

OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ BOYA ÇAMURUNDA ULTRASONİK DEZENTEGRASYONUN ETKİSİ

Güray SALİHOĞLU*
Elif AKCAN*

Alınma: 09.06.2015; düzeltme: 12.10.2016; kabul: 21.10.2016

Öz: Bu çalışmada, ultrasonik ön işlemin (dezentegrasyon) otomotiv endüstrisinden kaynaklanan su bazlı boya çamuru üzerindeki etkileri, pH, toplam organik karbon (TOC), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve nem kaybı parametreleri izlenerek incelenmiştir. Ultrasonik dezentegrasyon süresinin ve şiddetinin izlenen parametreler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, ultrasonik dezentegrasyonun boya çamurunun pH, TOC, KOİ ve nem kaybı değerlerini artırdığı görülmüştür. Ancak, uygulanacak sonikasyon şiddeti ve süresinin planlanan atık yönetim modeline göre uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Sonikasyon şiddetinin artması pH ve çözülmüş KOİ parametrelerinin seviyelerinin artmasına neden olurken, TOC ve nem kaybında azalmaya neden olmuştur. Benzer şekilde, sonikasyon süresi artınca pH'ın ve çözülmüş KOİ'nin arttığı, TOC ve nem kaybının azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çamur yönetimi, TOC, çözülmüş KOİ, nem kaybı

Effects of Ultrasonic Disintegration on the Characteristics of Paint Sludge from Automotive Industry

Abstract: The effects of ultrasonic pre-treatment (disintegration) on the characteristics of water-based paint sludge from automotive industries were investigated by monitoring the parameters such as pH, total organic carbon (TOC), soluble chemical oxygen demand (sCOD), and humidity loss. The influence of ultrasonication duration and intensity over the monitoring parameters was examined. The findings showed that ultrasonication increased the pH, TOC, sCOD and humidity loss levels of paint sludges. However, it was obvious that the intensity and duration of the sonication should be applied according to the sludge management method planned. Increasing the intensity of the sonication resulted in an increase in pH and sCOD levels, while decreased the TOC and loss of humidity levels. Similarly, when the duration of sonication increased, the pH and sCOD increased; TOC and loss of humidity decreased.

Keywords: Sludge management, TOC, sCOD, loss of humidity

1. GİRİŞ

Otomotiv endüstrisinde araç ve gövde parçalarının boyanması, genellikle bir seri boya kabinlerinde gerçekleştirilmektedir. Boya kabinlerinde, koruyucu kaplama, astar boya, baz boya ve vernik kaplama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Spreyleme yoluyla boyama sonucunda, spreyleme fazlası veya hedefe ulaşmayan boyalar atık çamura dönüşmektedir. Suyla beraber yıkanan spreyleme fazlası, bir çamur çukurunda toplanmaktadır. Bu su ve spreyleme fazlası boya karışımı "boya çamuru" olarak adlandırılmaktadır. Boya çamuru, boya kabininin altındaki sirkülasyon sıvısıyla birlikte toplanmaktadır. Sirkülasyon sıvısıyla toplanan boya çamuru,

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Bursa
İletişim Yazarı: Güray Salıhoğlu (gurays@uludag.edu.tr)

sıvıdan, kimyasal ayırma, membran teknolojileri, filtrasyon veya sıyırma yoluyla ayrılabilir (St Louis, 1996).

Boya, bir yüzeye ince bir tabaka olarak yayıldığında katı, kohezif ve yapışkan bir film oluşturan akışkan bir madde olarak tanımlanmaktadır. Boya, 4 temel maddenin karışımından oluşmaktadır: pigment, bağlayıcı, solvent, katkıları. Boya içerisindeki bağlayıcı ve solvent kombinasyonu, boyanın "taşıyıcısı" olarak adlandırılmaktadır. Pigment ve katkıları taşıyıcı içerisinde yayılı durumdadır. Bağlayıcıların çoğu suda çözünmeyen bir özellik taşır ve tehlikesizdir. Solventler ise bağlayıcıyı çözmek için kullanılan uçucu organik sıvılardır ve tehlikeli özellik taşımaktadırlar.

Boyalarda içerdikleri başlıca solvent tipine göre su bazlı boyalar, solvent bazlı boyalar olarak sınıflandırılmaktadır. Özellikle solvent-bazlı boyama uygulamalarının boya çamurları yanında önemli bir uçucu organik bileşik (VOC) kaynağı olduğu bilinmektedir. Avrupa Birliği, 1999 yılında endüstriyel proseslerden çıkan VOC emisyonlarının sınırlandırılmasıyla ilgili bir direktif yayınlamıştır. Bu direktife paralel bir şekilde, ülkemizde 2004 tarih ve 25606 sayılı Resmî Gazete'de yayınlanan Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği de VOC emisyonlarına sınırlama getirmektedir. Bu nedenle son yıllarda otomotiv endüstrisinde su bazlı boyaların kullanımı artış göstermektedir. Farklı amaçlarla kullanılan su bazlı boyalarda solvent içeriğinin %1-15 aralığında bulunduğu bilinmektedir.

Boya çamurları Avrupa atık kataloğunda olduğu gibi ülkemizde, 2 Nisan 2015 tarih ve 29314 sayılı Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre 08 01 13* koduyla, "Organik çözücüler ya da diğer tehlikeli maddeler içeren boya ve vernik çamurları" başlığıyla tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır.

Solvent bazlı boya çamurlarından destilasyon yöntemiyle solvent geri kazanımı yapılabilmektedir. Ancak su bazlı boya çamurlarının böyle bir yaygın geri kazanım uygulaması bulunmamaktadır. Mevcut durumda, atık boya çamurları çimento fabrikalarında ek yakıt olarak veya tehlikeli atık yakma fırınında atık olarak yakılarak bertaraf edilmektedir. Su-bazlı boya çamurlarının kalorifik değeri oldukça düşük olduğundan yakma fırınlarına gönderilmeden önce bir susuzlaştırma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Susuzlaştırma işlemi kolaylaştırmak için çeşitli ön işlemler uygulanabilir. Muller (2003), dezentegrasyon uygulanan arıtma çamurlarında santrifüj yöntemiyle susuzlaştırmanın etkili olduğunu rapor etmiştir. Ayrıca, su-bazlı boya çamurunun yakma dışında, kompost ve anaerobik arıtma gibi farklı yöntemlerle değerlendirilmesi de mümkündür. Çamur dezentegrasyonu, seçilecek bu yönetim modellerinden herhangi birinin etkinliğini artırmak için bir ön işlem olarak uygulanabilme potansiyeline sahiptir.

Çamur dezentegrasyonu, çamura dış gerilmeler uygulayarak yapısının deforme edilmesi olarak tanımlanmaktadır (Erden ve Filibeli, 2010). Dezentegrasyon işlemi uygulanarak çamurdaki hücre duvarlarının bozulması ve organik maddenin dışarı çıkması sağlanabilmektedir (Lehne ve diğ., 2001; Vranitzky ve Lahnsteiner, 2005). Dezentegrasyon işlemi çamurun pek çok özelliğini değiştirmektedir. Son yıllarda çamurun stabilizasyonunun geliştirilmesi, susuzlaşma davranışının kolaylaştırılması, dolayısıyla atık çamur miktarının en aza indirilmesi ve biyogaz üretiminin artırılmasına yönelik olarak pek çok dezentegrasyon metodu araştırılmaktadır (Lehne ve diğ., 2001; Vranitzky ve Lahnsteiner, 2005; Erden ve Filibeli, 2010).

Çeşitli araştırmacılar (Tiehm ve diğ. 1997; Nizkel ve Neis 2007; Zhang ve diğ. 2007) ultrasonik enerji kullanılarak çamurun dezentegre edilebileceğini göstermişlerdir. Tiehm ve diğ. (1997) çamurun parçalanabilirliğini KOİ parametresi yardımıyla izlemiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalar daha çok atıksu arıtma çamurları üzerinedir.

Bu çalışmada, ultrasonik dezentegrasyonun su-bazlı boya çamurunun özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çamurdaki değişim, toplam organik karbon (TOC), pH, Çözünmüş KOİ, AKM ve nem parametreleri yardımıyla izlenmiştir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal

Su bazlı boya çamuru, Bursa'da yer alan bir otomobil üreticisinden temin edilmiştir. Boya çamurunun özellikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Çalışılan su bazlı boya çamurunun kimyasal kompozisyonu (Salihoglu ve Salihoglu, 2016)

Parametreler	Boya çamurundaki konsantrasyon	İnert Atık Depolama Alanı Kabul Kriterleri	Tehlikesiz atık depolama alanı atık kabul kriterleri	Tehlikeli atık depolama alanı atık Kabul kriterleri
Eluata dayalı analiz (L/S = 10 L/kg), mg/l (TS EN 12457)				
Toplam krom	<0.05	0.05	1	7
Nikel	<0.05	0.04	1	4
Bakır	<0.1	0.2	5	10
Çinko	<0.1	0.4	5	20
Arsenik	<0.05	0.05	0.2	2.5
Selenyum	<0.01	0.01	0.05	0.7
Molibden	<0.05	0.05	1	3
Kadmiyum	<0.004	0.004	0.1	0.5
Antimon	<0.006	0.006	0.07	0.5
Baryum	0.64±0.02	2	10	30
Cıva	<0.001	0.001	0.02	0.2
Kurşun	<0.05	0.05	1	5
Klorür	44.0±1.2	80	1500	2500
Florür	<0.32	1	15	50
Sulfat	2.52±0.38	100	2000	5000
Çözünmüş organik karbon	1430±28	50	80	100
Toplam çözünmüş katı	2378±182	400	6000	10000
Fenol İndeksi	0.96±0.03	0.1		
Orijinal atıkta yapılan analiz, mg/kg				
BTEX	2.10±0.78	6		
PCB'ler	<0.009	1		
Mineral yağ	5813±2035	500		
Kızdırma kaybı	71.0±1.0			10%

2.2. Yöntem

Çalışmanın başlangıcında Minitab v.17 ile deneysel tasarım yapılmıştır. Tasarım doğrultusunda, karakterizasyonu yapılan boya çamuruna iki farklı ultrasonikasyon süresiyle (30 sn ve 60sn) ve farklı sonikasyon şiddetiyle (titreşim genişliği 253 µm ve 165 µm) üçer tekrarlı olmak üzere ultrasonik dezentegrasyon uygulanmıştır. Ultrasonik dezentegrasyon uygulanan boya çamuru örneklerinde toplam katı madde/nem, KOİ, pH ve toplam organik karbon (TOC) izlemesi yapılmıştır. KOİ ölçümü Standart Metotlar (1998) 5220 D yöntemine göre, nem tayini gravimetrik yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. TOC okumaları, katı örnekleme modülü olan (SSM-5000 A) Shimadzu TOC Cihazı (TOC-V CPN) ile Standart Metotlar (1998) 5310 B yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik dezentegrasyon uygulaması Bandelin Sonopuls

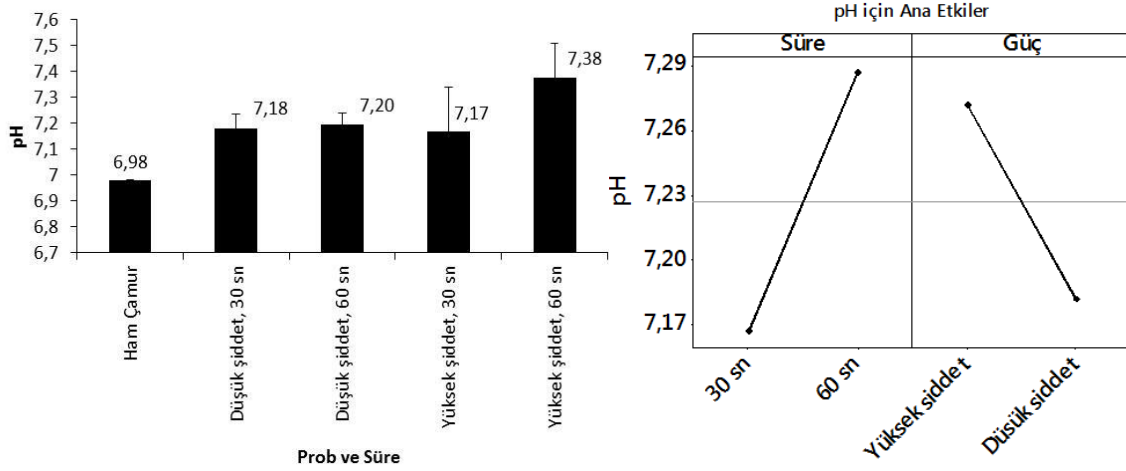
HD 3100 marka bir ultrasonik homojenleştirici ve KE 76 ve MS 72 model ultrasonik problarla gerçekleştirilmiştir. Bu sistem 20 kHz gibi düşük frekansa ve 100 W güce sahiptir. KE 76'nın çapı 6 mm ve titreşim genişliği 253 µm; MS 72'nin çapı 2 mm ve titreşim genişliği 165 µm'dir. Titreşim genişliği arttıkça sonikasyon yoğunluğu artmaktadır.

KOİ analizinden önce çamur örnekleri 10.000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüje tabi tutulmuştur. Süpernatant alınarak 10 kez seyreltme uygulanmış ve filtre kağıdından (1,3 mm, glass microfibre Merck Eurolab) geçirilmiştir. Böylece organik maddenin çözünür fraksiyonu, dolayısıyla çözünür KOİ'yi belirlemek mümkün olmuştur. Çözünür KOİ daha sonra HACH DR/890 Colorimeter ve HACH COD reaktörleri ile belirlenmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Ultrasonik Dezentegrasyonun pH Üzerindeki Etkisi

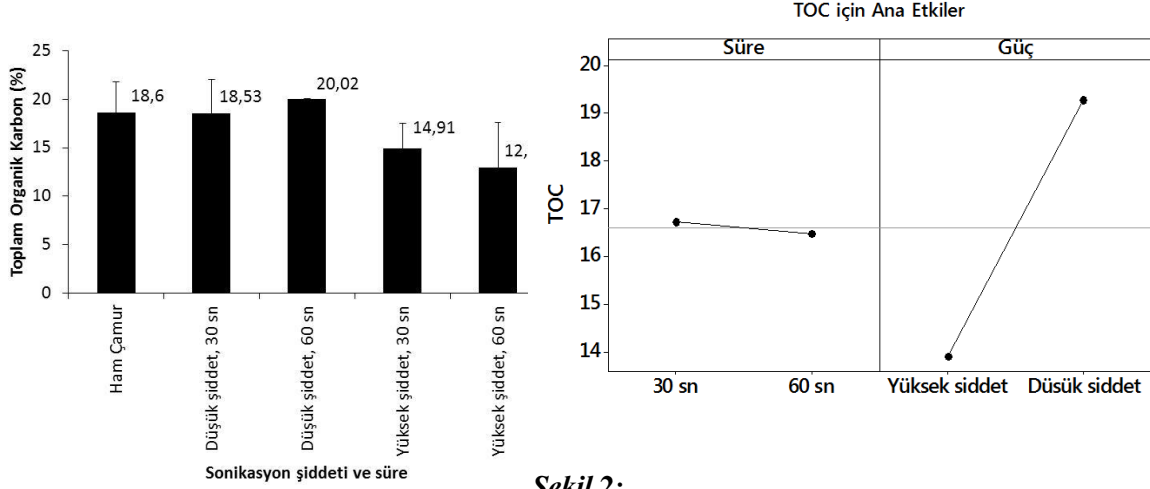
Dezentegrasyon uygulanan örneklerde dezentegrasyon süresiyle doğru orantılı olarak pH değerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 1). Ham çamurda 6.98 olan pH değeri ultrasonik dezentegrasyon işlemiyle 7.38'e yükselmiştir. Probların titreşim genişliği ve sonikasyon şiddeti arttıkça da pH'ın arttığı görülmüştür. Bu çalışmadan farklı olarak, Erden ve Filibeli (2010) kentsel bir atıksu arıtma tesisi aktif çamur örneklerine uyguladıkları ultrasonik dezentegrasyon işlemi ile çamurların pH değerlerinin 6.95'ten 6.16'ya düştüğünü belirtmişlerdir. İki çalışma arasındaki bu farklılığın temel nedeninin boya çamurunun karakterinin aktif çamurdan farklı olması olduğu düşünülmektedir. Dezentegrasyon uygulaması çamur floklarını parçalarken, flok yapısı içerisindeki alkalinite veya asiditenin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.



Şekil 1: Boya çamurunun pH'ının ultrasonik dezentegrasyonla değişimi

3.2. Ultrasonik Dezentegrasyonun Toplam Organik Karbon (TOC) Üzerindeki Etkisi

Ultrasonik dezentegrasyonun TOC üzerindeki etkilerine bakıldığında (Şekil 2), sonikasyon şiddetinin etkili bir faktör olduğu görülmektedir. Ancak sonikasyon şiddeti arttıkça TOC'nin azaldığı görülmektedir. Yüksek şiddetteki sonikasyon uygulamasında süre arttıkça TOC'nin azaldığı, düşük şiddetteki uygulamada ise süre arttıkça TOC değerinin arttığı görülmektedir. Erden ve Filibeli (2010) sonikasyonla çözülmüş organik madde konsantrasyonunun arttığını belirtmiştir. Bu bulgu, bu çalışmadaki düşük şiddette ve uzun sürelerdeki sonikasyon etkileriyle doğrulanmaktadır. Ancak sonikasyon şiddetinin artışıyla etki tersine dönmektedir.

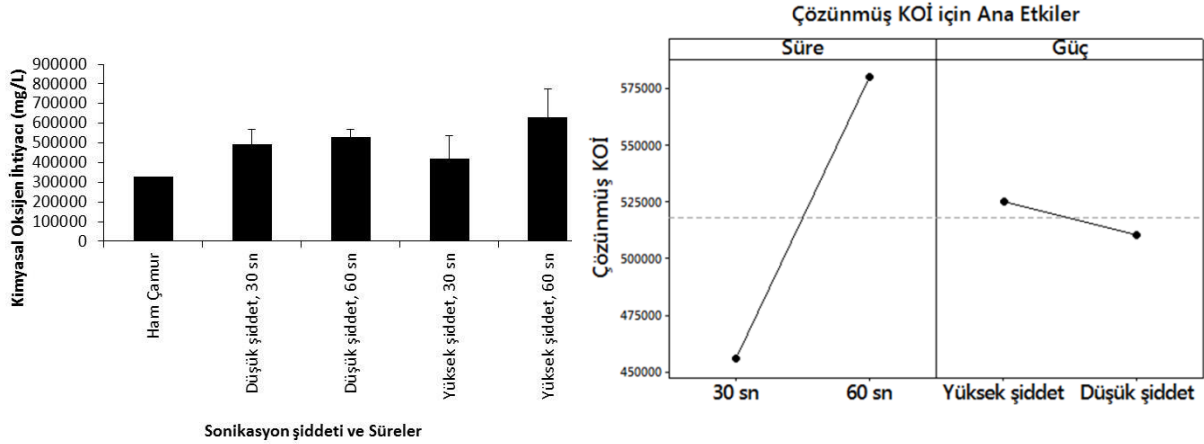


Şekil 2:

Boya çamurunun TOC düzeyinin ultrasonik dezentegrasyonla değişimi

3.3. Ultrasonik Dezentegrasyonun KOİ Üzerindeki Etkisi

Dezentegrasyon uygulanan örneklerin hepsinde ham çamura göre kimyasal oksijen ihtiyacının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3). Şekil 3'te sonikasyon süresi ve şiddeti arttıkça kimyasal oksijen ihtiyacının da arttığı görülmektedir. Ancak 30 sn'lik uygulamada bu artış gözlenememiştir. Sonikasyon süresinin KOİ üzerindeki etkisinin şiddetin etkisinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bulgular, Appels ve diğ. (2008) ile uyumludur. Appels ve diğ. (2008) ultrason uygulamasının, çamurun dezentegrasyonunu artırdığını ve bunun çözünür KOİ fraksiyonunun artışıyla gözlenebileceğini rapor etmektedirler. Araştırmacılar (Appels ve diğ. 2008), bu çalışmada da görüldüğü gibi, uygulanan özgül enerji ve uygulama süresi arttıkça çözünür KOİ fraksiyonunun arttığını belirtmektedirler.



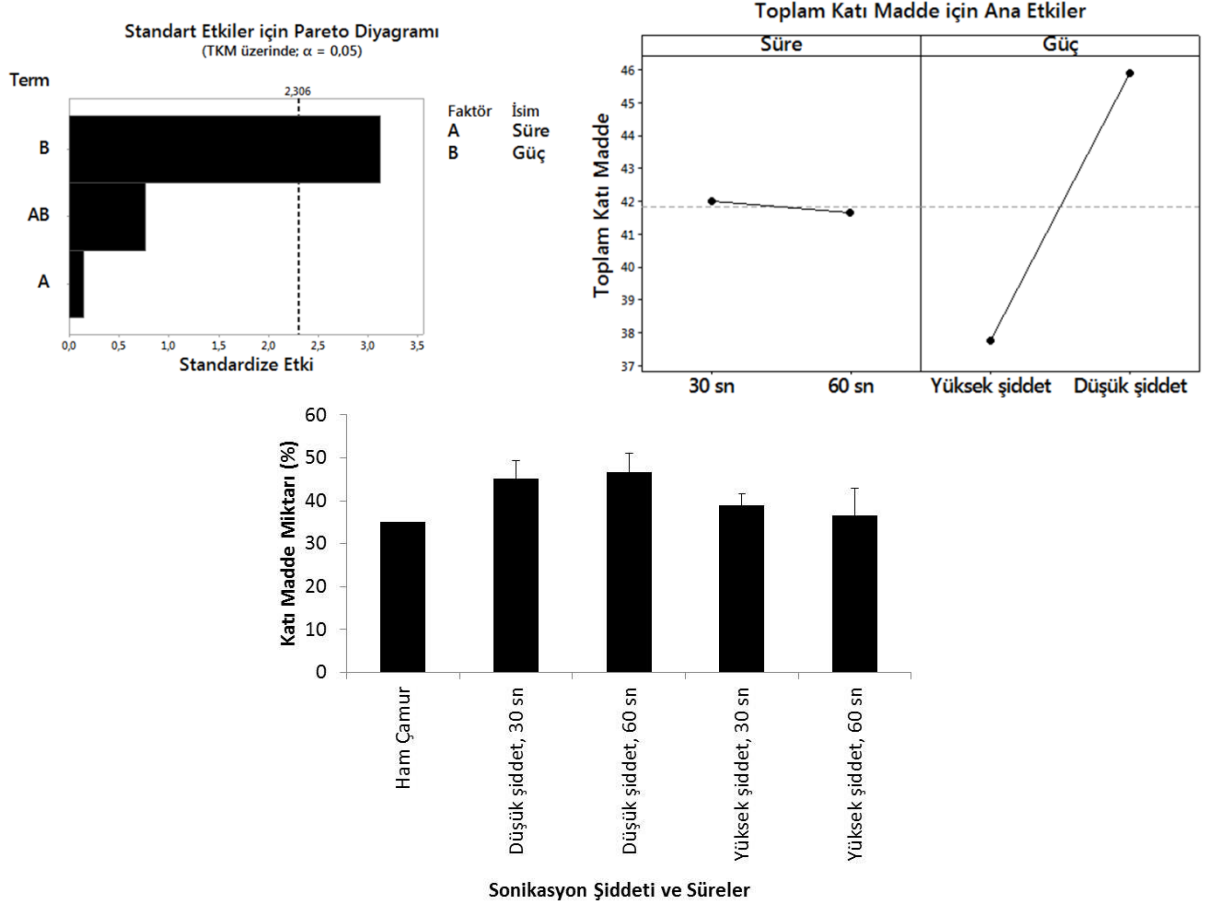
Şekil 3:

Boya çamurunun KOİ düzeyinin ultrasonik dezentegrasyonla değişimi

3.4. Ultrasonik Dezentegrasyonun Katı Madde Miktarı Üzerindeki Etkisi

Toplam katı madde miktarındaki değişim, ultrasonikasyonun çamurun nem kaybında bir değişim olup olmadığını belirlemek için izlenmiştir. Şekil 4'te de görüleceği gibi, sonikasyon şiddeti boya çamurundaki nem kaybını veya katı madde oranını önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak düşük şiddetteki sonikasyon uygulamasında daha yüksek bir nem kaybı ve katı madde seviyesine ulaşılmıştır. Şekil 4'e göre, sonikasyon süresinin nem kaybı üzerinde önemli bir

etkisinin bulunmadığı anlaşılmaktadır. En yüksek nem kaybı, düşük şiddetle yapılan 60 sn süreli ultrasonikasyon uygulamasında elde edilmiştir. Ultrasonikasyon uygulamasının ham çamurda belli bir ısı artışına neden olarak nem kaybını artırdığı görülmektedir.



Şekil 4:

Boya çamurunun katı madde oranının ultrasonik dezentegrasyonla değişimi

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ultrasonik dezentegrasyon yönteminin su bazlı boya çamurunun bazı özellikleri üzerinde (pH, TOC, çözünmüş KOİ ve nem kaybı) neden olduğu değişimler incelenmiştir. Ultrasonik dezentegrasyonun boya çamurunun pH, TOC, KOİ ve nem kaybı düzeylerini artırdığı görülmüştür. Ultrasonik dezentegrasyon esnasında boya çamuru içerisindeki hücre yapısının parçalanması ve hücre içi materyallerinin sıvı faza geçmesinden dolayı toplam organik madde miktarı ve buna paralel olarak kimyasal oksijen ihtiyacında artış gerçekleştiği düşünülmektedir.

Sonikasyon şiddetinin artması, pH değerinin artmasına neden olurken TOC ve nem kaybında azalmaya neden olmuştur. Benzer şekilde, sonikasyon süresi artınca, pH'ın ve çözünmüş KOİ'nin artışı nem kaybının azaldığı görülmüştür.

Ultrasonik dezentegrasyon, atık yönetiminde bir ön işlem olarak farklı amaçlara hizmet edebilmektedir. Ancak uygulanacak sonikasyon şiddeti ve süresinin planlanan atık yönetim modeline göre seçilmesi gerekmektedir. Çalışmanın sonuçları, sonikasyon süresi ve şiddetinin farklı parametreler üzerinde farklı etkilerinin olabileceğini göstermiştir. Örneğin boya çamurunun ek yakıt olarak yakılması planlanıyorsa, nem kaybının artırılarak kalorifik değerinin

artırılması, bu nedenle de düşük şiddet ve sürede bir ultrasonikasyonun uygulanması uygun olacaktır. Ancak boya çamurunun anaerobik olarak parçalanması veya kompost yapılarak değerlendirilmesi düşünülüyorsa, biyolojik ayrışabilirliği artıracak yönde bir ultrasonikasyon uygulanması faydalı olacaktır. Bunun için çözülmüş KOİ seviyesini artıracak şekilde yüksek şiddette ve sürede bir sonikasyon yapılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Appels, L., Dewil, R., Baeyens, J., Degreè, J. (2008) Ultrasonically enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge, *International Journal of Sustainable Engineering*, 1(2) 94-104. doi: 10.1080/19397030802243319
2. Erden, G., Filibeli, A. (2010) Kentsel nitelikli arıtma çamurlarının ultrasonik yöntemle ön arıtımı, *Su Kirlenmesi Kontrolü- itüdergisi/e*, 20(1), 39-48.
3. Lehne, G., Müller, J.A, Schwedes, J. (2001) Mechanical disintegration of sewage sludges, *Water Science and Technology*, 43(1), 19-26.
4. Müller, J.A. (2003) Conditioning, Thickening, and Dewatering of Mechanically Disintegrated Excess Sludge, *Separation Science and Technology*, 38(4), 889-901. doi: 10.1081/SS-120017632
5. Müller, J.A. (2000) Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment, *Water Science and Technology*, 41 (8), 123-130.
6. Nickel, K., Neis, U. (2007) Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 450-455. doi:10.1016/j.ultsonch.2006.10.012
7. Salihoglu, G., Salihoglu, N.K. (2016) A review on paint sludge from automotive industries: Generation, characteristics and management, *Journal of Environmental Management.*, 169, 223-235. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.12.039
8. Standard Methods (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA.
9. St.Louis D.M. (1996) Process for producing building materials from paint sludge. United States Patent N° 5,573,587 (Nov. 12, 1996).
10. Tiehm, A., Nickel, K., Neis, U. (1997) The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludges, *Water Science and Technology*, 36 (11), 121-128.
11. Vranitzky, R., Lahnsteiner, J. (2005) Sewage sludge disintegration using ozone – A method of enhancing the anaerobic stabilization of sewage sludge, VA TECH WABAH, R&D Process Engineering, Siemensstrasse 89, A-1211, Vienna, Austria.

