	mg/L	-	-	<0,5	<0,5	15	<0,5	2
TP	mg/L	1090	245	0,3	0,8	4,5	0,2	1,5
Yağ ve Gres	mg/L	3320	<10	ND	ND	<10	ND	<10
Ca	mg/L	-	-	-	32	90	-	-
Mg	mg/L	-	-	-	4	13	-	-
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	-	-	-	97	280	-	-
Silisyum	mg/L	-	-	<0,06	<0,06	5,77	<0,06	1,27
Florür	mg/L	3,8	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Klorür	mg/L	528	99	30	25	77	1	26
Nitrit	mg NO_2/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Nitrat	mg NO_3/L	77	49	10	6	3	<1,2	13
Fosfat	mg PO_4/L	1282	448	29	<2	7,6	<2	2
Sülfat	mg SO_4/L	276	171	13	16	15	<1	17

Karakterizasyon sonucu düşük organik madde içeriği ve yüksek debide (40m3/gün) olması nedeniyle durulama-2 banyosundan oluşan SBA1 numaralı atıksuyun geri kazanım çalışmalar için kullanılması uygun görülmüştür.

5.1.2.2 Silver

Boyama prosesi silver hattının ilk banyosu 6 ton kapasiteli ve 50°C sıcaklıkta işlemlerin gerçekleştirildiği yağ alma-1 banyosudur. 6 ayda bir boşaltılan bu banyo

boşaltım sonrası 2 ton su ile temizlenmektedir. Boşaltım ve temizleme işlemlerinden 6 ayda bir toplam 8 ton atıksu oluşmaktadır. Banyo doldurulurken kimyasallar banyoya ilave edilmektedirler. Ayrıca yağ alma-1 banyosuna, durulama-1 banyosunun taşkanından da girdi bulunmaktadır.

Yağ alma-1 banyosuna benzer özellikler taşıyan yani 6 ton kapasiteye sahip ve 50°C sıcaklıkta işlemlerin yürütüldüğü yağ alma-2 banyosu da 6 ayda bir defa boşaltılarak 2 ton su ile temizlenmektedir. Bu nedenle yağ alma-2 banyosundan 6 ayda bir 8 ton atıksu deşarj edilmektedir. Yağ alma-2 banyosuna da, durulama-1 banyosuna seviye tamamlamak için su geri devrettirilmektedir.

4 ton kapasiteye sahip olan durulama-1 banyosu haftada bir kere boşaltılarak 1 ton su ile temizlenmekte, bu işlem nedeniyle durulama-1 banyosundan haftada bir 5 ton kesikli atıksu deşarj edilmektedir. Ayrıca durulama 2 banyosu taşkanının durulama-1 banyosuna beslenmesi sonucu, durulama-1 banyosundan 0,75 ton/saat düzeyinde sürekli atıksu çıkışı bulunmaktadır.

Durulama-2 banyosu 4 tonluktur ve 2 haftada bir boşaltılarak 1 ton su ile temizlenmektedir. Boşaltım ve temizleme işlemleri sonucu durulama-2 banyosundan 2 haftada bir defa toplam 5 ton atıksu oluşmaktadır. Durulama-3 banyosunun taşkanı durulama-2 banyosuna; durulama-2 banyosunun taşkanı ise durulama-1 banyosuna beslenmektedir.

10 tonluk durulama-3 banyosu 2 haftada bir kere boşaltılmakta ve boşaltımı takiben 2 ton su ile temizlenmektedir. Boşaltım ve temizlik işlemleri sonucu bu banyodan 2 haftada bir defa 12 ton atıksu deşarj edilmektedir. Durulama-3 banyosuna ayrıca 1 ton/saat düzeyinde sürekli su girdisi bulunmaktadır. Bu girdinin taşkanı durulama-2 banyosuna; durulama-2 banyosunun taşkanı ise durulama-1 banyosuna beslenmekte ve sonuçta durulama 1 banyosundan yukarıda değinildiği gibi 0,75 ton/saat atıksu çıkışı olmaktadır.

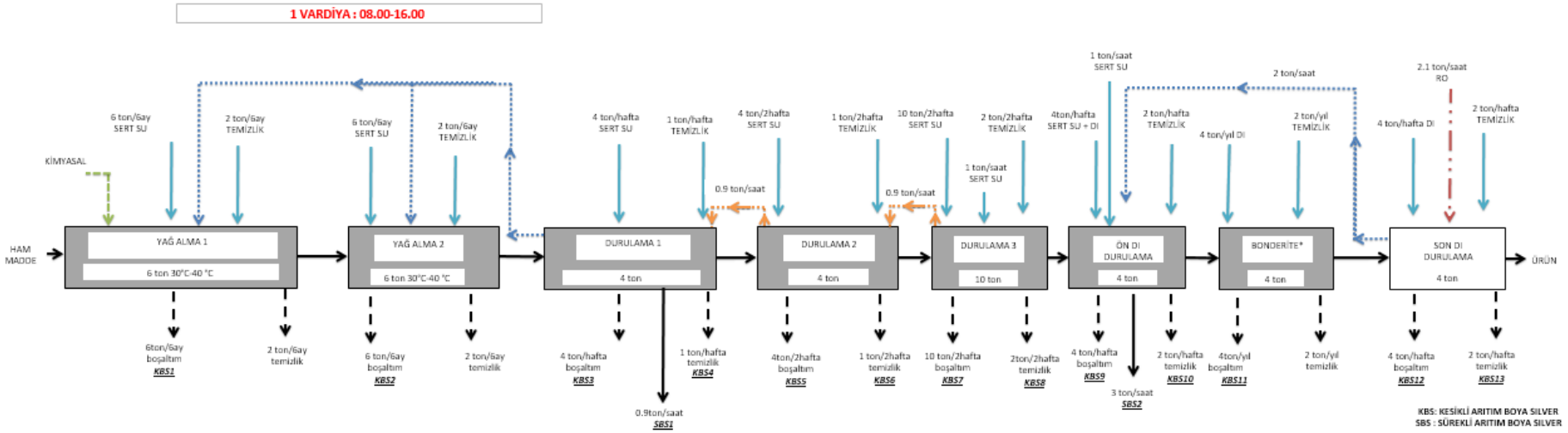
Ön deiyonize durulama banyosu 4 ton kapasitesine sahiptir. 6 ayda bir kere boşaltılarak 2 ton su ile temizlenen ön deiyonize durulama banyosundan 6 ayda bir defa 6 ton kesikli atıksu deşarjı bulunmaktadır. Ayrıca son deiyonize durulama taşkanının, ön deiyonize durulama banyosuna beslenmesi nedeniyle ön deiyonize durulama banyosundan 2 ton/saat debisinde sürekli atıksu çıkışı vardır.

4 ton kapasitesi bulunan bonderite banyosu yılda bir defa boşaltılmakta ve 2 ton su kullanılarak temizlenmektedir. Banyo daha sonra 4 ton ters osmozdan geçmiş su ile beslenmektedir. Bonderite banyosundan yılda bir kere olmak üzere 6 ton atıksu oluşmaktadır. Ayrıca bonderite banyosuna son deiyonize durulama banyosu taşkanından su seviyesi tamamlanması amacı ile bir miktar girdi de bulunmaktadır. Bonderite banyosuna kimyasal ilaveleri yapılmaktadır.

Boyama prosesi silver hattının son banyosu olan son deiyonize durulama banyosu 4 tonluktur. Boşaltılarak 6 ayda bir 2 ton su ile temizlenen bu banyodan 6 aylık periyodlarda toplam 6 ton atıksu oluşmaktadır. Temizlik sonrası 4 ton deiyonize su ile beslenen son deiyonize durulama banyosuna 2,1 ton/saat ters osmozdan geçmiş su girdisi vardır. Bu girdiden kaynaklı taşkan ise bonderite ve ön deiyonize durulama banyolarına geri devrettirilmekte, daha sonra oluşan 2 ton/saat'lik atıksu ise ön deiyonize durulama banyosundan deşarj edilmektedir.

Silver hattından kaynaklanan atıksu akımlarının karakterizsayon çalışmaları için numune alım noktaları ve numune kodları Şekil 5.3‘te gösterilmiştir. Bu noktalardan alının atıksuların karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.4‘te verilmiştir.

Karakterizasyon sonuçları incelediğinde düşük organik madde içeriği ve yüksek debide ($24 m^3$/gün) olması sebebiyle SBS2 numaralı ön deiyonize durulama banyosunun atıksuyunun geri kazanıma uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3: Boyama Silver Hattı

Çizelge 5.4: Boyama prosesi Silver hattı atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE		**KBS1**	**KBS2**	**KBS3-**	**SBS1**	**KBS4**	**KBS5**	**KBS6**	**KBS7**	**KBS8**	**KBS9-**	**SBS2**	**KBS10**	**KBS11**	**KBS12**	**KBS13**
Debi	m^3/hf	0,23	0,23	4	43,2	1	2	0,5	5	1	4	144	1	0,08	4	2
pH	-	11,52	10,53	8,63	9,85	7,88	8,11	7,79	8,58	8,53	7,98	8,27	8,13	4,36	5,66	7,58
İletkenlik	µS/cm	23400	24500	3327	1917	2481	785	755	668	668	284	286	382	377	25	207
AKM	mg/L	127	254	110	86	561	<10	152	<10	<10	<10	<10	57	<10	<10	35
UAKM	mg/L	71	174	84	71	395	<10	145	<10	<10	<10	<10	21	<10	<10	13
KOİ	mg/L	20386	50000	4534	1750	3850	<30	100	45	<30	<30	<30	<30	36	<30	<30
TKN	mg/L	20	20	27	3	21	<2	4,1	<2	<2	<2	<2	<2	3,6	<2	5
TOK	mg/L	12860	17900	1720	520	1294	1,4	28,4	8,9	2	3	<0,05	1	8	2	1
T. Fe	mg/L	25	14	1	0	5	<0,5	4	<0,5	2	<0,5	1	18	-	<0,5	14
TP	mg/L	5,0	5,0	0,4	0,3	1,1	<0,2	0,4	0,2	0,4	1,0	<0,2	0,8	0,4	0,2	7,1
Yağ ve Gres	mg/L	49	110	30	50	80	-	30	-	<10	-	-	<10	<10	-	-
Ca	mg/L	-	-	89	91	243	145	160	86	97	-	47	-	-	4	20
Mg	mg/L	-	-	15	14	33	22	26	15	14	-	7	-	-	1	3
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	-	-	286	286	746	455	508	277	302	-	148	-	-	14	61
Silisyum	mg/L	-	-	7,6		5,2	5,9	4,7	5,9	5,7	0,1	<0,06	1,27	-	<0,06	<0,06
Florür	mg/L	4	2	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	2	1	2	60	3	5
Klorür	mg/L	118	11	79	80	82	78	77	64	78	31	37	40	32	2	22
Nitrit	mg NO_2/L	19	2	<1	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	<1
Nitrat	mg NO_3/L	6	17	2	<1,2	43	22	8	30	42	13	14	23	12	2	30
Fosfat	mg PO_4/L	123	18	<2	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Sülfat	mg SO_4/L	147	1	19	41	189	23	78	28	34	9	21	17	8	1	39

5.1.2.3 Siyah beyaz hat

Boyama prosesi siyah beyaz hattın ilk banyosu ön yıkama banyosuna durulama 1 banyosu kaynaklı su girdisi bulunmaktadır. Ön yıkama banyosundan 0,25 ton/saat düzeyinde sürekli atıksu kaynaklanmaktadır.

18 ton kapasiteye sahip ve işlemlerin 50-60°C sıcaklıkta gerçekleştirildiği, yağ alma-1 banyosu 6 ayda bir defa boşaltılmakta ve 5 ton su ile temizlenmektedir. Bu banyodan boşaltma ve temizleme işlemleri nedeniyle 6 ayda bir 23 ton atıksu deşarj edilmektedir. Ayrıca kimyasal ilaveleri de yapılan yağ alma-1 banyosuna durulama-1 banyosu taşkanından girdi bulunmaktadır.

22 tonluk, 50-60°C'de işlemlerin yürütüldüğü yağ alma-2 banyosu 6 ayda bir defa boşaltılmakta ve 5 ton su ile temizlenmektedir. Söz konusu banyodan boşaltma ve temizleme işlemleri nedeniyle 6 ayda bir 27 ton atıksu kaynaklanmaktadır. Bu banyoya ayrıca dolum sırasında 22 ton su ile birlikte kimyasal ilaveleri de yapılmaktadır. Yağ alma-2 banyosuna da durulama-1 banyosundan su geri devri vardır.

Durulama-1 banyosu 10 ton hacmindedir. Bu banyoda 25-30°C'de sıcaklık altında işlemler yürütülmektedir. Haftada bir boşaltılarak 2 ton su ile temizlenen durulama-1 banyosundan haftalık 12 ton kesikli atıksu kaynaklanmaktadır. Bu atıksuya ilave olarak, durulama 2 banyosundan geri devrettirilen su girdisi nedeniyle, durulama 1 banyosundan 0,75 ton/saat düzeyinde sürekli atıksu çıkışı bulunmaktadır.

8 tonluk durulama-2 banyosu 2 haftada bir boşaltılarak 2 ton su ile temizlenmektedir. Boşaltım ve temizlik işlemleri sonucu 2 haftada bir 10 ton atıksu deşarj edilmektedir. Durulama-2 banyosuna, durulama 3 banyosundan taşkan su girdisi bulunmaktadır.

Durulama-3 banyosu 30 tonluk kapasiteye sahiptir. 3 haftada bir boşaltılarak 5 ton su ile temizlenen durulama-3 banyosundan boşaltım ve bunu izleyen temizleme işlemleri nedeniyle 3 haftada bir kere 35 ton atıksu kaynaklanmaktadır. Durulama-3 banyosuna ayrıca 3 ton/saat düzeyinde sürekli su girdisi vardır. Bu girdi banyodan taşkan halinde durulama-2 banyosuna, durulama-2 banyosundan da taşkan halinde durulama-1 banyosuna beslenmekte ve durulama-1 banyosundan 0,75 ton/saat sürekli atıksu olarak deşarj edilmektedir.

10 ton kapasiteli ön deiyonize durulama banyosu 6 ayda bir boşaltılarak 2 ton su ile temizlenmektedir. Boşaltım ve temizlik sonrası banyodan 6 ayda bir 12 ton kesikli

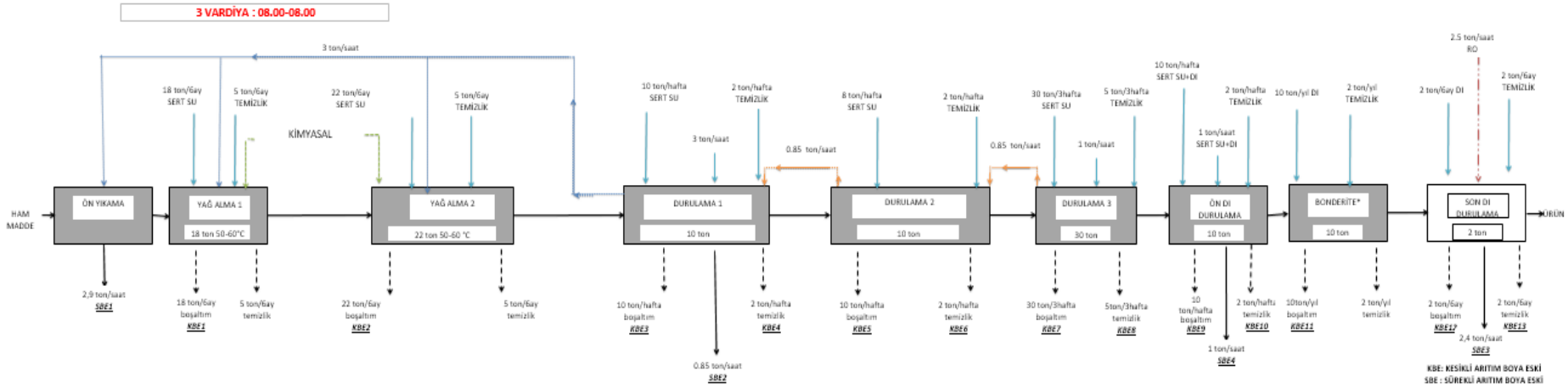
atıksu çıkmaktadır. Bu banyo tekrar doldurulurken sert su ile karıştırılmış ters osmoz (RO) arıtılmış suyu kullanılmaktadır. Banyoya ayrıca son deiyonize durulamadan da girdi bulunmaktadır.

10 tonluk bonderite banyosu yılda bir kere 2 ton su ile temizlenerek temizlik sonrası deiyonize su ile doldurulmaktadır. Bonderite banyosundan yılda bir defa 12 ton atıksu çıkışı vardır. Ön deiyonize durulama banyosu gibi bonderite banyosuna da son deiyonize durulama taşkanı beslenmektedir. Bonderite banyosuna kimyasal ilaveleri yapılmaktadır.

Son deiyonize durulama banyosu 2 ton kapasiteye sahiptir. 6 ayda bir defa boşaltılarak 2 ton su ile temizlenen son deiyonize durulama banyosundan 6 aylık periyodlarda 4 ton kesikli atıksu çıkışı vardır. Boşaltım ve temizlik işlemleri sonrası 2 ton ters ozmostan geçmiş su ile doldurulan son deiyonize durulama banyosuna bu girdinin yanı sıra 2,5 ton/saat seviyesinde ters ozmostan geçmiş su beslenmektedir. Söz konusu sürekli besleme nedeniyle bu banyodan 2 ton/saat debiye sahip atıksu deşarjı bulunmaktadır. Geriye kalan 0,5 ton/saat'lik taşkan bonderite ve ön deiyonize durulama banyolarına geri devrettirilerek bu banyolardaki su seviyesi tamamlanmaktadır.

Siyah beyaz hattından kaynaklanan atıksu akımlarının karakterizasyon çalışmaları için numune alım noktaları ve numune kodları Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Bu noktalardan alının atıksuların karakterizasyon sonuçları Çizelge 5.5 'te verilmiştir.

Karakterizasyon sonuçları incelediğinde düşük organik madde içeriği ve yüksek debide olmaları sebebiyle SBE3(57,6m^3/gün) ve SBE4(24m3/gün) numaralı son deiyonize ve ön deiyonize durulama banyolarının atıksularının geri kazanıma uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 5.4: Boyama Siyah Beyaz hattı

Çizelge 5.5: Boyama prosesi Siyah Beyaz hattı atıksu karakterizasyonu

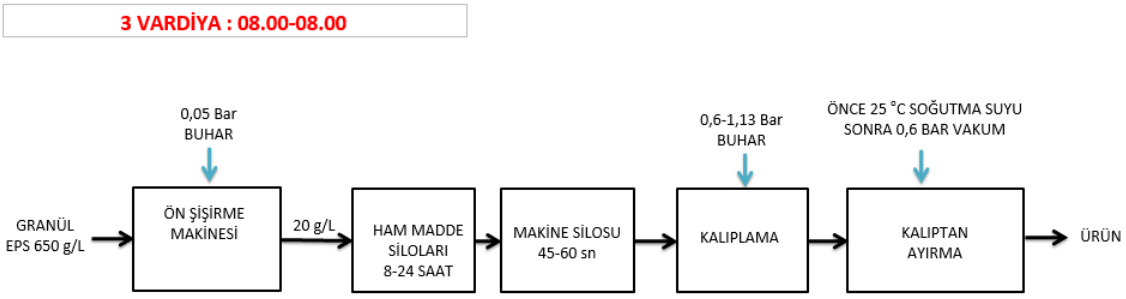
PARAMETRE		SBE1	KBE1	KBE2	KBE3	SBE2	KBE4	KBE5	KBE6	KBE7	KBE8	KBE9	SBE4	KBE10	KBE11	KBE12	SBE3	KBE13
Debi	m^3/hf	418	0,7	0,85	10	122	2	10	2	10	1,67	10	144	2	0,19	0,4	346	0,08
pH	-	8,21	10,24	10,25	9,11	8,99	7,28	8,94	7,56	8,08	7,92	7,20	8,04	7,15	5,06	7,27	7,14	6,97
iletkenlik	µS/cm	1621	1834	15630	3510	1308	1834	1589	1821	1465	7248	271	164	293	320	34	20	94
AKM	mg/L	13	399	525	154	48	485	13	1646	<10	679	68	<10	257	257	57	<10	244
UAKM	mg/L	13	278	485	137	38	335	10	1033	<10	424	50	<10	134	52	24	<10	78
KOİ	mg/L	226	37180	44573	3500	130	1041	42	2316	140	830	66	<30	240	1096	<30	<30	96
TKN	mg/L	6,8	240	160	48	7	42	-	-	7	-	4	<2	-	10	<2	<2	
TOK	mg/L	23,4	16550	15550	1227	35	205	24	532	32	41	11	0,75	24	375	1	0,2	9,4
T. Fe	mg/L	-	30	3000	24	<0,5	13	2	14	1	43	3	1	36	1875	28	<0,5	65
TP	mg/L	2,2	220	490	45	4	51	-	-	4	-	2	<0,2	-	10	0,3	0,37	-
Yağ ve Gres	mg/L	-	-	-	164,0	90,0	167,0	-	172,0	98,9	17,7	20,0	22,0	-	-	<10	<10	<10
Ca	mg/L	-	-	-	25,0	16,1	25,6	-	32,0	17,0	2,4	3,0	4,0	-	-	1,4	0,3	0,3
Mg	mg/L	-	-	-	514,2	292,1	524,2	-	563,3	318,0	54,3	62,5	71,7	-	-	17,6	7,9	7,8
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	<10	735	2350	760	20	215	<10	560	30	130	-	-	25	-	-	-	-
Silisyum	mg/L	-	-	-	<0,06	<0,06	-	13,88	21	13,9	6,21	5,5	<0,06	-	-	<0,06	<0,06	<0,06
Florür	mg/L	<1	1	2	1	<1	<1	<1	1	1	<1	1	1	<1	16	<1	3	2
Klorür	mg/L	67	575	289	104	81	92	81	79	50	71	46	18	26	7	1	2	8
Nitrit	mg NO_2/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	47	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Nitrat	mgNO_3/L	29	5	21	10	6	69	31	15	2	2	8	6	27	<1,2	<1,2	<1,2	16
Fosfat	mg PO_4/L	3	396	184	27	14	50	3	17	10	3	30	3	<2	3	<2	<2	<2
Sülfat	mg SO_4/L	26	14	57	3	32	98	23	16	11	21	17	15	16	3	2	1	11

5.1.3 Strafor

Strafor üretiminde ilk adım ön şişirme makinasında gerçekleştirilir. Ön şişirme makinasına giren yoğunluğu 650 g/L olan granül EPS (Expanded Polystyrene; Genleştirilmiş Polistiren), 0,05 bar basınçlı buhar ile işlem gördükten sonra 20 g/L'lik EPS'ye dönüşür. Ürün homojenizasyonunu sağlamak için 20 g/L yoğunluktaki EPS ham madde silolarında 8 ile 24 saat arasında bekletilir. EPS kalıp makinası silosuna alınan ve bu siloda 45-60 saniye bekletilen EPS kalıplama işlemine girer. Kalıplamada 0,6-1,3 bar basınçlı buhar ile strafor şekillendirilir. Bu esnada alüminyum kalıba yapışan strafor soğutma suyu ile soğutulur, daha sonra vakumlama yapılarak kalıptan ayrılır. 25^{o}C ile kalıba verilen soğutma suyu alüminyum levha ile strafor arasında bir su filmi oluşturur ve 75°C sıcaklıktaki alüminyum levhayı soğuturken su ısınır. Isınan su kalıp içerisine (-) 0,6 bar'lık vakum uygulanarak buharlaştırılır ve kuru strafor mekanik iticiler yardımıyla kalıptan düşürülür.

Buhar kazan suyunun iletkenliği 5000 µS'nin üstüne çıkınca kazan suyu blöfü gerçekleştirilir. Hem kazan suyu blöfü hem de soğutma suyu blöfü aynı tankta toplanarak arıtmaya yollanır.

Strafor üretiminde (Şekil 5.5) kazan, enjeksiyon makinesi ve soğutma tanklarından atıksu oluşmaktadır. Prosesten alınan atıksu karakterizasyonu Çizelge 5.6'da gösterilmiştir. Oluşan atıksuyun organik madde içeriği oldukça düşüktür.



Şekil 5.5: Strafor hattı

Çizelge 5.6: Strafor üretiminden kaynaklanan atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE	BİRİM	STRAFOR
pH		10,84
iletkenlik	µS/cm	1877
AKM	mg/L	14
UAKM	mg/L	10
KOİ	mg/L	<30
TOK	mg/L	12
TKN	mg/L	-
TP	mg/L	0,3
T. Fe	mg/L	<0,5
Ca	mg/L	5
Mg	mg/L	5
T. Sertlik	mg $CaCO_3$/L	32
Florür	mg/L	<1
Klorür	mg/L	251
Nitrit	mg NO_2/L	1,3
Nitrat	mg NO_3/L	74
Fosfat	mg PO_4/L	<2
Sülfat	mg/L	102

5.2 Geri Kazanım İçin Seçilen Atıksu Akımlarının Karakterizasyonu

Boyama ve emaye kaplama prosesleri atıksu karakterizasyonları incelenerek, geri kazanıma uygun akımlar belirlenmiştir ve bu akımlar debileri oranında karıştırılarak kompozit numuneler elde edilmiştir.

Boyama prosesi;

- Antifinger hattı durulama-2 banyosundan oluşan sürekli atıksu SBA1 40m3/gün
- Silver hattı ön deiyonize durulama banyosundan oluşan sürekli atıksu SBS2 24m3/gün
- Siyaz beyaz hattı son deiyonize durulama banyosundan oluşan sürekli atıksu SBE3 57,6m3/gün

- Siyah beyaz hattı ön deiyonize durulama banyosundan oluşan sürekli atıksu SBE4 24m3/gün

Emaye kaplama prosesi;

- Ankur hattı durulama-1 banyosundan oluşan sürekli atıksu SEA2 10,4 m^3/gün
- İmel hattı deiyonize durulama-1 banyosundan oluşan sürekli atıksu SEI2 98,4m^3/gün

Boyama prosesinin oluşan atıksu miktarı 1539 m^3/haftadır. Geri kazanım için seçilen akımlar toplandığında elde edilen miktar 873,6 m^3/haftadır. Geri kazanım potansiyeli hesaplandığında boyama prosesinin yaklaşık olarak %57'si geri kazanılabilmektedir. Boyama prosesi kompozit numunesinin karakterizasyonu Çizelge 5.7**'**de verilmiştir. Çizelgeya bakıldığında kompozit numunesinin düşük konsantrasyonlarda organik ve inorganik kirleticiler içermekte olduğu ve bu yüzden geri kazanıma uygun olduğu görülmüştür.

Emaye kaplama prosesinin oluşan atıksu miktarı 963 m^3/haftadır. Geri kazanım için seçilen akımlar toplandığında elde edilen miktar 652,8 m^3/haftadır. Geri kazanım potansiyeli hesaplandığında boyama prosesinin yaklaşık olarak %67'si geri kazanılabilmektedir. Emaye kaplama prosesi kompozit numunesi atıksu karakterizasyon sonuçları

Çizelge 5.9'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında emaye kompozit numunesinin yüksek konsantrasyonlarda organik madde (KOİ, TOK) içerdiği bu yüzden geri kazanım öncesi organik kirleticileri giderme ihtiyacının olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.7: Boyama kompozit atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE	**BİRİM**	**Kampanya Set**	
		SET 1	**SET 2**
pH	-	7,07	6,93
iletkenlik	µS/cm	146,7	93
AKM	mg/L	<10	<10
UAKM	mg/L	<10	<10
KOİ	mg/L	<30	<30
TKN	mg/L	<2	<2
TOK	mg/L	2,3	1,35
T.Fe	mg/L	<0,5	1,35

Çizelge 5.8(devam): Boyama kompozit atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE	BİRİM	Kampanya Set	
		SET 1	SET 2
TP	mg/L	0,9	<0,2
Yağ ve Gres	mg/L	-	-
Ca	mg/L	13,5	5,98
Mg	mg/L	3,1	0,63
T. Sertlik	mg$CaCO_3$/L	46,5	17,59
Silisyum	mg/L	<0,06	<0,06
Florür	mg/L	1,3	1,7
Klorür	mg/L	12,2	5,7
Nitrit	mgNO_2/L	<1	<1
Nitrat	mgNO_3/L	4,8	3,3
Fosfat	mgPO_4/L	<2	<2
Sülfat	mg/L	3,9	3

Çizelge 5.9: Emaye kaplama prosesi kompozit atıksu karakterizasyonu

PARAMETRE	BİRİM	Kampanya Set	
		SET 1	SET 2
pH	-	9,19	9,5
iletkenlik	µS/cm	615	780
AKM	mg/L	<10	40
UAKM	mg/L	<10	28
KOİ	mg/L	661	850
TKN	mg/L	<2	<5
TOK	mg/L	162	370
T.Fe	mg/L	<0,5	4,4
TP	mg/L	0,5	1,3
Yağ ve Gres	mg/L	17	95
Ca	mg/L	6	0,97
Mg	mg/L	1	1,73
T. Sertlik	mg $CaCO_3$/L	18	10
Silisyum	mg/L	<0,06	<0,06
Florür	mg/L	<1	<1
Klorür	mg/L	4,3	7,5
Nitrit	mg NO_2/L	<1	<0,12
Nitrat	mg NO_3/L	<1,2	4
Fosfat	mg PO_4/L	<2	9,5
Sülfat	mg/L	4,0	7

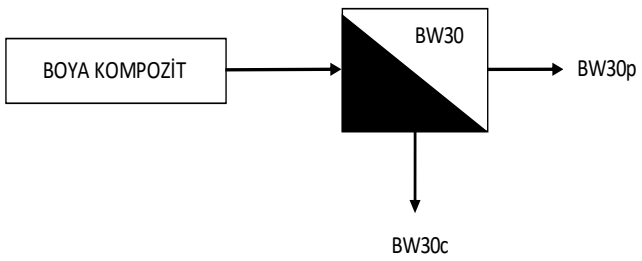
6. ARITILABİLİRLİK ÇALIŞMALARI

6.1 Deneysel Yaklaşım

Yaptığımız çalışma kapsamında proseslerden kaynaklı atıksuların geri kazanımı için laboratuvar ölçekli membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Bu kapsamda ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) membranları kullanılmıştır. NF-RO membranları yüksek (15-30 bar) basınçta UF membranları ise düşük (3-5 bar) basınçta çalıştırılmıştır. Deneylerde UF010, NF90, NF270 ve BW30 membranları kullanılmıştır.

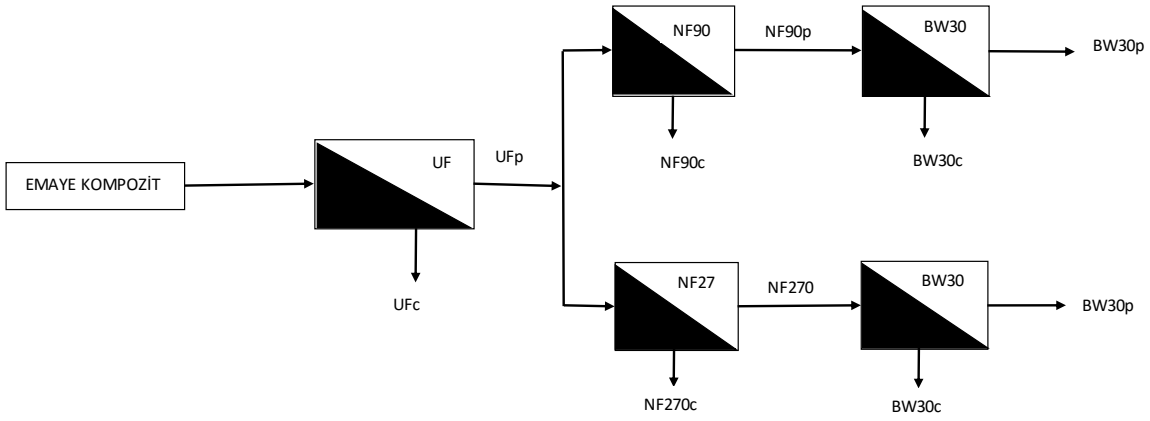
Boyama ve emaye kaplama proseslerinden elde edilen kompozitler membranlar ile arıtılmış ve akı ölçümleri de incelenerek çıkış suyu analizleri yapılarak geri kazanıma uygunluğu irdelenmiştir.

Boyama prosesi kompozit numune SET 1 karakterizasyonu incelendiğinde atıksuyun temiz özellikte olduğu görülmüş ve direkt olarak ters osmoz (BW30) membranı uygulanmıştır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1: Boyama prosesi membran arıtılabilirlik deneyi

Emaye kaplama prosesi için hazırlanan kompozit numune SET 1 karakterizasyonu incelendiğinde askıda katı madde (AKM) parametresi düşük olmasına rağmen organik kirlilik yükünün yüksek olduğu görülmüştür. Bu yüzden membranlar ile geri kazanım potansiyeli araştırılırken UF, NF ve RO tipi membranların konfigürasyonları uygulanmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: Emaye kaplama prosesi membran arıtılabilirlik deneyleri

6.2 Arıtılabilirlik Performans Değerlendirmesi ve Akı Ölçümleri

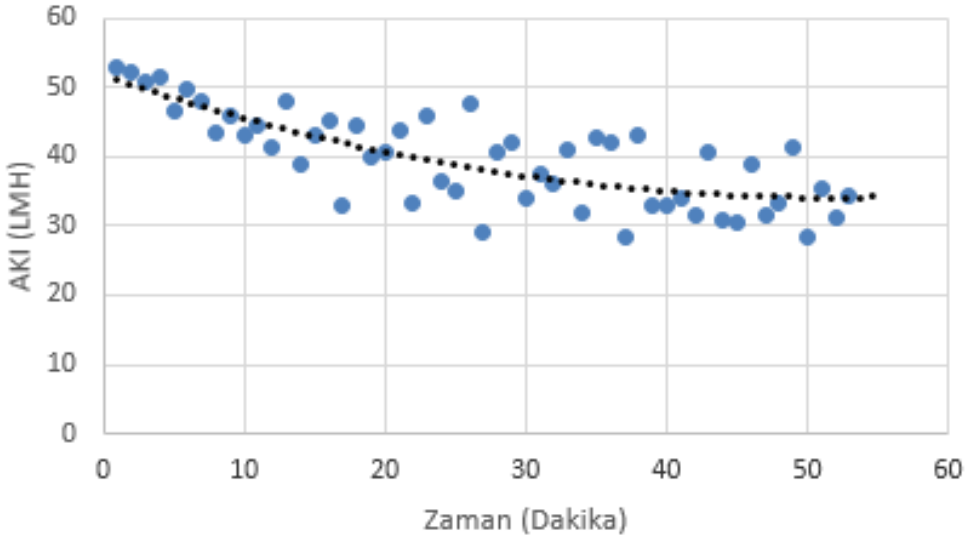
6.2.1 Boyama prosesi

Arıtılabilirlik performansları incelenirken tesis tarafından istenilen proses kullanım su kaliteleri göz önüne alınmıştır (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1: Boyama prosesi kullanılan su analizi

PARAMETRE	BİRİM	YAZ	KIŞ
pH		6,0	6,0
İletkenlik	µS/cm	11	7,0
Klorür	mg/L	0,9	0,5
T.Sertlik	dH^o	0,38/0,02	0,005
Nitrit	mg/L	0	0,15
Nitrat	mg/L	16	0,054
SO_4	mg/L	10,7	0,155
Ca	mg/L	0,121	0,127
Mg	mg/L	0,019	0,01
Si	mg/L	0,232	0,21
Toplam Fe	mg/L	0	0
PO_4	mg/L	0	0

Boyama prosesinde kaynaklanan atıksu 30 bar basınçla işletilen BW30 membranına tabi tutulmuştur. Filtrasyon işlemi yaklaşık 1 saat sürmüştür.1 saat sonunda başlangıç akısı 53 LMH'tan 34LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.3).



Şekil 6.3: Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30) (SET 1)

Uygulanan deney sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2'de verilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda 146,7 µS/cm iletkenlik değeri membran çıkışında 56 µS/cm değerine düşmüştür. Klorür, nitrat ve sülfat değerlerinde de düşüş görülmektedir.

Çıkış kalitesi özellikle iletkenlik parametresi açısından incelendiğinde istenilen geri kazanım kalitesini sağlamadığı görülmüştür. Bu sebeple SET 2 çalışmalarında UF membranından geçtikten sonra çeşitli konfigürasyonlar denenmiştir (Şekil 6.4).

Çizelge 6.2: Boyama prosesi BW30 membranı kompozit ve süzüntü analiz değerleri (SET 1)

Parametreler	**Birim**	**Boyama Prosesi (Kompozit) SET1**	**BW30 (Süzüntü)**
pH	-	7,07	7,67
İletkenlik	µS/cm	146,7	56
AKM	mg/L	<10	-
UAKM	mg/L	<10	-
KOİ	mg/L	<30	<30
TKN	mg/L	<2	-
TOK	mg/L	2,3	-
T.Fe	mg/L	<0,5	<0,5

Çizelge 6.2 (devamı): Boyama prosesi BW30 membranı kompozit ve süzüntü analiz değerleri (SET 1)

Parametreler	Birim	Boyama Prosesi (Kompozit) SET1	BW30 (Süzüntü)
TP	mg/L	0,9	-
Ca	mg/L	13,47	-
Mg	mg/L	3,06	-
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	46,5	-
Silisyum	mg/L	<0,06	-
Florür	mg /L	1,3	<1
Klorür	mg/L	12,2	6,6
Nitrit	mg NO_2/L	<1	<1
Nitrat	mg NO_3/L	4,8	<1.2
Fosfat	mg PO_4/L	<2	<2
Sülfat	mg SO_4/L	3,9	1,1

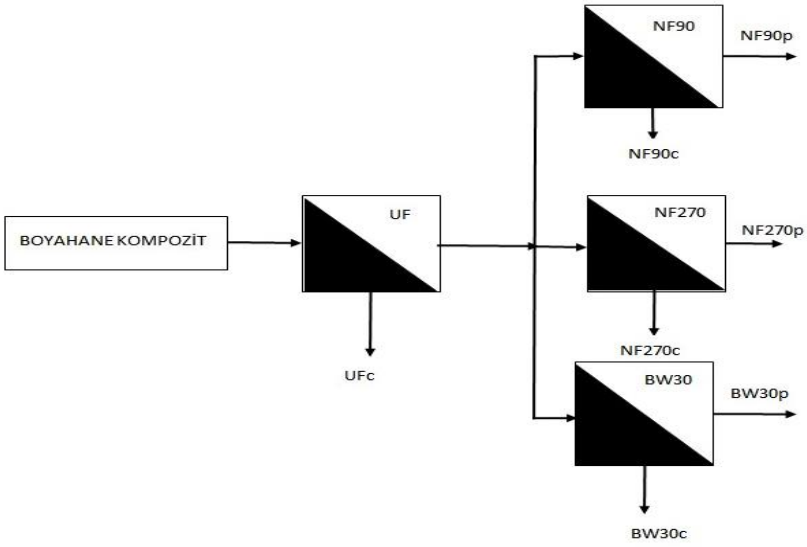
Boyama prosesindne elde edilen kompozit numune 3-5 bar basınçta işletilen UF membrana tabi tutulmuştur. İşlem 4 bar sabit basınçta 1 ssat sürmüş ve başlangıç akısı 1200 LMH'tan 400 LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.5).

UF membran çıkışı ise ayrı ayrı NF90, NF270 ve BW30 membranlarından geçirilmiştir. NF90 deneyi 7,5 bar basınçla 1 saat sürmüş ve 1 saat sonunda başlangıç akısı 480 LMH'tan 30 LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.6).

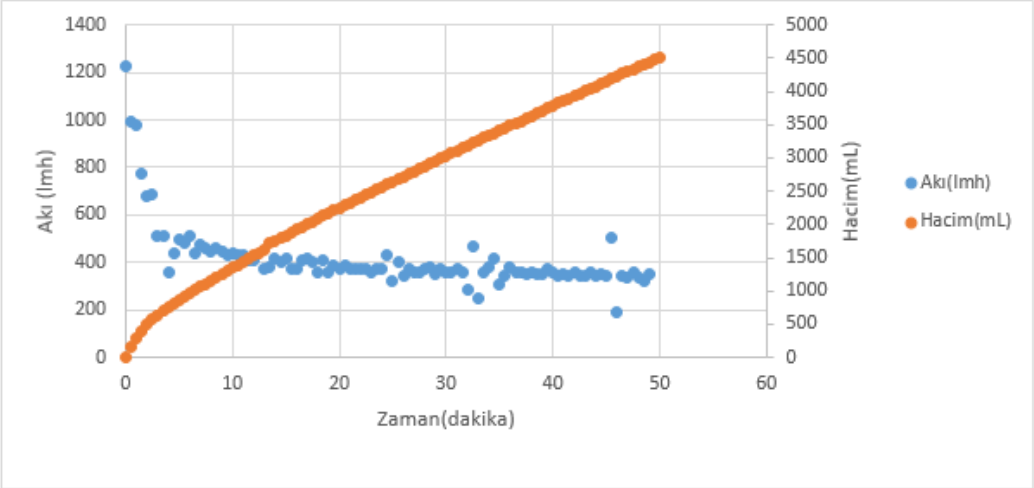
Aynı şekilde UF membranından çıkan süzüntü suyu NF270 membranından geçirilmiştir. Deney yaklaşık 1 saat sürmüştür ve başlangıç akısı 1 saat sonar 120 LMH'tan 160 LMH seviyesine yükselmiştir (Şekil 6.7).

Son olarak UF süzüntü suyu BW30 membranından geçirilmiştir. BW30 deneyi 1,5 saat sürmüştür ve başlangıç akısı 50 LMH'tan 5 LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.8).

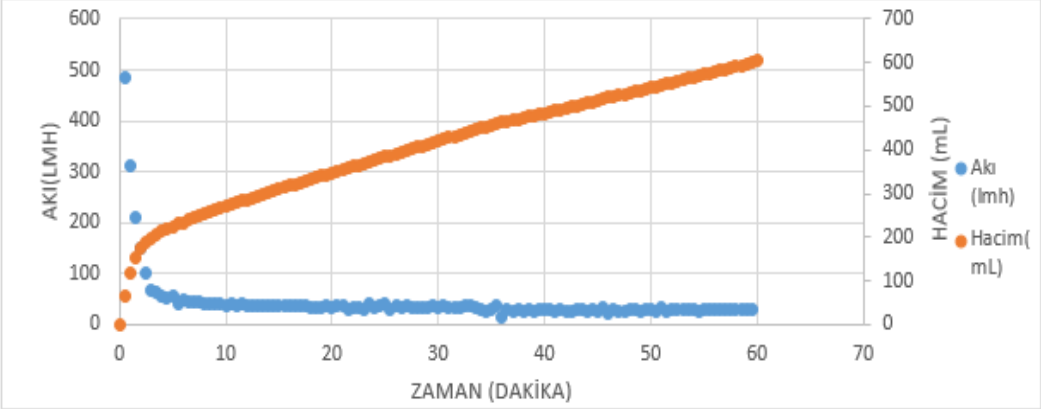
SET 2 deneyleri sonrası analizler yapılmış olup sonuçlar Çizelge 6.4'te verilmiştir. Çizelgedan görüldüğü üzere giriş iletkenlik değeri 93 µS/cm 'den RO çıkış iletkenlik değeri 6 µS/cm'ye düşürülmüştür.



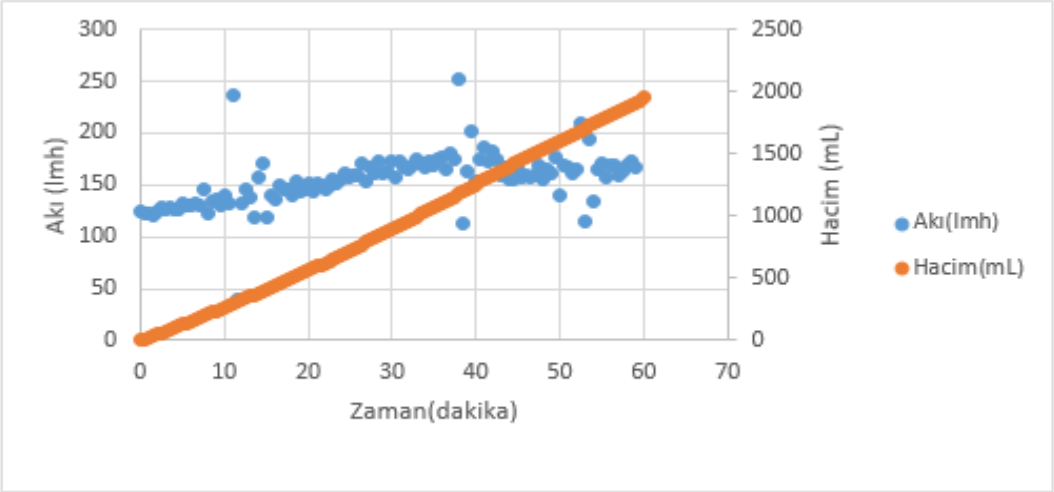
Şekil 6.4: Boyama prosesi membran arıtılabilirlik deneyi akış diyagramı(SET 2)



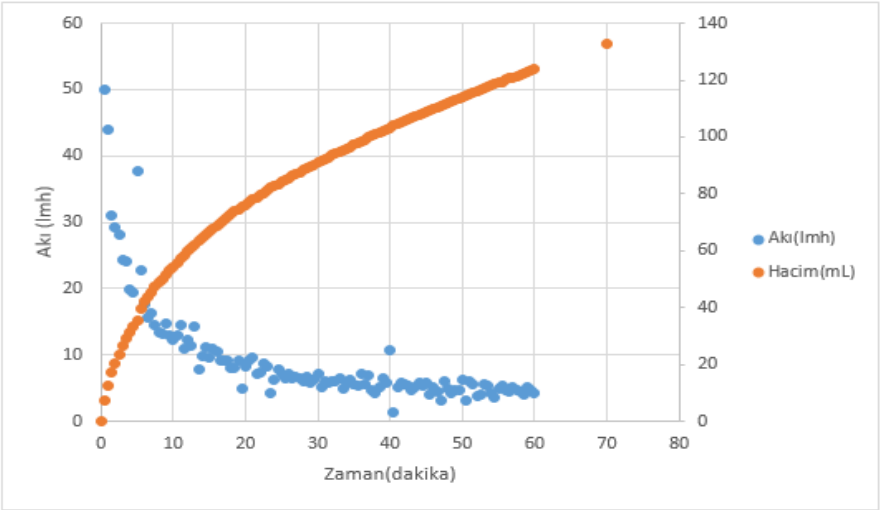
Şekil 6.5: Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (UF) (SET 2)



Şekil 6.6: Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF90) (SET 2)



Şekil 6.7: Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF270) (SET 2)



Şekil 6.8: Boyama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30) (SET 2)

6.2.2 Emaye kaplama prosesi

Arıtılabilirlik performansı değerlendirilirken boyama prosesinde olduğu gibi emaye kaplama prosesinde kullanılan su analiz değerleri baz alınmıştır (Çizelge 6.3).

Emaye kaplama prosesinden elde edilen atıksu içerisindeki kolloidal maddeler sebebiyle ilk olarak UF membranından geçirilmiştir. UF çıkış suyu NF90 ve NF270 membranlarından geçirilmiş ve sonrasında süzüntü suları BW30 membranından geçirilmiştir.

Çizelge 6.3: Emaye kaplama prosesi kullanılan su analizi

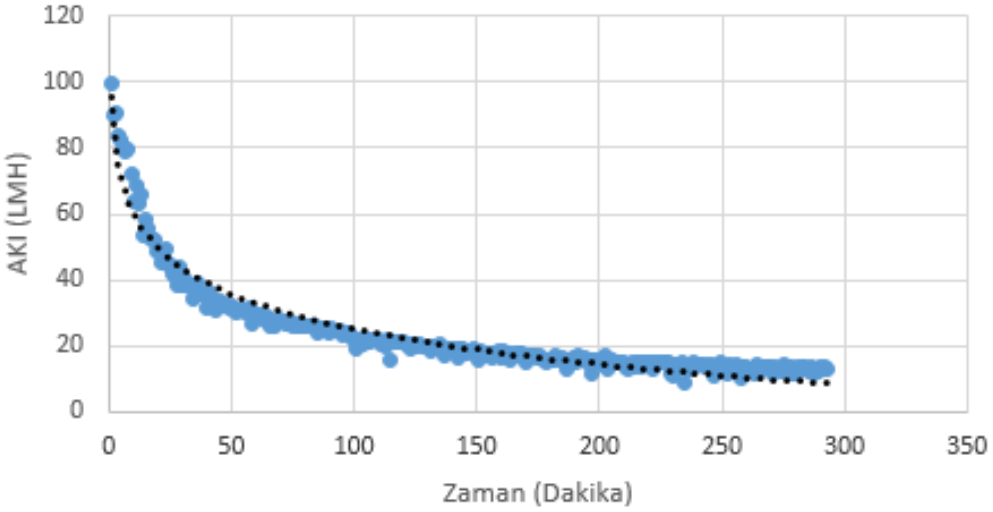
PARAMETRE	BİRİM	YAZ	KIŞ
pH		6,3	6,5
İletkenlik	µS/cm	18	16
Klorür	mg/L	1,5	1,5
T.Sertlik	dH^o	0,07	0,02
Nitrit		0	0
Nitrat	mg/L	15,4	0,32
SO_4	mg/L	10,6	0,13
Ca	mg/L	0,085	0,12
Mg	mg/L	0,022	0,02
Si	mg/L	0,2	0,2
Toplam Fe	mg/L	0	0
PO_4	mg/L	0	0,009

Atıksu içerisindeki KOİ'ye sebep olan organic kirleticiler nedeniyle UF membranı tıkanmış ve ilk 25 dakikada başkangıç akı değeri yarıya düşmüştür. UF membranı 6 bar basınç altında çalıştırılmıştır (Şekil 6.9).

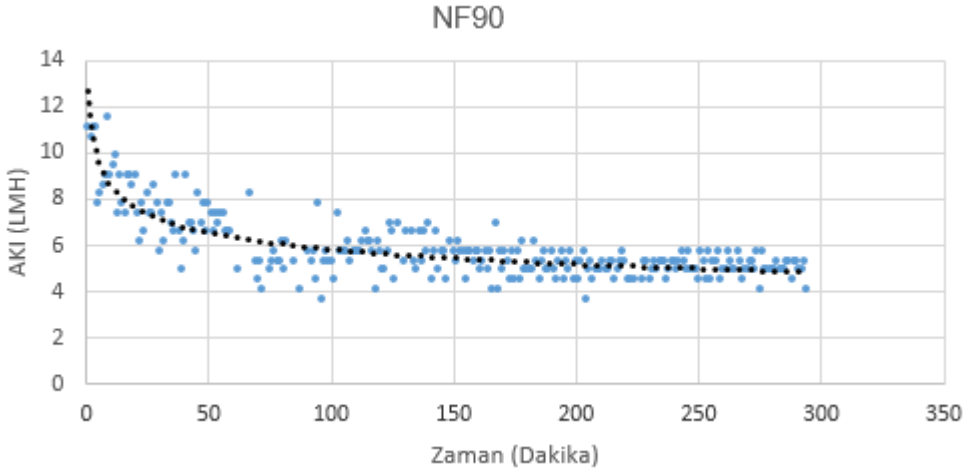
UF sonrası atıksu NF270 ve NF90 olmak üzere iki farklı NF membranından geçirilmiştir. NF90 deneyi yaklaşık 5 saat sürmüş ve başlangıç akısı 12 LMH'tan 5 LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.10). NF90 süzüntü suyu ise daha sonar BW30 membranından geçirilmiştir. BW30 işlemi 1,5 saat sürmüş ve başlangıç akısı 30 LMH'tan 18 LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.11).

Çizelge 6.4: Boyama prosesi SET 2 giriş ve süzüntü analiz değerleri

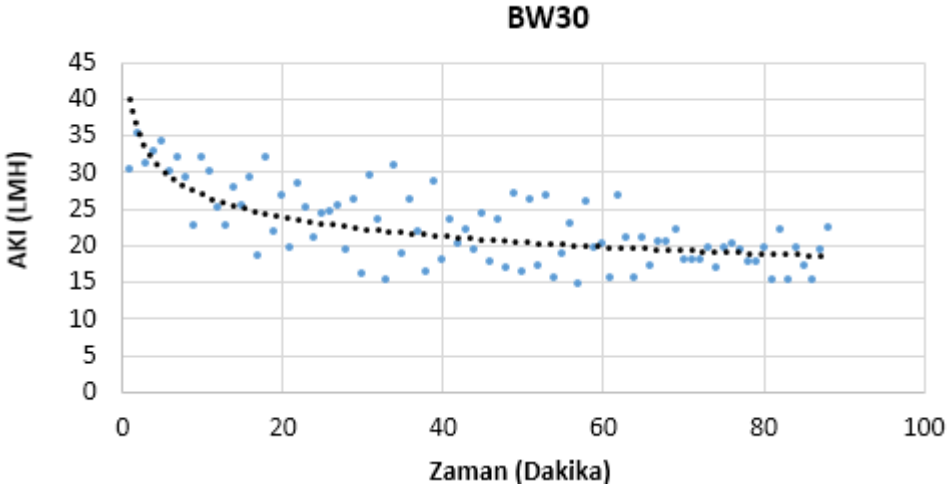
Parametre	**Birim**	**Boyama Prosesi (SET 2)**	**UF (süzüntü)**	**UF+NF90 (süzüntü)**	**UF+NF270 (süzüntü)**	**UF+BW30 (Süzüntü)**
pH		6,93	7,31	7,42	7,19	7,34
İletkenlik	µS/cm	93	85	57	28	6
AKM	mg/L	<10	-	-	-	-
UAKM	mg/L	<10	-	-	-	-
KOİ	mg/L	<30	-	-	-	-
TKN	mg/L	<2	-	-	-	-
TOK	mg/L	1,35	-	0,9	0.9	<0,05
T.Fe	mg/L	1,35	-	<0,01	<0,01	<0,01
TP	mg/L	0,2	-	-	-	-
Ca	mg/L	6	-	0,7	4,9	3
Mg	mg/L	1	-	0,1	0,7	0,4
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	18	-	2	15	9
Florür	mg /L	1,71	-	<1	<1	<1
Klorür	mg/L	5,7	-	1,13	4	1
Nitrit	mg NO_2/L	<1	-	<1	<1	<1
Nitrat	mg NO_3/L	3,3	-	<1,2	3	<1,2
Fosfat	mg PO_4/L	<2	-	<2	<2	<2
Sülfat	mg SO_4/L	3	-	<1	<1	<1



Şekil 6.9: Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (UF) (SET 1)

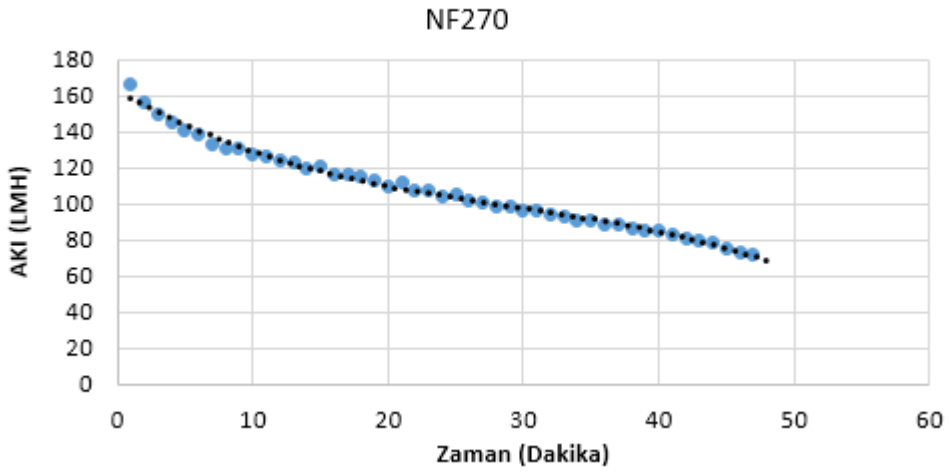


Şekil 6.10: Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF90) (SET 1)

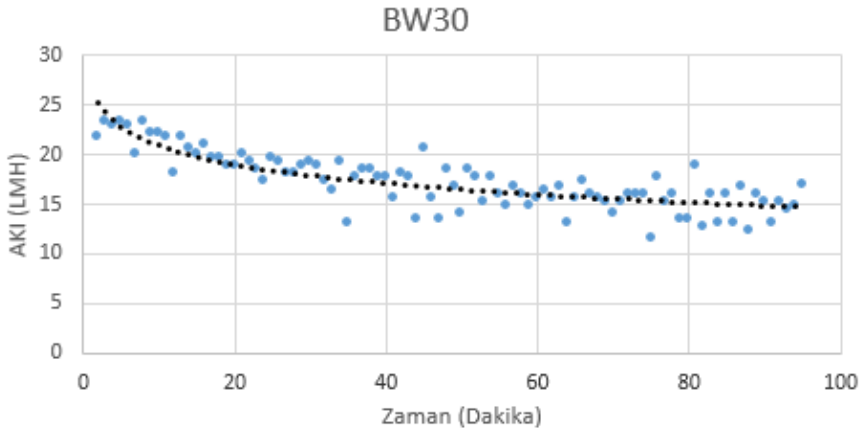


Şekil 6.11: Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30) (SET 1)

Uygun NF tipinin belirlenmesi için UF süzüntü suyu NF270 membranından da geçirilmiştir. NF270 deneyi 1 saat sürmüş ve başlangıç akısı 166 LMH'tan 78 LMH seviyesine düşmüştür (Şekil 6.12). NF270 süzüntüsü sonrasında BW30 membranından geçirilmiştir. BW30 deney, 1,5 saat sürmüş ve başlangıç akısı 22 LMH'tan 12 LMH'a düşmüştür (Şekil 6.13).



Şekil 6.12: Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (NF270) (SET 1)



Şekil 6.13: Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (BW30)(SET 1)

Emaye kaplama prosesi ile ilgili arıtılabilirlik çalışma sonuçları Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Veriler incelendiğinde kompozit giriş suyunda KOİ değerinin yüksek olduğu görülmüştür. KOİ değeri UF sonrası 661 mg/L'den 293 mg/L'ye düşmektedir. NF ve RO uygulamaları sonrasında ise bu değer 196 ve 80 mg/L'ye indirilebilmiştir. İletkenlik parametresi incelendiğinde RO sonrası değer 615 µS/cm'den 70 µS/cm'e indirilebilmiştir.

Emaye kaplama prosesi atıksuyundaki yüksek organik madde miktarı membran akılarının düşük olması ve ters osmozdan sonra organik madde kaçışına sebep olmaktadır Bu nedenle membran arıtımı öncesi bir ön arıtma prosesine ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal arıtılabilirlik sonucu elde edilen üst faz sonrasında membran ile arıtılabilirlik çalışmalarında kullanılmıştır.

Çizelge 6.5: Emaye kaplama prosesi SET 1 giriş ve membran süzüntü analiz değerleri

Parametreler	**Birim**	**Emaye (SET 1)**	**UF**	**NF/RO**		**NF/RO**	
			UF010	**NF90**	**BW30**	**NF270**	**BW30**
pH		9,2	9,3	7,2	7,2	8,7	8,2
İletkenlik	µS/cm	615	572	223	102	265	70
AKM	mg/L	<10	-	-	-	-	-
UAKM	mg/L	<10	-	-	-	-	-
KOİ	mg/L	661	293	186	80	169	92
TKN	mg/L	<2	-	-	-	-	-
TOK	mg/L	162	-	-	-	-	-
T.Fe	mg/L	<0.5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
TP	mg/L	0.5	-	-	-	-	-
Yağ	mg/L	17	-	-	-	-	-
Ca	mg/L	-	-	-	-	-	-
Mg	mg/L	-	-	-	-	-	-
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	-	-	-	-	-	-
Florür	mg/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Klorür	mg/L	5.6	-	5,0	2,0	5,0	1,7
Nitrit	mg NO_2/L	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Nitrat	mg NO_3/L	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2
Fosfat	mgPO_4/L	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Sülfat	mg SO_4/L	4,4	-	4,13	3,40	3,84	2,62

Kimyasal arıtılabilirlik çalışmaları SET 2 kompozit numunesi üzerinde yapılmıştır. SET 2 kompozit numunesiin pH, iletkenlik ve toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonları sırası ile 9,5, 780 µS/cm ve 370 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum dozajı bulmak için deneyler ALUM koagülanı kullanılarak farklı dozlarda pH=6 da gerçekleştirilmiştir. En düşük dozaj olarak 50mg/L seçilmiş ve sırası ile 100,200,300

ve 400 mg/L dozlarında çalışma yapılmıştır. 50mg/L dozajında herhangi bir giderim elde edilememiştir (Çizelge 6.6).

Çizelge 6.6: Kimyasal arıtılabilirlik deneysel sonuçları (ALUM)(SET 2)

Parametre	**Emaye Kompozit**	**Alum Dozajı (mg/L)**			
	(SET 2)	**100**	**200**	**300**	**400**
pH	9,5	6,76	6,52	6,37	6,26
İletkenlik (µS/cm)	780	925	934	1207	1517
TOK (mg/L)	370	195	199	200	200

TOK giderim verimleri hemen hemen birbirine yakın olsa da iletkenlik ve pH değerleri incelendiğinde en iyi verim 100mg/L dozunda elde edilmiştir.

PAC koagülanı kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda ise 18mg/L en düşük doz olarak belirlenip sırası ile 36,54 ve 72 mg/L dozlarında pH=6 da çalışmalar yapılmıştır. 18 mg/L dozunda herhangi bir giderim sağlanamamıştır (Çizelge 6.7).

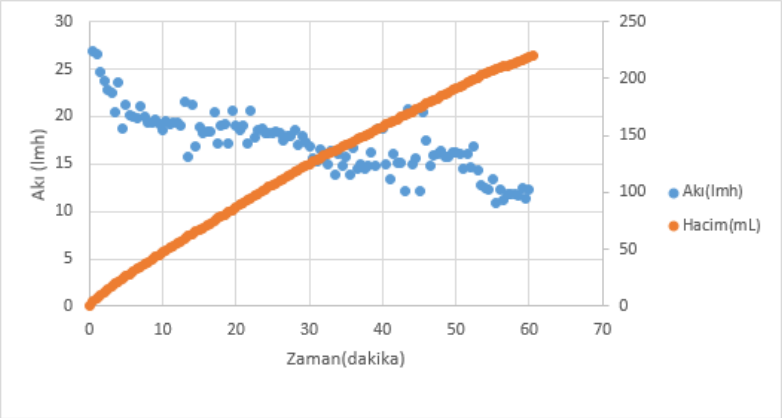
Çizelge 6.7: Kimyasal arıtılabilirlik deneysel sonuçları (PAC)(SET 2)

Parametre	**Emaye Kompozit**	**PAC Dozajı (Al mg/L)**		
		36	**54**	**72**
pH	9,5	6,49	6,5	6,47
İletkenlik (µS/cm)	780	1016	1061	1099
TOK (mg/L)	370	229	202	191

Kimyasal arıtılabilirlik denetleri sonucunda en uygun koagülan ALUM, pH değeri 6 ve optimum doz da 100 mg/L olarak bulunmuştur.10 litrelik numuneden gerçekleştirilen kimyasal çöktürme deneyi sonrası pH, iletkenlik ve TOK değerleri sırası ile 6,4, 938 µS/cm, 240 mg /L olarak bulunmuştur.

Kimyasal arıtılabilirlik sonrası organik kirlilik yeterli ölçüde giderilemediği için organik yükü tutmak amacıyla X20 membranı kullanılmıştır. SET2 kompozit numunesi, kimyasal arıtma ve X20 membran sonrası suların karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.8'de verilmiştir. X20 membran sonrasında da organik yükün giderilemediği görülmüştür.

Emaye kaplama prosesini kimyasal arıtma sonrası X20 deneyi 20 bar basınç ile 1 saat sürmüştür. Bu süre boyunca başlangıç akısı 30 LMH'tan 12 LMH seviyesine kadar düşmüştür (Şekil 6.14).



Şekil 6.14: Emaye kaplama prosesine ait akı-zaman grafiği (X20) (SET 2)

Çizelge 6.8: Kimyasal arıtılabilirlik sonrası ve X20 süzüntü atıksu analizleri

Parametreler	**Birim**	**Emaye Prosesi (SET 2)**	**Kimyasal Arıtılabilirlik**	**X20 (süzüntü)**
pH		9,50	6,36	7,33
İletkenlik	µS/cm	780	938	175
AKM	mg/L	40	-	-
UAKM	mg/L	28	-	-
KOİ	mg/L	850	-	-
TKN	mg/L	<5	-	-
TOK	mg/L	370	240	138
T.Fe	mg/L	4,4	-	0,1
TP	mg/L	1,3	-	-
Yağ	mg/L	95	-	-
Ca	mg/L	0,97	-	3,5
Mg	mg/L	1,73	-	0,36
T.Sertlik	mg $CaCO_3$/L	10	-	10
Silisyum	mg/L	<0,06	-	-
Florür	mg /L	<1	-	<1
Klorür	mg/L	7,5	-	-
Nitrit	mg NO_2/L	<0,12	-	<1
Nitrat	mg NO_3/L	4	-	<0,12
Fosfat	mg PO_4/L	9,5	-	46
Sülfat	mg SO_4/L	7	-	<1

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bolu İli'nde bulunan metal kaplama endüstrisi bünyesinde 2200 personel bulunmaktadır ve genelde 2 vardiya olarak çalışmaktadır. Tesis genel olarak boyama, emaye kaplama ve strafor üretim proseslerinden oluşmaktadır.

Emaye kaplama prosesi ankur ve imel olmak üzere iki ayrı hattan oluşmaktadır. Ankur hattında günlük bazda yaklaşık 46 m^3 su kullanılmakta ve 44 m^3 atıksu çıkmaktadır. Genel karakterizasyonuna bakıldığında ankur hattında debi miktarı yüksek ve incelenen parametreler bazında en düşük konsantrasyona sahip akımın SEA2 kod numaralı Durulama 1 tankından oluşan sürekli akım olduğu görülmüştür.

İmel hattında ise günlük bazda yaklaşık 125 m^3 su kullanılmakta ve 117 m^3 atıksu çıkmaktadır. İmel hattı genel karakterizasyonuna bakıldığında ise debi miktarı yüksek ve incelenen parametreler bazında en düşük konstrasyona sahip akımın SEI2 kod numaralı Deiyonize Durulama 1 tankından oluşan sürekli akım olduğu görülmüştür.

Debileri oranında karıştırılarak oluşturulan kompozit numune ilk olarak UF, NF ve RO membranlarının çeşitli konfigürasyonlarından geçirilerek arıtıma tabi tutulmuştur. Elde edilen su kalitesi proseste kullanılan su kalitesine kıyasla daha kirli olduğu görülmüştür. Bu sebeple membran arıtımı öncesi ön arıtma olarak kimyasal arıtma uygulaması yapılmıştır. Kimyasal arıtma sonucu organik kirlilik yeterli miktarda giderilemediği için organik madde tutma özelliği yüksek olan X20 membranı kullanılmıştır. Fakat elde edilen sonuçlar proses su kalitesi ile karşılaştırıldığında istenen verimin sağlanamadığı görülmüştür.

Boyama prosesi ise Antifinger, Silver ve Siyah Beyaz olmak üzere üç ayrı hattan oluşmaktadır. Antifinger hattında günlük bazda yaklaşık olarak 43m^3 su kullanılmakta ve 41m^3 atıksu oluşmaktadır. Antifinger hattı genel karakterizasyonuna bakıldığında debi miktarı yüksek ve incelenen parametreler bazında en düşük konsantrasyona sahip akımın SBA1 kod numaralı Durulama 2 tankından oluşan sürekli akım olduğu görülmüştür.

Silver hattında günlük bazda yaklaşık olarak 37m^3 su kullanılmakta ve 36m^3 atıksu oluşmaktadır. Silver hattı genel karakterizasyonuna bakıldığında debi miktarı yüksek ve incelenen parametreler bazında en düşük konsantrasyona sahip akımın SBS2 kod numaralı Ön Deiyonize Durulama tankından oluşan sürekli akım olduğu görülmüştür.

Siyaz Beyaz hattında günlük bazda yaklaşık olarak 188 m^3 su kullanılmakta ve 180 m^3 atıksu oluşmaktadır. Siyah Beyaz hattı genel karakterizasyonuna bakıldığında debi miktarı yüksek ve incelenen parametreler bazında en düşük konsantrasyona sahip akımların SBE3 kod numaralı Son Deiyonize Durulama tankından ve SBE4 kod numaralı Ön Deiyonize Durulama tankından oluşan sürekli akımlar olduğu görülmüştür.

Seçilen akımların debileri oranında karıştırılarak oluşturulan kompozit numune incelendiğinde organik kirlilik parametresinin düşük olması sebebiyle ön arıtmaya gerek duymadan direkt olarak ters osmoz membranına tabi tutulması uygun görülmüştür. Membran sonrası çıkış suyu proseste kullanılan su kalitesi ile karşılaştırıldığında iletkenlik parametresinin uygun olmadığı görülmüştür.

İletkenlik parametresini istenen seviyelere düşürmek için UF,NF ve RO membranlarının değişik konfigürasyonları denenmiştir. UF sonrası RO membran kullanımı ile proseslerde kullanılan su kalitesi sağlanmıştır.

Lab ölçekli deneylerde elde edilen sonuçlara göre boyama prosesinde elde edilen atıksu UF ve RO membranları sonrasında geri kazanıma uygun hale gelmektedir. Boyama prosesinden geri kazanılan su miktarını boyama prosesi atıksu oluşumuna kıyasladığımız zaman yaklaşık %57'lik, genel atıksu oluşumuna kıyasladığımız zaman ise yaklaşık %30'luk bir geri kazanım olduğu görülmektedir. Emaye kaplama prosesinden elde edilen atıksudaki organik kirliliğin giderilemediği için geri kazanıma uygun olmadığı saptanmıştır.

Boyama prosesi için büyük ölçekli çalışma yapıldığı takdirde de büyük oranlarda verim alınabileceği bu çalışma sonucunda görülebilmektedir.

Emaye prosesinden kaynaklı atıksuyu proses içinde tekrar kazanmak için membran arıtımı öncesinde uygun ön arıtma (biomembran, ileri oksidasyon) işlemi uygunlanması istenilen su kalitesinin sağlanmasında bir yol olarak önerilebilir.

Bu çalışmada strafor prosesi hakkında bir çalışma yapılmamasına rağmen karakterizasyonundan da görülebileceği gibi atıksu temiz karaktere sahiptir. Olası bir

geri kazanım çalışmasında strafor prosesi atıksuyununda değerlendirilmesi düşünülebilir.

Çalışılan konu ile ilgili literatürde çalışmaları sınırlıdır. Bu sebeple bu çalışmanın örnek çalışma olacağı düşünülmekte ve geri kazanım hakkında yeni çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

AWWA,(2005) Standard methods for the examination of water and wastewater 21st ed., American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington, DC.

Aydın, (2005) Toxicity and inhibition evaluation of hazardous wastes from metal finishing process to vibrio fisc (Master dissertation). Retrieved from: Istanbul Technical University.

Aysel AY, SOĞUK EMAYE TEKNİĞİ IGF Emaye Bölümü Şefi

Babuna ve diğ.., (2006) Fatos Germirli Babuna, Işsık Kabdaslıi Seval Sözen and Derin Orhon "Effluent Management for a Metal Finishing Industry Aiming Zero Discharge Conditions"

B. Dogan ve diğ..,(2010), Assesment of best avaible wastewater management techniques for a textile mill: cost and benefit analysis.

Berk,(2004)," Yüzey İşlemler Teknolojileri I"

Broward County Enviromental Protection and Growth Management Department,(2010),"Pollution Prevention & Best Management Practice for Metal Finishing Facilities)

CETS (2002). "Reference document on best available techniques for the surface treatment of plastic and metals using electrolytic or chemical process", CETS.

Engin, S. and Altınışık, T. (2011)**.** Sanayide daha etkili bir çevre yönetimi için temiz üretim: Metal kaplama sektörü. Milli produktivite merkezi yayınları.

ErenDolay(2009),Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi ile Arıtılması, Konya-2009-Selçuk Üniversitesi

ESCWA, (2001) United Nations Economic and Social Commission for Western Asia."Environmentally Sound Technologies in the Metal Finishing Industry",New York

EU,(2006) European Commission (eu) (2006). "Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics."

European Commission (EU) (2006), "Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics."

Fatih Demirbaş (2016), Metal Nasıl Boyanır? Boya Çeşitleri Nelerdir?

Gallerani, Peter A. (1990). Good Operating Practices in Electroplating Rinsewater and Waste Reduction. Boston, MA : Massachusetts Department of Environmental Protection.

Hassanali, M. (2004). Pollution Prevention Practices in Small and Medium-Sized Metal Finishers.

ISO 6060, (1989). Water quality determination of chemical oxygen demand. İnternational standard

Kartal A. (1998), Sır ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık, Ankara (1998).

Mustafa Aral, EPS (STRAFOR) ÜRETİMİNDE BUHAR KULLANIM

Ozdemir,(2009), Physico-Chemical Studies of Enamel Cover Industry Wastewater Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Serkan Sahınkaya and Mehmet Emin Argun

Petrinic ve diğ.. (2015), Irena Petrinic, Jasmina Korenak, Damijan Povodnik, Claus H_elix-Nielsen 2015 A feasibility study of ultrafiltraiton/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry

Şengül F (1993), Çevre Kimyası. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Tchobanoglous, G. And Stensel, H. D. (2003). Membrane Filtration Processes in Wastewater Engineering: Treatment and Reuse/ Metcalf&Eddy, pp. 1104-1136, The McGraw-Hill INc, New York

TS 8195 EN 1484, SU KALİTESİ- TOPLAM ORGANİK KARBON (TOK) VE ÇÖZÜNMÜŞ ORGANİK KARBON (ÇOK) TAYİN KILAVUZU

USEPA, (1997), USEPA February 1997, Pollution Prevention for the Metal Finishing Industry

Yazıcı N.(2004), Emaye Kaplama Yöntemleri ve Organik Toz Boyalarla Metal Yüzeylerin Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Temel Bilimler Fakültesi

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **: EFE GÜMÜŞLÜ**

Doğum Tarihi ve Yeri **: 04.09.1990 / İSTANBUL**

E-posta **: effegumuslu@gmail.com**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2013, Marmara Üniversitei, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM :

- 2010-2011 yılları arasında Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Genel Kimya Laboratuvarları'nda asistan öğrenci olarak çalıştı.
- Temmuz 2011-Ağustos 2011 tarihleri arasında Ataköy İleri Biyolojik Arıtma Tesisi'nde laboratuvarda staj yaptı.
- Haziran 2012-Temmuz 2012 tarihleri arasında Edremit Fora Zeytin Fabrikası Arıtma Tesisi'nde staj yaptı.
- Paketli Zeolit Partikülleri ile Anammox Reaktör İncelenmesi projesinde lisans bitirme tezini yaptı.