

**BİR METAL SON İŞLEMLERİ
ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA EN
UYGUN ARITMA TEKNOLOJİLERİNİN
VE ATIKSU GERİ KAZANMANIN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Şeyma ÇAY

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ
PAGANO**

**T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİR METAL SON İŞLEMLERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDA EN UYGUN
ARITMA TEKNOLOJİLERİNİN VE ATIKSU GERİ KAZANMANIN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

ŞEYMA ÇAY

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

TEKİRDAĞ-2013

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO danışmanlığında, Şeyma ÇAY tarafından hazırlanan Bir Metal Son İşlemleri Endüstrisi Atıksularında En Uygun Arıtma Teknolojilerinin Ve Atıksu Geri Kazanmanın Değerlendirilmesi çalışması, aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO *İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Aslıhan DELİTUNA *İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ *İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Bir Metal Son İşlemleri Endüstrisi Atıksularında En Uygun Arıtma Teknolojilerinin ve Atıksu Geri Kazanmanın Değerlendirilmesi

Şeyma ÇAY

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

Metal son işlemleri sırasında; kesimi tamamlanmış metallerin yüzeyinde kalan yağın alınması için uygulanan yağ alma işlemlerinden, metal yüzeyinin korozyona karşı dayanıklılığını güçlendirmek ve boyanın metal yüzeyine tam olarak tutunmasını sağlamak için uygulanan metal yüzey kaplama işlemlerinden ve bu proseslere ait durulama işlemlerinden atıksu oluşmaktadır. Metal son işlemlerinden kaynaklanan atıksuların yüksek kirliliğe neden olması, içeriğinde çevre için toksik özellik gösteren ve birikime neden olan ağır metaller bulunması, arıtma ihtiyacını, uygun arıtım yöntemlerinin seçilmesinin gerekliliğini ve arıtma verimi çalışmaları ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Bununla birlikte doğal kaynak tüketimini azaltma yönünde gelişen ülke ve sektör vizyonları doğrultusunda suyun kaynağında azaltımı, yeniden kullanımı ve geri kazanımını da önem kazanmaktadır.

Atıksuların alıcı ortama veya kanala deşarj edilebilecek şekilde arıtılmasının ardından bile deşarj edilen suyun kalitesi proste kullanıma uygun seviyede olmamaktadır. Bu da arıtılmış atıksularda ileri arıtma teknikleri kullanılmasını gerektirmektedir.

Bu çalışmada; Tekirdağ Çerkezköy’de faaliyet gösteren beyaz eşya sektöründe metal son işlemlerinden kaynaklanan atıksuların arıtılabilirliği, kimyasal koagülasyon sisteminin optimizasyonu ve nano kompozit uygulamaları ile atıksudan su geri kazanımının uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metal son işlemleri, Nano kompozitler, Atıksu geri kazanımı

2013, 126 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

An Investigation On The Most Effective Treatment Technologies and Assessment Of
Recovery for Metal Finishing Industry Wastewater

Şeyma ÇAY

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Sureyya MERİÇ PAGANO, Prof.Dr.

During metal finishing processes, wastewater is produced from oil removal process from cutted metal surfaces, metal coating for corrosion resistance and painting efficiency; and the rinsing application of these processes. Metal finishing industry wastewater needs treatment, applicable treatment methods selection and treatment efficiency optimization because it contains high pollution and accumulative heavy metals that are toxic to the environment. In addition, water use minimization, recovery and reuse are getting high importance with the improving country and industry visions which are through reduction of natural resources consumption. After treatment of wastewater to discharge to the receiving water or channel, it's quality is not enough to be reused in process. Because of that, wastewater advanced treatment techniques are needed apply to wastewater.

In this research; the treatability of wastewater from a metal finishing industry which is located in Tekirdağ, Çerkezköy and processing white goods is studied using chemical coagulation system optimization, wastewater recovery with nanocomposite applications.

Key Words: Metal finishing, Nano composites, Wastewater recovery and reuse

2013, 126 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi hazırlama aşamasında kıymetli görüşlerinden yararlandığım Sn. Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO'ya, yüksek lisans çalışmalarına verdikleri destekten dolayı Arçelik AŞ Kurutucu ve Elektrik Motorları İşletme Direktörü Sn. Mehmet SAVAŐ ve Kalite Güvence Yöneticisi Sn. İsmail DURMUŐ'a, laboratuvar çalışmalarındaki katkıları ve manevi desteklerinden dolayı Çevre Mühendisi Tülin YILDIRIM'a, her zaman yanımda olan aileme ve Levent ÇINAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Şeyma ÇAY

SİMGELER DİZİNİ

Askıda Katı Madde (mg/L)	AKM
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	KOİ
Ultraviyole	UV
Fotokataliz	PC
Koagülasyon	C
Titanyum Dioksit	TiO ₂
Çinko Oksit	ZnO
Toplam Karışım Atıksu	TK
Ham Atıksu	H
Ultrafiltrasyon	UF
Çözünmüş Hava Flotasyonu	DAF
Dağılmış Hava Flotasyonu	DİF
Vakum Flotasyonu	VF
Elektroflotasyon	EF
Biyolojik Flotasyon	BF
Nanopartikül	NP
Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı	NABİLTEM

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi.....	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı.....	1
2. METAL SON İŞLEMLERİ ENDÜSTRİSİ.....	3
2.1 Metal Kaplama Prosesi.....	4
2.1.1 Metal Kaplama İşlemlerinin Tanımlanması.....	5
2.1.1.1 Elektrokaplama.....	5
2.1.1.2 Elektriksiz Kaplama.....	6
2.1.1.3 Dönüşüm Kaplama İşlemleri.....	7
2.1.1.4 Kimyasal Öğütme Aşındırma.....	7
2.1.1.5 Temizleme.....	8
2.1.1.6 Talaşlı İmalat ve Bileme.....	9
2.1.1.7 Parlatma ve Cilalama.....	9
2.1.1.8 Kırpma, Etki ve Basınç İşlemleri.....	9
2.1.1.9 Isıl İşlem.....	9
2.1.1.10 Isı ile Kesme, Kaynaklama, Pirince Benzer Hale Getirme, Lehimleme.....	9
2.1.1.11 Kum Püskürtme.....	10
2.1.1.12 Sıcak Daldırma Kaplama.....	10
2.1.1.13 Püskürtme ve Buhar Kaplama.....	10
2.1.1.14 Tuzlu Banyo ile Kabuk Alma.....	10
2.1.1.15 Organik Çözücü Yağ Temizleme İşlemi.....	10
2.1.1.16 Boya Sökme İşlemi.....	11
2.1.1.17 Boyama, Elektrolitik Boyama ve Elektrostatik Boyama.....	11

2.1.1.18 Vakum Metalleme ve Mekanik Boyama.....	11
2.1.1.19 Montaj, Kalibrasyon ve Test İşlemleri.....	11
2.2 Katarforez Kaplama Sürecinin İncelenmesi.....	12
2.2.1 Kaplama Öncesi Kimyasal Yüzey Hazırlama.....	12
2.2.2 Dönüşüm Kaplamaların Tipleri.....	13
2.2.3 Kimyasal Yüzey Hazırlama Adımları.....	14
2.2.3.1 Yağ Alma.....	14
2.2.3.2 Durulama.....	17
2.2.3.3 Aktivasyon (Yüzey İyileştirme).....	18
2.2.3.4 Fosfatlama	18
2.2.3.4.1 Çinko Fosfatlama Süreci.....	19
2.2.3.5 Pasivasyon.....	20
2.2.3.6 Deiyonize/Ters Geçişim (Osmoz) Durulama.....	21
2.3 Elektrokaplama (Katarforez).....	21
2.3.1 Elektrokaplama (Katarforez) Tankı.....	21
2.3.2 Boya Sirkülasyonu.....	22
2.3.3 Ultrafiltrasyon Sistemi.....	25
2.4 Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu.....	27
2.5 Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri.....	27
2.5.1 Kimyasal Çöktürme.....	30
2.5.2 Koagülasyon-Flokülasyon.....	31
2.5.3 Flotasyon.....	31
2.5.4 Membran Filtrasyonu.....	32
2.5.4.1 Ultrafiltrasyon.....	32
2.5.4.2 Nanofiltrasyon.....	33
2.5.4.3 Ters Osmoz.....	33
2.5.5 İyon Değişirme.....	34
2.5.6 Adsorpsiyon.....	35
3. SU ve ATIKSU ARITIMINDA NANOTEKNOLOJİ.....	36
3.1 Nanopartiküller ve Çevredeki Etkileri.....	36
3.2 Nanokompozitler ile Adsorpsiyon.....	38
3.3 Fotokataliz.....	40
3.3.1 Fotokataliz Proses Verimine Katalizörün Etkisi.....	45

3.3.2 pH Değişiminin Fotokataliz Üzerindeki Etkisi	46
3.3.3 UV Varlığının Fotokataliz Üzerindeki Etkisi.....	47
3.3.4 Katalizör Miktarının Fotokataliz Üzerindeki Etkisi.....	50
4. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI ve YÜRÜTÜLMESİ.....	51
4.1 Çalışılan Endüstrinin Tanıtımı.....	51
4.1.1 Mekanik Üretim.....	52
4.1.2 Plastik Üretim Hattı.....	53
4.1.3 Boyahane.....	54
4.1.4 Montaj Hattı.....	55
4.1.5 Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu.....	55
4.1.6 Mevcut Atıksu Arıtma Tesisi.....	58
4.2 Numune Alma Programı.....	62
4.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	62
4.4 Karakterizasyon ve Koagülasyon Deneyleri.....	63
4.5 Adsorpsiyon Deneyleri.....	64
4.5.1 TiO ₂ Adsorpsiyonu.....	66
4.5.2 ZnO Adsorpsiyonu.....	66
4.6 Fotokataliz Deneyleri.....	66
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve YORUMLARI.....	68
5.1 Atıksu Analiz Sonuçları.....	68
5.2 Koagülasyon Sonuçları.....	68
5.2.1 Haftalık Banyo Suları Koagülasyon Sonuçları.....	68
5.2.2 Toplam Karışım (TK) Ham Atıksu Koagülasyon Sonuçları.....	72
5.3 Adsorpsiyon ve Fotokataliz Sonuçları.....	75
5.3.1 Haftalık Banyo Sularında Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları.....	75
5.3.2 TK Atıksular Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon ve Fotokataliz Deney Sonuçları.....	81
5.3.3 TK Ham Atıksular Adsorpsiyon ve Fotokataliz Deney Sonuçları.....	83
5.4 Optimum Arıtma Alternatiflerinin Değerlendirilmesi.....	88
6. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	89
6.1 Sonuçlar.....	89
6.2 Öneriler.....	94
7. KAYNAKLAR.....	96
EK 1 ZnO Katalizörü ile Yürütülen Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	102
EK 2 Ultrasonik Banyo Olmaksızın TiO₂ Adsorpsiyon Sonuçları.....	105

EK 3 Haftalık Banyo Sularında TiO₂ Adsorpsiyonu ile KOİ Giderimi.....	106
EK 4 TK Atıksular Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon ve Fotokataliz Sonuçları.....	107
EK 5 Toplam Karışım (TK) Ham Atıksuda Fotokataliz Sonuçları.....	108
EK 6 Deneylerde Kullanılan Cihazlara Ait Resimler.....	109
EK 7 TiO₂ Malzeme Güvenlik Bilgi Formu.....	111
EK 8 ZnO Malzeme Güvenlik Bilgi Formu.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	126

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kaplama prosesinin genel akım şeması	3
Şekil 2.2 Metal kaplama proseslerinin genel akım şeması.....	4
Şekil 2.3 Tipik çinko fosfatlama hattı sıralaması.....	20
Şekil 2.4 Kataforez tankında boyanın hareketi.....	23
Şekil 2.5 Yüksek verimli püskürtme memesi (Eductor).....	24
Şekil 2.6 Boya filtrasyonu prensip resmi.....	24
Şekil 2.7 Elektro kaplama uygulamasında ultrafiltrasyon sistemi.....	25
Şekil 2.8 Membran yüzeyinde akış.....	27
Şekil 2.9 Spiral tip membran görünüşü.....	32
Şekil 3.1. Yarı iletken partikülde hidroksil radikalinin oluşum mekanizması.....	41
Şekil 3.2 Anataz ve rutil tetragonal kristal kafes yapıları.....	43
Şekil 3.3 Bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerjileri.....	48
Şekil 3.4 UV spektrum.....	49
Şekil 4.1 Tez konusu tesiste çamaşır kurutma makinesi genel proses şeması.....	51
Şekil 4.2 Mekanik üretim proses akım şeması.....	53
Şekil 4.3 Plastik üretim proses akım şeması.....	54
Şekil 4.4 Boyahane genel proses akım şeması.....	54
Şekil 4.5 Montaj hattı genel proses akım şeması.....	55
Şekil 4.6 Arıtma tesisi işletimi.....	61
Şekil 4.7.a Fotokataliz reaktör detayı.....	67
Şekil 4.7.b Fotokataliz reaktör detayı.....	67
Şekil 5.1 Haftalık banyo suları numunesinde yapılan demir sülfat deneyi.....	69
Şekil 5.2 Dozlanan demir sülfata göre bulanıklıktaki değişim.....	70
Şekil 5.3 Dozlanan kireç ile bulanıklıktaki değişim.....	71
Şekil 5.4 Dozlanan kostik ile bulanıklıktaki değişim.....	72
Şekil 5.5 Toplam karışım (TK) atıksuda kireç optimizasyonu.....	73
Şekil 5.6 Haftalık banyo sularında TiO_2 adsorpsiyonu ile KOİ giderimi.....	76
Şekil 5.7 Haftalık sularda adsorpsiyon sonrası UV absorbans değişimi.....	79
Şekil 5.8 TK atıksular koagülasyon sonrası adsorpsiyon ve fotokataliz sonuçları.....	82
Şekil 5.9 TK ham atıksuda fotokataliz sonuçları.....	84
Şekil 5.10 Adsorpsiyon ve PC tekniklerinde TOK giderim oranı.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Metal kaplama işlemleri	5
Çizelge 2.2 Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan bileşikler.....	6
Çizelge 2.3 Yağ alma kimyasallarının spesifik tüketimi.....	14
Çizelge 2.4 Spesifik asitle temizleme tüketimi.....	15
Çizelge 2.5 Ultrafiltrasyonun diğer filtrasyon sistemleri ile mukayese çizelgesi.....	26
Çizelge 3.1 Elektromanyetik güneş spektrumu dağılımı.....	49
Çizelge 4.1. Hammadde DKP sac bileşenleri.....	52
Çizelge 4.2 İşletmenin aylara göre su tüketimi.....	56
Çizelge 4.3 Proses profili.....	56
Çizelge 4.4 Kirlenme profili.....	57
Çizelge 4.5 SKKY Çizelge 15.2: Sektör: Metal Sanayi.....	59
Çizelge 4.6 OSB deşarj limitleri.....	59
Çizelge 4.7 Aylık kimyasal madde tüketimi.....	61
Çizelge 4.8 Çalışma sırasında kullanılan kimyasallar.....	62
Çizelge 4.9 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	63
Çizelge 5.1 Ayrık akım atıksu karakterizasyonu.....	68
Çizelge 5.2 Optimum demir sülfat dozunun belirlenmesi.....	69
Çizelge 5.3 Optimum kireç dozunun belirlenmesi.....	70
Çizelge 5.4 Optimum kostik dozunun belirlenmesi.....	71
Çizelge 5.5 Haftalık banyo suları optimum kimyasal dozları.....	72
Çizelge 5.6 Toplam karışım (TK) atıksuda kireç optimizasyonu.....	73
Çizelge 5.7 Toplam karışım (TK) atıksuda kostik optimizasyonu.....	74
Çizelge 5.8 Toplam karışım (TK) atıksuda demir sülfat optimizasyonu.....	74
Çizelge 5.9 TK Ham Atıksular Optimum Kimyasal Dozları.....	74
Çizelge 5.10 NABİLTEM tarafından yapılan analiz sonuçları.....	86

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Metal kaplama endüstrisinden fazla miktarda atıksu oluşmaktadır. Başta bu çalışmaya konu olan endüstri işletmesinin yer aldığı Ergene Havzası olmak üzere tüm ülke ve dünyadaki temiz su rezervlerinin de azaldığı göz önünde bulundurulduğunda, suyun geri kazanımı kaçınılmaz bir ihtiyaç olarak karşımıza çıkmaktadır. Söz konusu işletmede metal son işlemlerinden kaynaklanan atıksular kimyasal çöktürme prensibi ile çalışan ön arıtma tesisinde arıtılarak Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi kanalına deşarj edilmektedir. İşletmede atıksular dört ayrı akımda oluşmakta ve ön arıtma tesisine dört ayrı akım halinde ulaşmaktadır. Debileri oranında karıştırılmak suretiyle arıtılan bu atıksular, arıtıldıktan sonra alıcı ortama deşarj kriterlerini sağladığı halde, proseste tekrar kullanılabilir nitelikte olmadığı için geri kullanım uygulanmamaktadır.

Ülke ve sektör vizyonu dikkate alındığında doğal kaynak tüketimlerinin azaltılması, kaynağında azaltma ve geri kazanım gibi uygulamalar ön plana çıkmaktadır. Söz konusu çevresel vizyonların tetikleme ile birlikte atıksuyun geri kazanımı için çalışmalar yapılmakta, aynı zamanda membran, iyon değiştirme ve elektrokoagülasyon gibi konvansiyonel metotlara alternatif oluşturacak şekilde yenilikçi teknikler araştırılmakta ve denenmektedir.

Bu nedenle bu çalışmada metal son işlemleri endüstrisinden kaynaklanan atıksuların koagülasyon yöntemi ile arıtılması çalışılmış, ayrı akım ve karışık akımların geri kazanıma uygunlukları değerlendirilmiş ve TiO_2 ve ZnO nano partiküllerinin adsorpsiyon ve fotokataliz metodu ile atıksu geri kazanımı üzerine etkileri araştırılmıştır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, bir metal son işlemleri endüstrisi atıksularında uygun arıtma teknolojilerinin belirlenmesi ve atıksu geri kazanımında nano partiküllerle adsorpsiyon ve fotokataliz tekniklerinin değerlendirilmesidir.

Bu amaçlar doğrultusunda Bölüm 2’de genel olarak metal son işlemleri endüstrisinin özellikleri verildikten sonra metal son işlemleri endüstrisinde yapılan işlemler anlatılmış,

metal son işlemlerinden kaynaklanan atıksuların özelliklerine değinilmiş ve uygulama alanı bulan atıksu arıtma tekniklerine yer verilmiştir.

Bölüm 3'te su ve atıksu arıtımında adsorpsiyon ve fotokataliz teknikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm 4'te deneysel çalışmalara atıksu kaynağı teşkil eden endüstri hakkında bilgi verilmiş, deneylerin gerçekleştirilmesinde izlenen aşamalar anlatılmıştır. Bu amaçla öncelikle numune alma programı açıklanmış, atıksu karakterizasyon ve koagülasyon deneyleri anlatılmış, ardından atıksuyun geri kazanımına yönelik olarak yapılan adsorpsiyon ve fotokataliz tekniklerinin uygulanmasında takip edilen materyal ve yöntem açıklanmıştır.

Bölüm 5'te, incelenen endüstrinin atıksularında yürütülen karakterizasyon, koagülasyon, adsorpsiyon ve fotokataliz deneylerinin sonuçları yorumlanmış, atıksu akımları için optimum arıtma alternatifleri değerlendirilmiştir.

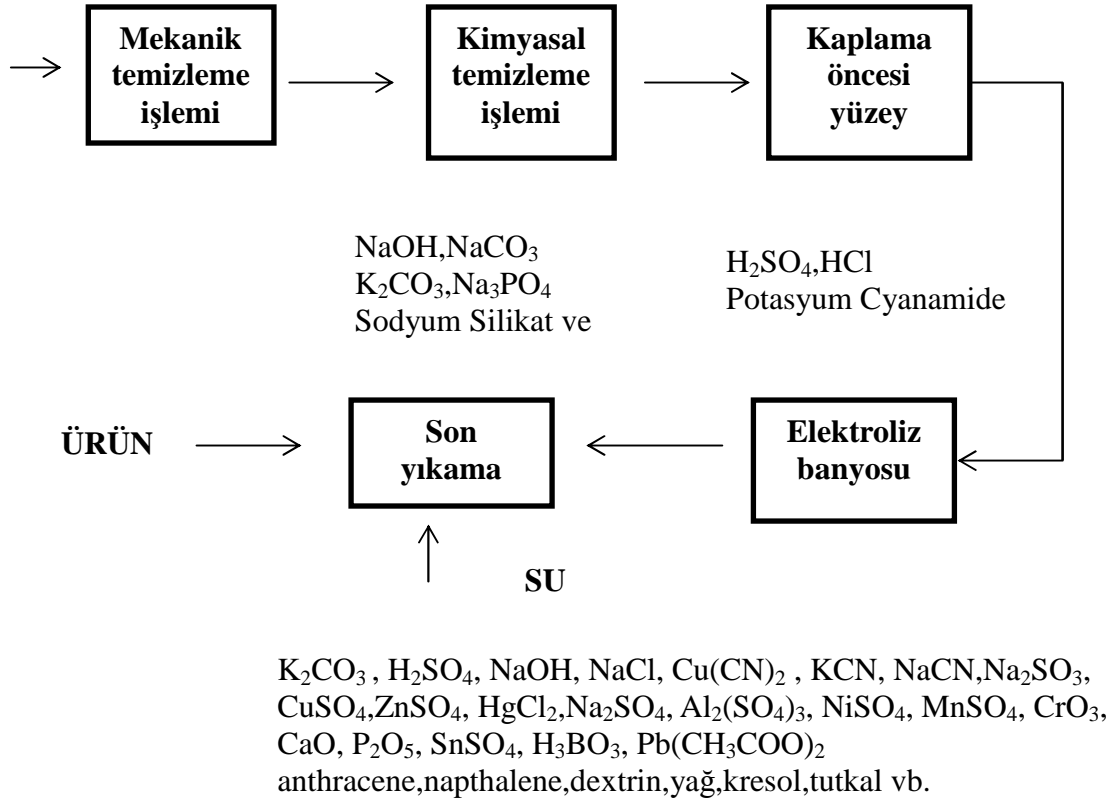
Bölüm 6'da elde edilen deney sonuçları birbiriyle karşılaştırılmalı olarak yorumlanmış ve çalışmanın sonunda elde edilen verilerin genel bir değerlendirmesi yapılmıştır. Yapılan değerlendirmeler ışığında elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve ileride yapılabilecek çalışmalara ilişkin öneriler sunulmuştur.

2. METAL SON İŞLEMLERİ ENDÜSTRİSİ

Metal yüzeyini işleyerek kullanıma elverişli duruma getirmeyi amaçlayan bu endüstri dalı, çok çeşitli işlemleri içermektedir. Bununla beraber bir sınıflama yapılacak olursa, prosesler genel olarak üç ana grupta toplanır:

1. Temizleme ve ön kaplama
2. Boyama
3. Metal kaplama

Şekil 2.1’de kaplama prosesinin genel akım şeması verilmektedir.

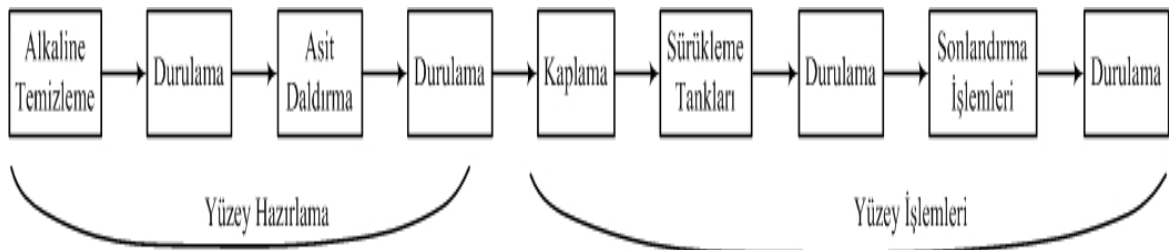


Şekil 2.1. Kaplama prosesinin genel akım şeması (Demir ve ark. 2000)

2.1 Metal Kaplama Prosesi

Metal kaplama endüstrilerinde kaplama banyo içeriklerinde çeşitli kimyasallar, organik çözücüler, organik veya inorganik asitler ve bazlar, yüzey aktif maddeler, kompleks organik maddeler, kadmiyum, nikel ve krom gibi metal tuzlar kullanılır. Metal kaplama endüstrileri toksik kimyasal maddeler kullanan endüstriler arasında olup, hava, yüzey suları, toprak gibi bütün alıcı ortama deşarj edilen kirliliklerin büyük bir kaynağını teşkil etmektedir.

Bu kirliliğin büyük bir kısmı arıtılarak ve ekonomik değeri olan bazı maddelerin geri dönüşümü sağlanarak deşarj edilir. Bu durumda metal kaplama endüstrisi atıklarının arıtılmasını ve bu endüstri için ortaya konulan standartları sağlama zorunluluğunu doğurur. Bundan dolayı metal kaplama endüstrisi diğer endüstriler ile karşılaştırıldığında daha gelişmiş ve daha kompleks arıtım teknolojileri gerektirdiğini göstermiştir. Artan arıtım maliyetleri ve arıtım metotlarının karmaşıklığı tesis içi kontrollere ve yetersiz veya güvensiz kimyasalların kullanımının sınırlandırılmasına neden olmuştur. Metal endüstrisinde kullanılan birçok kimyasallar özellikle çözücüler aşamalı olarak kullanımdan kaldırılmış ve çeşitli kirlilik önleme metotları ve teknolojileri kullanılmaya başlanmıştır. Metal kaplama ve diğer ilgili üretim endüstrilerinde kullanılan işlemlere göre daha farklı prosesler uygulanmakta, fakat bu işlemlerin esas itibariyle özellikleri aynıdır. Farklı metal kaplama işletmesinden sağlanan bilgilere göre metal kaplama proseslerinde kullanılan genel proses adımları Şekil 2.2' de ve proses işlemleri ise Çizelge 2.1' de gösterilmiştir (Wang ve ark. 1992).



Şekil 2.2 Metal kaplama proseslerinin genel akım şeması (Wang ve ark. 1992).

Çizelge 2.1 Metal kaplama işlemleri (Wang ve ark. 1992).

Elektrokaplama	Termal kesme	Sıcak daldırma kaplama
Elektriksiz kaplama	Kaynaklama	Püskürtme
Anodik metal işleme	Sert Lehimleme	Buhar kaplama
Konversiyon kaplama	Lehimleme	Termal enfüzyon
Kimyasal frezeleme	Alev spreyleme	Tuz banyo çöktürme işlemleri
Temizleme	Kum parlatma	Sıcak buhara daldırma ile çözme
Talaşlı İmalat	Diğer zımparalama jet talaşlı imalatları	Boya soyma
Toz haline getirme ve öğütme	Elektriksel deşarj talaşlı imalatı	Boyama
Parlatma	Elektrokimyasal kaplama	Elektrostatik boyama
Daldırma işlemi	Elektron elektron ışınıyla imalat	Elektroboyama
Cilalama	Lazer ışınıyla imalat	Vakumla metal kaplama
Sıkıştırma deformasyonu	Plazma kaynak işlemleri	Birleştirme
Basınç deformasyonu	Ultrasonik metal işlemleri	Kalibrasyon
Kırpma	Sinterleme	Test etme
Isıl işlem	Astarlama	Mekanik kaplama

2.1.1. Metal Kaplama İşlemlerinin Tanımlanması

2.1.1.1 Elektrokaplama

Elektrokaplama, elektrik akımı uygulayarak (elektroliz) bir metal yüzeyi üzerine diğer bir metali kaplama olarak tanımlanır. Elektrokaplama banyoları kaplanacak metal üzerinde metalik duruma indirgenen metal iyonları içerir. Kaplanacak olan metal katot olarak kullanılır. Anot ise, çoğunlukla banyo çözeltisi içerisinde çözündürülerek kullanılacak metal yüzeyinde birikmektedir. Eğer inert metal bir anot kullanılırsa banyo çözeltisi içerisinde kaplama ile kaybedilen metalin tuzu tekrardan eklenir (Wang ve ark. 1992).

Çizelge 2.2 Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan bileşikler (Wang ve ark. 1992).

Pirinç ve Bronz	Bakır siyanür Sodyum karbonat	Çinko siyanür Amonyak	Sodyum siyanür Rochelle tuzu
Kadmiyum siyanür	Kadmiyum siyanür Sodyum siyanür	Kadmiyum oksit Sodyum hidroksit	
Kadmiyum floroborat	Kadmiyum floroborat Amonyak floroborat	Floroborik asit Licorice (meyan kökü)	Borik asit
Bakır siyanür	Bakır siyanür Sodyum hidroksit	Sodyum siyanür Rochelle salt	Sodyum karbonat
Bakır floroborat	Bakır floroborat	Floroborik asit	
Asit bakır sülfat	Bakır sülfat	Sülfürik asit	
Bakır pirofosfat	Bakır pirofosfat	Potasyum hidroksit	Amonyak
Florid modified bakır siyanür	Bakır siyanür Potasyum florid	Potasyum siyanür	
Krom	Kromik asit	Sülfürik asit	
Florid katalizi ile krom	Kromik asit	Sülfat	Florür

Elektrot kaplama banyoları metal tuzları, kompleksleştirici kimyasallar, pH tamponları, bunun yanı sıra organik ve organometalik katkı maddeleri içerir. Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ana bileşenler Çizelge 2.2’ de verilmiştir (Wang ve ark. 1992). Çok çeşitli metaller veya alaşımlar kaplamada kullanılır. En yaygın olarak kullanılanlar ise kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinko ve değerli metallerdir.

2.1.1.2 Elektriksiz Kaplama

Elektriksiz kaplama elektrik akımı kullanılmadan yapılan kaplama işlemidir. Elektriksiz kaplama, otokatalitik ve daldırma kaplama olarak yapılabilir. Otokatalitik kaplama, indirgen kimyasal maddeler kullanılarak çözeltideki metal iyonlarının kaplanacak madde üzerine metalik duruma geçirilerek kaplama yöntemidir. Bu işlem kaplanacak yüzeyin katalitik

işlemleriyle başlar. Genellikle metal kaplamada metal yüzeyi bir ön işlemle geçirilir. Elektriksiz kaplama metal ve metal olmayan yüzeylere uygulanabilir. Bu işlem kompleks kimyasal maddeler, stabilizer gibi indirgeyici maddeler ve ek olarak spesifik kimyasalların eklenmesini gerektirir. pH ve sıcaklık gibi bazı şartların sağlanması gerekir. Hidrazin, dimetilamin boran (DMAB), hipofosfit, formaldehit gibi indirgen kimyasallar kullanılır. Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), roçella tuzu, tartarat gibi değişik kompleks yapıcı kimyasallar kullanılır (Yiğit 2008).

Daldırma kaplama, elektrik akımı kullanılmadan yapılan bir kaplama çeşididir. Fakat bu durumda indirgenen kimyasallar ile zorlamak yerine, bazı metaller ile çözeltideki metal elektrot potansiyel farkından dolayı oluşan ince film kaplama şeklinde kendiliğinden metal çözelti içinde metal iyonu ana (kaplanacak metalin) metal üzerine kaplanır. Çözelti içerisindeki metal daha yüksek elektrot potansiyeline sahiptir veya daha indirgenmeye eğilimi vardır. Batırma kaplama banyoları kompleks yapıcı ve alkali kimyasal maddeler içerir. Alüminyum ve çelik üzerine bakır kaplama durumunda olduğu gibi bazen alkali olmayan ısıtılmış banyolar da kullanılır. Genel olarak kullanılan kompleks maddeler laktik, glukolik, malik asit tuzları, amonyak ve siyanürdür. Sülfürik (H_2SO_4) ve hidroflorik (HF) asitler alkali olmayan uygulamalar da kullanılır. Alüminyum bakır alaşımları çinko ve çelik daldırma ile kaplanır. Kaplama için kullanılan kadmiyum (Cd), bakır (Cu), nikel (Ni), kalay (Sn), çinko (Zn) ve değerli metallerdir (Yiğit 2008).

2.1.1.3 Dönüşüm Kaplama İşlemleri

Dönüşüm kaplama, kaplama için kullanılan ana metotlardan biridir ve metal kaplama işlemlerinde sıkça kullanılır. Dönüşüm kaplamanın amacı, metal kaplama ile kaplanmış maddeden ince bir film oluşturmaktır. Bu film metal yüzey özelliğini değiştirerek dış etkenlere daha dayanıklı veya sonraki işlemler için uygun hale getirir. Kromatlama, fosfatlama, pasifleştirme, metal renklendirme ve anotlaştırma bu işlem için sıkça yapılan uygulamalardır (Yiğit 2008).

2.1.1.4 Kimyasal Öğütme ve Aşındırma

Kimyasal öğütme metal parçalara şekil verme ve metal parçaları sonraki işlemler için uygun hale getirmede kullanılır. Yüksek konsantrasyonlu sodyum hidroksit çözeltisi kimyasal

öğütmede kullanılır. Kimyasal aşındırma ise metal yüzeylerinden PCB da az miktar metalin kaldırılması veya bir yüzey üzerinde desen oluşturulması işlemidir. Demir klorür, amonyum persulfat, bakır klorür, sodyum persulfat ve kromik asit gibi yüksek asit çözeltileri bu işlem için kullanılabilir (Yiğit 2008).

2.1.1.5 Temizleme

Metal kaplama işlemleri için çok önemli aşama olup, metal yüzeylerindeki kir ve yağların giderilmesi işlemidir. Yağ ve kir organik veya inorganik yapıda olabilir. Organik maddeler bitkisel veya hayvansal kaynaklı sabunlaşabilen yağlar, mineral yağlar, balmumu ve inhibitör gibi diğer organik kirlilikleri kapsar. Metal oksitler parlatma, aşındırma, yüksek ısıda ergitmek işlem kalıntıları ve toz döküntüleri ise inorganik maddeler örnek teşkil eder. Temizleme işlemi büyük miktarda su harcar ve değişik kimyasal kullanımını gerektirir. Elektrokaplama ve elektriksiz kaplama yüksek derecede temizlik gerektirir iken bazı işlemler ise bu derece temizlik istemeyebilir. Öte yandan temizlenen materyalin fiziksel özellikleri ve yapısı temizleme işlemi için önemlidir. Bu kadar farklı gereksinimler sonucunda çeşitli temizleme işlemleri geliştirilmiştir. Temizleme işlemi; organik çözücü temizleme, alkali temizleme, elektrolitik temizleme ve asit temizleme olarak dört farklı kategoriye ayrılabilir. Alkaline temizleme, sodyum potasyum tuzları, karbonatlar, silikatlar, hidroksitler, yüzey aktif maddeleri ve bazen antioksidanlar, inhibitörler, kompleks yapıcılar, stabilizeler ve az miktar organik çözücü kullanımını içerir (Yiğit 2008).

Metal yüzeylerde kirin temizlenmesinde ortaya atılan emülsiyon kırıcı yüzey aktif maddeler çok etkili sonuçlar vermişlerdir. Güçlü alkaline temizleyiciler siyanür içerebilirler. Elektrolitik temizleme yüksek bir alkaline ile birlikte doğrudan ters ve periyodik ters elektrik akımı uygulayarak yüzeydeki kiri temizler ve yüzeyi aktifleştirir. Genelde son temizleme aşaması olarak kullanılır. Elektrik akımı suyu elektrolize ederek hidrojen ve oksijen gazına dönüşmesini sağlar. Oksijen metal yüzeyi üzerinde ovalama etkisi yapar. Sulu temizlemenin üç yaygın kullanımı mekanik sarsma ile daldırma (ajitasyon), ultrasonik sarsma ile daldırma ve sprey yıkama şeklindedir. Ultrasonik temizleme çok etkili yöntemdir. Bu metot yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılarak yüksek basınç ve sıcaklık oluşturularak kirleri gevşetip giderir (Yiğit 2008).

2.1.1.6 Talahlı İmalat ve Bileme

Metalin kendisini ve yüzeyini şekillendirmek için kullanılan işlemlerdir. Bu işlemlerde yağlama ve soğutma amaçlı doğal ve sentetik yağlar kullanılır (Yiğit 2008).

2.1.1.7 Parlatma ve Cilalama

Parlatma, parlatıcı ve cilalayıcı bileşikler kullanarak yüzeyi pürüzsüzleştirme işlemidir. Metalik sabunlar, mineral yağlar, disperse maddeler ve balmumları kullanılan kimyasallara örneklerdir. Cilalama küçük yüzey düzensizliklerini ortadan kaldırarak pürüzsüz hale getirme işlemidir. Yağlayıcılar ve sabun çözeltileri cilalama aletlerinin soğutmasında kullanılır. Bu işlem için sodyum siyanür (ıslatıcı ajanlar) ve pas inhibitörleri kullanılır (Yiğit 2008).

2.1.1.8 Kırpma, Etki ve Basınç İşlemleri

Etki ile şekillendirme (deformasyon), basınç deformasyonu ve kırpma mekanik işlemlerdir. Yağlar, hafif gresler ve pigmentli yağlayıcılar kırpma ve deformasyon ekipmanları için kullanılır (Yiğit 2008).

2.1.1.9 Isıl İşlem

Isı muamelesinin amacı kontrollü ısıtma ve soğutma uygulayarak çalışma parçalarının fiziksel özelliklerini modifiye etmektir. Yüzey sertleştirme daha uzun ömürlü ve dayanıklı ürünler oluşmasını sağlar. Soğutma bir kaç farklı çözelti kullanarak gerçekleşir. Tuzlu su çözeltileri sodyum ve kalsiyum klorit ve mineral asitler içerir. Su- yağ emülsiyonları çözünen tuza ek olarak sabunlar, alkol, yağlar ve emülsiferleri içerir. Sıvı karbonlama ve karbonitritleme çözeltileri ise sodyum siyanür, deterjanlar ve çözünmüş tuzları içerir. Yüksek sıcaklıktaki soğutma banyolarında sodyum siyanür, boron oksit, sodyum florür, çözünmüş tuzlar mangan dioksit ve silikon karbit kullanılır (Yiğit 2008).

2.1.1.10 Isı ile Kesme, Kaynaklama, Pirince Benzer Hale Getirme, Lehimleme

Termal kesme oksiasetilen, oksijen veya elektrik ark aleti kullanılarak gerçekleştirilir. Durulama işleme kesme işlemi takip edebilir. Kaynaklama, pirinçle ve lehimleme işlemleri

metal parçaları ısı ve basınç uygulayarak metalleri veya dolgu maddelerini eritme sonucunda birleştirme işlemidir (Yiğit 2008).

2.1.1.11 Kum Püskürtme

Hava basıncı kullanarak aşındırıcı taneleri metal parça üzerine gönderip yüzeyi mekanik olarak temizleme işlemidir. Durulama bu işlemi takip edebilir (Yiğit 2008).

2.1.1.12 Sıcak Daldırma Kaplama

Kaplanacak metali başka bir metalin erimiş banyosu içine daldırarak kaplama işlemidir. Erimiş metal iki metal arasında alaşım meydana getirerek kaplamayı sağlar. Alüminyum, kurşun ve kalay için sıcak daldırma kaplama işlemi kullanılabilir. En yaygın kullanımı ise, çinko kaplamadır (galvanizleme). Sıcak daldırma kaplamadan önce temizleme işlemi yapılır (Yiğit 2008).

2.1.1.13 Püskürtme ve Buhar Kaplama

Pıtırdamak şeklinde düşük basınçlı vakumlu tüp içerisinde metalin iyon bombardımanı ile kaplanmasıdır (Yiğit 2008).

2.1.1.14 Tuzlu Banyo ile Kabuk Alma

Yüzeyde oluşan oksitleri ve pulları kaldırmak için parçaların daldırıldığı elektrolitik, oksitleyici ve indirgeyici banyolar kullanılır. Tuz banyolarından sonra söndürme ve asit daldırma işlemleri takip eder. Bu banyolar, erimiş tuzlar, sodyum hidroksit, sodyum hidrit ve çeşitli kimyasal katkı maddeleri içerir (Yiğit 2008).

2.1.1.15 Organik Çözücü Yağ Temizleme İşlemi

Çözücü temizleme, yağ ve yağlı kirleri giderme amacını taşır. Soğuk temizlik, iki fazlı temizlik ve buhar fazlı temizlik olarak üç ana metot kullanılır. Soğuk temizlik ısıtılmamış halojeniz çözeltili uygulaması ile yapılır. İki fazlı temizlemede ise hem su hem de çözücü kullanılır. Su banyosundan sonra yağı gidermek için çözücü sprey uygulanır. Buhar fazlı

temizleme ise halojenli çözeltilerin bir tank içerisinde kaynama noktasına kadar ısıtma uygulanır. Temizlenecek olan parçalar buhar alanının içine konur. Çözelti buharı çözülecek parçaların üzerinde yoğunlaşarak temizlemeyi sağlar (Yiğit 2008).

2.1.1.16 Boya Sökme İşlemi

Bir parça üzerindeki organik kaplamanın kaldırılma işlemidir. Boya sökme çözeltisi kostik soda, ısıtma kimyasalları, deterjanlar, emülsifierler, köpük sabunları, alkol aminleri veya çözeltiler içerebilir. Klorlanmış çözeltiler olarak aseton gibi polar çözeltiler, metil etil keton, benzen ve toluen yaygın olarak kullanılırlar. Durulama aşaması bu işlemden sonra gelir (Yiğit 2008).

2.1.1.17 Boyama, Elektrolitik Boyama ve Elektrostatik Boyama

Boya, vernik ve plastik gibi organik madde ile kaplama işlemidir. En çok kullanılan boyama spreyci boyamadır. Elektrostatik boyama elektrik yüklü boya parçacıklarının karşıt yüklü yüzey üzerine uygulanmasıdır. Elektrolitik boyama ise, sulu emülsiyon banyolarında boyanacak maddelerin boyayı toplayacak şekilde anot veya katot yapılması işlemidir. Boyama işleminde pigment, reçine, çözelti gibi çok fazla sayıda kimyasal madde kullanılır (Yiğit 2008).

2.1.1.18 Vakum Metalleme ve Mekanik Boyama

Düşük basınç altında bir metal buharının ısıtma ile kaplanacak yüzeyde yoğunlaşmasını sağlayarak başka bir metali kaplama işlemine vakum metalleme denilmektedir. Mekanik kaplama kadmiyum, çinko ve kalay tuzları kullanılarak asit çözeltisine daldırılmış silindir içerisinde yapılır. Kaplanmış kısımlar daha sonra durulanır (Yiğit 2008).

2.1.1.19 Montaj, Kalibrasyon ve Test İşlemleri

Daha önce üretilmiş parçaların birleştirilerek bir araya getirilme işlemi montaj olarak bilinir. Kalibrasyon ise, ısı, mekanik ve elektrik enerjisi verilerek bir parça için referans noktası oluşturma işlemidir. Test ise, tam olarak bitmiş parçaların ısı, elektrik ve mekanik

yöntemlerle uygunluğunun ve çalışabilirliğinin denetlenmesi işlemidir. Yağlar ve yakıtlar bu işlemde kullanılır (Yiğit 2008).

2.2 Kataforez Kaplama Sürecinin İncelenmesi

Özçanak (2008) tarafından bildirildiğine göre; üretilen, tüketici ya da sanayi kullanımı pek çok metal eşya boyanmaktadır. Bu boya filmi sadece dekoratif amaçlı olabileceği gibi, çoğu durumda malların hizmet/servis süresini de geliştirmektedir. Boya filmi uygulamasından önce, metal yüzeyler yüzey ön hazırlama işlemi görürler. Yüzey hazırlama işleminin amaçları;

- metal iş parçasını temizlemek,
- boyanın is parçası üzerine tutunmasını yükseltmek,
- is parçası ile boyanın reaksiyonunu azaltmak (özellikle galvanizli yüzeylerde)
- korozyon dayanımını geliştirmektir.

Kataforez kaplama öncesi tipik bir yüzey hazırlama prosesi aşağıdaki adımları içerir.

- Yağ alma (bir veya daha fazla adımda)
- Durulama
- Aktivasyon
- Fosfat kaplama
- Durulama
- Pasivasyon
- D.I. durulama

2.2.1 Kaplama Öncesi Kimyasal Yüzey Hazırlama

Metalik malzemeler, özellikle çelik başta otomotiv ve beyaz eşya endüstrisi olmak üzere imalat sanayinde çok önemli bir konumda bulunmaktadır. Çünkü çelik, bu araçların ve makinelerin, hem üretiminde hem de kullanımında gerekli olan birçok özelliğin optimum kombinasyonuna sahiptir. Çelik ayrıca form verme, birleştirme ve montaj için güvenilir ve gelişmiş süreç teknolojilerine sahip olması, basma ve çekme gerilmesine, darbelere, sürtünmeye ve sıcaklığa yüksek dayanımı ve diğer malzemelerle mukayese edildiğinde avantajlı bir fayda/maliyet oranına sahiptir. Genel bağlamda form verme ve imalat süreçlerinde, kimyasal yüzey hazırlama çok önemli bir rol oynar. Belli işletimsel safhaları kolaylaştırmada veya bütünüyle mümkün yapmakta ve bitmiş ürün üzerinde bazı özel işlevleri gerçekleştirmede görev alır (Özçanak 2008).

İletken yüzeyler için boya öncesi yüzey hazırlama süreçleri seri boyama işlemlerinin ilk günlerinden beri uygulanmaktadır. Boyama işlemi yapılmış ürünlerde daha yüksek kalite elde etmek ve dayanıklılığı ile hizmet süresini arttırmak için dönüşüm kaplamaları sürekli geliştirilmiştir. 1960'larda ise elektrokaplama geliştirilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. Başlangıçta anodik elektro kaplama prosesi ile başlanmış, aynı dönemde dönüşüm kaplama prosesleri de benzer şekilde gelişim göstermiştir. Normal çinko teknolojisi 1970'lerin ortasında son teknoloji ürünü sayılmakta idi. Sonrasında, katodik elektrokaplama prosesi ihtiyaçlarını karşılamak üzere düşük çinko fosfat teknolojisi geliştirilmiştir. 90'lı yıllarda, iş parçalarında alüminyum alaşımli ve çinko kaplı çeliklerin pazara girişi düşük fosfat teknolojilerini değiştirmiştir. Farklı tiplerde metal iyonlarının asidik ortamda dengeye yakın tutularak, işlem görece metal is parçası üzerinde çökmesi ile sağlanması olarak açıklanan dönüşüm kaplamalarının temelleri sabit kalmıştır (Özçanak 2008).

2.2.2 Dönüşüm Kaplamaların Tipleri

Bir yüzey dönüşüm kaplaması rutin olarak, otomotiv ve beyaz eşya sanayisinde korozyon koruması ve kaliteli boya görünüşünü başarmak için uygulanır. Ticari kullanımda fosfatlama süreçlerinin üç genel tipi vardır:

- Demir Fosfatlama
- Çinko fosfatlama
- Mangan fosfatlama

Demir fosfatlama, en basit fosfatlama sürecidir. Böyle kaplamalar, kristal yapısının görünüşünde biçimsiz ve yanardöner renktedir. Kaplama ağırlıkları, spreyle uygulamada 24 mg/dm^2 olup daldırma ile uygulamada 11 mg/dm^2 kadar olabilir. Uygun yüzey-aktif maddeler, çoğunlukla, temizleme ve fosfatlama işlemlerinin bir adımda gerçekleştirilmesi için, demir fosfatlama çözeltilerine eklenir. Bu işlem, çözelti kompozisyonuna, sıcaklık ve uygulama metoduna bağlıdır. Çinko fosfatlama çok karmaşık bir süreç olup, ayrı bir temizleme ve optimum kaplama biçimini garanti etmek için bir hazırlık adımı gerektirir. Doğada kristal olan bu kaplama, gri renkte ve genellikle yüzey alanının 11 ve 430 mg/dm^2 kaplama ağırlığına sahiptir. Kristal boyutu, doğada kaba ölçülerden mikro kristal ölçülere kadar değişiklik gösterir. Bu da temizleme metoduna, çinko fosfatlama çözümü'nün kimyasal düzenlemesine ve işletme şartlarına bağlıdır (Özçanak 2008).

Mangan fosfat kaplama görünüşte parlak siyah olup, çok büyük kristalin sıkı bir yığınının oluşur. Kaplama ağırlığı, yüzey alanında 108 ve 430 mg/dm² arasında değişiklik gösterir. Demir ve çinko fosfatlama sprej ya da daldırma yöntemleriyle gerçekleştirilir. Mangan fosfatlama ise sadece daldırma tekniği kullanılarak gerçekleştirilir (Özçanak 2008).

2.2.3 Kimyasal Yüzey Hazırlama Adımları

2.2.3.1 Yağ Alma

Yağ alma yüzey hazırlama prosesinin ilk adımlarında gerçekleştirilir. Yüzeyin temizliği sonraki adımların hepsini etkilediğinden, boya öncesi hazırlığın en önemli safhası olarak düşünülebilir. Yağ alma işlemi önceleri çok farklı yöntem ve ürünlerle gerçekleştirilmiş olsa da günümüzde çevresel endişeler sebebiyle sadece sulu çözeltiler yaygın olarak kullanılmaktadır. Temiz yüzey, yüzeyde hiç bir şekilde yağ, gres ve her türlü kirleticilerden arındırılmış yüzeydir. Yeterli metal temizliğini belirlemenin en kolay ve gelenekselleşmiş yolu, is parçası yüzeyinde su taneciklerinin yüzeyde birbirinden ayrılarak bombe yapması ve parçanın kurummasının gözlenmesidir. Bu gözlemin, fosfatlama öncesi son durulama çıkışında yapılması uygun olup, aktivasyon ve fosfatlama işlemlerinde yüzeyin tamamen ıslatılacağından emin olunabilir. Bu da kataforez kaplama öncesi herhangi bir iz ve kusur olmaksızın bir biçimli bir yüzey hazırlamaya imkân tanır. Çizelge 2.3’de yağ alma kimyasallarının spesifik tüketimi, Çizelge 2.4’de spesifik asitle temizleme tüketimi örnek olarak verilmiştir (Özçanak 2008).

Çizelge 2.3 Yağ alma kimyasallarının spesifik tüketimi (Özçanak 2008)

İşletim	İşlem görmüş yüzey (m ² /yıl)	Temizlik maddesi tüketimi (ton/yıl)	Spesifik tüketim (ton/100000m ²)
1	158.000	1,24	0,78
2	200.000	12,8	6,4
3	63.000	0,13	0,2
4	468.000	12,4	2,6
5	66.000	7	9,0

Sulu kimyasal temizleme, karmaşık bir mekanizma ile görev yapar.

- Islatma - Yüzey aktif maddeler metal yüzeyindeki yüzey gerilimini düşürürler.
- Emülsiyonlaştırma – Aynı ıslatıcı yüzey aktif madde ile gerçekleştirilir. Sulu çözelti içinde yağ damlacıklarının kararlı bir asılmasının yaratılmasıdır.
- Sabunlaşma - Şimdiye kadar mevcut yağlı asidik kirler ile alkali temizleyen bileşenlerin tepkisi, temizlemede yardım eden sabunlar ile sonuçlanır.
- Çözündürme - Çözülebilir kirlerin basit ayrılması.
- Çıkarma – Yüzey aktif madde aktivitesi ile kirin yüzeyden ayrılması.
- Mekanik etki – Sprey basıncı ya da karıştırma yardımı ile kirlerin fiziksel olarak metal yüzeyinden uzaklaştırılması.
- Sekestrasyon – Özellikle sertliği yüksek suda bulunan temizleme işlemi güçleştiren tuzların etkinliğini giderme.
- Deflokülasyon – Kir, çözünür ve yığılma ve tortulaşmayı engellemek için kararlı bir dağılımı sürdürmek için asılı kalır.

Çizelge 2.4 Spesifik asitle temizleme tüketimi (Özçanak 2008)

İşletim	İşlem görmüş yüzey (m ² /yıl)	Asit tüketimi (asit tipi ve gücü bilinmemektedir.) (ton/yıl)	Asit tüketimi (ton/100000m ²)
1	158.000	24	15
2	200.000	202	101
3	63.000	21	33
4	468.000	150	32
5	66.000	1.3	2

Uygun temizleyici seçiminde çeşitli faktörler göz önüne alınır. Başlıca faktörler; kirler, solüsyon sıcaklığı ve temizlenecek olan metal olarak sayılabilir (Özçanak 2008).

Temizleyicinin püskürtme ile veya daldırma ile uygulandığı önemlidir. Püskürtme temizleyici kullanıldığında köpürtücü yüzey-aktif madde içermemesi veya formülasyonunda köpük giderici bulunmalıdır. Yine püskürtme temizlemenin çarpma etkisi, temizleyici verimliliğinde önemli bir artış sağlar. Daldırma tip temizleyicilerde, çarpma etkisi olmadığından, daha yüksek konsantrasyon ve sıcaklıklarda çalışılır. Buna rağmen püskürtme temizlemede de bazı sınırlamalar vardır. Askıya asılması zor küçük parçaların püskürtme esnasında tankın içine düşmesi gibi sebeplerden püskürtme basıncı genellikle 2 bar'ın altında

tutulur. Püskürtme uygulaması, daha çok borulama, yeterli kapasitede bir pompa, dağıtım boruları ve birçok püskürtme memesi gerektirir. Bu ekipmanlarda sık bakım, günlük ve haftalık temizlik ve kontroller gerektirir. Sıcaklığı muhafaza etmek için de daha çok enerji gerektirir. Daldırma temizlemenin kesin avantaj ve dezavantajları vardır. Karmaşık geometrili parçalar daldırma ile temizlemeye daha uygundur. İç yüzeylerdeki kirler ve malzeme talaşları daldırma yöntemi ile daha rahat çıkartılır ve yıkanır ilave olarak, tesisat daha basittir. Dezavantajları tank ölçüleri ve fiziksel etki olmamasıdır (Özçanak 2008).

Metal malzemelere uygulanacak temizlik malzeme üzerindeki kirler ile de önemli oranda ilgilidir. Bunun anlamı, üretim proseslerinin kontrolü, bu proseslerde kullanılan malzemelerin özellikleri, malzemenin bekleme süresi kontrolü, malzemenin temizliğini etkileyebilir. Bazı ağır şekillendirme süreçleri, örneğin tel ve boru şekilli parçalar uzaklaştırılması zor malzemeler kullanılmaktadır. Başarılı bir çıkarma işlemi için, sıklıkla daha yüksek sıcaklık, alkalilik ve konsantrasyon gereklidir. Bazı yağlar ve gresler fazladan tedbirler gerektirir. Eğer metal parçalar oksitlenmesine müsaade edilirse veya uygun olmayan yağlarla reaksiyona girse, temizlenmesi çok zor yüzeyler yaratılmış olur. Bu şartlarda, zorlu bir durum var ise, genellikle hat dışı bir ön temizleme ile pas alınmalı veya tepkenler giderilmelidir. Genellikle, üretim süreçlerinde kolayca uzaklaştırılabilecek yağların kullanılması en iyisidir. Yüzey işlem öncesi kısa süreli bekleme boyunca korozyonu önleyebilmeli ve depolama operasyonlarında ilk giren ilk çıkar prensibi uygulanabilmelidir (Özçanak 2008).

Yağ alma işlemi tek bir adımda gerçekleştirilebileceği gibi çoklu adımlarda uygulanabilir. En basit düzenleme bir yağ alma banyosunu takiben bir durulama banyosu, ardından ön işlem (fosfatlama), ikinci bir durulama ve dinginleştirme (pasivasyon) şeklindedir. Genellikle püskürtme uygulaması 1–3 dakika arasında, daldırma uygulama ise 3–6 dakika arasında uygulanır. Durulama banyosu öncesi bir damlama bölgesinde (yaklaşık 15–45 sn.) toplanan kimyasal kendi banyosuna geri döner. Tipik banyo sıcaklığı 55–65 0C arasındadır. Çoğu yüzey işlem hattında birbirini izleyen iki yağ alma banyosu bulunur. Bu parça temizliği için uygulama süresini arttırdığı gibi, kapasite artışı gerektiğinde hat hızını arttırma, bakım için daha fazla esneklik gibi yararlar sağlar. Mesela banyo yenileme zamanlarında ilk yağ alma banyosu atılır, ikinci yağ lama banyosu ilk banyoya basılır. Sadece ikinci banyo yeniden kurulur (Özçanak 2008).

Diğer bir popüler uygulama ise, özellikle otomotivde, başlangıçta püskürtme bir yağ almayı takiben daldırma yağ ama uygulanmasıdır. Bu uygulama ile ağır kirler ilk banyoda püskürtme uygulaması verimliliği ile uzaklaştırılacak ve ikinci daldırma banyosu daha temiz kalacak, iç yüzeyler ile görünmeyen yüzeyler de temizlenmiş olacaktır. Bu uygulama sonrası kataforez banyosunun metal parçalarından ve diğer kirleticilerden korunmasına da yardımcı olacaktır (Özçanak 2008).

Aktif yağ alma tankını korumak istenen kaliteye ulaşmanın anahtarı banyo kontrolüdür. Banyo bakımı çeşitli kontrolleri ve sistemin genelini anlamayı gerektirir. İşlem gören yüzey metrekaresi ve banyo solüsyonuna giren yağ/kir miktarı, bakım gerçekleştirme zamanı konusunda ön görüye yardımcı olur (Özçanak 2008).

Temizleme kalitesini sağlamak için basta banyo sıcaklığı sağlanmalıdır. Isıtma çeşitli şekillerde gerçekleştirilebilir ancak sıcaklık kontrolü bir kaç dereceden fazla değişkenlik göstermemelidir. Tabii ki tüm ekipmanlar doğru düzgün çalışma için düzenli olarak kontrol edilmelidirler. Pompalar düzgün çalışmalı, püskürtme memelerinde akış serbest olmalı, pompa filtreleri akış düzenini bozmamak için düzenli temizlenmelidir (Özçanak 2008).

Temizleyici kimyasalın etkinliği ise asit-baz titrasyonu ile kontrol edilir. Bunun için banyodan alınan bir miktar solüsyon bir indikatör (genellikle Fenolftalein) ile titre edilir. Alternatif olarak iletkenlik ölçümü ile kontrol da yapılmaktadır. Ancak banyo kirliliği arttıkça iletkenlikte artmaktadır. Bu metodu kullanmak için bu hususa dikkat edilmelidir (Özçanak 2008).

2.2.3.2 Durulama

Durulama prosesi önemlidir ancak genellikle dikkat edilmez veya bakılmaz. Buradaki temel amaç, yağ alma kimyasalının takip eden banyolara taşınmasının mümkün olduğunca minimize edilmesidir. Yağ alma malzemesi alkali olduğundan ve kir içerdiğinden içeriğinin diğer banyolara fazla taşınması kiri tekrar malzeme üzerine taşıyabilir, sonraki banyoların performansını bozabilir, hatta kimyasallarını etkisizleştirebilir. Durulama, yağ alma malzemesinin yüzeyden yeteri derecede elimine edilmesini sağlamalıdır. Fosfatlama öncesi yapılan durulamalarda genellikle şehir suyu ya da kuyu suyu kullanılabilir (Özçanak 2008).

Kullanılacak su, 10-20 F sertliğinde, klorür konsantrasyonunu 50mg/L'nin altında ve sülfat (SO₄) konsantrasyonunu 40mg/L'nin altında olmalıdır. Durulama banyolarında bir kimyasal kullanılmamaktadır (Özçanak 2008).

Fosfatlama sonrası işlemler fosfatlama öncesi işlemler kadar yüzey hazırlamanın önemli bir parçasıdır. Fosfatlama sonrası, yüzeydeki kaplama su ile iyice durulanmalıdır. Bu bölümde uygulanan durulama banyolarında kullanılacak su kalitesi deiyonize su olmalı ve klorür konsantrasyonu 50mg/L'nin altında olmalıdır (Özçanak 2008).

Pasivasyon banyosundan gelebilecek kirleticilere karşı pasivasyondan sonra da bir durulama banyosu kurulması gereklidir. Bu durulama banyosunda kullanılacak su kalitesi deiyonize su olmalı ve klorür konsantrasyonu 50mg/L'nin altında olmalıdır (Özçanak 2008).

2.2.3.3 Aktivasyon (Yüzey İyileştirme)

Çinko fosfatlama prosesi gelişmiş boya tutunmasını sağlamak için fosfat öncesi küçük ve sıkı kristaller oluşumu sağlayan etkili bir iyileştirme banyosuna ihtiyaç duyar. Aktivasyon kimyasalları genellikle titanyum tuzunun jelâtinimsi süspansiyonları olup, kullanıma bağlı olmaksızın zamanla özelliğini yitiren malzemelerdir. Dolayısıyla, devamlı besleme ile banyo etkinliği korunmaktadır. Aktivasyon banyosu, deiyonize su ile hazırlanmalı veya 50mg/L nin altında klorüre daha sahip olmalıdır. Banyonun sıcaklığı 10–30°C arasında olması sağlanmalıdır. Banyonun pH'ı, 8-9 arasındadır. Banyodaki spreynin basıncı, 0,7–2,5 Bar'dır (Özçanak 2008).

2.2.3.4 Fosfatlama

Fosfatlama uygulaması, fosfat bileşimi içeren bir kaplama oluşturmak için, metallerin fosfat içeren asidik çözeltiler ile işlem görmesini kapsar. Kimyasal olarak, fosfatlama prosesleri iki tipe ayrılır. Birincide, metal iyonları is parçası malzemesinden elde edilir. Bu tip kristalsiz fosfat ya da yaygın adıyla demir fosfat olarak adlandırılır. İkinci tipin sürecinde ise farklı olarak kaplama için metal iyonları fosfat banyosundan sağlanır. Bunlar da çinko fosfat prosesi olarak adlandırılmakta olup, sadece çinko ya da çinko ile beraber nikel, mangan, kobalt olabilir (Özçanak 2008).

Demir fosfat prosesi toplam maliyet değerlendirmelerinin, maksimum performans beklentilerinin önüne geçtiği uygulamalarda tercih edilmektedir. Çinko fosfat prosesi ise başlıca otomotiv endüstrisinde kullanılmakla beraber, uygulamaları ve değişiklikleri ile farklı endüstrilerde de performans standardı olmuştur (Özçanak 2008).

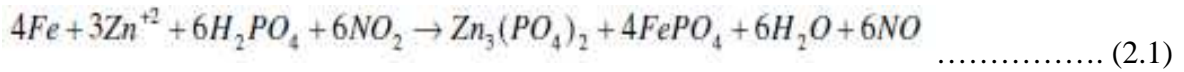
Fosfat kaplama daldırma veya sprej olarak uygulanabilir. Uygulama ilk geliştirildiğinde formülasyonu sadece daldırma uygulaması için uygundu. Ancak bu durum kapasite artışı için sürecin diğer adımlarına yeterli cevap veremiyordu. Ancak 1940 'lı yıllarda solüsyonların iş parçası üzerine sprej olarak uygulanabilmesi uygun hızlandırıcılar geliştirilmesi ile mümkün olmuştur (Özçanak 2008).

2.2.3.4.1 Çinko Fosfatlama Süreci

Çinko fosfatlama, özellikle kataforez boya sistemlerinin kullanımıyla, metal bitirme sanayisinde tercih edilen boya öncesi yüzey işlemleridir. Sebebi, daha talepkar şartlar altında demir fosfatlamaya göre, daha iyi korozyon direnci ve boya yapışmayı sağladığı içindir. İş parçası olarak geniş çeşitlilikte malzemeler işlem görebilir. Örneğin; galvanize, alüminyum ve DKP malzemelere uygulanabilir. Temel olarak bir çinko fosfat banyosu aşağıdaki bileşenleri içerir (Özçanak 2008).

- Çinko, nikel, mangan, kobalt gibi asit içinde çözülmüş bulunan çeşitli metal iyonları.
- Fosforik asit
- Sodyum nitrat, nitrik asit gibi oksidantlar. (Hızlandırıcılar)

Çinko fosfat banyosunda aynı anda gerçekleşen reaksiyonları bir araya getirdiğimizde çelik için genel formül, formül 2.1'deki gibi olacaktır.



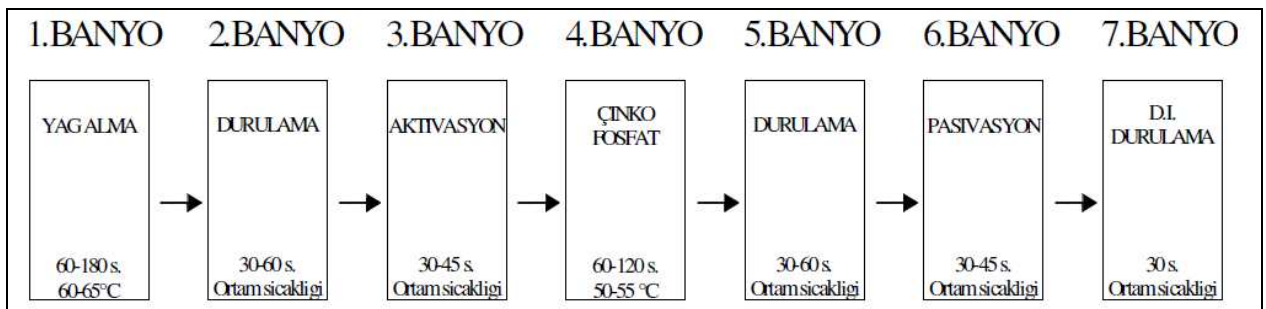
Nikel, kobalt, mangan gibi diğer metal iyonları, tüm yüzey boyunca kaplamanın bir parçası olurlar. Bu metal iyonları, çinko (Zn^{+2}) iyonunun birisinin yerini alarak $Zn_2Me(PO_4)_2$ oluşturur. Burada Me, bu metal iyonlarını ifade etmektedir (Özçanak 2008).

Çinko fosfatlamada banyo kontrol parametreleri demir fosfatlamaya kıyasla daha sık izlenmelidir. Bunun sebebi çözelti içerisindeki çözülebilir metal fosfatların, kaplamanın bir

parçası olmasıdır. Çinko fosfat banyosu için yapılan kontroller, serbest asit, toplam asit ve hızlandırıcı ölçümünü içerir (Özçanak 2008).

Bu kontroller oldukça basit ve doğru olmasına rağmen, fosfat kaplamalar bu şekilde tamamen karakterize edilemezler. Görünüm, kaplama ağırlığı, gözeneklilik (porozite) ve kristal büyüklüğü gibi özellikler, sistem performansını tanımlamayı birleştirir. Bu faktörlerin başlı başına ölçümleri, kaplamasının etkinliği ile ilgili yeterli bilgi sağlamaz (Özçanak 2008).

Şekil 2.3’de tipik çinko fosfatlama hattı sıralaması görülmektedir.



Şekil 2.3 Tipik çinko fosfatlama hattı sıralaması (Özçanak 2008)

Yukarıdaki şema tipik bir çinko fosfatlama sürecinin sıralamasını göstermektedir. Uygulamalarda, kaliteyi artırmak ve maliyetleri azaltmak için ilave banyolar kullanılarak süreç genişletilebilir (Özçanak 2008).

2.2.3.5 Pasivasyon

Bir metal yüzeyi, bir dönüşüm kaplamasını aldıktan sonra, tepkimeye girmemiş dönüşüm kaplama kimyasallarını çıkarmak için durulanır ve pasivasyon ve/veya son durulama uygulanır. Yüksek kaliteli bir fosfatlama üretmekte son adım, etkili bir son- durulama uygulamaktır. 1944 yılında, A. Douty ve G.C. Roming (ABD Patent. 2,403,426; Fransız Patent. 922,745), alkali metallerin asit fosfatlarını içeren çözeltilerde, daha kesin ifadeyle banyoların pH'ının 4,7 – 6,5 arasında sağlanmasıyla metallerin işlem görmesini tavsiye etmişlerdir. Bu krom içeren çözeltiler veya krom içermeyen proses teknolojileri kullanarak, metal yüzeyindeki fosfat kaplamayı mühürlemek ve/veya pasivize etmek için yapılır. Pasivasyon uygulaması, pasivasyon olmayan hatlarla kıyaslandığında, korozyon ve nem dayanımında 2 ila 10 kata kadar artış sağlayabilir (Özçanak 2008).

Son yıllarda, pasivasyon banyolarında krom içermeyen ürünler geliştirilmiştir. Bunun başlıca sebebi, bu yeni malzemelerin atıklarından kurtulma ve krom ile ilişkili potansiyel sağlık tehlikelerini bertaraf etmesidir. Pasivasyon süreci tamamlandıktan sonra, işlem gören metal yüzeyi, uygun şekilde durulanmalıdır (Özçanak 2008).

2.2.3.6 Deiyonize /Ters Geçişim (Osmoz) Durulama

Yüzey hazırlama hattında yer alan son adım deiyonize (DI) veya ters osmoz su ile durulama işlemidir. Bu işlemin amacı, iş parçası yüzeyindeki sert/kireçli su tuzlarını uzaklaştırmak ve boyama işlemine hazır hale getirmektir. Boyama işleminde (kataforez boya) boya filmi içinde ve dışında dolaşan su bu tuzlarla birleşerek kabarma etkisi yaratmak için saklanır ve bu sert su ilerde korozyon için ortam yaratır. Uygulamada, taze DI su ile durulama için 1–10 mikrosiemens/cm, hemen önünde yer alan devridaim çalışan DI banyosunda ise 10–50 mikrosiemens/cm iletkenlik değerleriyle çalışılır (Özçanak 2008).

2.3 Elektrokaplama (Kataforez)

Elektro kaplama süreci, iş parçalarını kaplamaya hazırlamak için, önce yüzey temizliğinin yapılarak bir dönüşüm kaplaması ile işlem görmesiyle başlar. Daha sonra iş parçaları iş parçası ve bir karşı elektrot arasında doğru akım uygulanan bir boya banyosuna daldırılır. Boya elektrik alan ile parçaya doğru çekilir ve parça üzerine kaplanır. Daha sonra boyanan parça banyodan alınır, üzerinde kalan kaplanmamış boyayı geri almak için durulanır ve ardından boyanın pişirilmesi için fırınlanır. Basit olarak ifade ettiğimiz bu süreci gerçekleştirmede birçok farklı ekipman gereklidir (Özçanak 2008).

2.3.1 Elektrokaplama (Kataforez) Tankı

Kataforez tankı boya katı maddelerinin deiyonize su içinde yayıldığı bir havuz görevi görür. İşletme şartlarında genellikle katı madde oranı %10–20 arasındadır. Tankta boya partiküllerine elektrik yükü iletilmiş olup, iş parçası zıt yük ile bağlanmıştır. Mıknatıslardaki gibi zıt yükler birbirini çeker, iş parçasına doğru çekilen boya partikülleri bir film tabakası oluşturur. Bu durumda oluşan izolasyon katmanı ile boya kaplaması meydana gelir. Kaplamanın voltajı ile oynayarak izolasyon etkisini yenmek suretiyle kaplama kalınlığı

kontrol edilir. İşlem görecek maksimum iş parçası ölçülerine göre optimum bir boyutlandırma yapılmalıdır. Aynı zamanda iş parçalarının tankın içinde yer alan anotlara olan yakınlığı da kaplama süresini ve etkinliğini etkileyen bir faktördür. Bu şartlarda yaklaşık 3 dakikalık bir daldırma sürecinde istenen kaplama gerçekleştirilebilir. Yine kataforez tankı ne kadar küçük tasarlanabilirse tanktaki boyanın çevrimi geliştirilmiş olacaktır (Özçanak 2008).

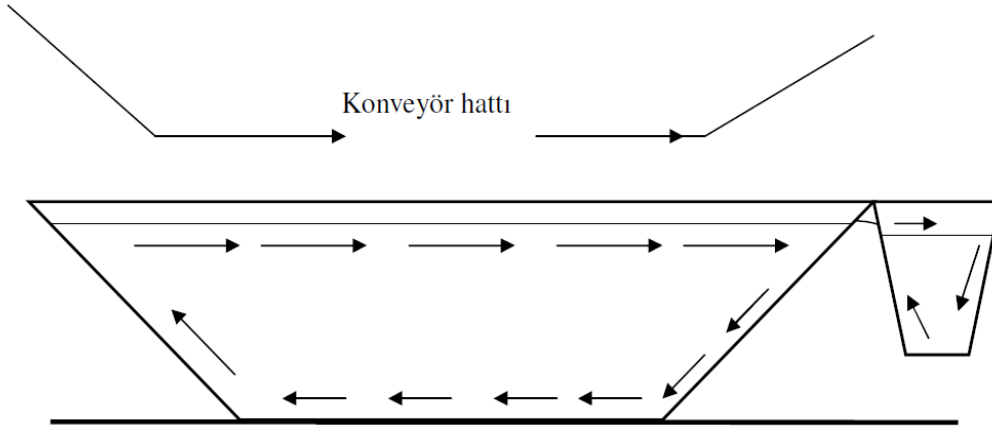
Kataforez tankı genellikle uygun maliyeti, dayanıklılığı ve uzun ömürlü olması sebebiyle siyah çelik sacdan imal edilir. Elektro kaplama prosesi elektriksel bir uygulama olduğundan tankın iç yüzeyinde kimyasallara dayanıklı izole bir katman oluşturulmalıdır. Bunun için genellikle cam elyaf takviyeli polyester kullanılır. Kataforez boyalara ait pH değerleri 4,5 – 6 arasında olup oldukça aşındırıcıdır. Bu yüzden tesisatta paslanmaz ve PVC malzemeler kullanılır (Özçanak 2008).

2.3.2 Boya Sirkülasyonu

Kataforez tankında bulunan boya aralıksız olarak devir ettirilir. Bu uygulamanın üç ana amacı;

- Boya katı maddelerinin banyoda asılı kalmasını sağlamak,
- Banyonun filtre edilmesini sağlayarak, yabancı maddelerden arındırmak,
- Pompalar ve kaplama prosesi nedeniyle oluşan ısının yayılmasını sağlamaktır.

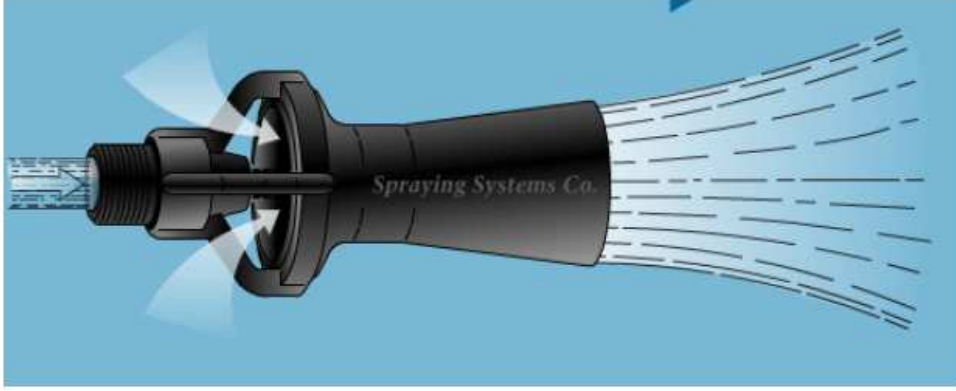
Boya tankında en uygun karıştırma şeklinin, yuvarlanma şeklinde gerçekleştiği prensibinden hareketle, akış, banyo üst yüzeyinde malzeme hareket yönü ile aynı, banyonun alt yüzeyinde ise tersi şekilde gerçekleştirilir (Şekil 2.3). Bu hareket tank yüzeyine ve zeminine yerleştirilen boya sirkülasyon tesisatı üzerindeki püskürtme memeleri ile sağlanır (Şekil 2.4) (Özçanak 2008).



Şekil 2.4 Kataforez tankında boyanın hareketi (Özçanak 2008)

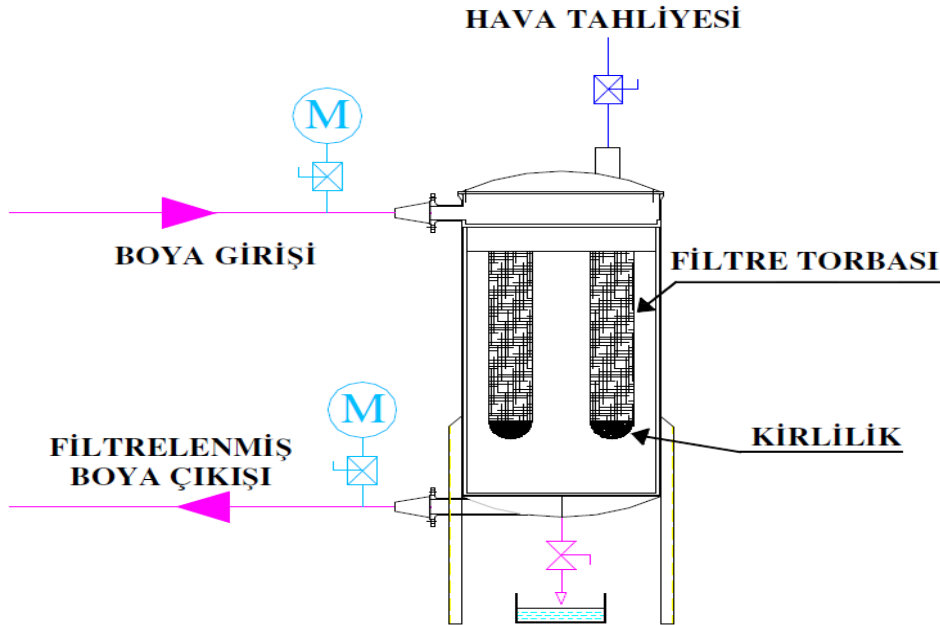
Yüzeydeki akış hızının malzeme hareket hızından yüksek olması ise tank yüzeyinde köpüksüzlüğün sağlanması için önemlidir. Aksi takdirde banyo yüzeyinde bulunan köpük boyunca tanka giren parçalar fırınlandığında köpük içinde hapsolan hava kabarcıkları yüzeyde kusur yaratır. Köpük kontrolü, pompa emişinde hava girişinin önlenmesi ve yüzeyde tank girişinden itibaren yüzey hareketi ile sağlanır. Yine köpük ve seviye kontrolü için ana tank ile pompa emişi arasında banyo hacminin %10'u kadar hacimde bir tank tesis edilir. Boya katı maddelerinin banyoda asılı kalması tanktaki boyanın saatte bir kere devir etmesi ile sağlanabilmesine rağmen, tank devridaim oranının saatte en az dört kere olması sağlanmalıdır. Bu devir, yüklü boya zerreciklerinin is parçası ile temasında çok iyi bir nüfuz etme gücü ile düzenli bir boya filmi sağlanmasındaki çekme kuvvetini ve kaplama esnasında ısınan iş parçasının soğumasını sağlar (Özçanak 2008).

Bu amaçla, tank içinde kullanılmak üzere tasarlanan nozul, sıvı içerisindeki partiküllerin zamanla dibe çökmesini önleyecek şekilde sirkülasyon sağlamaktadır (Şekil 2.5). Bu, filtre sisteminin performansının artmasına ve yüksek miktarlardaki akışkanların sirkülasyonu için daha küçük pompa kullanılmasına imkân vermektedir. Sabit tank karıştırıcı nozullar kaplama yanında benzer diğer uygulamalar için de (anotlama, karıştırma, fosfatlama ve çalkalama) için idealdir (Özçanak 2008).



Şekil 2.5 Yüksek verimli püskürtme memesi (Eductor) (Özçanak 2008)

Ayrıca devridaim sistemi üzerinde bir filtreleme de bulunmaktadır (Şekil 2.6). Banyo içerisinde bulunabilecek (yüzey işlem bölümünden taşınabilecek maddeler, eldiven, kâğıt, vb.) yabancı maddelerin tutulmasını sağlar. Aynı fitreler UF modüllerini de korumak için modül öncesi aynı tip filtreler kullanılır. Bunun için gözenek çapı 25–50 µm arasındaki, polipropilen yapıdaki torba filtreler kullanılır. Bu filtreler sıklıkla değiştirilmelidir, aksi takdirde 0,35 bar ve üzerindeki basınç kayıpları banyo devridaimini olumsuz şekilde etkiler (Özçanak 2008).

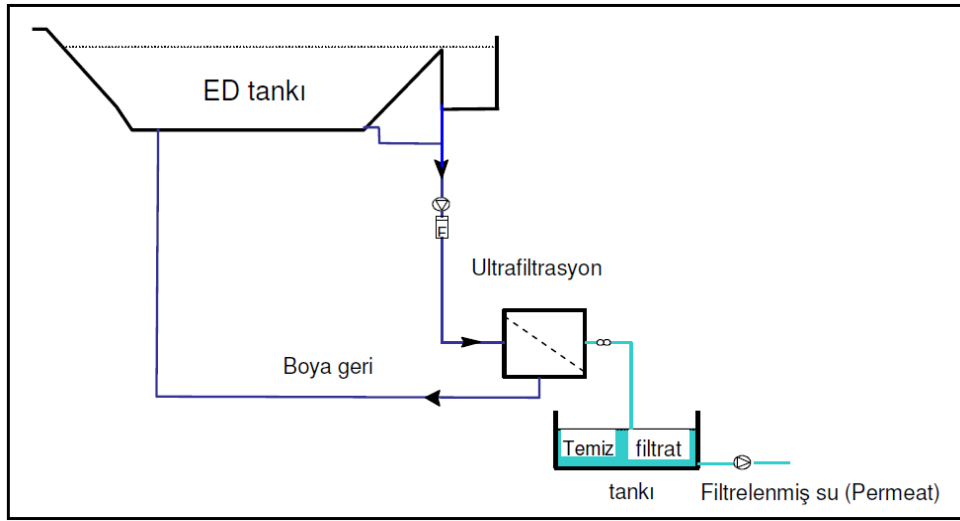


Şekil 2.6 Boya filtrasyonu prensip resmi (Özçanak 2008).

2.3.3 Ultrafiltrasyon Sistemi

Ultrafiltrasyon (UF), elektro kaplama sürecinin zaruri ve bütünleyici bir parçasıdır (Şekil 2.7). Sistemin amacı;

- Boya tankında, yüzey işlemden taşınan çözülebilir kirleticilerin düzeyinin kontrol edilmesi,
- Banyodan iş parçası üzerinde kaplama etkisi dışında taşınan boyanın yıkanarak geri kazanılmasıdır (Özcanak 2008).



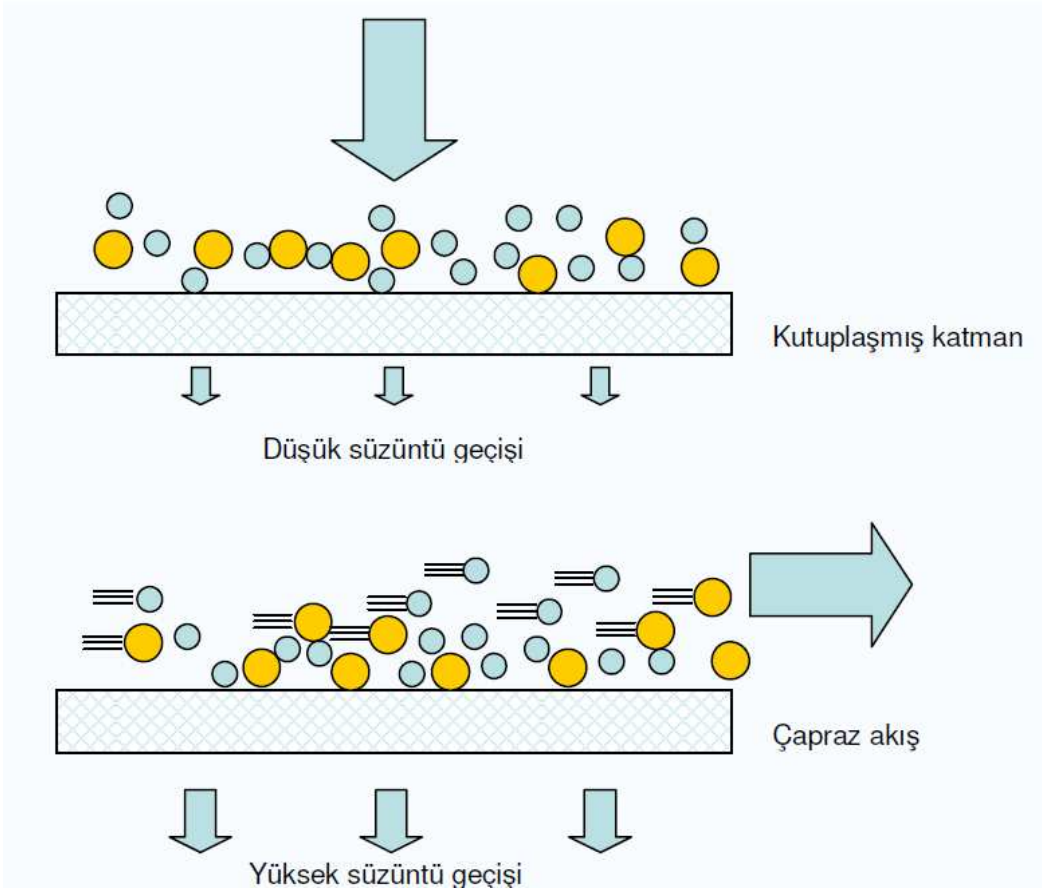
Şekil 2.7 Elektrokaplama uygulamasında ultrafiltrasyon sistemi (Özcanak 2008)

UF; bir büyüklüğü geçirmeyen, basınçla yürüyen küçük gözenekli, yarı geçirgen membranlarla uygulanan bir ayırma işlemidir. Bu endüstriyel süreç düşük pompalama basıncındaki (3,5-6 bar) sıvılardan su ve çözülmüş tuzları ayırıştırır. Büyük çözülmüş molekülleri ve koloidal partikülleri tutarak, su, tuzlar, çözücüler ve diğer küçük moleküllerin geçmesine izin veren, ince, yarı geçirgen, polimerik membran bu sürecin gerçekleşmesini sağlar. UF; kesiksiz çalışan, düşük basınçlarda işletilebilen, çözeltiyi süzüntü (permeate) ve konsantre (concentrate) olarak iki akıma ayıran bir işlemdir. UF; 0,01 – 0,1 μm arası moleküllerin filtrasyonunda kullanılır (Özcanak 2008). Çizelge 2.5'te UF verimi ile diğer filtrasyon sistemlerinin verimi karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.5 Ultrafiltrasyonun diğer filtrasyon sistemleri ile mukayese çizelgesi (Özçanak 2008)

FP	Filtrasyon	1 – 1000 µm arası	
MF	Mikrofiltrasyon	0,1 – 1 µm arası	
UF	Ultrafiltrasyon	0,01 – 0,1 µm arası	Büyük moleküler
NF	Nanofiltrasyon	0,001 – 0,01 µm arası	Moleküler
RO	Ters geçişim(osmoz)	< 0,001µm	İyonik

Elektrokaplama boya sistemlerinde, ultrafiltrasyonla gerçekleştirilen süzüntü su, boya çözücüleri içerir. Bu boya hattı üzerinde yer alan kaplama sonrası durulama bölümünde kullanılır. Bu geri çevirim yöntemi kapalı devre durulama sistemi oluşturarak banyodan ayrılan boyanın geri kazanımını sağlar. Boya konsantresi ise boya tankına geri gönderilir. Sarmal (spiral) membranlardan önce konvansiyonel filtrasyon uygulamalarında akış filtre ortamına dik gerçekleşiyordu. Eğer boyayı bu şekilde ultrafiltre edersek, konsantre boya süratle membran yüzeyinde birikerek süzüntü miktarını süratle düşürecektir. Bunun yerine ultrafiltrasyon, çapraz akış prensibinden yararlanarak, süzüntü debisinin dengeli bir şekilde eldesini sağlar (Şekil 2.8). Bu durumda boya akışı membran yüzeyine paralel olup, güçlü bir süpürme etkisi de yaratır (Özçanak 2008).



Şekil 2.8 Membran yüzeyinde akış (Özcanak 2008)

2.4 Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Metal kaplama işlemlerinde oluşan atık suların her birinin kimyasal karakterleri ve hacimleri farklıdır. Sıyırma, yıkama, temizleme ve kaplama işlemlerinden oluşan atık sular karışık kimyasal maddeleri içeren kaplama çözeltisi kaçaklarını veya atıklarını ve siyanür konsantrasyonlarını içerir. Ayrıca siyanürlü çalkalama suları, derişik asit ve pikle atıkları, asitli çalkalama suları, kromatlar, derişik alkali maddeler, metal bileşikleri, yağlar, sabunlar ve askıda katı madde içeren atıklar metal kaplama tesislerinde oluşan diğer atıklar olarak sayılabilir (Yılmaz 2008).

2.5 Ağır Metal İçeren Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Metal kaplama endüstrisinde, kaplama durulaması ve son durulamada deiyonize su kullanılırken; solventin, alkali ve asidik banyo sularının durulanarak temizlenmesi işleminde

genelde Şebeke suyu kullanılmaktadır. Durulama banyolarında sular, bir önceki proseste yapılan temizlik veya kaplama işleminden taşınım yolu ile kontamine olmaktadır. Kirleticiler solvent, yağ ve gres, organik bileşikler, krom, bakır, çinko, kurşun, nikel ve demir gibi ağır metaller ve aynı zamanda temizlik ve kaplama prosesine bağlı olarak diğer anyon ve katyonları içerebilmektedir (Qin ve ark. 2002).

Endüstri ve teknolojinin geliŐmesi ile birlikte çevre kirliliği en ciddi tehlikelerden birisi haline gelmiŐ ve özellikle de su kirliliğine neden olan ağır metaller tüm dünyanın ilgisini üzerine çekmiŐtir. Bu ağır metaller genellikle metal kaplama, elektronik cihaz üretimi ve deri üretim tesislerinin atıksularında bulunmaktadır. Ağır metal iyonları, insan ve hayvanlarda çeşitli sağlık problemlerine neden olan toksisite derecelerine sahiptirler. Bu nedenle bu maddelerin kirlenmiş sulardan giderilmesi gerekmektedir. Bu kirleticilerin giderilmesi amacıyla kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değiştirme, elektrokimyasal arıtma metodları uygulanmış ancak yüksek maliyet, kimyasal tüketimi veya kompleks teknik süreçler gerektirmeleri gibi çeşitli dezavantajları olduğu görölmüŐtür (Xiao ve ark. 2012). Endüstrilerden kaynaklanan inorganik atıksuların içerdii Cd, Cr, Cu, Ni, Zn gibi toksik metaller besin zincirinde birikme eğilimi gösterirler. Ağır metallerin, sucul çevrede yüksek çözünürlüğu nedeniyle canlı organizmalar tarafından absorbe edilebilirliği yüksektir. Besin zincirine bir kere girmeleriyle birlikte insan vücudunda geniş konsantrasyonlar da ağır metal birikebilir. Bu nedenle metal içeren atıksuların alıcı ortama deŐarjından önce arıtılması gerekmektedir. Son yıllarda hem atıksu üretim miktarını azaltmak hem de arıtılan suyun kalitesini artırmak için ağır metal içeren atıksularda farklı arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Kimyasal çöktürme, koagölasyon flokülasyon, flotasyon, iyon değiştirme ve membran filtrasyon gibi teknikler üzerinde çalışılmıştır (Kurniawan ve ark. 2006).

Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım amacına göre istenilen düzeye getirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak çeşitli arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. 1980-2006 yılları arasında ağır metal arıtımı üzerine 120 civarında çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde; ağır metal içeren atıksuların arıtımında en çok iyon değiştirme ve membran filtrasyonu yönteminin çalışılmış olduğu görölmektedir (Sözbir 2002).

Adsorpsiyon; atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan etkin, ekonomik ve kolayca rejenere edilebilen bir metottur. Son yıllarda, aktif karbon, karbon nano tüpler, doğal maddeler ve biyo-adsorbanlar gibi karbonlu materyaller; geniş spesifik yüzey alanı, verimli mikro gözenekler ve seriler halinde yüzey fonksiyonel grupları ile ağır metal iyon adsorpsiyonunda çok etkili bulunmaktadır (Xiao ve ark. 2012).

Bir çok ağır metalin insan sağlığı ve çevre üzerindeki zararlı etkisi nedeniyle, atıksuların kontrolsüz şekilde deşarjı sonucu meydana gelen ağır metal kirliliği, dünya çapında bir çevre sorunu haline gelmiştir. Tüm bu ağır metal türleri içerisinde 6 değerlikli Krom (Cr (VI)), kanserojen özelliği ve yüksek mobilitesi nedeniyle tehlikeli kirletici olarak tanımlanmaktadır ve US Çevre Korum Ajansı (USEPA 2011) tarafından içme sularındaki toplam Krom için maksimum kirletici seviyesi 100 µg/L olarak belirlenmiştir. Deşarj limitlerinin sağlanabilmesi için, Cr (VI) giderimine yönelik pek çok teknoloji geliştirilmiştir; bunlar membran filtrasyon, çöktürme, iyon değiştirici ve sorpsiyon gibi tekniklerdir. Tüm bu metodlar içerisinde sorpsiyon; basit, ekonomik ve uygun maliyetli oluşu ile geniş uygulama alanı bulmaktadır (Yuan ve ark. 2013).

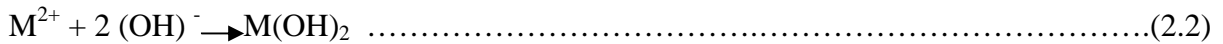
Alıcı ortamlara ağır metal deşarjı önemli bir çevresel konu olup, dünyada metal deşarjını milyarda bir (ppb) mertebesinde ve daha da altında sınırlayan yönetmelikler uygulanmaktadır. Ağır metal gideriminde mevcut tekniklerden alkali çöktürme, milyonda bir (ppm) mertebelerine kadar giderim sağlamaktadır. Ancak bu teknoloji 1 ppm deşarj konsantrasyonu ile sınırlıdır. Kuvvetli asit katyon değiştirici reçine kullanılan iyon değiştirme de endüstriyel atıksulardan ve kirlenmiş yeraltı sularından ağır metal gideriminde kullanılan etkili bir teknolojidir. Ancak basit bir iyon değiştirme prosesi sadece elektrostatik etkileşim esaslıdır ve ağır metal giderimine spesifik değildir. Dolayısıyla kirlenmiş sularda sıklıkla rastlanan alkaliler ve alkali katyonlar (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) iyon değiştirme teknolojisinin arıtma verimini ciddi miktarda düşürür. Bu da işletme maliyetini yükselterek iyon değiştirme teknolojisini tercih edilemez hale getirir. Kimyasal olarak dengeli polimerik şelat değiştiriciler problemi teknik olarak çözmekte ancak atıksulardan ağır metal gideriminde çok yüksek maliyetli olmaktadır (Pan ve ark. 2009).

Tayland ve Türkiye’de elektro kaplama atıksularının arıtımı için kimyasal çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır. Tayland ve Çin’de inorganik atıksulardan ağır metal giderimin de koagülasyon ve flokülasyon da kullanılmaktadır. Yunanistan ve ABD’de flotasyon cazip olan bir yöntemdir. Son yıllarda İtalya ve İspanya’da ağır metal içeren atıksuların arıtımında iyon değiştirme önde gelmektedir. Son zamanlarda inorganik atıksu arıtımı için membran ayırma hızlı bir şekilde elverişli olarak kullanılmaya başlanmıştır. Membran filtrasyonunun; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi farklı tipleri mevcuttur. Tayvan ve Güney Kore’de atıksudan Cd²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını gidermek için membran filtrasyonu kullanılmaktadır (Kurniawan ve ark. 2006).

Ağır metal içeren atıksular için çeşitli fizikokimyasal arıtımların tanımları ve teknik anlamda uygulanabilirlikleri aşağıda açıklanmıştır.

2.5.1 Kimyasal Çöktürme

İnorganik atıksulardan ağır metal giderimi için kimyasal çöktürme yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bazik şartlar ayarlandıktan sonra (pH 11) çözülmüş metal iyonları, kireç gibi çöktürücülerle birlikte kimyasal reaksiyona girerek çözünmeyen katı faza dönüştürülürler. Çözümlerde metal çöktürme tipik olarak hidroksit formunda gerçekleşir. Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderim mekanizması Formül 2.2’de ifade edilmiştir.



Burada M²⁺ ve (OH)⁻ sırasıyla çözülmüş metal iyonlarını ve çöktürücüyü ifade ederken M(OH)₂ çözünmeyen metal hidroksiti tanımlar (Kurniawan ve ark. 2006).

1000mg/L’den yüksek metal konsantrasyonu içeren inorganik atıksuların arıtımında kireçle çöktürme kullanılabilir. Kireçle çöktürmenin diğer avantajları ise prosesin basitliği, kullanılan ekipmanın ucuz olması, kullanışlı ve güvenli bir yöntem olmasıdır. Bütün bu avantajların karşısında kimyasal çöktürme ile kabul edilebilir deşarj limitlerinin sağlanması için büyük miktarda kimyasal gerekir. Diğer dezavantajları ise; ekstra arıtım gerektiren çamur üretimi, çamur giderimi için artan maliyet, çamur imhasının uzun dönem çevresel etkileri olarak sayılabilir (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.2 Koagülasyon-Flokülasyon

Temel olarak koagülasyon prosesi eklenen koagülantlar tarafından koloidal partiküllerin destabilizasyonu ve sedimentasyonuna dayanır. Koagülantlar yardımıyla kararlılığı bozulan partiküllerin floklar oluşturmasıyla koagülasyon işlemi flokülasyon takip eder. Bu işlem genel olarak pH ayarlamasını ve demir/alüminyum tuzlarının eklenmesini kapsamaktadır. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde etkili ağır metal giderimi için pH aralığı kimyasal çöktürmede olduğu gibi 11-11,5 arasında tutulur. Koagülasyonun en temel avantajları; çamur dengesi (kararlılığı), bakteriyel etkisizlik kapasitesi sayılabilir. Bu avantajlara rağmen kimyasal tüketiminden kaynaklanan yüksek işletme masrafı söz konusudur. Çamur hacminin artması tüm dünyayı kapsayan koagülasyon-flokülasyon stratejisinin kullanımını geride bırakmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için elektrokoagülasyon klasik koagülasyondan daha iyi bir alternatif olabilir. Elektrokoagülasyon ile en küçük koloidal partiküllerin giderimi gerçekleştirilebilir ve daha az çamur oluşur (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.3 Flotasyon

Flotasyon işleminde sıvı ortama verilen gaz kabarcıkları; katı parçacıkların etrafına tutunarak onları yukarı doğru hareket ettirirler. Flotasyon işlemi sonucu yüzeyde toplanan maddeler bir sıyrıcı ile toplanarak uzaklaştırılır, arıtılmış su ise köpük seviyesinin altında daha derin bir kısımdan alınır. Flotasyon, su ve bilhassa atıksu arıtımında, reçineli maddeler, lifler, algler, pigmentler, metal hidroksitler, yağ gres ve çeşitli askıda ince minerallerin gideriminde; aynı zamanda biyolojik çamur, örneğin aktif çamur ve kimyasal yolla yumaklaştırılmış çamurun koyulaştırılmasında kullanılmaktadır. Flotasyon aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Kurniawan ve ark. 2006).

- Çözünmüş hava flotasyonu (DAF)
- Dağılmış hava flotasyonu (DİF)
- Vakum flotasyonu (VF)
- Elektroflotasyon (EF)
- Biyolojik flotasyon (BF)

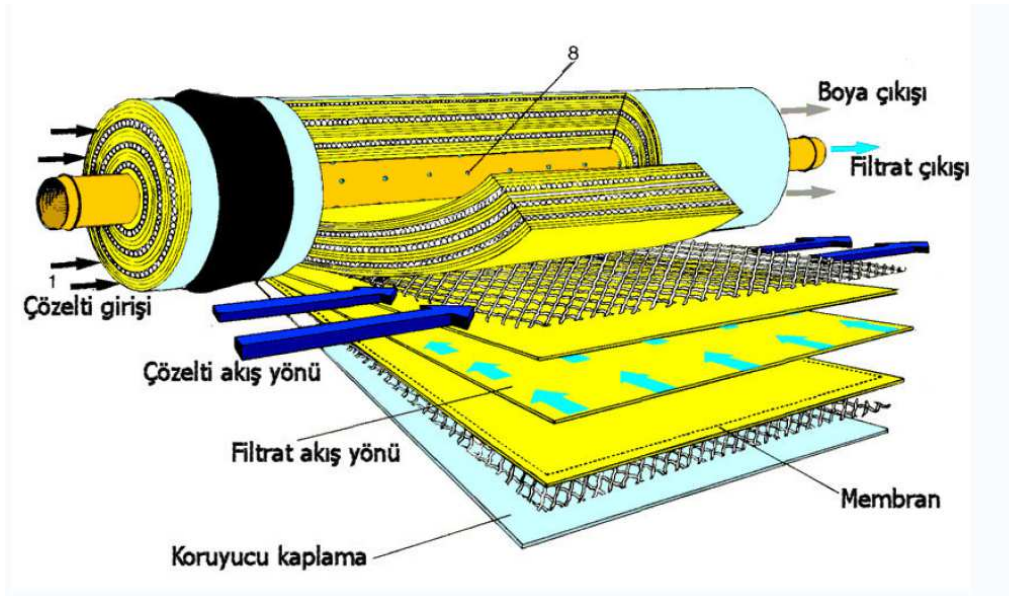
Metal içeren atıksular için yaygın olarak DAF kullanılmıştır. Her ne kadar sadece fiziksel ayırma prosesi olsa da flotasyonla ağır metal giderimi, endüstriyel kullanım için yüksek

potansiyeye sahiptir. Küçük partiküller için daha iyi giderim, kısa hidrolik bekleme süreleri ve düşük maliyet gibi avantajları vardır (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.4 Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu sadece askıda katılar ve organik bileşikler için değil ağır metaller gibi inorganik kirleticilerin gideriminde de etkili bir yöntemdir. Partikül boyutuna bağlı olarak ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi çeşitli Membran filtrasyon tipleri ile ağır metal giderimi yapılabilir (Kurniawan ve ark. 2006).

Şekil 2.9’da Spiral tip membranın işleme prensibi görülmektedir.



Şekil 2.9 Spiral tip membran görünüşü (Kurniawan ve ark. 2006)

2.5.4.1. Ultrafiltrasyon

UF’de ağır metalleri ayırmak için geçirgen membranlar kullanılır. Membran gözenek boyutundan daha büyük olan makromoleküller filtrede kalırken, düşük molekül ağırlıklı çözünenlerin ve suyun geçişine izin verilir (Kurniawan ve ark. 2006).

UF, yarı geçirgen membranların kullanıldığı ters osmoz prensibine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur. Ters osmoz prosesine göre daha düşük basınç uygulanır. Bileşiminde makro molekül ve koloidal madde bulunan atıksular filtrasyon yöntemi ile arıtılabilir. Bu maddelerin geri devir veya geri kazanımı istenirse konsantre hale getirilen katı

maddeler yan ürün olarak değerlendirilebilir. Bu tip membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiş ve bu sistemlerin termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç göstermeleri, proses suyunu geri devrettirebilmesi, sıvıdaki değerli maddeleri geri kazandırabilmesi özelliklerine sahip olmalarından dolayı daha yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Büyükgüngör 1999).

UF'de yaygın olarak kullanılan membran malzemeleri; selüloz asetat, poliakrinonitril, polisülfan, polivinilidin, florür, seramik malzemeler, alüminyum oksit ve zirkonyum oksittir. Membran karakteristiklerine bağlı olarak 10 ila 112mg/L metal konsantrasyonunda pH 5 – 9,5 aralığında, 2-5 bar basınç aralığında UF ile % 90'dan daha fazla giderim verimine ulaşılabilir (Kurniawan ve ark. 2006).

UF'nin, daha düşük itici güç ve yüksek sıkıştırma yoğunluğundan dolayı daha küçük yer gereksinimi gibi avantajları vardır. Yine de membran kirlenmesinden dolayı UF performansı azalır ve bu nedenle atıksu arıtımında uygulanması kısıtlanmıştır. UF; kirlenme, transmembran basıncında artış (TMP) ve membran materyallerin biodegradasyonu gibi olumsuz etkilere sahiptir. Bu etkiler membran sistemlerde yüksek işletme masraflarıyla sonuçlanır (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.4.2 Nanofiltrasyon

NF, UF ve ters osmoz membranları arasında nadir özelliklere sahiptir. Bu ayırma mekanizması eleme ve elektriksel etkileri içerir. NF membranı içinde yüklü anyonlar arasında Donnon potansiyeli yaratılır ve atıksudaki ortak iyonların geri çevrimi daha sonra gerçekleşir. Membran karakteristiklerine bağlı olarak NF, pH 3-8 aralığında, 3-4 bar basınç aralığında metal giderimi için etkilidir. Yine de NF ağır metal gideriminde UF ve ters osmozdan daha az yoğunlukta araştırılmıştır (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.4.3 Ters Osmoz

Ters osmoz sudan makro moleküllerin ve çözünebilir iyonların ayrılmasını amaçlayan bir prosestir. Ters osmoz olayının dayandığı prensip basit olarak şöyle özetlenebilir; uçucu olmayan bir maddenin çözeltisi yalnız çözücüyü geçiren yarı geçirgen bir membranla ayrılacak olursa çözücü çözelti içine geçme eğilimi gösterir ve çözeltiyi seyreltir. Örneğin bir

sistem içinde tuzlu su ve saf su bir yarı geçirgen membran ile ayrılırsa saf su, bu membrandan tuzlu su içerisine belirli bir basınç ile geçmeye başlar. Bu basınca osmotik basınç denir. Ancak sistemde tuzlu suyun bulunduğu bölme osmotik basınca eşit bir basınç uygulanırsa bu geçiş durdurulabilir. Eğer bu basınç, çözelti bulunan tarafta artırılıp osmotik basıncın üzerine çıkarılacak olursa, bu durumda tuzlu su içerisindeki su molekülleri aksine çözücü tarafına, suya geçmeye başlar. Bu olaya osmoz denir (Büyükgüngör 1999).

Bu arıtım Malezya ve İspanya'da tercih edilen bir yöntemdir. Artan çevresel konular nedeniyle 10-4 µm'den küçük membran gözenek boyutunda ters osmoz geliştirilmiştir. Uygulanan hidrostatik basınç besleme çözeltisindeki osmotik basınçtan daha büyüktür ve sudan katyonik bileşikler ayrılabilir. Genellikle inorganik çözeltilerden ağır metal gideriminde UF, NF ve ters osmoz kıyaslanır. Porozite, materyal, pürüzlülük, yoğunluk ve membran yükü gibi membran karakteristiklerine bağlı olarak ters osmoz pH 3-11 aralığında ve 4,5-15 bar basınçta etkilidir. Ters osmoz ile ağır metal gideriminde kimyasal çöktürmeden farklı olarak pH yerine basınç temel parametredir. Daha yüksek basınçta daha fazla metal giderilir ve böylelikle daha fazla enerji tüketilir. Ters osmoz kullanımının diğer avantajları; yüksek su akış hızı, yüksek tuz geri çevrimi, mekanik güç, kimyasal denge ve yüksek sıcaklıklara dayanma yeteneğidir. Ters osmoz ile endüstriyel proseslerdeki suyun geri kullanımı ve atıksuların deşarj standartlarına uygunluğu sağlanabilir. Bu avantajlara rağmen ters osmoz bazı sınırlamalara sahiptir. Askıdaki katılar yada klor gibi maddelerden dolayı membranın küçük gözenekleri onu kirlenmeye daha yatkın yapar. Kirlenmeden sonra membran yenilenmek zorundadır ve böylece işletme masrafı artar. Geçirgen akım hızının azalması sonucunda membran performansı da azalır. Diğer önemli dezavantaj ise yüksek enerji tüketimi, kalsiyum karbonat (CaCO₃) ve kalsiyum sülfat (CaSO₄)'ın artması ve proses işletmesinde deneyimli personel ihtiyacıdır. Uygun membranın seçimi; atıksuyun karakteristikleri, atıksu içinde bulunan maddelerin özellikleri ve yapısı, pH ve sıcaklık gibi bir grup faktöre bağlıdır. Bunun yanı sıra membranların besleme çözeltisiyle uyumlu olması gerekir ve yüzey kirlenmesini minimuma indirmek için temizleyici ajanlar kullanılabilir (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.5 İyon Değişirme

Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Membran filtrasyonun yanı sıra,

ağır metal içeren atıksular için dünya çapında yaygın olarak kullanılan arıtım yöntemlerinden bir tanesi de iyon değiştirmedir. İyon değiştirmede katı ve sıvı faz arasında iyonlar iki taraflı (tersinir) yer değiştirir (Kurniawan ve ark. 2006).

2.5.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görölen yüze tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekteşir. Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır (Camcı 2006).

pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler (Camcı 2006).

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekteşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir (Camcı 2006).

Yüzey Alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekteşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır (Camcı 2006).

3. SU ve ATIKSU ARITIMINDA NANOTEKNOLOJİ

3.1 Nanopartiküller ve Çevredeki Etkileri

Yeni geliştirilen özellikleri ile daha çok kullanım alanı bulan mühendislik nano maddelerinin artışı, muadillerinin çoğuna oranla bu maddelerin çevredeki davranışı ve etkilerinin tariflenmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Nano partiküllerin hacimlerine göre sahip oldukları yüksek yüzey alanı, çevre ortamlarında oldukça reaktif ve fizikokimyasal olarak dinamik maddelere yol açmaktadır. Biyomakromoleküller ile reaksiyona girme, redoks reaksiyonları, birikme ve bozunma gibi bir çok dönüşüm; hem çevresel hem de biyolojik sistemlerde meydana gelebilmektedir. Bu dönüşümler ve diğerleri, nano maddelerin taşınımını, kaderini ve toksisitesini başkalaştıracaktır. Bu maddelerin neden olacağı çevresel risklerin anlaşılması için önemli gelişmeler yaşanmadan önce bu dönüşümlerin yapısı ve boyutunun anlaşılması gerekmektedir (Lowry ve ark. 2012).

Nano teknoloji sahası hızla büyümeye devam etmekte ve mühendislik nano maddelerinin (NM) ticari ürünlerdeki kullanımındaki artış, biyosferdeki varlıklarını artırmaktadır. Mühendislik NM'leri; en az bir boyutu nano ölçekte (1-100nm) olarak üretilirler. Çevrede sık rastlanan doğal oluşum NM'leri, hem doğal proseslerin hem de beşeri etkilerin (örn; asit madeni drenajındaki nano metre ölçeğindeki metal oksitlerin floklaşması) sonucudur. Hem doğal oluşum hem de mühendislik NM'lerinin aşırı derecede küçük boyutları; aynı kimyasal kompozisyona sahip daha büyük maddelere kıyasla daha reaktif ve daha alışılmadık özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Mühendislik NM'leri; boyutlarına göre farklı optik ve elektrik özellikler gösteren quantum noktaları gibi yarıiletkenler içerirler ve altın nano partikülleri (NP) tipik inert olmalarına rağmen birkaç nano metre boyutuna getirildiklerinde katalitik hale gelirler. Spesifik hücreleri hedef alan kaplamalarla veya optimizasyon amaçlı olarak mühendislik çalışmaları ile birkaç NM'nin bir araya getirilmesi ile NM'ler artan bir şekilde kompleks hale gelmektedir (örn; quantum noktaları eklenmiş karbon nano tüpler (CNT)). Daha sonra üretim tedarik zincirlerine de katılacak olan bu yeni gelişen maddeler, özgün ve ksenebiyotiktirler (örn; metal oksit NP-dekorasyonda kullanılan grafen plakalar). Doğal analogların azlığı; bu yeni maddelerin çevre sistemlerindeki kaderi, taşınımı, reaktifliği ve toksisitesi hakkında tahminde bulunmayı komplike hale getirmektedir. NM'ler tarafından sergilenen yeni geliştirilen özelliklerden kaynaklanan kesin olmayan etkiler, dünya çapında devletlerin ve halkların dikkatini çekmekte ve NM'lerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki

zarar potansiyelinin değerlendirilmesini amaçlayan çevresel sağlık ve güvenlik (EHS) araştırmalarında artışa neden olmaktadır. Bu araştırma aktivitelerinin genel amacı; NM'lerin çevredeki davranışlarının ve yaşayan organizmalar üzerindeki etkileri ile bu maddelerin özelliklerini ilişkilendirmektir. Nano maddelerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileşimlerinin değerlendirilmesi; bu maddelerin potansiyel maruziyet yolları ile akut ve kronik maruziyetin toksikolojik etkilerinin anlaşılmasını gerektirmektedir (Lowry ve ark. 2012).

Titanyum (Ti), doğal olarak toprakta bulunur ve oldukça saf olarak titanyum dioksit (TiO_2) şeklinde birçok ticari üründe yıllardır kullanılmaktadır. Ortaya çıkışı, karakterizasyonu, nano ve büyük boyutlarda olan titanyumun atıksu arıtma tesislerinden giderimine dair raporlama yapılmıştır. Atıksu arıtma tesisi çalışmalarından birisinde, içerisinde 100-3000 mikrogram Ti/L olan ham atıksu ile çalışılmıştır. Ham atıksudaki çokluğu nedeniyle ve atıksu arıtma tesislerinde bu formdaki Ti iyi giderilebildiği için 0,7 mikrometreden büyük olan Ti ölçümü yapılmıştır. Bu ve diğer atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan deşarjlardaki Ti konsantrasyonları <5 ile 15 mikrogram/L ve genelde hepsi <0,7 mikrometre boyutundadır. Ti giderilirken, çöken çamurdaki birikimi 1-6 mikrogram Ti/mg olmaktadır. Ti içeren katılar; mühendislik TiO_2 'si içeren ticari ürünlerde olduğu gibi atıksuda, biokatlarda ve sıvı deşarjlarda da görülmektedir. Tüm örneklerde gözlenen tekil nano partiküller ile (50nm'den birkaç yüz nanometre boyutundaki) küresel tanecikler, 50nm altındaki küresel Ti ve oksijen (tahminen TiO_2)'den oluşmaktadır. Ti karışımı ve diğer metal atomları içeren başlıca daha büyük silikat partikülleri de gözlemlenmiştir. Saha çalışmasına destek olarak, TiO_2 ve aktif çamur bakterisi kullanan laboratuvar adsorpsiyon seti ve sıralı kesikli reaktör deneyleri, TiO_2 'nin aktif çamur biyokütlesi üzerinde adsorblandığını göstermiştir. Atıksu arıtma tesislerinin sıvı deşarjının yapıldığı noktalar (dere, göl, okyanus) ile biyokütlenin döküldüğü alanlarda (landfilller, tarım arazileri, toprak iyileştirme alanlar) TiO_2 izlenmesi, çevrede nano maddelerin taşınımı ve kaderi konusundaki bilgileri artıracaktır (Kiser ve ark. 2009).

ZnO nanotozu, günümüzde plastik, seramik, cam, çimento, kauçuk, yağlayıcılar, boyalar, pigmentler, gıda (Çinko besin maddesi kaynağı), pil, yangın söndürücü gibi ürünlerde kullanılmaktadır. Buna ilave olarak, ZnO NP'leri üstün UV absorpsiyon ve reflektif özellikleri sayesinde kişisel bakım ürünlerinde ve güneş koruyucu ürünlerde kullanılan bileşimlerdir. ZnO NP ekotoksitesisi hakkında yayımlanan çalışmalarda bir çok hareket

mekanizması/modu önerilmiştir. Birincisi, NP'lerin çinko iyonuna ayrışmasıdır. Ayrışan ZnO NP toksisitesinde Zn^{2+} 'nın öneminden söz edilirken, ZnO NP'lerinin yığın haldeki kendi benzeri maddeler ve çinko tuzlarına oranla yüksek toksisite göstermelerinden ve ayrılmış haldeki Zn^{2+} 'nın doğrudan ölçümü ve/veya bazı bölgelerdeki mikrobiyal rekombinan ölçümlerine dayandırılmaktadır. Partikül ayrışması ve çözülmüş çinko iyonlarının yüksek toksisitesi, ZnO'nun diğer NP metal oksitler içinde toksisite açısından neden en fazla karşılaştırıldığını açıklamaktadır (örn; TiO_2 , SiO_2 , CuO , vb.) (Adams ve ark. 2006; Aruoja ve ark 2009; Brunner ve ark. 2006).

Nanopartiküller için boyutlar küçüldükçe, spesifik yüzey alanı artışına bağlı olarak artan bir çözünme hızı beklenmektedir. Bu konuda ZnO için azalan partikül boyutuna bağlı olarak çözünürlüğün belirgin şekilde arttığı (Bian ve ark.2011; Meulenkamp 1998; Mudunkotuwa ve ark. 2012; Reed ve ark. 2012) ve artan yüzey alanının artan ayrışma kinetiği hızlarının önemli bir nedeni olduğu raporlanmıştır (Mudunkotuwa ve ark. 2012).

Metal ve metal oksit NPlerin toksik hareketi, en az üç tane belirli mekanizmayı kapsayabilmektedir (Brunner ve ark. 2006). Birincisi; partiküller, alıcı ortama toksik maddeler yayabilirler (Örn; gümüş partiküllerinden kopan serbest Ag^+ iyonları). İkincisi; ortamla yüzey etkileşimi sonucunda toksik maddeler ortaya çıkabilir (Örn; kimyasal radikaller veya reaktif oksijen türleri gibi). Üçüncüsü; küçük ZnO partikülleri (7 nm) veya yüzeyleri bakterilere nüfuz ederek daha büyük boyutlu (260 ve 800nm) partiküllere oranla hücre içine alınmada artış ve bakteriyel hücre hasarlarına yol açabilmektedir (Applerot ve ark. 2009; Çizelge 2). ZnO NPlerin (20nm) su ortamında bir araya yığılması nedeniyle bakteri ile etkileşimi az olduğundan; *S. oneidensis* ve *E. coli* üzerinde, aerosol şeklindeki maruziyette toksisite daha yüksektir (Wu ve ark. 2010). Bakterilerin yanı sıra, ZnO NPlerin maya ve protozoa gibi diğer mikroorganizmalar için de toksik olduğu raporlanmıştır. ZnO NPleri (50-70nm), yığın ZnO olarak *Saccharomyces cerevisiae* mayası için, 24 saatlik 131mg/L ve 158mg/L EC50 değerleri ile, kıyaslanabilir toksisite gösterirler (Kasemets ve ark. 2009).

3.2 Nanokompozitler ile Adsorpsiyon

Badruddoza ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada; siklodekstrin (CD), Fe_3O_4 nano partikülü üzerine sentezlenen karboksimetil-siklodekstrin polimerinin metaller ile kompleks oluşturabilme yetkinliklerini ve metal seçiciliklerini iyileştirmek hedeflenmiştir. Kadmiyum

(Cd) polimerleri üzerine çapraz bağlı olan ligandlar, hidroksil gruplarının yanı sıra predominant karboksil gruplardır. Manyetik nano partiküller üzerine nakledilmiş olan bu polimer (CDpoly-MNPs), kolayca ayrılabilir, tekrar dönüştürülebilir ve oldukça seçici bir nano adsorban olarak kirlenmiş atıksulardan Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} gibi metal iyonlarının etkili giderimi için kullanılmıştır. CDpoly-MNPs adsorpsiyon karakteristikleri, sıvı solüsyonlardaki ağır metal giderimi açısından rekabetçi olan ve olmayan adsorpsiyon modlarında çalışılmıştır. Adsorpsiyon seçiciliği ve mekanizmasının tariflenmesi ve bu nano adsorbanların tekrar dönüştürülebilirliklerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyon adsorpsiyonu deneyleri, sıvı solüsyonda, farklı pH koşullarında, 25-55 °C derece sıcaklıklarında, kesikli denge tekniği ile yürütülmüştür. Genel olarak ortalama 120 mg ıslak manyetik nano adsorbanlar (%20 kuru madde içerikli), 10ml Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} içeren ve değişen konsantrasyonlarda (50mg/L ile 400mg/L arasında) çözeltiye eklenmiş ve 230 rpm (saniyede çalkalama sayısı) 'de termostatik su banyolu çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Dengeye ulaşıktan sonra manyetik nano adsorbanlar Nd-Fe-B mıknatısı ile çözeltiden ayrılmış ve dengeye gelen üst faz ayrılmıştır. Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyon konsantrasyonları, Endüktif Plazma Kütle Spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür. Çözelti pH'sı NaOH veya HCl kullanılarak sabitlenmiştir. Kinetik deneyler için, başlangıç Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} konsantrasyonları 300mg/L ve pH 5,5'ta çalışılmıştır. Farklı zaman aralıklarında örnekler alınarak manyetik ayırıştırma yapılmış ve çalışılan kirleticilerin konsantrasyonları ölçülmüştür. İkincil ve üçüncül adsorpsiyon deneyleri, çalışılan metallerin 2 veya 3'ünü içerecek şekilde her biri 100mg/L konsantrasyonlarda, 10ml çözeltide çalışılmıştır. Flakonlar 2 saat kadar çalkalanmış, dengeye ulaşıktan sonra manyetik nano partiküller ayrılmış ve artık metal iyonları konsantrasyonları ölçülmüştür (Badruddoza ve ark. 2012).

Fe_3O_4 nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasiteleri, CM-CD polimer modifikasyonu ile artırılmıştır. CM-CD polimeri, çok sayıda karboksil ve hidroksil grubu yüzeyi sağlarken metal iyonları için güçlü bir çekim sağlamıştır. Solüsyon pH'sı, sıcaklık ve iyonik direnç; tüm metal iyonlarının CDpoly-MNPs üzerine adsorblanması üzerinde etkili olmuştur. Adsorpsiyon 45dk'da dengeye ulaşmış ve Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} adsorpsiyon kinetikleri, psödo-ikincil-sıralama modelini takip etmiştir. Ortalama 25°C derecede, Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} için maksimum alım kapasiteleri 64,5, 27,7 ve 13,2 mg/g olmuş ve denge verileri Langmuir modeline uygun gerçekleşmiştir. Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu, Cd^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarına göre daha tercih edilir olmuştur. Çoklu metal solüsyonlarında CDpoly-MNPs'nin hedef metal iyonlarında seçiciliği, $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Ni^{2+}$ şeklinde olacaktır. Pb^{2+} iyonları için yüksek seçicilik, bu nano adsorbanların

karakteristik bir özelliğidir. Atıksudan metal iyonlarının kolay, kullanışlı ve etkin gideriminde, siklodekstrin polimer/ Fe_3O_4 nano kompozitleri de geri kullanılabilir adsorban alternatifi olarak kullanılabilir (Badruddoza ve ark. 2012).

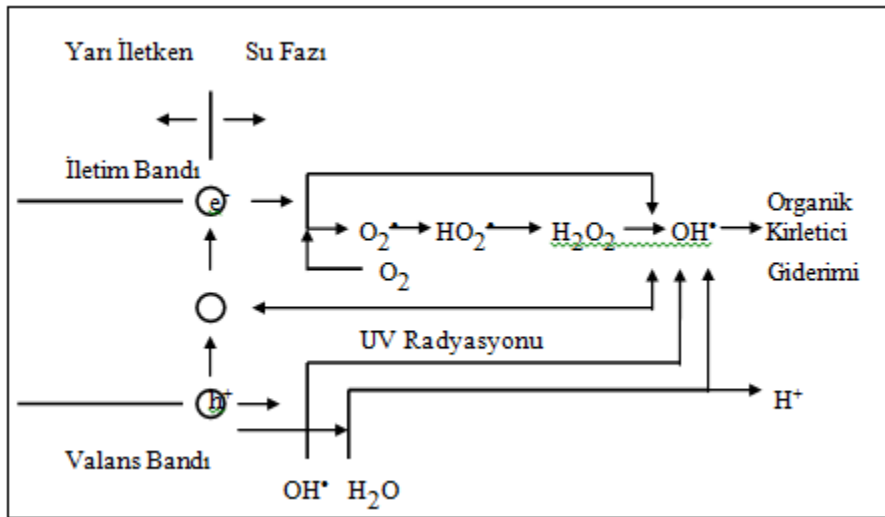
Pan ve ark. (2009) tarafından, Pb(II), Cd(II), ve Cu(II) gibi ağır metallerin gideriminde; kation değiştirici reçine D-001 (R-SO₃Na)'ya geri dönüşümsüz olarak aşıl原因an sulu Fe(III) oksit (HFO) nano partikülleri ile ve mekanizmanın ortaya çıkarılması için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) çalışması ile oldukça etkili olan polimer bazlı hibrit sorban (HFO-001) geliştirmek için çalışılmıştır. Mükemmel elleçleme, akış karakteristikleri ve HFO'nun ağır metal kationları ile spesifik benzerliği ile birlikte konvansiyonel kation değiştirici reçinelerin aşınma dayanımı özellikleri, HFO-001'de bir arada bulunmaktadır. D-001'ya nazaran, HFO-001'in Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) açısından sorpsiyon seçiciliği, yüksek konsantrasyonlarda Ca(II) rekabetinden kaynaklanan bir artış göstermektedir. Kolon sorpsiyon sonuçlarına göre, simüle edilmiş elektrokaplama suyundaki (pH 4,0) üç ağır metalin giderilmesi açısından HFO-001'in çalışma kapasitesi, D-001'in 4-6 katı kadardır. Ayrıca, HFO-001 simüle edilmiş doğal suların içme suyu standardına getirilmesi için eser miktardaki Pb(II) ve Cd(II)'nin giderilmesinde de D-001'e göre daha etkilidir. HFO-001'in üstün performansı; ağır metal kationları açısından spesifik etkileşimi olan aşıl原因mış HFO nano partiküllerine bağlı olduğu kadar, ev sahibi ortam olan D-001 tarafından artırılmış Donnan membran etkisine dayanmakta olup kurşun sorpsiyonunda XPS çalışması ile de teyit edilmiştir. Daha etkileyici olan; tükenmiş olan HFO-001 tanecikleri tekrarlanabilir kullanımlar için belirgin bir kapasite kaybına uğramaksızın HCl-NaCl solüsyonu (pH 3) ile etkili olarak rejenere edilebilirler.

3.3 Fotokataliz

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun aktif yarı iletkenin TiO₂ olduğu belirlenmiştir. TiO₂, 3,2 eV'luk band aralığı enerjisine sahip olan ve 400 nm'den küçük dalga boylarında UV ışınlanması ile aktive edilen bir yarı iletkenidir. UV ışınlanması sırasında, TiO₂ yüzeyinde kimyasal reaksiyonları başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır. Fotokatalitik bozunmada, ışık kaynağı olarak UV lambalarının yanı sıra güneş ışığından da yararlanılmaktadır. Güneş ışığı etkisiyle fotokatalizör varlığında kirleticilerin bozunumu ile ilgili en azından son 30 yıldır bilimsel araştırmalar gerçekleştirilmesine rağmen, prosesin endüstriyel ve ticari uygulamaları

ve mühendislik projelendirme sistemleri yalnızca son yıllarda gelişme göstermiştir. Çeşitli araştırmacılar tarafından arazide pilot ölçekte gerçekleştirilen çalışmalarda, laboratuvar UV lambası ile gerçekleştirilen fotokatalitik bozunma çalışmalarında elde edilen verimlere ulaşıldığı literatürlerden bilinmektedir. Bu çalışmalarda ayrıca, doğal ortamda katalizör varlığında güneş ışığı etkisiyle kirleticilerin bozunumunun yalnızca Akdeniz ülkeleri gibi bol güneş alan ülkelerde etkin olmadığı, güneşten az veya çok yararlanabilen tüm alanlarda etkili olduğu ifade edilmektedir. Ancak bu yöntemle su ve atık suların arıtımı, halen birkaç deneysel işletme ile sınırlıdır. Bu tesislere örnek olarak, Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde 1-6 m³/saatlik akış hızları ile işletilen tesisler örnek verilebilir (Balkaya ve Arslan 2004).

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir (Pelizetti ve ark. 1990). Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



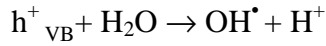
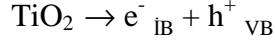
Şekil 3.1. Yarı iletken partikülde hidroksil radikalının oluşum mekanizması (Turchi ve ark. 1990).

UV ışınlaması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O

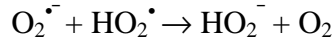
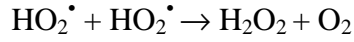
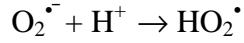
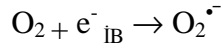
gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile OH[•] oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Şekil 3.1) (Turchi ve ark. 1990).

Yarı iletkenlerde OH[•] oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

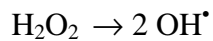
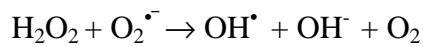
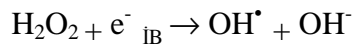
1. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;



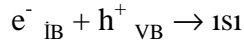
2. O₂^{•-} 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeğe adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{•-}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂^{•-} ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir (22). H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen H₂O₂ fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H₂O₂ fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.

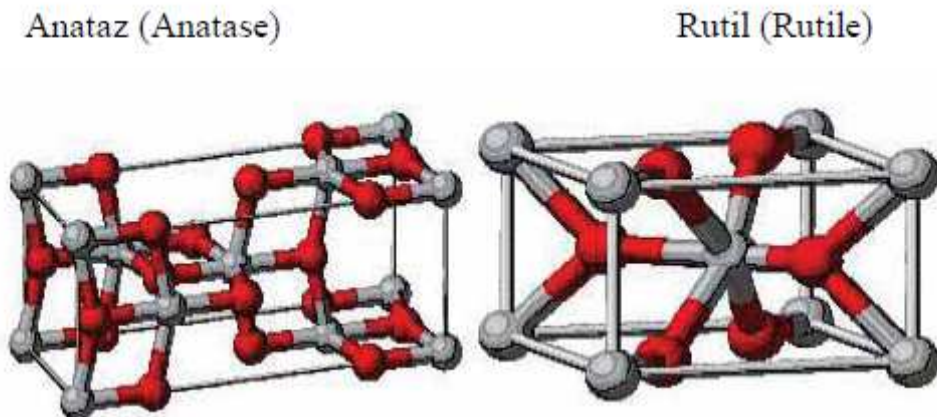


Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir (Tseng ve ark. 1991).



Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir (Kim ve Anderson 1994). TiO_2 anataz, rutil ve broksit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar. Titanyum dioksit özellikle anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır (Oppenlander 2003).

TiO_2 genel olarak 3 değişik kristal yapısına sahiptir. Bu yapılar içinde anataz yapının aktivitesi diğerlerine oranla çok daha yüksektir. Anataz TiO_2 'nin üç mineral formundan birisidir. Rutil ve brokit diğer iki türdür. Anataz'da rutil gibi tetragonal kristal yapısına sahiptir. Fakat her iki mineralin de kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur (Şekil 3.2) (Bilim ve Teknoloji 2007).



Şekil 3.2 Anataz ve Rutil Tetragonal Kristal Kafes Yapıları (Bilim ve Teknoloji 2007)

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok

adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile OH• oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi ve ark. 1990).

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO₂ iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Süspansiyon haldeki TiO₂'in sudan ayrılmasının zor olması ve solar enerjinin maksimum %10'unun TiO₂'in yüzeyinde absorblanması, TiO₂ bazlı fotokatalitik arıtma sistemlerinin dezavantajlarıdır (Palmer ve ark. 2002). Immobilize TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon haldeki TiO₂'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO₂ kullanımı süspansiyon halinde TiO₂ kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halinde TiO₂ kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır (Haarstrick ve ark. 1996). Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn H₂O₂) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür (Manilal ve ark. 1992). Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

Çevreyle dost bir madde olarak ZnO, kataliz endüstrisinde (Zeng ve ark. 2008; Chen ve ark. 2008), gaz sensörlerinde (Jing ve ark. 2008), güneş panellerinde (Chou ve ark. 2007) kullanım alanı bulmaktadır. Adsorban olarak ZnO, genellikle H₂S gideriminde kullanılmaktadır. Son zamanlarda nano boyuttaki ZnO'nun etkin şekilde ağır metal giderebildiği bulunmuştur (Wang ve ark. 2010). Lee ve arkadaşları tarafından (2005) yapılan çalışmada nano boyutta ZnO tozu, Solüsyon Yakma Metodu (SCM) ile hazırlanmış, P25 ve düşük sıcaklıkta homojen yağış şeklinde hazırlanmış olan iki adet TiO₂ tozu ile karşılaştırılmıştır. ZnO nano tozunun Cu⁺² iyonlarının giderim veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca, ZnO nano partiküllerinin TiO₂'e benzer şekilde kolay ulaşılabilir ve ucuz hazırlanabilir olması, yapısının değiştirilmesinin elverişli olması gibi önemli avantajları da bulunmaktadır (Ma ve ark. 2010).

2-fenilfenolün (OPP) TiO₂ ve ZnO ile fotokatalitik bozunmasının incelendiği bir çalışmada (Khodja ve ark. 2001) UV ışını dalga boyu $\lambda > 300$ nm olan lamba kullanılmıştır. ZnO'nun OPP bozundurulmasında oldukça iyi foto-katalitik etki gösterdiği saptanmıştır.

400dk reaksiyon süresi sonunda yaklaşık %90 civarında bir bozunma gözlenmiştir. Fotokatalitik bozunma için TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , $\alpha -Fe_2O_3$, WO ve CdS 'nin katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada model bileşik olarak Acid Brown14 seçilmiştir. Işın kaynağı olarak güneş ışığının kullanıldığı çalışmada Acid Brown14'ün degradasyonu için en aktif katalizörün ZnO olduğu tespit edilmiştir. Katalizörler için aktiflik sırasının ise $ZnO > TiO_2 > \alpha -Fe_2O_3 > ZrO_2 > CdS > WO_3 > SnO_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Sakthivel ve ark. 2003).

3.3.1 Fotokataliz Proses Verimine Katalizörün Etkisi

Daha önce yapılan, Bölüm 3.3'de örnek verilen çalışmalar incelendiğinde, farklı katalizörlerle yapılan çalışmalarda fotokataliz verimi üzerinde farklı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Buna istinaden deneysel çalışmalarda TiO_2 ve ZnO nano partikül olarak iki ayrı katalizör ile çalışılmıştır.

pH, sıcaklık, katalizör miktarı, organik madde konsantrasyonu, ışın şiddeti ve O_2 'nin kısmi basıncı ile organik maddenin bozundurulması arasındaki ilişkinin incelendiği bir çalışmada (Chen ve ark.1998), organik madde olarak 4- nitrofenolün (4-NP) sözü edilen parametrelerle nasıl bozunma kinetiği gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmaya göre, 4-NP'nin değişik başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan bir dizi deneyde, başlangıç konsantrasyonu arttıkça 4-NP'nin bozunma kinetiği azalmaktadır. Asidik ve bazik pH'larda bozunma hızı düşerken TiO_2 'nin yüzeyinin yüksüz kaldığı pH'da bozunma hızının arttığı belirtilmiştir. TiO_2 miktarının artırılması sonucunda ise, bozunma hızı artış göstermiş ancak limit değer olarak 2g/L belirlenmiştir. O_2 'nin kısmi basıncındaki artış sonucu yine 4-NP'nin bozunma hızı artmıştır. Çözünmüş oksijen miktarı 0,2 atm kısmi basıncında bozunma maksimum değerine çıkmaktadır (%70). Işın şiddetindeki artışa paralel olarak 4-NP'nin bozunma hızı da artmıştır. Son olarak da sıcaklık artışı sonucu 4- NP'nin bozunma hızını arttırmıştır.

Fotokatalitik bozunma için TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , $\alpha -Fe_2O_3$, WO ve CdS 'ün katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada model bileşik olarak Acid Brown14 seçilmiştir. Işın kaynağı olarak güneş ışığının kullanıldığı çalışmada Acid Brown14'ün degradasyonu için en aktif katalizörün ZnO olduğu tespit edilmiştir (Chen ve ark.1998). Katalizörler için aktiflik sırasının ise $ZnO > TiO_2 > \alpha -Fe_2O_3 > ZrO_2 > CdS > WO_3 > SnO_2$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Sakthivel ve ark. 2003). UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin

bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahnemann ve ark. 1991).

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , $SrTiO_3$, In_2O_3 , K_4NbO_{17} , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve $ZnFe_2O_4$ gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır (Malati 1995 ve Ha ve ark. 1996). Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir (Mehos ve ark. 1993). Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve TiO_2 'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır (Davidson ve ark. 1984, Crittenden ve ark. 1997).

3.3.2. pH Değişiminin Fotokataliz Üzerindeki Etkisi

Literatür araştırmalarında; pH faktörünün katalizörün elektrostatik yükünü değiştirerek fotokataliz sırasında gerçekleşen oksidasyon sürecini etkilediği görülmüştür. Bu nedenle deneysel çalışmalarda farklı pH aralıklarında çalışılmıştır.

Miller ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada; Benzo[a]piren (BAP), chrisen (CHR) ve fluorene (FLU) polisiklik aromatik yapıların etanol içerisindeki nM konsantrasyon seviyesinde çözeltileri hazırlanıp 254 nm dalga boyunda düşük basınçlı 15 Watt'lık UV lambası kullanılarak bozunmalarını incelenmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda BAP 120 saniyede tamamen bozunurken CHR 240 saniyede %70 civarında fotolitik olarak bozunmuştur. FLU ise 600 saniyede %90 oranında bozunmuştur. Asidik bazik ve nötral pH'larda uygulanan fotolizde CHR'nin bozunması en hızlı asidik pH'da (pH=2,5) gerçekleşmiştir ve tamamı 210 saniyede bozunmuştur. Nötral ve bazik pH'larda bozunma açısından fazla bir fark gözlenmemiştir (%70).

Kuşvuran ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada Reaktif Black5(RB5)'in fotokatalitik degradasyonu üzerine pH'nın etkisini incelemişlerdir. Bunun için 4 farklı pH'da çalışmışlardır (pH;3, 5, 7, 9). RB5'in konsantrasyonunun 40 mg/L ve ışın kaynağının 254 nm (UVP-CPQ-

7871) olduğu çalışmada pH'nın artmasıyla dekolorizasyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. İlk 20 dakika içerisinde RB5'in tamamının bozundurulması pH 3'te başarılıdır. Reaktif Red 2(RR2)'nin US(Ultrasonik), US/TiO₂, UV/TiO₂ ve UV/US/TiO₂ yöntemleriyle dekolorizasyonunun incelendiği bir çalışmada (Wu ve Yu 2009) pH değişimine karşı bozunma etkinliği karşılaştırılmıştır. Çalışılan pH'lar asidik, nötr ve bazik olarak seçilmiştir (4, 7 ve 10). US(Ultrasonik), US/TiO₂, UV/TiO₂ ve UV/US/TiO₂ yöntemlerinin tümünde en etkin parçalanmanın asidik pH'da olduğu saptanmıştır. UV/US/TiO₂ sisteminde aktivasyon enerjisi sırasıyla pH 4 iken 6,58 kJ/mol, 7 iken 11,62 kJ/mol, 10 iken 21,32 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

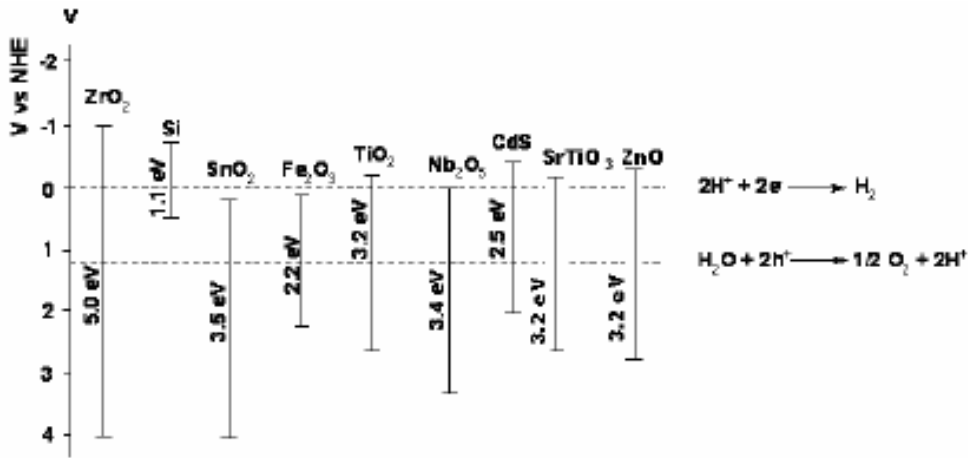
3.3.3 UV Varlığının Fotokataliz Üzerindeki Etkisi

Harada ve ark. (1990), tarafından yürütülen bir çalışmada, yapısında fosfor bulduran pestisitlerden dimetil-2,2-diklorvinil fosfat (DDVP) ve dimetil-2,2,2-triklor-1-hidroksietil fosfat (DEP)'in sulu TiO₂ süspansiyonunda fotokatalitik bozunması ve UV ışınının reaksiyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Her iki madde TiO₂ süspansiyonunda 500W süper-yüksek basınç cıva lamba ile aydınlatıldığında bozunmuştur. Yarılanma süreleri de DDVP için 90 dk., DEP için 35 dk. olarak belirlenmiştir. Işık olmayan ortamda TiO₂ sulu süspansiyonun karıştırılması suretiyle yapılan deneyde DDVP ve DEP derişimlerinin çok az azaldığı belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda etkin bir giderim için hem UV ışını hem de katalizör gerekliliği ortaya konulmuştur.

Wei ve Wan (1992), tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise fenolün fotokatalitik oksidasyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiş; UV ışını olmadan fenol derişiminde bir değişiklik olmadığı ve ışın şiddetinin artmasıyla fenol gideriminin arttığı belirlenmiştir.

Fotokatalitik aktivitenin başlatılması için yarı iletkenler, sahip oldukları bant boşluğu enerjisine eşit veya daha büyük bir ışınla uyarılmak zorundadırlar. Fotokataliz tepkimesinde kullanılacak yarı iletkenin türüne göre, kullanılan ışığın şiddetine bağlı olarak fotokataliz tepkimesinde bazı değişiklikler meydana gelebilmektedir. Katalizör yüzeyi, düşük ışın şiddetine sahip bir ışınla ışınlandığında, parçalanma tepkime hızı ışının yoğunluğu ile doğrusal olarak artış göstermektedir. Orta şiddette ışın ile ışınlandırıldığında hız, ışık yoğunluğunun karesi ile orantılı olarak artmaktadır (Xiao ve ark. 2007). Işın şiddeti daha da

artırıldığında, gözlenen etki düşük ışın şiddeti ile hemen hemen aynıdır, yani hız ışının yoğunluğu ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Eğer çok yüksek ışın şiddeti kullanılacak olursa, bazen elektron ve boşluk çiftinin yeniden bir araya gelmesi söz konusu olabiliyor ki, bu durumda hız arzu edilen oranda artmamış olmaktadır. Işın kaynağı olarak ultraviyole ışın yerine, doğrudan güneş ışınları kullanıldığında, belli bir süre sonunda fotokatalitik parçalanma hızının, başlangıçta arttığı, belirli bir süre sonunda ise sabit kaldığı belirlenmiştir (Almquist ve ark. 2002; Ku ve ark. 2006). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır. Şekil 3.3’de bu yarı iletkenlerden bazılarının bant boşluğu enerjileri görülmektedir (Sayılkan 2007).



Şekil 3.3 Bazı Yarı İletkenlerin Bant Boşluk Enerjileri (Sayılkan 2007)

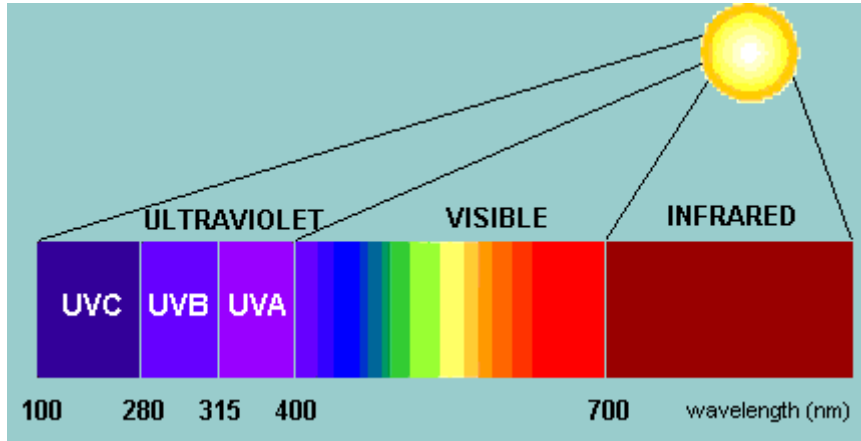
Fotokatalizörlerin redoks potansiyelleri, sahip oldukları bant boşluk aralığında olmalıdır ki, bu durum; Şekil 3.3’de görüldüğü gibi sadece titanyum(IV) oksit, stronsiyum titanat (SrTiO₃) ve çinko oksit (ZnO)’ de görülmektedir. Bu oksitler, bazı organik kirliliklerin parçalanmasında ve UV ışığıyla suyun parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Kato ve ark. 2002).

Farklı dalga boylarındaki elektro manyetik radyasyonun toplam enerji dağılımdaki oranları Çizelge 3.1’de verilmektedir (Gibson 1997).

Çizelge 3.1 Elektromanyetik Güneş Spektrumu Dağılımı (Gibson 1997)

Spektral Bölge	Dalgaboyu (nm)
Kızılötesi	>700
Görünür Işık	400-700
UV Radyasyon	<400

UV spektrumu, dalga boylarına göre UV-A (400-320nm), UV-B (320-290nm), UV-C (290-200nm) olarak sınıflandırılmaktadır ve Şekil 3.4’de verilmektedir (Gibson 1997).



Şekil 3.4 UV Spektrum (Gibson 1997)

UV lambası; içinde argon gibi bir inert gaz ile çok az miktarlarda civa ile dolu kuvars tüpten oluşmaktadır. UV enerjisi elde etmek için elektronlar iyonize civa buharı içerisinde geçirmektedir. UV lambaları normal flüoresan lambalarla aynı çalışma prensibine sahip olup, aralarındaki fark, flüoresan lambanın yüzeyinin UV ışınını görülebilir ışına çeviren fosfor ile kaplı olmasıdır. UV lambaları fosfor ile kaplı değildir ve bu nedenle üretilen UV ışını doğrudan iletilmektedir (DeMers ve Renner 1992).

İçme sularının arıtılmasında UV ışınlarının kullanılabilirliği ve etkinlik düzeyi üzerine yapılan çalışmada, suda çözülmüş olarak bulunan Hümik Asit gibi doğal organik maddelerin UV ışınıyla etkileşimiyle (60 dk), doğal organik maddelerin %50'si mineralize olmuştur (Eggins, B.R. ve ark. 2002).

Garcia ve ark. (2007) tarafından yapılan bir başka çalışmada; tekstil atıksularında UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂ ve UV/Fe⁺²/H₂O₂ yöntemleriyle kirlilik giderimini incelenmiştir. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntem TiO₂ ve H₂O₂'nin birlikte bulunduğu UV/TiO₂/H₂O₂ yöntemidir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiştir. Renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, UV/TiO₂/H₂O₂ > UV/Fe⁺²/H₂O₂ > UV/TiO₂ > UV/H₂O₂ sırasında gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada UV varlığının organik madde giderimi üzerindeki etkisi araştırılmış; deneyler hem UV yokluğunda yürütülerek verim incelenmiş, hem de UV varlığında fotokataliz gerçekleştirilerek KOİ giderim verimi ölçülmüştür.

3.3.4 Katalizör Miktarının Fotokataliz Üzerindeki Etkisi

Oldukça toksik bir madde olan siyanürün (CN⁻) ZnO sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonu sırasında, ışın şiddetinin, ZnO miktarının, pH'nın, sıcaklığın etkisini ve ZnO'nun reaksiyon boyunca kararlılığını araştırılmıştır. Sistemde ZnO miktarının artırılmasıyla giderim hızının arttığı belirlenmiştir (Domenech ve Peral 1988).

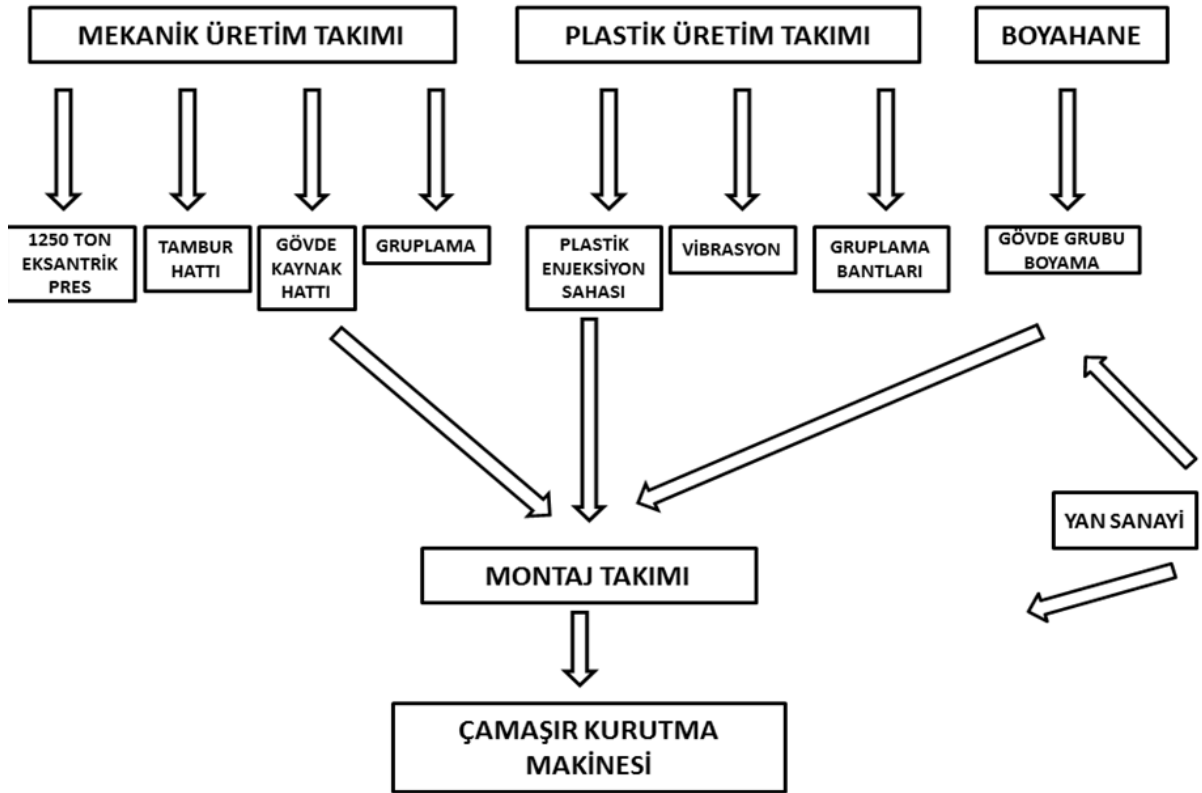
Yapılan başka bir çalışmada (Pelizetti ve ark. 1990); s-triazin grubu pestisitler olarak adlandırılan atrazin, simazin, trietrazin, prometon ve prometinin TiO₂ sulu süspansiyonunda fotokatalitik oksidasyonu araştırılmıştır. Çalışma sonucunda katalizör miktarının bozunma hızını etkilediği ve TiO₂ miktarının 0,1 g/L'den 2 g/L'ye artmasıyla atrazinin bozunma hızının arttığı belirlenmiştir.

Wei ve Wan (1992) tarafından yürütülen bir çalışmada, fenolün fotokatalitik oksidasyonu sırasında, TiO₂ olmadan fenolün fotokatalitik bozunmasının gerçekleşmediği, katalizör miktarının artmasıyla giderilen fenol miktarının da arttığını ve reaktör tipine bağlı olarak optimum TiO₂ miktarının 1-3 g/L olduğu belirlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI ve YÜRÜTÜLMESİ

4.1 Çalışılan Endüstrinin Tanıtımı

Çalışma kapsamında kullanılacak atıksu numuneleri Çerkezköy Organize Sanayi bölgesinde faaliyet gösteren metal kaplama fabrikasından farklı zamanlarda, değişik noktalardan temin edilmiştir. İşletme, Çamaşır Kurutma Makinesi üretimi konusunda faaliyet göstermekte olup, 2872 Sayılı Çevre Kanunu'na göre hazırlanan Çevre Kanununca Alınması Gereken İzin ve Lisanslar Hakkında Yönetmeliğin Ek-1 listesi madde 5.4'te 2000 adet/ay ve üzerinde beyaz eşya boyamasının yapıldığı tesisler kısmına girmektedir. Şekil 4.1'de tez konusu tesise ait çamaşır kurutma makinesi genel proses şeması görülmektedir.



Şekil 4.1 Tez Konusu Tesiste Çamaşır Kurutma Makinesi Genel Proses Şeması

4.1.1. Mekanik Üretim

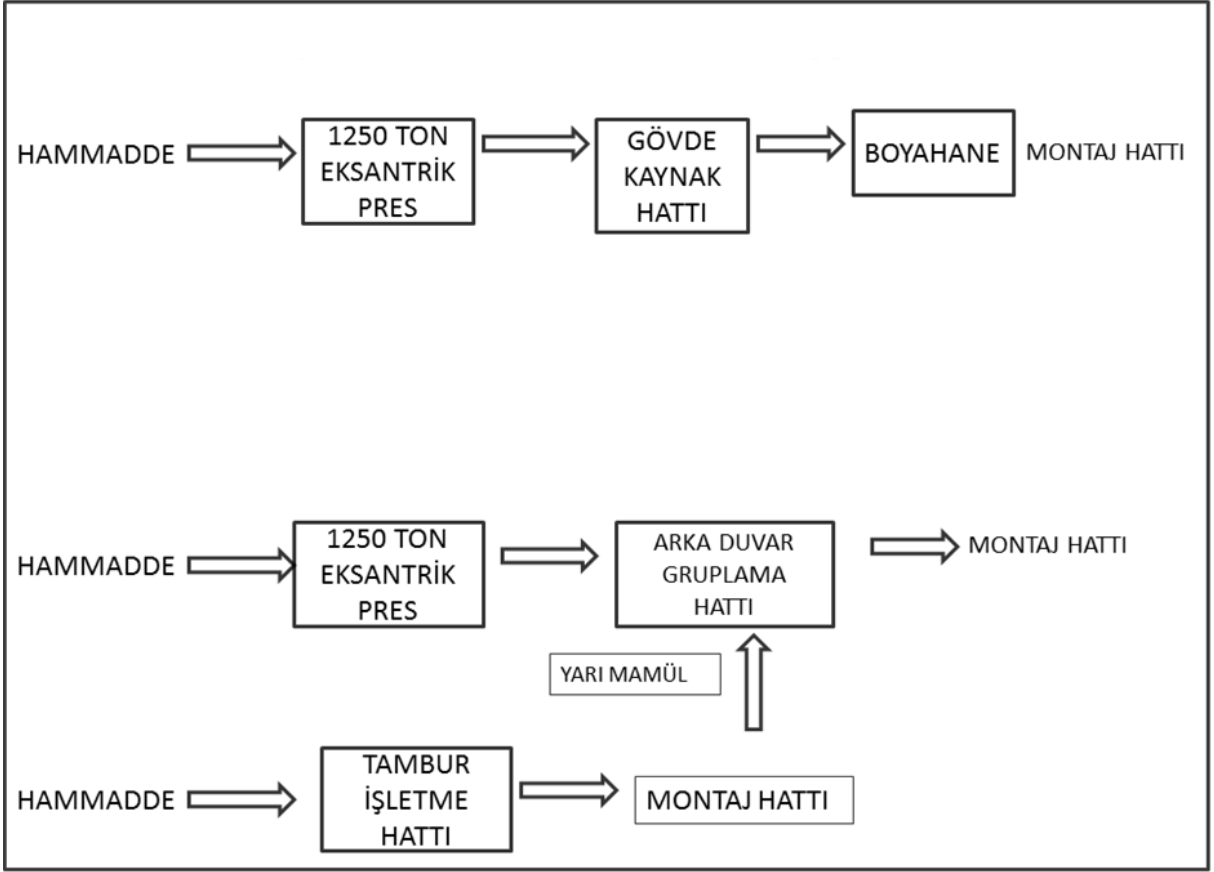
Üretimde; Galvaniz, Aluzinc, Paslanmaz Çelik ve DKP Sac ana hammaddeler kullanılmaktadır. Bu hammaddelerden Galvaniz, Aluzinc ve Paslanmaz Çelik tambur üretiminde; DKP sac ise metal son işlemleri ve kaplama prosesinde kullanılmaktadır. Temin edilen DKP sacın bileşimi Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 Hammadde DKP Sac Bileşenleri

Alaşım % oranları	C	Si	Mn	S	P	Al	Cr	Ni	Cu
NLMK	0,033	0,016	0,17	0,013	0,009	0,05	0,03	0,02	0,05
DKP 1	0,003	0,007	0,172	0,008	0,017	0,041			
DKP 2	0,001	0,007	0,173	0,006	0,014	0,035			
DKP 3	0,001	0,007	0,173	0,006	0,014	0,035			
DKP 4	0,12		0,6	0,045	0,045				
DKP 5	0,08		0,4	0,03	0,03				
DKP 6	0,06		0,35	0,025	0,025				

Sac levhalar, 1250 ton proseste işlenerek yan duvar, ön duvar, alt şasi, sac üst tabla, arka duvar (ve fabrika içerisinde işlenmesi uygun bulunabilecek diğer parçalar) haline gelir (Şekil 4.2). Terra model kurutma makinesi için, 1250 ton prostesten çıkan ve yan sanayiden gelen ön duvar + yan duvarlar + alt şasi + pano takviye braketi gövde kaynak hattında bir araya getirilerek çamaşır kurutma makinesi gövdesi oluşturulur. Akabinde gövde boyahaneye gönderilir.

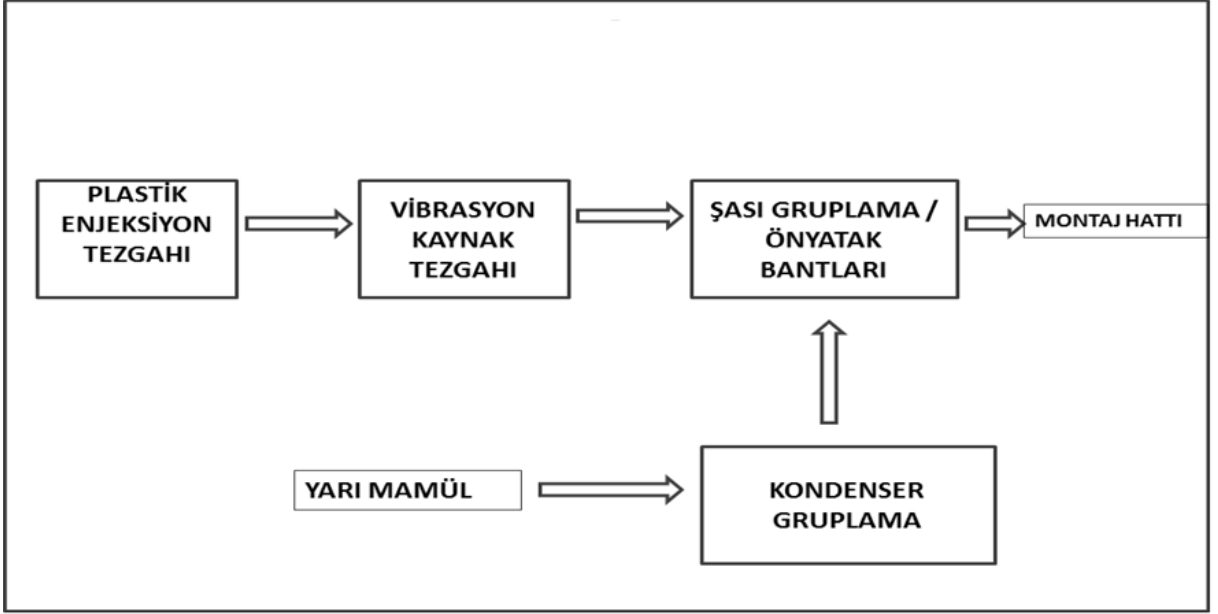
Çamaşır kurutma makinesinde bulunan diğer bir metal parça tamburdur. Tambur, rulo halinde bulunan sacın tambur hattında işlenmesi ile üretilir ve montaj bandına gönderilir. İşletmenin içerisinde hazırlanan son metal parça ise arka duvardır. Arka duvar yan sanayiden (veya 1250 ton presten) geldikten sonra arka duvar gruplama istasyonunda, montaj hattında monte edilebilecek hale getirilir. Gerekli gruplamalar yapıldıktan sonra montaj bandına sevk edilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Mekanik üretim proses akım şeması

4.1.2 Plastik Üretim Hattı

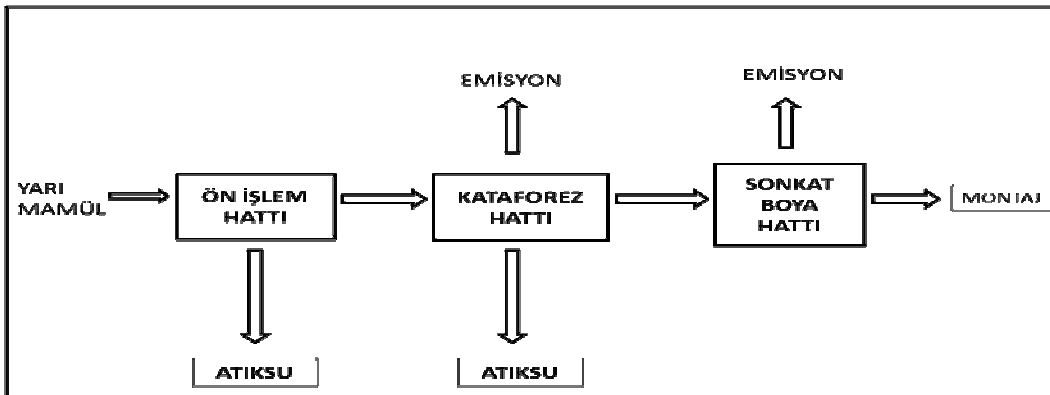
Çamaşır Kurutma Makinasının iki ana plastik parçası olan plastik şasi ve tambur ön yataklama plastik enjeksiyon tezgahlarında imal edilir. Plastik enjeksiyon işleminden sonra, plastik şasi önce vibrasyon kaynak tezgahına sonrada şasi gruplama bandına; tambur ön yataklama ise ön yatak gruplama bandına giderek gerekli gruplamalar yapıldıktan sonra montaj bandına sevk edilirler. Plastik üretim takımında gruplaması yapılan bir diğer parça "Kondanser"dir. Kondanser gruplandıktan sonra şasi gruplama bandını besler (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Plastik üretim proses akım şeması

4.1.3. Boyahane

Gövde kaynak hattından veya 1250 ton presten (veya yan sanayiden) gelen gövde (terra model için) ve gövdeyi oluşturan parçalar, yağ alma banyolarında yağlarından arındırıldıktan sonra durulanır. Saf ile yıkanan gövde Tectalis banyosunda üzerindeki yabancı kimyasallardan iyice arındırılırken korozyona karşı da dayanıklı hale getirilir. Ön işlemden çıkan parçalar kataforez banyosuna daldırılır. Durulanıp kataforez fırınlarında kurutulan parçalar, toz boyama işlemine tabi tutulur. Toz boya kaplanan parçalar son kat fırınlarında kurutulurak montaj bandına gönderilir (Şekil 4.4).



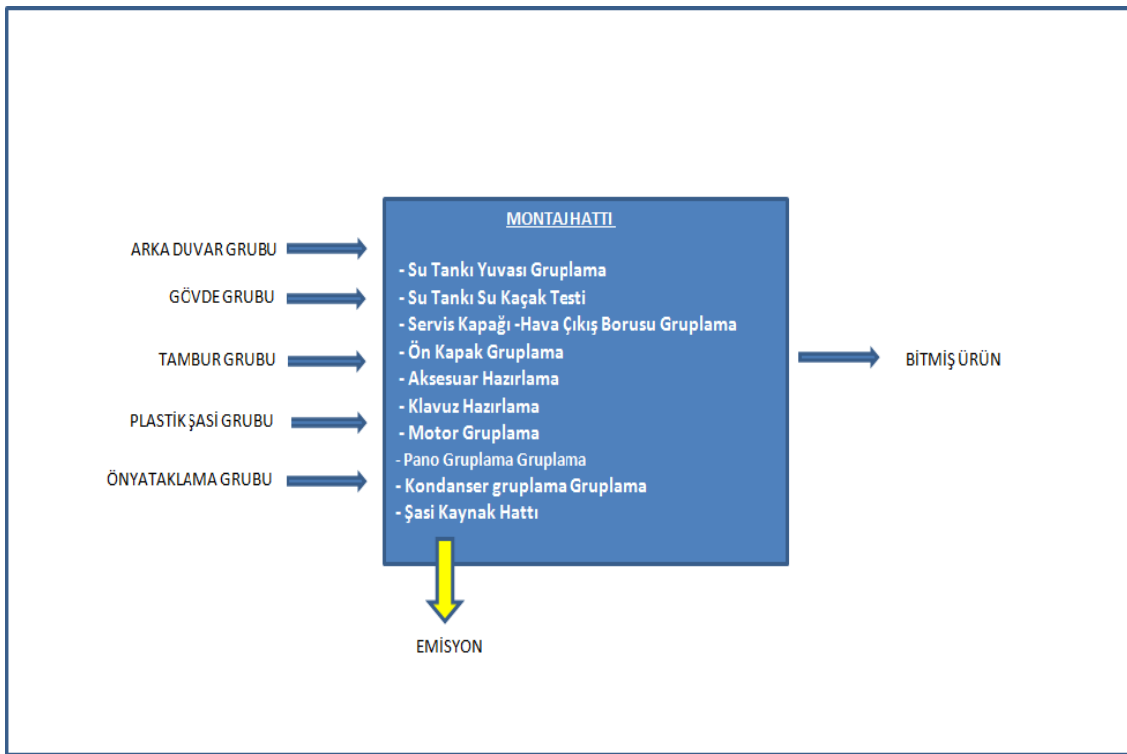
Şekil 4.4 Boyahane genel proses akım şeması

4.1.4 Montaj Hattı

Montaj bölümü 2 ana bölüm ve bunların alt kollarından oluşur. Bunlar;

1. Montaj Bandı: Alt ve üst katta iki paralel olarak yer alan bir ana bant ve bu ana bantı besleyen yan gruplama bantlarından oluşur.

2. Ambalajlama + Shrink Tezgahı: Montaj bandından çıkan ürün, ürün ambarına gitmeden önce karton ve strafor ile ambalajlanır ve son olarak shrink tezgahından geçerek naylon ambalaj ile kaplanır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Montaj hattı genel proses akım şeması

4.1.5 Su Kullanımı ve Atıksu Oluşumu

İşletmede ortalama 650 personel çalışmaktadır. Tesis Pazartesi-Cumatesi günde 2 vardiya çalışmaktadır. Pazar günü üretim yoktur. Personel kullanımından kaynaklanan atıksu ile AR-GE laboratuvarındaki çamaşır makinesi kullanımından kaynaklanan atıksu; evsel atıksu olarak OSB kanalına deşarj edilmektedir. Soğutma suyu kapalı çevrim olup sadece eksilen ölçüde eklenmektedir ve atıksu oluşmamaktadır.

Bunlar haricinde su tüketen ve atıksu oluşturan faaliyet Boyahane faaliyetidir. Bu çalışmada incelenecek olan atıksu, endüstriyel nitelikli atıksu olup sadece boyahane faaliyetinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle profiller sadece boyahane atıksuları için oluşturulmuştur. Aşağıdaki çizelgede işletmenin ve boyahanenin aylara göre ve üretim adetlerine göre su tüketim bilgileri yer almaktadır.

Çizelge 4.2 İşletmenin aylara göre su tüketimi (2012 yılı)

Aylık Miktarlar	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	TOPLAM
İşletme Toplam Su Tüketimi	2.398 m ³	2.535 m ³	2.356 m ³	1.792 m ³	1.097 m ³	1.147 m ³	1.575 m ³	2.365 m ³	2.649 m ³	2.536 m ³	2.132 m ³	22.582 m³
Boyahane Su Tüketimi	984 m ³	999 m ³	765 m ³	459 m ³	426 m ³	366 m ³	555 m ³	897 m ³	1.202 m ³	1.090 m ³	910 m ³	8.653 m³
Üretim (adet)	59832	54347	43156	27354	29147	31628	60185	61397	69246	63146	73250	572688

Buna göre günde ortalama 2000 adet makine üretilmekte, boyahane ürünü başına ortalama 16 L su tüketilmekte, boyahane günde ortalama 32 m³ su kullanılmakta, bu suyun tamamının atıksu olarak oluşması beklenmektedir. Çizelge 4.3'te boyahane proseslerinde su tüketim detayı ve proses profili ve Çizelge 4.4'te kirlenme profili görülmektedir.

Çizelge 4.3 Proses profili

Proses	Açıklama	Üretim (adet/gün)	Tank hacmi (m ³)	Su kullanımı (L/gün)	Atıksu oluşumu (L/gün)
Yağ alma	3 ayda bir komple iki banyoda boşaltılır	2000	14	156	156
Durulama 1-2	Saatte 0,85 m ³ su kullanılır. Ayrıca haftada bir iki banyoda boşaltılır.	2000	8	14743	14743
Aktivasyon	Haftada bir	2000	4	571	571

	banyo boşaltılır				
Çinko Fosfat	Banyo boşaltılmaz. Haftada bir dip tortusu 1 m ³ su ile temizlenir.	2000	9	143	143
Fosfat Durulama 1-2	Saatte 0,85 m ³ su kullanılır. Ayrıca haftada bir iki banyoda boşaltılır.	2000	6	14457	14457
Pasivasyon	Haftada bir banyo boşaltılır.	2000	4	571	571
DI Durulama	Haftada bir banyo boşaltılır.	2000	3	429	429
Kataforez Durulama 1-2	6 ayda bir iki banyoda boşaltılır. 2 haftada bir 2 ton kadar dip çamuru yıkama suyu geliyor	2000	8	587	587
TOPLAM(m ³ /gün)				32	32

Çizelge 4.4 Kirlenme Profili

Proses	Atıksu oluşumu (L/gün)	Üretim (ad/gün)	Atıksu oluşumu (L/adet)	KOI (mg/L)	Kirlilik (kgKOI/gün)	AKM (mg/L)	Kirlilik (kgAKM/gün)
Yağ alma	156	2000	0,08	35000	5,44	20000	3,113,11
Durulama 1-2	14743	2000	7,37	350	5,16	500	7,37
Aktivasyon	571	2000	0,29	700	0,40	1000	0,57
Çinko Fosfat	143	2000	0,07	700	0,10	1000	0,14

Fosfat Durulama1-2	14457	2000	7,23	350	5,06	500	7,23
Pasivasyon	571	2000	0,29	700	0,40	1000	0,57
DI Durulama	429	2000	0,21	700	0,30	1000	0,43
Kataforez Durulama1-2	587	2000	0,29	30000	17,62	15000	8,81

Bu işlemlerden atıksu, toplam 4 ayrı ayırık akımda oluşmakta ve atıksu arıtma tesisine ulaşmaktadır. Bu ayırık akımlar;

1. Yağ Alma Suları
2. Durulama Suları
3. Haftalık Banyo Suları
4. Kaplama Suları

4.1.6 Mevcut Atıksu Arıtma Tesisi

Metal son işlemleri endüstrisinde faaliyet gösteren işletme Organize Sanayi Bölgesi sınırları içerisinde faaliyet gösterdiğinden evsel ve endüstriyel nitelikli atıksularını doğrudan alıcı ortama deşarj etmemektedir. Evsel atıksular direkt; endüstriyel atıksular ise ön arıtmaya tabi tutulduktan sonra OSB atıksu arıtma tesisine bağlanan kanala deşarj edilmektedir. Atıksuların alıcı ortama deşarjı söz konusu olduğunda 30.11.2012 tarih ve 28483 sayılı Resmi Gazete ile değışen 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete ile ilk kez yürürlüğe girmiş olan Su Kirliliğı Kontrolü Yönetmeliğı EK 1, Çizelge 15.2: Sektör: Metal Sanayi (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)'ye tabi olmaktadır (SKKY, 2012).

Çizelge 4.5 SKKY Çizelge 15.2: Sektör: Metal Sanayi (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)

Parametre	Birim	Kompozit numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	200	100
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	120	50
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	10
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	100	-
Nitrit Azotu (NO ₂ -N)	(mg/L)	10	5
Aktif Klor	(mg/L)	0.5	-
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	2	-
Toplam Krom*	(mg/L)	2	1
Alüminyum (Al)*	(mg/L)	3	2
Demir (Fe)*	(mg/L)	3	-
Bakır (Cu)*	(mg/L)	3	1
Nikel (Ni)*	(mg/L)	3	2
Çinko (Zn)*	(mg/L)	5	3
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	10	-
pH	-	6-9	6-9

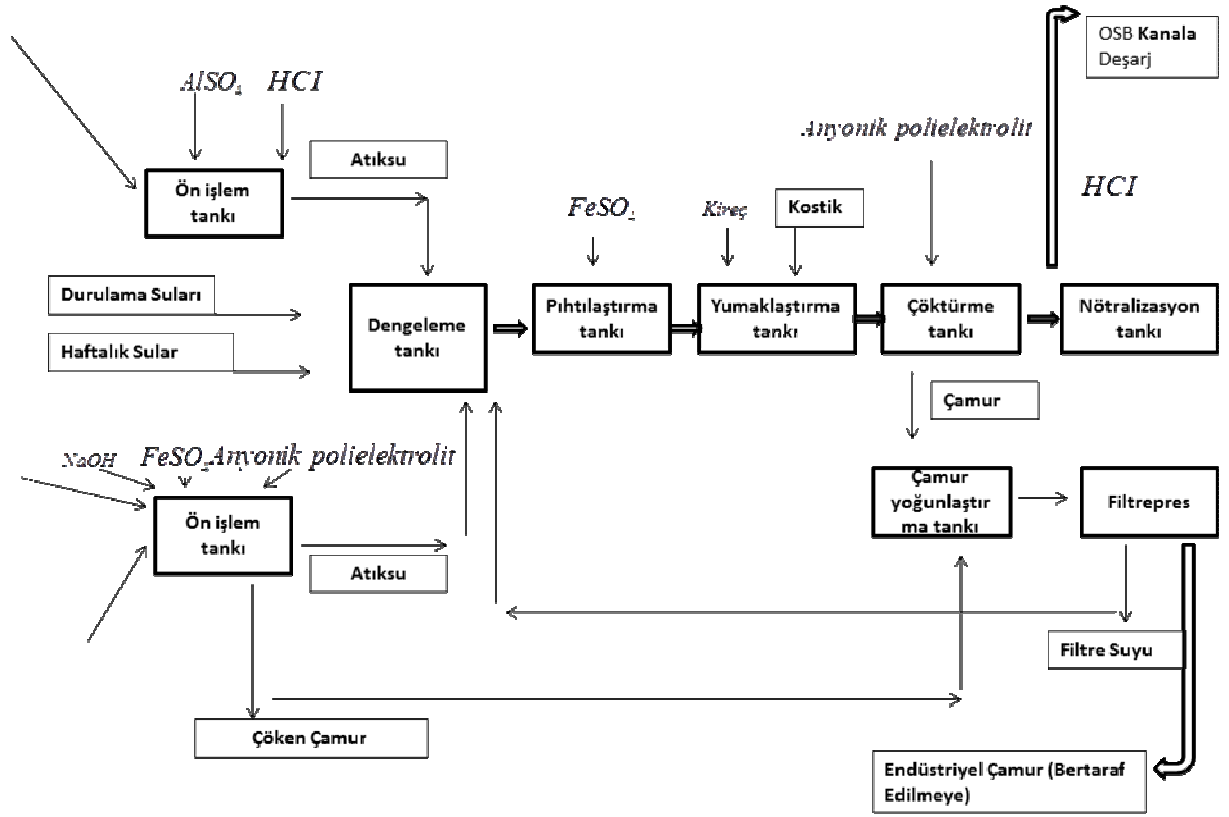
Mevcut durumda ise OSB limitleri ile sınırlanmakta olup, Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi kanala deşarj limitleri Çizelge 4.6'da görölmektedir.

Çizelge 4.6 OSB deşarj limitleri

Parametre	Sınır Değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	1000
pH	6-9

İşletmede anlık olarak deşarj suyu pH'ı ölçülmekte, haftalık olarak KOİ testleri yürütülmektedir. Yasal olarak akredite bir laboratuvar ile çalışma zorunluluğu ve alıcı ortam limitlerine göre değerlendirme yükümlülüğü bulunmamasına rağmen işletme yılda bir kez kanala deşarj edilen atıksuda alıcı ortam limitlerine göre analiz yaptırmaktadır.

Mevcut arıtma tesisine atıksular dört ayrı akımda gelmektedir (Şekil 4.6). Yağ alma suları üç ayda bir değiştirilmekte ve sadece yağ alma suları için ayrılmış tanka alınmaktadır. Yağ alma atıksuları arıtma tesisine alınmadan önce asitle yağ kırma ve alüminyum sülfat uygulaması ve hava ile yüzdürme yapılarak ön işleme tabi tutulur. Kaplama suları altı ayda bir değiştirilmekte ve sadece kaplama suları için ayrılmış tanka alınmaktadır. Kaplama atıksuları arıtma tesisine alınmadan önce demir sülfat, kireç, sodyum hidroksit ve anyonik polielektrolit kullanmak suretiyle kimyasal çöktürme esasına dayalı olarak ön işleme tabi tutulur. Durulama Suları günlük olarak toplanmakta ve Asidik Alkali Tankı'na alınmaktadır. Haftalık banyo suları da haftalık olarak ana dengeleme tankına alınır. Arıtma tesisi kesikli olarak çalıştırılır. Arıtma tesisi devreye alınacağı zaman dengeleme tankında haftalık banyo suları, durulama suları ve ikisi aynı gün olmayacak şekilde yağ alma veya kaplama sularından birisi bir araya getirilir ve arıtma tesisine su alınmaya başlanır. Kirlilik yükü yüksek, miktarı ise az olduğu için yağ alma suları ile kaplama sularından günde ortalama 350 Litre kadar arıtma tesisine alınmaktadır. Toplamda günde ortalama 30-32 m³ atıksu işleme tutulmaktadır.



Şekil 4.6 Arıtma Tesisi İşletimi

Atıksu arıtma tesisine ait kimyasal tüketim miktarları Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Çizelge 4.7 Aylık kimyasal madde tüketimi

Gösterge Adı	Aylık Tüketim (kg)	Günlük Tüketim (kg)	Atıksu Başına Tüketim (gr/m ³)
FeSO ₄	823	31,654	1055
NaOH	671	25,808	860
Kireç	114	4,385	146
Anyonik Poli	3,18	0,122	4

Dengeleme tankında bir araya getirilen atıksular, kaplama atıksularının gördüğü ön işleme benzer prosesin daha büyük ölçeklisi kullanılarak; demir sülfat, kireç, sodyum hidroksit ve anyonik polielektrolit kullanmak suretiyle kimyasal çöktürme esasına dayalı olarak arıtılır ve OSB kanalına pH kontrollü olarak deşarj edilir.

4.2. Numune Alma Programı

Çalışma kapsamında kullanılan atıksu numuneleri, Çerkezköy Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren metal son işlemleri (Beyaz Eşya) endüstrisi boyahane çıkışından ayırık akımlar halinde alınmıştır. Atıksu kaynağını oluşturan banyoların zaman içerisinde kirlilik yüklerinin değişebileceği düşünülerek 4 hafta süresince günlük ve haftalık olarak kompozit numuneler halinde atıksu toplanmıştır. Atıksular bekletilmeden Namık Kemal Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'na getirilmiş, +4 °C'de saklanmıştır.

Karışımı temsil eden numuneler; gerçek atıksu arıtma tesisini temsil edecek şekilde toplam karışım haline getirilmiştir. Çalışılan endüstrinin atıksu karakteri, üretime ve zamana bağlı olarak değiştiğinden, karışım haldeki atıksular farklı günlerde alınarak geneli optimum düzeyde temsil eden bir toplam karışım ham atıksu elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneyler; durulama atıksuları, haftalık banyo atıksuları ve tüm ayırık akımları temsil eden Toplam Karışım (TK) atıksular olmak üzere 3 ayrı kategoride yürütülmüştür.

4.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Koagülasyon, Flokülasyon ve Jar-test deneylerinde kullanılan kimyasallar, tesisten temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır ve saf su ile öngörülen metotlara göre hazırlanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8 Çalışma Sırasında Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Adı	Temin Edildiği Yer	Kullanım Yeri
FeSO ₄ (%20'lik çözelti)	Tesis	Koagülasyon
NaOH (%10'luk çözelti)	Tesis	Koagülasyon
Ca(OH) ₂ (%5'lik çözelti)	Tesis	Koagülasyon
Anyonik polielektrolit (%0,1'lik çözelti)	Tesis	Koagülasyon
Sülfürik asit	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	KOI tayini
Gümüş sülfat	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	KOI tayini
Civa sülfat	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	KOI tayini
Demir amonyum sülfat	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	KOI tayini

Fenonthrolin monohidrat	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	KOI tayini
Potasyum dikromat	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	KOI tayini
Çinko Oksit	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	Adsorpsiyon/Fotokataliz
Titanyum Dioksit	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	Adsorpsiyon/Fotokataliz
Hidroklorik Asit	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	pH Ayarlama
Sodyum Hidroksit	NKÜ Çorlu Müh. Fak.	pH Ayarlama

Deneylerde kullanılan cihazların listesi Çizelge 4.9'da verilmektedir. Cihazlara ait resimler **EK.6** olarak verilmektedir. Adsorpsiyon ve Fotokataliz deneylerinde kullanılan TiO₂ ve ZnO katalizörlerine ait Malzeme Güvenlik Bilgi Formları **EK.7** ve **EK.8** olarak verilmektedir.

Çizelge 4.9 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Cihaz	Marka
pH metre	WTW pH 3210, Almanya
AKM seti	-
KOI Seti	Termal Emas, Türkiye
Etüv	Nüve FN500, Türkiye
Desikatör	-
Distilasyon cihazı	Buchi K-350, İsviçre
Jar test seti	-
Orbital Shaker/Çalkalayıcı	200 rpm
Fotokataliz Seti	-
UV Spektrofotometre	UV-1800 Shimadzu
Hassas Terazi	

4.4 Karakterizasyon ve Koagülasyon Deneyleri

Tesisin işletme koşullarına göre belirli zaman aralıklarında ön arıtma tesisine gönderilen atıksulardan alınan örneklerde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Askıda Katı Madde (AKM), pH parametrelerine bakılmıştır. Optimizasyon çalışmaları için jar test uygulanmış, jar test çıkışında atıksuda bulanıklık ve KOİ deneyleri yürütülmüştür. Tüm deneyler oda sıcaklığında (25 °C) ve standart metodlar kullanılarak yürütülmüştür (APHA/AWWA 1998).

Karakterizasyonu tamamlanan atıksu örnekleri, gerçek ölçekli ön arıtma tesisinde kullanılan kimyasallar kullanılarak benzer koşulların, laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmesi suretiyle jar test setine alınmış ve optimizasyon çalışmaları yürütülerek en uygun kimyasal dozajları belirlenmiştir. Bu çalışmalar sırasında kullanılan tampon çözeltiler standart metotlara göre hazırlanmış, kimyasalların tamamı gerçek tesisten temin edilmiştir. Jar test deneyleri 1 Litre (L) atıksuda yürütülmüştür. Optimum kimyasal maddelerin dozlarının belirlenmesi için yapılan jar test deneylerinde 1 dk hızlı, 20 dk yavaş karıştırma yapılmıştır. Hızlı karıştırma 100 devir/dk yavaş karıştırma 20 devir/dk da gerçekleştirilmiştir. Çökme süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. Deneylerde numunenin pH'ında çalışılmıştır.

1.Adım: Kireç, Kostik ve Anyonik Polielektrolit sabit tutulup Demir Sülfat dozları değiştirilmiştir. Hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinden sonra çökme işlemi tamamlanan beherlerin üst fazından numune alınarak bulanıklık deneyleri yürütülmüş ve bu deney sonuçlarına göre en düşük bulanıklık sonucunu sağlayan Demir Sülfat dozu optimum olarak seçilmiştir. Bazı numunelerde KOİ parametresi de dozaj belirlemede kullanılmıştır.

2. Adım: 1. adımda elde edilen Demir Sülfat, her bir beherde sabit tutulmuştur. Kostik ve Anyonik Polielektrolit dozları da sabit tutulup değişen dozlarda kireç beherlere ilave edilerek, hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinden sonra çökme işlemi tamamlanan beherlerin üst fazından numune alınarak bulanıklık deneyleri yürütülmüş ve bu deney sonuçlarına göre en düşük bulanıklık sonucunu sağlayan Kireç dozu optimum olarak seçilmiştir. Bazı numunelerde KOİ parametresi de dozaj belirlemede kullanılmıştır.

3.Adım: 1. ve 2. adımlarda bulunan Kireç ve Demir Sülfat dozları ve Anyonik Polielektrolit sabit tutulup değişen dozlarda kostik ilave edilerek hızlı ve yavaş karıştırma işlemlerinden sonra çökme işlemi tamamlanan beherlerin üst fazından numune alınarak bulanıklık deneyleri yürütülmüş ve bu deney sonuçlarına göre en düşük bulanıklık sonucunu sağlayan Kostik dozu optimum olarak seçilmiştir. KOİ parametresi ile optimum dozaj belirlenmiştir. Tüm KOİ deneylerinde çift set çalışılmıştır.

4.5 Adsorpsiyon Deneyleri

Jar test deneylerinde optimum koagülant dozajları belirlendikten sonra tesisten alınmış atıksular, belirlenen optimum dozajlarda arıtmaya tabi tutulmuştur. Arıtma işlemi tamamlanan

atıksular, adsorpsiyon deneyleri için hazır hale gelmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde 250 mL erlenlerde 200 mL numune ile çalışılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve suni ortam aydınlatması altında yürütülmüştür. TiO₂ ve ZnO olmak üzere iki ayrı nanokompozit katalizör kullanılmıştır.

Geri kazanım olanakları düşünüldüğünde; öncelikle durulama suları ve haftalık banyo sularının geri kazanımı değerlendirilmiştir. Bu amaçla adsorpsiyon deneyleri; temsil edici olması açısından kirlilik yükü daha fazla olan haftalık banyo sularında yürütülmüştür. Bu sonuçlar elde edildikten sonra; çalışılmakta olan tesisin de ihtiyaçları ve yaklaşımları göz önünde bulundurularak 4 ayrı akım atıksu, günlük debileri oranında Toplam Karışım (TK) haline getirilmiş; jar test ile laboratuvar ölçeğinde artırılmış ve adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür.

Koagülasyonun etkisini görebilmek amacıyla TK atıksuda arıtma yapmadan, doğrudan ham atıksuda da adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür.

Adsorpsiyon deneyleri, 30, 60, 120 dakika temas sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Her temas süresinin sonunda 15 dakikalık çökme süresi verilmiştir. Temas koşulları, dijital orbital çalkalayıcı üzerinde 4 adet 250'şer mL hacimli erlenin 200 rpm devrinde çalkalanması koşullarında gerçekleştirilmiştir. Katalizör dozu, atıksudaki organik yüke göre seçilmiş ve gr KOİ/gr Katalizör olarak 1/1, 1/5, 1/10, 1/20 oranlarında deneyler yürütülmüştür. Tüm tartımlar standart hassas terazi ile yapılmış; deneyler oda sıcaklığında, ağzı kapalı kaplarda, herhangi bir madde kaybı önlenecek şekilde çalışılmıştır.

Ayrıca adsorpsiyona başlamadan önce katalizörler ultrasonik banyoda 1,5 dk etkileşimde tutularak, ultrasonik banyo etkisi ölçülmüştür. Adsorpsiyon sonrasında katalizörlerin atıksudan ayrılması amacıyla numuneler 0,45 µm (Millipore Millex-HA selüloz bazlı membran) filtrelerden süzölmüştür.

Adsorpsiyon verimi KOİ parametresi ve UV absorbansı olarak 200-400nm dalga boyu aralığında okunmuştur. Tüm KOİ deneylerinde çift set çalışılmıştır.

Sadece filtrelemenin etkisini ölçmek amacıyla artırılmış atıksu ve ham atıksuda sadece 0,45 µm filtreden süzme işlemi yapılarak da KOİ giderimi ve UV absorbans ölçülmüştür.

4.5.1 TiO₂ Adsorpsiyonu

TiO₂ adsorpsiyonu; yukarıda belirtilen koşullarda pH 3, pH 5,5, pH 9'da çalışılmıştır. pH 5,6; TiO₂ için izoelektrik noktasıdır (Larson ve ark. 1993). pH 9 atıksu pH'ıdır. pH aralıkları seçilirken izoelektrik noktasında, izoelektrik noktasına göre asidik ve bazik pH'larda çalışma ortamları hazırlanması amaçlanmıştır.

Haftalık banyo sularında yukarıda belirtilen koşullarda deneyler yürütüldükten sonra elde edilen optimum koşullar; Ham TK atıksu ve koagülasyon ile arıtılmış TK atıksuda denenmiştir. TK ham atıksu için TiO₂ adsorpsiyonu, 1/5 ve 1/10 dozajlarında; pH 5,5'da yürütülmüştür. Arıtılmış TK atıksu için ise 1/1 ve 1/5 dozajlarında; pH 5,5'da deneyler yürütülmüştür.

4.5.2 ZnO Adsorpsiyonu

ZnO adsorpsiyonu; yukarıda belirtilen koşullarda pH 3, pH 5,5, pH 9'da ve pH 11'de çalışılmıştır. pH 9,5; ZnO için izoelektrik noktasıdır (Zang ve ark. 2007). pH 9 atıksu pH'ıdır. pH aralıkları seçilirken izoelektrik noktasında, izoelektrik noktasına göre asidik ve bazik pH'larda çalışma ortamları hazırlanması amaçlanmıştır.

Haftalık banyo sularında yukarıda belirtilen koşullarda deneyler yürütüldükten sonra elde edilen optimum koşullar; Ham TK atıksu ve arıtılmış TK atıksu için oluşturulmuştur. TK ham atıksu için ZnO adsorpsiyonu, 1/5 ve 1/10 dozajlarında; pH 5,5'da yürütülmüştür. Arıtılmış TK atıksu için ise 1/1 ve 1/5 dozajlarında; pH 5,5'da deneyler yürütülmüştür.

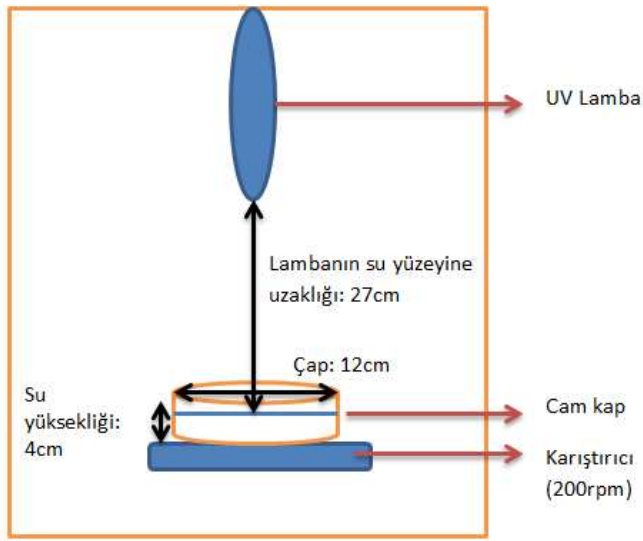
4.6 Fotokataliz Deneyleri

Fotokataliz deneyleri; adsorpsiyon deney sonuçlarına göre belirlenen optimum koşullarda; koagülasyon ile arıtılmış TK atıksu ve ham TK atıksuda yürütülmüştür. Fotokataliz öncesinde tüm numuneler 30 dk süre ile Bölüm 4.5'te açıklanan şekilde adsorpsiyona tabi tutulmuştur. 30, 60, 120 dk temas sürelerinde, karanlık ortamda UV ışığı altında, 200 rpm türbülansı elde edilecek şekilde tam karışım sağlanarak; ZnO ve TiO₂ pH 5,5'ta deneyler gerçekleştirilmiştir. Fotokataliz deneylerine numune teşkil edecek örnekler, bir önceki adsorpsiyon çalışmasının çıktıkları olan atıksulardır. Yaklaşık 200 mL hacimde çalışılmıştır. Her süre diliminin sonunda

15 dk çökme için beklenmiştir. Sonrasında üst fazdan enjektör yardımı ile numune alınmış, 0,45 μm filtreden süzülerek numuneler ayrılmıştır. Süzülen numunelerde KOİ ve 200-400 nm dalga boyu aralığında UV absorbans ölçümü yapılmıştır. 0,45 μm filtrenin katalizör ayırımıadaki etkinliğini ölçebilmek adına numuneler ayrıca 0,22 μm (Millipore Millex-HA seluloz bazlı membran) filtreden de geçirilerek KOİ ve UV absorbansları ölçülmüştür. Tüm KOİ deneylerinde çift set çalışılmıştır.

Fotokataliz deneylerinde 360nm dalga boyunda, A 125 W siyah ışık şiddetinde çalışan UV-A floresan lamba kullanılmıştır (Bekbölet ve ark. 1996).

Fotokataliz reaktör detayları Şekil 4.7.a'da, reaktör görünümü Şekil 4.7.b'de verilmiştir.



Şekil 4.7.a Fotokataliz Seti Ölçüleri Şekil



Şekil 4.7.b Fotokataliz Seti

5. DENEYSEL SONUÇLAR ve YORUMLARI

5.1 Atıksu Analiz Sonuçları

Çalışmalarda kullanılan atıksu ayırık akımlarına ait atıksu karakterizasyonu Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 Ayırık Akım Atıksu Karakterizasyonu

	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	Debi (m ³ /gün)
Durulama Suları	280	125	26
Haftalık Banyo Suları	320	720	5
Ön İşlem Görmüş Yağlı Sular	19.176	7	0,35
Ön İşlem Görmüş Kaplama Suları	15.537	283	0,35
Toplam Karışım (TK) Ham Atıksu	730	219	32

5.2 Koagülasyon Sonuçları

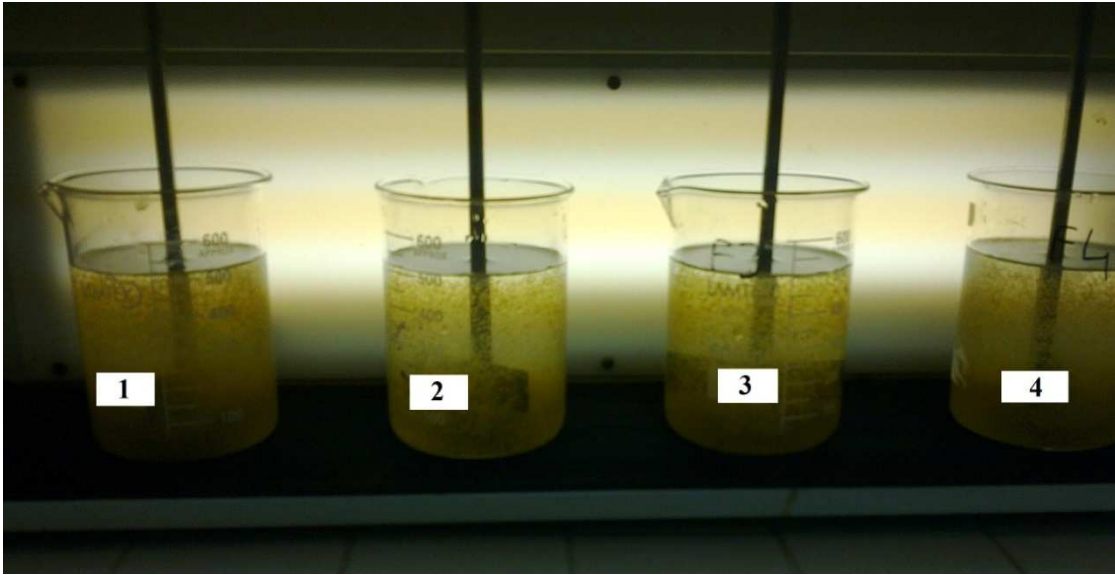
5.2.1 Haftalık Banyo Suları Koagülasyon Sonuçları

Haftalık sularda optimum kimyasal dozlarının bulunması için yapılan jar test deneyleri Çizelge 5.2, Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’de verilmektedir.

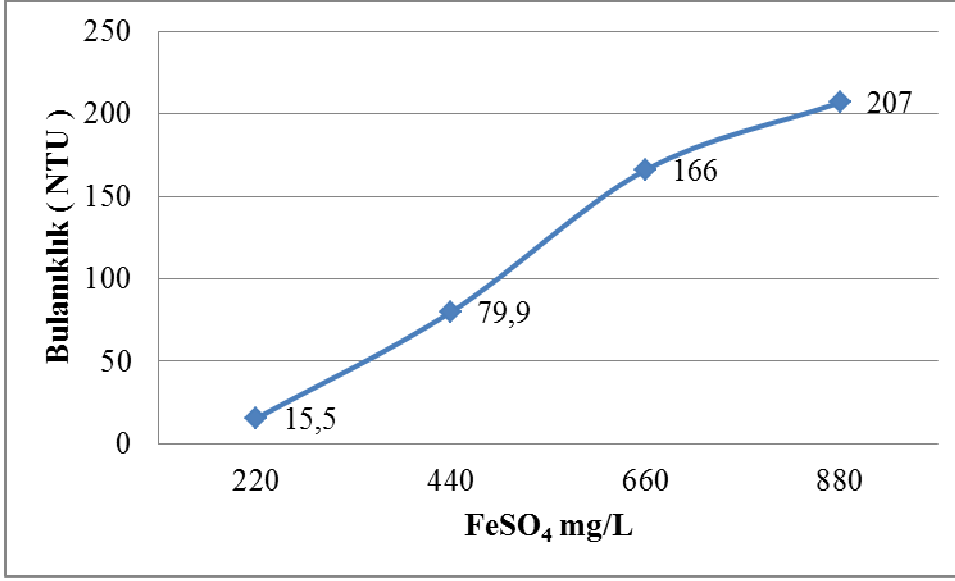
Çizelge 5.2 Optimum Demir Sülfat Dozunun Belirlenmesi

Test No	No	FeSO4 mg/L	Kireç mg/L	Kostik mg/L	Anyonik Poli. ml/L	Hızlı karıştırma hızı	Yavaş karıştırma hızı	Bulanıklık NTU
Haftalık Banyo Suları	1	220	100	160	1	100 devr/dk	20 devr/dk	15,5
	2	440	100	160	1			79,9
	3	660	100	160	1			166
	4	880	100	160	1			207

İlk 5 dk içerisinde 2 numaralı beherde daha iyi bir flok oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.1). Yavaş karıştırmanın son 15 dk içerisinde ise bütün beherlerdeki flokların parçalanmaya başladığı gözlenmiştir. Yapılan bulanıklık ölçümleri sonucunda ise 1 numaralı erlen seçilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Haftalık Banyo Suları numunesinde Yapılan Demir Sülfat Deneyi



Şekil 5.2 Dozlanan Demir Sülfata Göre Bulanıklıktaki Değişim

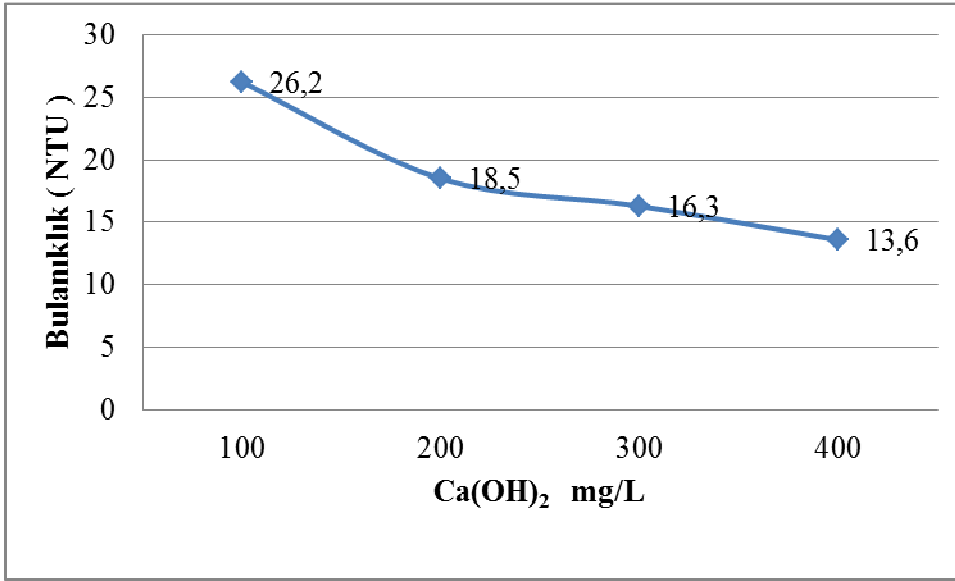
Bulanıklıktan okunan değere göre en uygun demir sülfat dozunun 220 mg/L olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.2).

Kireç optimizasyonu sırasında, yavaş karıştırmanın ilk 5 dk içerisinde flokların boyutları oldukça küçükken, 10 dk sonra eklenen anyonik polielektrolit ile daha iyi flok oluşumu gözlenmiştir. 1 numaralı beherdeki flok oluşumu daha küçük olmuştur. Son 15 dk içerisinde en iyi flok oluşumu 3 numaralı erlende gözlenmiştir.

Çizelge 5.3 Optimum Kireç Dozunun Belirlenmesi

Test No	No	FeSO ₄ (mg/L)	Kireç (mg/L)	Kostik (mg/L)	Anyonik poli(mg/L)	Hızlı karıştırma hızı	Yavaş karıştırma hızı	Bulanıklık
Haftalık Banyo Suları	1	220	100	160	2	100 devr/dk	20 devr/dk	26,2
	2	220	200	160	2			18,5
	3	220	300	160	2			16,3
	4	220	400	160	2			13,6

Bulanıklık sonuçları Çizelge 5.3'te ve Şekil 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.3 Dozlanan Kireç ile Bulanıklıktaki Değişim

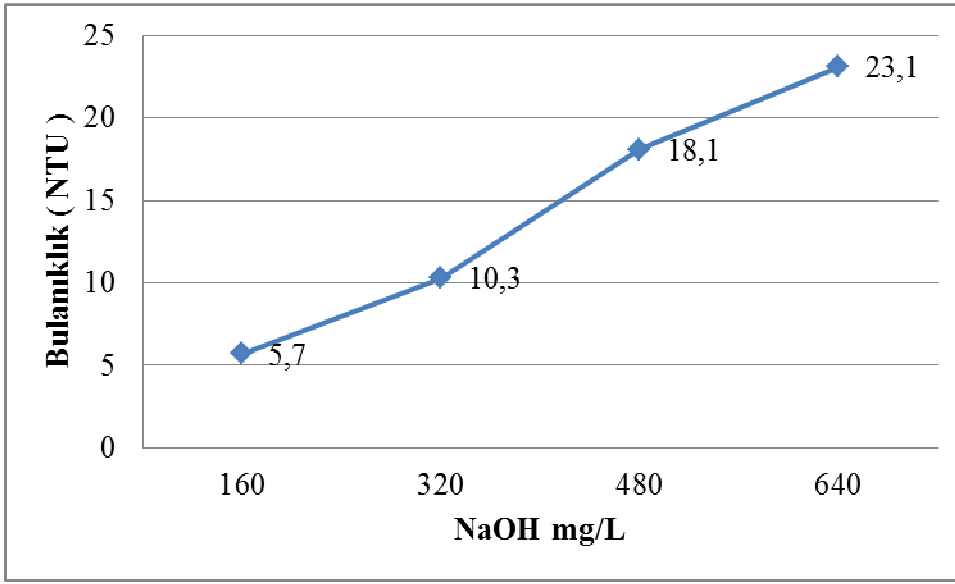
Okunan değerler ve ekonomik maliyet dikkate alındığında en uygun kireç dozu 300mg/L olarak seçilmiştir (Şekil 5.3).

Kostik optimizasyonu sırasında, yavaş karıştırmanın ilk 5 dakikasında 3 numaralı beherde daha iyi bir flok oluşumu gözlenmiştir. Son 10 dk içerisinde 2,3 ve 4 numaralı beherlerdeki flokların parçalanmaya başladığı görülmüştür. 1 numaralı beherdeki flokların ise boyutunda artış olmuştur. 30dk'lık çökeltme boyunca 1 numaralı beherde en iyi çökeltme gözlenmiştir.

Çizelge 5.4 Optimum Kostik Dozunun Belirlenmesi

Test No	No	FeSO ₄ (mg/L)	Kireç (mg/L)	Kostik (mg/L)	Anyonik poli (mg/L)	Hızlı karıştırma hızı	Yavaş karıştırma hızı	Bulanıklık
Haftalık Banyo Suları	1	220	300	160	2	100 devr/dk	20 devr/dk	5,70
	2	220	300	320	2			10,3
	3	220	300	480	2			18,1
	4	220	300	640	2			23,1

Bulanıklık ölçüm sonuçlarına göre en uygun kostik miktarı 160mg/L olarak seçilmiştir (Çizelge 5.4 ve Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Dozlanan Kostik ile Bulanıklıktaki Değişim

Yapılan jar test deneyleri sonucunda bulunan optimum kimyasal dozları Çizelge 5.5'te verilmektedir.

Çizelge 5.5 Haftalık Banyo Suları Optimum Kimyasal Dozları

Kimyasallar	Optimum Dozlar (mg/L)
FeSO ₄	220
Ca(OH) ₂	300
NaOH	160
Anyonik Polielektrolit	2

Jar test deneyleri sonucunda belirlenen optimum kimyasal dozları haftalık numunelere uygulanmış, haftalık banyo suları KOI değeri 320mg/L'den 75mg/L'ye indirilmiştir. Koagülasyon testlerinden çıkan optimum kimyasal dozajları, gerçek tesisteki koşullarla uyumlu çıkmıştır (Çizelge 4.7).

5.2.2 Toplam Karışım (TK) Ham Atıksu Koagülasyon Sonuçları

Haftalık Banyo Suları ve Durulama Suları için yapılan jar test optimizasyonu; debilerine göre toplam karışım haline getirilen ve KOİ'si 730mg/L olan 4 ayrı akım atıksuyun karışım

haline de uygulanmıştır. Her dozaj kombinasyonunda KOİ deneyi yürütülmüş ve KOİ giderim oranına göre optimum dozlara karar verilmiştir. Çizelge 5.6'da kireç optimizasyon sonuçları görülmektedir.

Çizelge 5.6 Toplam Karışım (TK) Atıksuda Kireç Optimizasyonu

Test No	No	FeSO ₄ (mg/L)	Kireç (mg/L)	Kostik (mg/L)	Anyonik poli(mg/L)	Hızlı karıştırma hızı	Yavaş karıştırma hızı	KOİ (mg/L)
TK Sular	1	440	100	320	2	100 devr/dk	20 devr/dk	636
	2	440	200	320	2			607
	3	440	300	320	2			635
	4	440	400	320	2			623

Jar test deneyi boyunca en iyi flok oluşumu, Şekil 5.5'de görüldüğü üzere 2 numaralı beherde gözlenmiştir. KOİ giderimi açısından bakıldığında da 200mg/L dozundaki Kireç oranı optimum Kireç dozu olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.6).



Şekil 5.5 Toplam Karışım (TK) Atıksuda Kireç Optimizasyonu

Çizelge 5.7 Toplam Karışım (TK) Atıksuda Kostik Optimizasyonu

Test No	No	FeSO ₄ (mg/L)	Kireç (mg/L)	Kostik (mg/L)	Anyonik poli(mg/L)	Hızlı karıştırma hızı	Yavaş karıştırma hızı	KOİ (mg/L)
TK Sular	1	440	200	160	2	100 devr/dk	20 devr/dk	647
	2	440	200	320	2			607
	3	440	200	480	2			641
	4	440	200	640	2			647

Jar test deneyi boyunca en iyi flok oluşumu, birinci sette olduğu gibi 2. beherde gözlenmiştir. KOİ giderimi açısından bakıldığında da 320mg/L dozundaki Kostik oranı optimum Kostik dozu olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.8 Toplam Karışım (TK) Atıksuda Demir Sülfat Optimizasyonu

Test No	No	FeSO ₄ (mg/L)	Kireç (mg/L)	Kostik (mg/L)	Anyonik poli(mg/L)	Hızlı karıştırma hızı	Yavaş karıştırma hızı	KOİ (mg/L)
TK Sular	1	220	200	320	2	100 devr/dk	20 devr/dk	673
	2	440	200	320	2			607
	3	660	200	320	2			615
	4	880	200	320	2			620

Jar test deneyi boyunca en iyi flok oluşumu, diğer iki sette olduğu gibi 2. beherde gözlenmiştir. KOİ giderimi açısından bakıldığında da 440mg/L dozundaki Demir Sülfat oranı optimum Demir Sülfat dozu olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.8). Optimum kimyasal dozajları Çizelge 5.9’da verilmektedir.

Çizelge 5.9 TK Ham Atıksular Optimum Kimyasal Dozları

Kimyasallar	Optimum Dozlar (mg/L)
FeSO ₄	440
Ca(OH) ₂	200
NaOH	320
Anyonik Polielektrolit	2

Tüm Toplam Karışım (TK) ham atıksu jar teste tabi tutulduktan sonra karıştırılarak KOİ deneyi yapıldığında 730mg/L giriş KOİ'sinden 600mg/L KOİ değerine ulaşılmıştır. Tesisin gerçekte çalışma koşullarına bakıldığında beklenenden daha düşük bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Bunun nedeninin kireç dozajının düşük kalmış olması beklenmektedir. Organik yük açısından daha düşük kirlilik içeren haftalık atıksularda daha yüksek (Çizelge 5.5) tüketim gerektiren kireç, daha yüksek kirlilik düzeyinde daha düşük tüketim gerektirmiş gözükmektedir. Bu da tam karışım numunenin alındığı gün tesisin çalışma koşullarındaki değişim ve atıksu karakterizasyonu ile ilgili olabilmektedir.

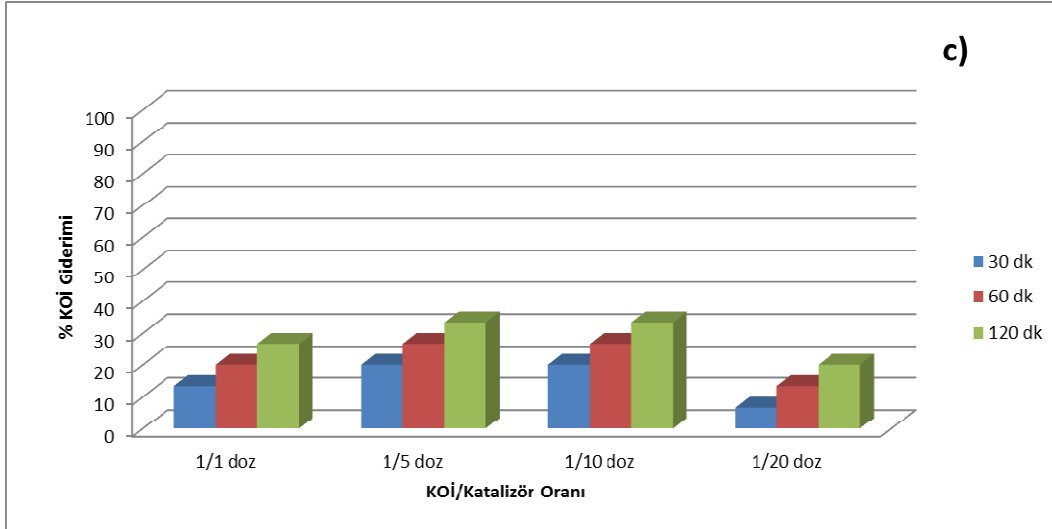
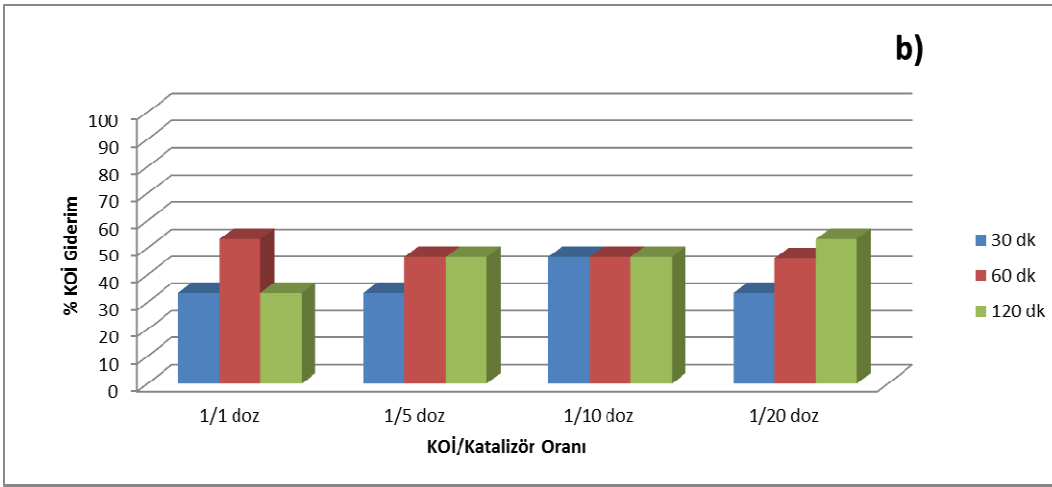
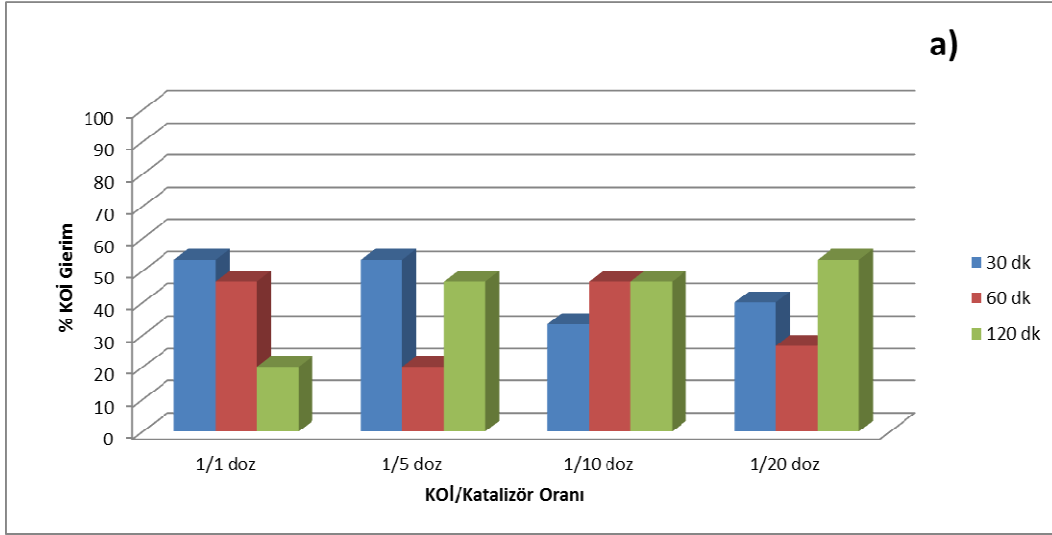
5.3 Adsorpsiyon ve Fotokataliz Sonuçları

Belirlenen optimum dozlara göre koagülasyonu gerçekleştirilen atıksu akımlarında Bölüm 4.5'de açıklanan şekilde adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Durulama sularına göre kirliliği daha yüksek olduğu için adsorpsiyon deneyleri; KOİ'si koagülasyon sonucunda 75mg/L'ye düşmüş olan haftalık banyo sularında yürütülmüştür. Buna alternatif olarak tüm akımların bir arada geri kazanımını değerlendirmek üzere, KOİ'si koagülasyon sonunda 600mg/L'ye düşmüş olan Toplam Karışım (TK) atıksuda da adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları, KOİ giderimi açısından değerlendirilerek yorumlanmış, anlamlı görülen sonuçlara ait numunelerde, NABİLTEM tarafından Toplam Organik Karbon (TOK) ve Metal analizleri yapılmıştır.

5.3.1 Haftalık Banyo Sularında Adsorpsiyon Deneyi Sonuçları

ZnO katalizörü ile haftalık banyo sularında yürütülen adsorpsiyon deneylerinde KOİ giderim verimi ölçülmüştür. pH 3, pH 5,5, pH 9 ve pH 11'de; KOİ miktarına göre katalizör dozu 1/1, 1/5, 1/10 ve 1/20 oranlarında seçilerek; 30, 60 ve 120 dakikalık temas sürelerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde anlamlı bir KOİ giderim verimi elde edilememiş olup, ilgili deney sonuçları **EK.1** olarak sunulmaktadır. TiO₂ katalizörü ile haftalık banyo sularında; pH 3 ve pH 5,5 ve pH 9 ve pH 11'de; KOİ/katalizör oranı 1/1, 1/5, 1/10 ve 1/20 seçilerek; 30, 60 ve 120 dakikalık temas sürelerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve KOİ giderim verimi ölçülmüştür. KOİ giderim verimi Şekil 5.6 olarak; elde edilen KOİ sonuçları **EK.3** olarak verilmektedir.



Şekil 5.6 Haftalık Banyo Sularında TiO_2 Adsorpsiyonu ile KOİ Giderimi (Adsorpsiyon öncesinde 1,5 dk süre ile ultrasonik banyo uygulanmıştır. Giriş atıksu KOİ: 320mg/L Çıkış atıksu KOİ: 75mg/L; Doz: KOİ/Katalizör Dozu; a-pH 3; b-pH 5,5; c-pH 9)

Şekil 5.6'da görüldüğü üzere KOİ giderimi bakımından haftalık banyo sularında en düşük verim pH 9'da gerçekleşmiştir. TiO_2 'nin izoelektrik noktası olan pH 5,6'dan (Larson ve ark. 1993) pozitif yönde uzaklaştıkça KOİ giderim verimi düşmüştür. pH 11'de ise anlamlı bir KOİ giderimi gerçekleşmemiştir. Bu nedenle deney sonuçları **EK.3**'te verilmiştir. İzo elektrik noktasından bazik pH'lara doğru ilerlendikçe su ortamında OH^- iyonları arttığından negatif yük hakim olacaktır. Artan pH'a bağlı KOİ giderim verimindeki azalış; atıksu içerisindeki organik kirliliğin yükünün de negatif olduğunu göstermektedir. pH 9'da artan temas süresine bağlı olarak artış gösteren bir giderim verimi olduğu görülmektedir. Bu da 30dk ve 60dk'lık temas sürelerinde adsorpsiyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Daha uzun sürelerde denendiğinde KOİ giderim veriminin artması beklenebilir ancak temas süresi ne kadar uzun olursa tesis hacmi ve işletme maliyetleri o oranda artacaktır.

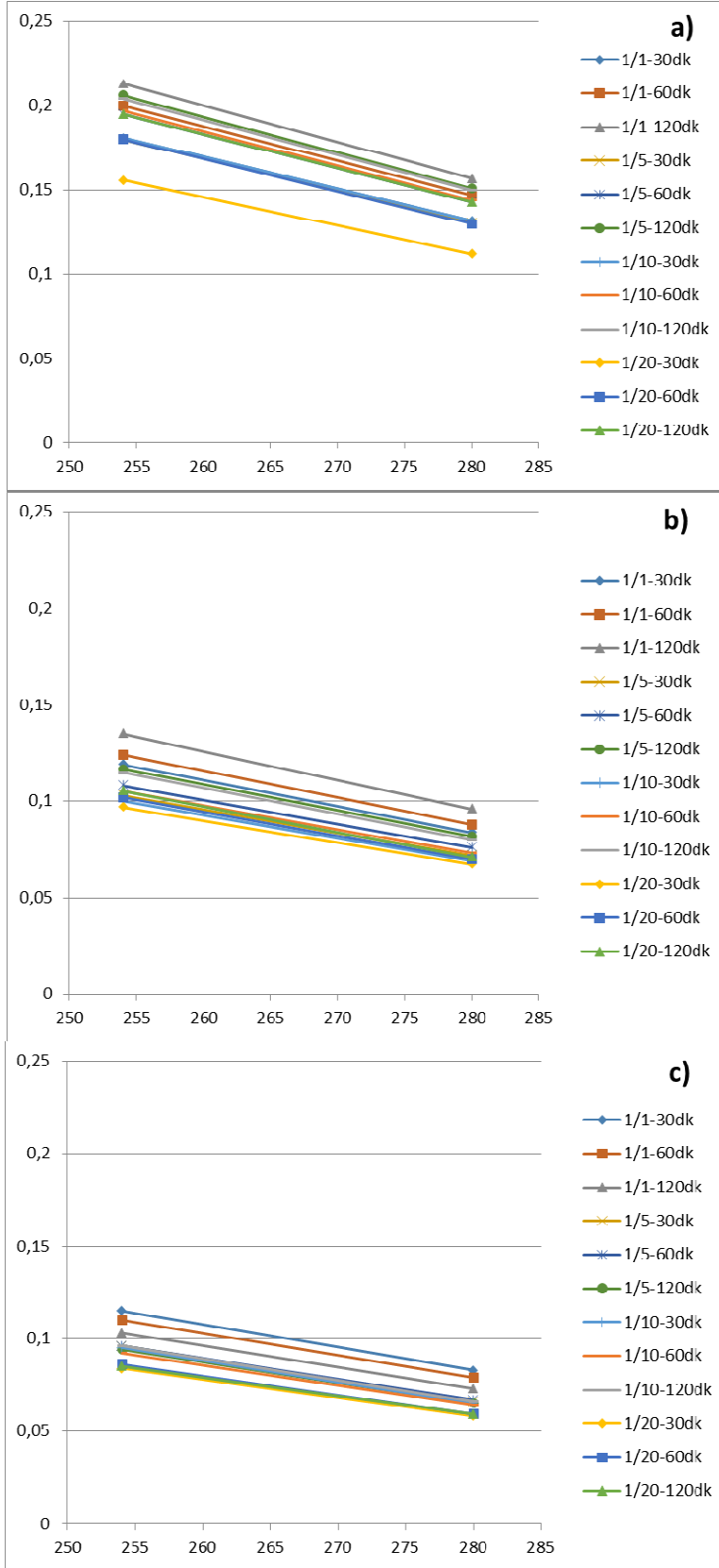
pH 3'te yürütülen deneylerde atıksu ortamı pozitif yüklü haldedir. KOİ giderim verimi açısından dört ayrı pH koşulundan en yüksek giderim verimi pH 3'te gerçekleşmiştir. Bu da atıksudaki organik kirliliğin negatif yüklü olduğunu düşündürmektedir. pH 3'te 30dk temas süresi için 1/1 ve 1/5 katalizör dozajında %50 KOİ giderim verimi gözlenirken dozaj arttıkça verimin azaldığı görülmüştür. Temas süresi boyunca 200rpm'de karışım sağlamak amacıyla çalkalama işlemi yapılmıştır. Süre uzadıkça adsorpsiyon mekanizması tersine dönerek desorpsiyona neden olabilmekte, adsorplanan organik yük, tekrar atıksuya dönebilmektedir. 1/1 ve 1/5 katalizör dozajında temas süresine bağlı gözlenen verim düşmesinin nedeni desorpsiyon olarak yorumlanabilmektedir. 1/10 ve 1/20 katalizör dozajlarında ise artan katalizör dozajı, aynı katalizör tarafından adsorplanan organik yük miktarında zaman bağlı artış elde edilmesini sağlamıştır. Ancak katalizör tüketimi ve temas süresinin artışı, maliyet artışı anlamına geleceğinden pH 3 için düşük doz/düşük temas süresi'ne bağlı yüksek KOİ giderim verimi sonucunu sağlayan koşullar, optimum koşullar olarak karşımıza çıkmaktadır. 1/1 ve 1/5 oranlarında yani 75mg/L ve 375mg/L katalizör kullanılarak 37mg/L KOİ giderimi elde edilebilmiştir. 60 dk'lık temas süresi için en uygun katalizör dozajları 75mg/L ve 750mg/L olarak gerçekleşmiştir. 120dk temas süresi için ise katalizör dozajı arttıkça artan KOİ giderim verimi gözlenmiştir. pH 3 koşullarında 75mg/L katalizör dozajında 30dk temas süresi ile yapılacak bir çalışmanın %50 KOİ giderimi sağlayarak optimum koşulları temin ettiği söylenebilmektedir.

pH 5,5; TiO_2 için izoelektrik noktası civarında bir pH değeridir (Larson ve ark. 1993). Bu halde ortam yükü nötrdür. pH 5,5'ta yürütülen adsorpsiyon deneylerinde 30 dk temas süresi

için en uygun dozajın 75mg/L katalizör dozajı olduğu görülmektedir. 30 dk temas süresi için ortalama KOİ giderim verimi %35 civarında olmuştur. 60dk temas süresinde genel olarak %45 KOİ giderim verimi sağlanmış, en iyi giderim verimi 75mg/L katalizör dozunda gerçekleşmiştir. 120dk temas süresi için katalizör dozajı arttıkça KOİ giderim verimi artış göstermiştir. pH 3'te elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi %50 civarında gerçekleşmişti. Benzer şekilde pH 5,5'ta da en yüksek KOİ giderim verimi %50 oranında olmuştur ve bu verimin olduğu optimum koşullar 75mg/L katalizör dozajında 60dk temas süresi ile elde edilmiştir. Aynı verim 20 kat yüksek katalizör dozajı ve 2 kat fazla temas süresi ile elde edilebilmiştir ancak bu opsiyon maliyet dezavantajı nedeniyle uygulanabilir değildir.

pH değerleri arasında bir değerlendirme yapıldığında; atıksu pH'ına yakın olması ve KOİ gideriminde %50 verim oranlarını yakalayabilmesi açısından pH 5,5 izoelektrik noktasında, 75mg/L katalizör dozajında, 60 dk temas süresi sağlanarak uygulanacak bir TiO₂ adsorpsiyonu en uygun alternatif olarak görülmektedir. Öte yandan literatür çalışmalarında Bölüm 3.3.2'de açıklandığı üzere TiO₂ için ve organik aromatik yapıların çözünmesi için en uygun koşulların asidik pH'larda olduğu bilinmektedir. İleri arıtma adımı olarak fotokataliz ile devam edilmesi ihtimali de göz önüne alındığında yine asidik pH'larda yapılan deneylerde daha yüksek giderim verimleri elde edildiği görülmektedir (Kuşvuran ve ark. 2005). Bu durumda pH şartlandırma gerekliliğinin getireceği maliyet yükü de göz önüne alınarak pH 3'te çalışma koşulları da tercih edilebilir durumdadır.

Adsorpsiyon sonrası her bir numunede UV absorbans ölçülmüştür. Şekil 5.7'de; TiO₂ katalizörüne ait pH değişimine bağlı adsorpsiyon sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.7 Haftalık sularda adsorpsiyon sonrası UV absorbans değişimi (Adsorpsiyon öncesinde 1,5 dk süre ile ultrasonik banyo uygulanmıştır. Giriş atıksu KOİ: 320mg/L Çıkış atıksu KOİ: 75mg/L; 1/1, 1/5, 1/10, 1/20: KOİ/Katalizör Dozu; a-pH 3; b-pH 5,5; c-pH 9)

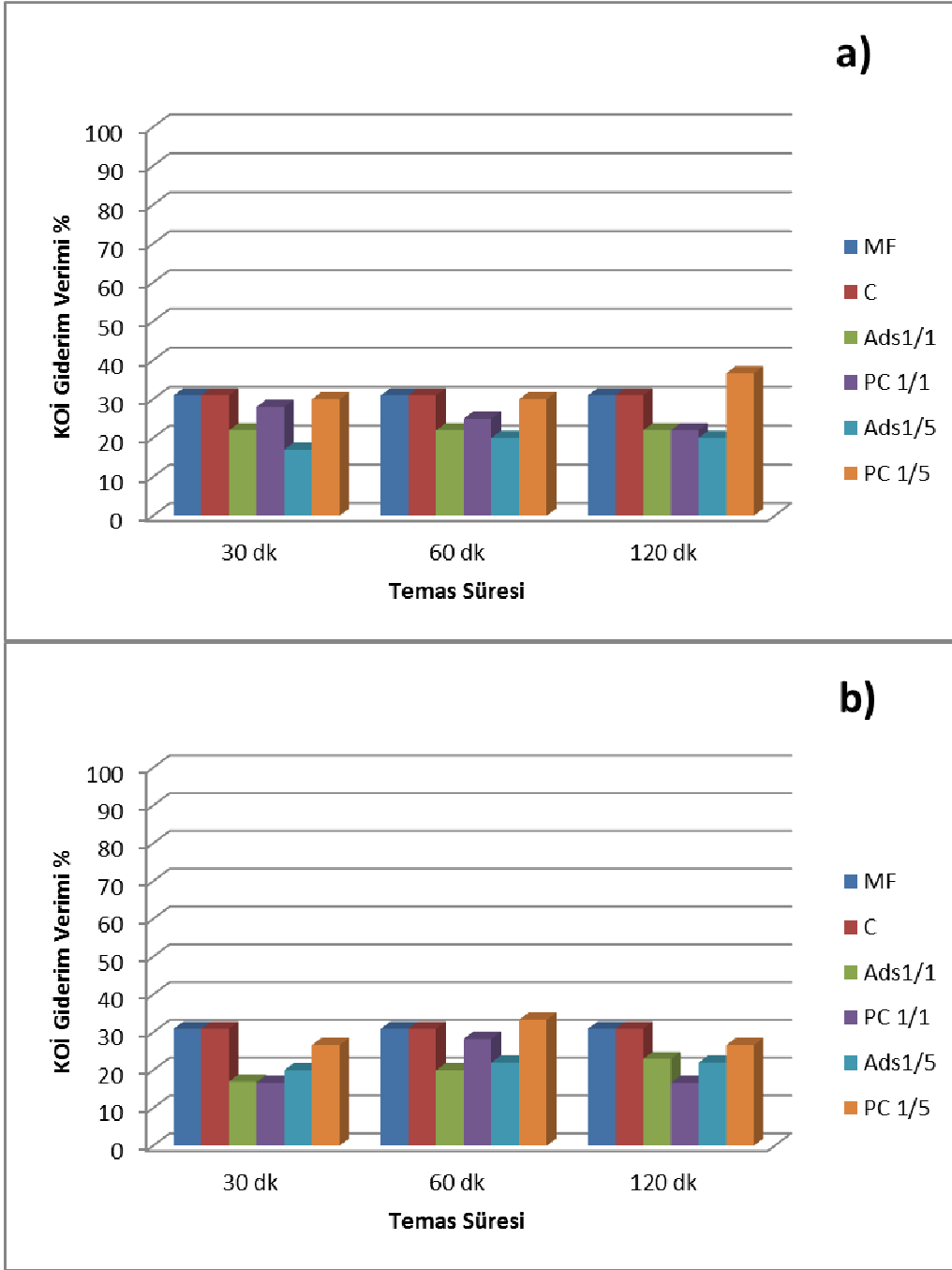
Şekil 5.7’de görüldüğü üzere, en iyi giderim verimleri pH 5,5 ve pH 9’da; 60 dakikalık temas süresinde, artan katalizör dozajına bağlı olan artan bir süreklilik göstermektedir. UV absorbans sonuçları, KOİ giderim verimleri ile pH değişimi arasındaki bağlantıyı bire bir karşılamamaktadır. KOİ giderim verimi açısından pH 3’ün koşulları da etkin görülürken, UV absorbansta pH 3 verimi düşük kalmış görünmektedir. UV absorbans için seçilen 200-400nm dalga boyu aralığında aromatik yapılardaki giderim araştırılmaktadır. Literatür çalışmalarında görüldüğü üzere (Miller ve ark. 2001) aromatik yapıların giderimi için de asidik pH’lar daha uygun olmaktadır. Buna rağmen pH 5,5 UV absorbans değerlerinin pH 3’e göre daha yüksek giderim verimine işaret ediyor olması; pH 9 UV absorbans değerlerinin diğer pH’lara göre daha iyi giderime işaret ediyor olması da, seçilen endüstriden kaynaklanan organik kirlilik kaynaklarının (ağırlıklı olarak kullanılan yağ türlerinin) bağ yapısı ile ilgili bir farklılık olabileceği yönünde fikir vermektedir.

Uygun çalışma koşullarının belirlenmesinde KOİ giderimi esas alınmıştır. Bu nedenle karışık akımlara ait atıksularda TiO₂ optimum pH’ı 5,5 olarak seçilmiştir. Katalizör dozajında da 750mg/L ve 1,5gr/L dozajlarına çıkıldığında spesifik artışlar görülmemektedir. Maliyet açısından koagülasyon sonrası elde edilen atıksularda yürütülen deneylerde katalizör dozajları 75mg/L ve 375mg/L olarak seçilmiştir. Doğrudan ham atıksuya uygulanan fotokataliz deneylerinde ise atıksuyun kirlilik yükü de göz önüne alınarak 375mg/L ve 750mg/L katalizör dozajlarında çalışılmıştır.

TiO₂ katalizörünün KOİ giderimi üzerindeki etkisi, ultrasonik banyo olmaksızın pH 9 ve pH 11 için denenmiş ve anlamlı bir KOİ giderimi gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sonuçlar **EK.2** olarak verilmektedir. Ultrasonik banyoda katalizörün tanecik yapısının tam olarak açılması, atıksu içerisinde daha homojen olarak dağılması ve reaksiyonun gerçekleşeceği yüzey alanından en fazla şekilde faydalanılması mümkün olmaktadır. Bu nedenle ultrasonik banyo uygulanmayan katalizörlerle yapılan çalışmalarda etkin bir KOİ giderimi elde edilememiştir.

5.3.2 Toplam Karışım (TK) Atıksular Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon ve Fotokataliz Deney Sonuçları

Toplam Karışım (TK) atıksuların koagülasyon sonrası tabi tutuldukları adsorpsiyon ve fotokataliz deneylerine ait sonuçlar, ayrıca sadece mikrofiltrasyonun KOİ giderimine etkisi Şekil 5.8’de görülürken, KOİ değerleri **EK.4** olarak verilmiştir.



Şekil 5.8 TK Atıksular Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon ve Fotokataliz Sonuçları (Deneylerin pH'ı 5,5'tur. Ham atıksu giriş KOİ: 730mg/L, 0,45 µm mikrofiltrasyon sonrası KOİ: 500mg/L, Koagülasyon sonrası KOİ: 600mg/L, Katalizörler 1,5dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. PC: Fotokataliz, 1/1: KOİ/Katalizör Oranı, 1/5: KOİ/Katalizör Oranı, PC: Fotokataliz, MF: Mikrofiltrasyon, C: Koagülasyon; Ads: Adsorpsiyon, a –ZnO katalizörü, b- TiO₂ katalizörü)

Şekil 5.8'de görüldüğü üzere TK atıksuda koagülasyon verimi ile mikro filtrasyon (0,45 µm) %30 verim ile aynı KOİ giderim verimini sağlamıştır. Koagülasyon sonrası uygulanan

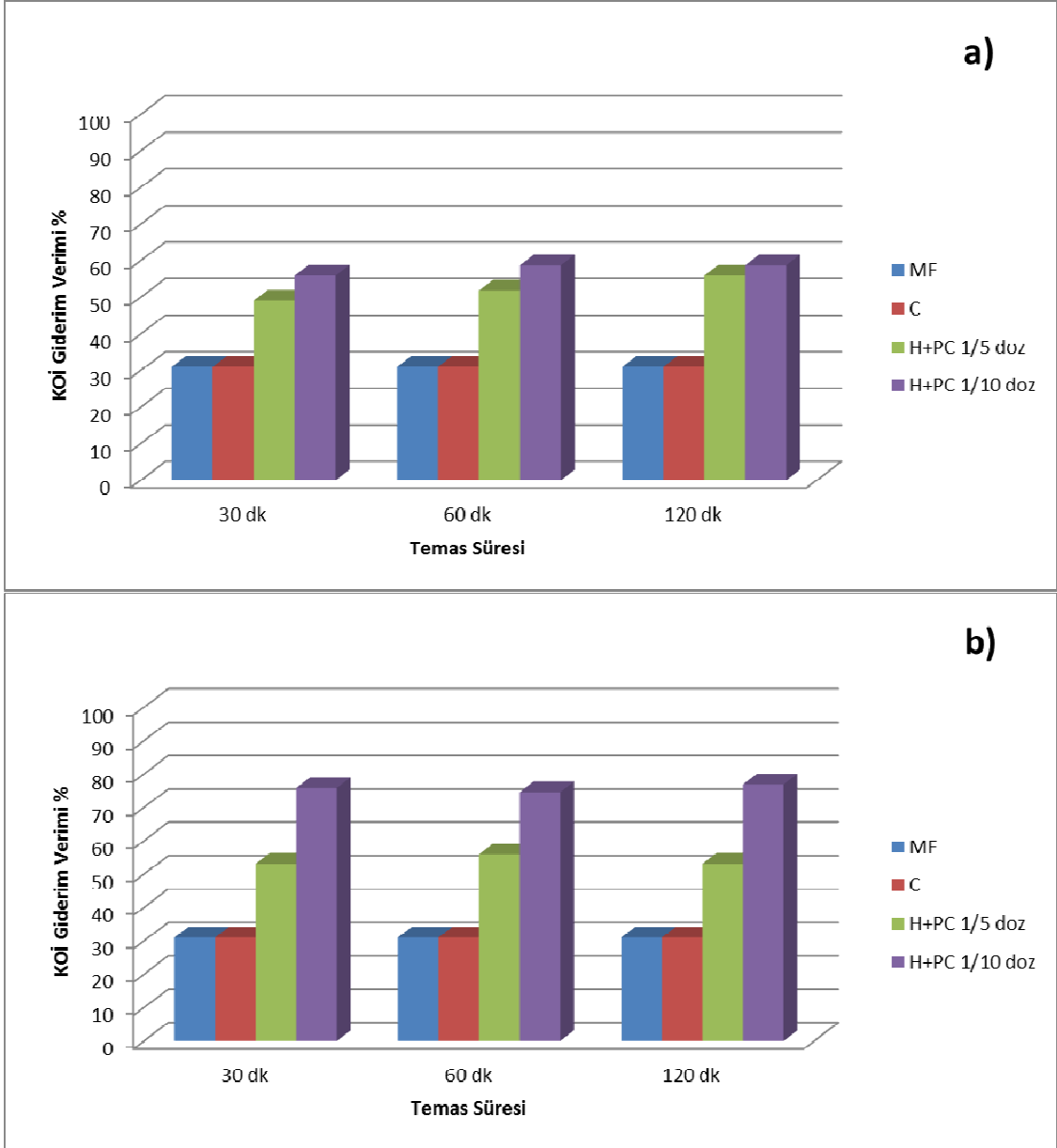
pH 5,5'ta ZnO adsorpsiyonu sonrası en yüksek KOİ giderim verimi %22 olmuştur ve 1/1 KOİ/Katalizör dozajında (600mg/L), temas süresinden bağımsız olarak gerçekleşmiştir. 600mg/L katalizör uygulanarak 132mg/L KOİ giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası uygulanan fotokataliz deneyi sonucunda ise en yüksek KOİ giderim verimi, 3gr/L katalizör dozajı ve 120dk temas süresinde %37 olarak gerçekleşmiştir. Haftalık sulara uygulanan ZnO katalizörünün adsorpsiyon deneylerinde elde edilen KOİ giderim verimlerinin anlamlı olmayacak kadar düşük olduğu göz önüne alındığında, TK ham atıksuyun kirlilik yükü ve içeriğinin haftalık atıksulardan farklı oluşunun etkili olduğu söylenebilir. TK ham atıksularda Çizlege 4.4'de tarif edilen ve kirlilik yükü yüksek, kirletici parametreler açısından farklı özellikler gösterebilen atıksular bulunduğu bilinmektedir. Bu durumun ZnO'nun çalışma sisteminin daha etkin hale gelmesini sağlamış olması olasıdır.

Benzer koşullarda TiO₂ ile yürütülen deneylerde adsorpsiyon verimi en fazla %23 olmuştur. 600mg/L katalizör dozajında, 120dk temas süresinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon sonrası uygulanan fotokataliz deneyi sonucunda ise en yüksek KOİ giderim verimi, 600mg/L katalizör dozajı ve 60dk temas süresinde %28 olarak gerçekleşmiştir.

Kullanılan iki farklı katalizör için elde edilen KOİ giderim verimlerine göre varılan optimum koşullara bakıldığında ZnO ile yapılacak bir çalışmanın TiO₂'e göre çok daha fazla maliyetli olacağı; buna karşın elde edilecek giderim verimi farkının bu maliyet farkını tolere edebilecek kadar fazla olmadığı görülmektedir.

5.3.3 Toplam Karışım (TK) Ham Atıksular Adsorpsiyon ve Fotokataliz Deney Sonuçları

Ayrık akımlarda ve koagülasyon sonrası atıksuda adsorpsiyon ve adsorpsiyon+fotokataliz verimi incelendikten sonra direkt olarak Toplam Karışım (TK) ham atıksuda da adsorpsiyon+fotokataliz deneyleri yürütülmüştür. KOİ giderim verimleri Şekil 5.9 olarak verilirken, KOİ sonuçları **EK.5** olarak sunulmuştur.



Şekil 5.9 Toplam Karışım (TK) Ham Atıksuda Fotokataliz Sonuçları (Deneylerin pH'ı 5,5'tur. Ham atıksu giriş KOİ: 730mg/L, 0,45 µm mikrofiltrasyon sonrası KOİ: 500mg/L, Koagülasyon sonrası KOİ: 600mg/L, Katalizörler 1,5dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. H+PC: Ham Atıksu+Fotokataliz, 1/5: KOİ/Katalizör Oranı, 1/10: KOİ/Katalizör Oranı, PC: Fotokataliz, MF: Mikrofiltrasyon, C: Koagülasyon a –ZnO katalizörü, b- TiO₂ katalizörü)

Şekil 5.9'da görüldüğü üzere TK ham atıksuya fotokataliz uygulandığında, koagülasyon ve mikro filtrasyona oranla KOİ giderimi açısından daha yüksek verim elde edilebilmiştir. ZnO katalizörü ile (1/5 doz) 3,65gr/L Katalizör dozajında %50; (1/10 doz) 7,3gr/L dozajında %55 civarında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu şekilde bir uygulamanın koagülasyon maliyetlerini ortadan kaldıracağı düşünüldüğünde direkt olarak TK ham atıksuya

adsorpsiyon+fotokataliz uygulanarak giderim elde edilebileceği görölmektedir. Ancak bu hali ile elde edilen KOİ değer, geri kazanım kriterlerini sağlayamamaktadır. Çizelge 4.5'te verilen alıcı ortam deşarj kriterlerini de sağlayamamaktadır. Ancak bu uygulamanın ardından ileri arıtma teknikleri uygulanarak geri kazanıma uygun su elde edilmesi mümkün olabilecektir.

TiO₂ katalizörü ile yürütölen fotokataliz deneyinde, 3,65 gr/L katalizör dozajında %50 civarında KOİ giderim verimi elde edilirken, 7,3gr/L katalizör dozajında %70 üzerinde verimle KOİ giderimi sağlanmıştır. Göröldüğü üzere TiO₂ katalizörünün ham atıksu için KOİ giderim verimi de ZnO katalizörüne göre daha yüksek olmuştur. Daha yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiş olmasına rağmen elde edilen atıksu, şebeke suyu olarak kullanıma uygun değildir. Ancak bu uygulama ile alıcı ortam limitlerine ulaşılabilmektedir. Yani TiO₂'in TK ham atıksuya direkt olarak adsorpsiyon+fotokataliz uygulaması, bir arıtma tekniği olarak kullanılabilir görönmektedir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları, KOİ giderimi ağısından değerlendirilerek yorumlanmış, anlamlı görölen sonuçlara ait numunelerde Toplam Organik Karbon (TOK) ve Metal analizleri yaptırılmıştır. Namık Kemal Ünversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarı tarafından yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.10 olarak verilmektedir.

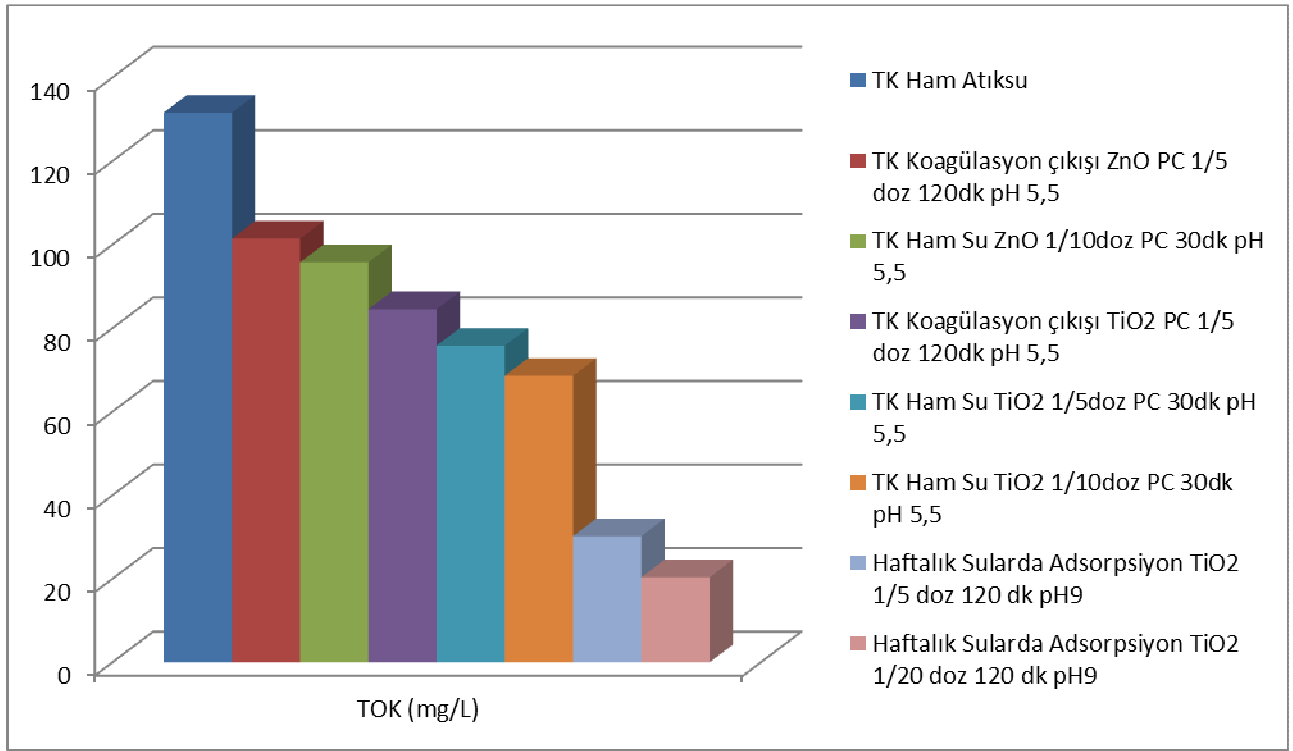
Çizelge 5.10 Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı tarafından yapılan analiz sonuçları (1. Haftalık Sularda Adsorpsiyon TiO_2 1/20 doz 120 dk pH9; 2. Haftalık Sularda Adsorpsiyon TiO_2 1/5 doz 120 dk pH9; 3. TK Koagülasyon çıkışı ZnO PC 1/5 doz 120dk pH 5,5; 4. TK Koagülasyon çıkışı TiO_2 PC 1/5 doz 120dk pH 5,5; 5. TK Ham Su ZnO 1/10doz PC 30dk pH 5,5; 6. TK Ham Su TiO_2 1/5doz PC 30dk pH 5,5; 7. TK Ham Su TiO_2 1/10doz PC 30dk pH 5,5; 8. TK Ham Atıksu)

No	P (ppm)	Cd (ppb)	Co (ppb)	Cr (ppb)	Cu (ppb)	Fe (ppb)	Mn (ppb)	Ni (ppb)	Pb (ppb)	Zn (ppb)	Ti (ppb)
1	16	37	15	123	271	829	0	324	398	442	56
2	22	7	7	72	27	576	0	333	86	340	28
3	2	8	5	86	63	335	19	202	115	14000	157
4	32	18	7	640	88	2136	0	205	221	1299	35
5	100	8	5	113	25	0	549	307	133	4942	4
6	97	22	11	236	41	0	0	272	295	2431	8
7	80	21	10	225	47	423	0	247	283	2113	30
8	1	23	7	202	14	4532	0	14	261	9	270

Çizelge 5.10'da görülen No 8'deki TK ham atıksuyu, No 3-7 numunelerini tam olarak temsil etmekte; No 1-2 numuneleri için de kirliliği daha yüksek bir atıksu olarak kabul edilmektedir. Çizelge 5.10'da P, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb parametrelerinin ham atıksuda olmadığı veya az olduğu halde arıtılmış atıksularda ölçüldüğü veya artış olduğu görülmektedir. Analizler için numune hazırlanırken sadece TK ham atıksu için parçalama işlemi yapılmış, arıtılmış atıksularda ise ön işlem yapılmadan analizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardaki değişimin nedeninin bu olması beklenmektedir. Demir parametresinde her arıtma koşulunda giderim elde edildiği görülmektedir. Deneysel çalışmaya konu olan atıksularda en iyi demir giderimi hem TiO_2 , hem de ZnO için Fotokataliz tekniği ile elde edilmiştir. TK ham atıksuda Zn parametresi eser miktarda olduğu halde arıtılmış atıksularda çok yüksek olması dikkat çekmektedir. Bu durum, ZnO'nun adsorpsiyon ve fotokataliz sırasında reaksiyona girmediği, arıtılmış atıksuya geçtiği ve bu nedenle de ZnO ile yapılan arıtma sonuçlarında KOİ giderim veriminin düşük olması sonucunu verdiği şeklinde yorumlanabilmektedir. Öte yandan alternatif katalizör olan TiO_2 ile yapılan çalışmalarda ham atıksuda TiO_2 bulunduğu ve arıtma sırasında da ilave edildiği halde tüm numunelerde arıtma çıkışında TiO_2 miktarında azalma olmuştur. Bu da TiO_2 'in hem adsorpsiyon ve fotokataliz

sırasında etkin şekilde reaksiyona girdiği, hem de filtrasyonla etkin şekilde atıksudan ayrılabilirdiği anlamına gelmektedir. TiO_2 uygulamalarının KOİ giderim veriminin daha yüksek olması da bu şekilde açıklanabilmektedir.

TK ham atıksuyun KOİ değeri 730mg/L iken TOK değeri 132mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durumda atıksuyun oksitlenebilir kısmını oluşturan organik karbon içeriğinin az olduğu ve oksidasyondan ziyade adsorpsiyona daha elverişli bir atıksu ile çalışıldığı yorumu yapılabilmektedir. Ancak mevcut deneysel çalışmada TK ham atıksuda sadece adsorpsiyon uygulanmış numunelere ait KOİ giderim sonuçları bulunmamaktadır. Bu da ileride yapılacak çalışmalarda değerlendirebilecek hususlar arasında yer almaktadır.



Şekil 5.10 Adsorpsiyon ve PC tekniklerinde TOK giderim oranı

Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı tarafından yapılan analizlerin sonuçlarına göre (Şekil 5.10), TOK giderim veriminin de KOİ'de olduğu gibi ZnO katalizöründe daha düşük olduğu; TiO_2 katalizörünün TOK giderim veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. En iyi TOK giderimi haftalık sularda gerçekleşmiştir. Bu; haftalık suların TK ham atıksuya göre daha temiz, dolayısıyla da daha düşük TOK değerine sahip olması ile açıklanabilir. Ayrıca haftalık sularda seçilen numunelerde adsorpsiyon süresi 120dk

olarak seçilmiştir. Temas süresine bağlı olarak TOK gideriminin artmış olması da beklenen bir sonuçtur.

5.4 Optimum Arıtma Alternatiflerinin Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmalar sonucunda, metal endüstrisi son işlemleri atıksularında geri kazanım alternatifleri olarak ayrık akım atıksularda adsorpsiyon ve fotokataliz metodu olduğu görülmektedir. Geri kazanım ile elde edilmesi hedeflenen su, şebeke suyu niteliğindedir. Bu su karakterine en yakın su; haftalık banyo sularına geri kazanım uygulandığında elde edilebilmiştir. Durulama suları ile haftalık banyo sularının ayrı toplanıp koagülasyon sonrası nano boyutta TiO_2 ile adsorpsiyon ve fotokatalizi gerçekleştikten sonra nano boyutta filtrasyona tabi tutulmasının ardından geri kazanıma uygun su elde edilmesi mümkün olabilecektir. Buna ilave olarak endüstriden, alıcı ortama veya nihai bir atıksu arıtma tesisine deşarj edilmeden önce arıtılması gereken yüksek kirlilik yükündeki atıksular da oluşmaktadır. Bu atıksular arıtılmaksızın ayrı toplanarak bertarafa gönderilecek olursa arıtma maliyetlerinin çok üzerine çıkmış olmaktadır. Bu nedenle sektörde faaliyet gösteren işletmelerin ayrık akımlar yerine karışık akım atıksuda geri kazanım yapmak isteyeceği söylenebilir. Bu durum için de karışık akımlarda geri kazanım deneyleri yürütülerek değerlendirme yapılmıştır.

Atıksuyun arıtılmasında mikro filtrasyonun, konvansiyonel koagülasyon metodu ile benzer KOİ giderim verimine sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte ham atıksuda mikrofiltrasyon uygulaması işletme maliyetleri açısından dezavantajlı olmaktadır. Koagülasyon sonrası uygulanan adsorpsiyon ve fotokataliz tekniklerinin yeterli KOİ giderim etkinliğine ulaşamadığı görülmüştür. Fotokataliz çıkışındaki atıksu, geri kazanım için uygun olmayıp, alıcı ortama deşarj kriterleri de sağlanamamaktadır. Bu çalışmalara alternatif olarak direkt olarak karışık akımlar ham atıksuya adsorpsiyon ve fotokataliz uygulandığında yüksek KOİ giderim verimleri elde edilebilmiştir. Karışık akımlarda da ayrık akımlarda olduğu gibi nano boyuttaki TiO_2 daha yüksek KOİ giderim verimi sağlamıştır. Elde edilen sular geri kazanıma uygun olacak kadar KOİ giderimi sağlanamamış olup, alıcı ortama deşarj limitlerine ulaşılabilmiştir. Buna ilave olarak adsorpsiyon ve fotokataliz uygulamalarını takip edecek şekilde nanofiltrasyon veya ters osmos gibi teknikler uygulanarak hedeflenen geri kazanımı elde etmek mümkün olabilecektir. TK ham atıksuda koagülasyon basamağının kaldırılması ile arıtma tesisi işletme maliyetleri ve çamur maliyetlerinden de kaçınılmış olacaktır.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Metal son işlemleri endüstrisine ait ayrık akım ve toplam karışım atıksularda arıtılabilirlik ve geri kazanım teknikleri çalışması yapılmıştır. Ayrık akım atıksulardan miktarı fazla olup kirlilik oranı daha düşük olan durulama ve haftalık banyo suları geri kazanım için daha uygun bulunmuştur. Bu nedenle öncelikli arıtılabilirlik ve geri kazanım çalışmaları haftalık banyo sularında yürütülmüştür. Durulama suları yerine haftalık banyo suları ile çalışılmasının nedeni, haftalık banyo sularının durulama sularına göre kirlilik oranının bir miktar daha fazla olmasıdır. Haftalık banyo sularında ZnO ve TiO₂ katalizörleri ile adsorpsiyon deneyleri yürütülmüş, adsorpsiyon uygulamasında ZnO ile verim elde edilememiştir. KOİ giderimi bakımından haftalık banyo sularında en düşük KOİ giderim verimi pH 9'da gerçekleşmiştir. pH 9'da artan temas süresine bağlı olarak artış gösteren bir giderim verimi olduğu görülmektedir. Bu da 30dk ve 60dk'lık temas sürelerinde adsorpsiyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Daha uzun sürelerde denendiğinde KOİ giderim veriminin artması beklenebilir ancak temas süresi ne kadar uzun olursa tesis hacmi ve işletme maliyetleri o oranda artacaktır.

pH 3'te yürütülen deneylerde atıksu ortamı pozitif yüklü haldedir. KOİ giderim verimi açısından dört ayrı pH koşulundan en yüksek giderim verimi pH 3'te gerçekleşmiştir. Bu da atıksudaki organik kirliliğin negatif yüklü olduğunu düşündürmektedir. pH 3'te 30dk temas süresi için 1/1 ve 1/5 katalizör dozajında %50 KOİ giderim verimi gözlenirken dozaj arttıkça verimin azaldığı görülmüştür. Temas süresi boyunca 200rpm'de karışım sağlamak amacıyla çalkalama işlemi yapılmıştır. Süre uzadıkça adsorpsiyon mekanizması tersine dönerek desorpsiyona neden olabilmekte, adsorplanan organik yük, tekrar atıksuya dönebilmektedir. 1/1 ve 1/5 katalizör dozajında temas süresine bağlı gözlenen verim düşmesinin nedeni desorpsiyon olarak yorumlanabilmektedir. 1/10 ve 1/20 katalizör dozajlarında ise artan katalizör dozajı, aynı katalizör tarafından adsorplanan organik yük miktarında zaman bağlı artış elde edilmesini sağlamıştır. Ancak katalizör tüketimi ve temas süresinin artışı, maliyet artışı anlamına geleceğinden pH 3 için düşük doz/düşük temas süresi'ne bağlı yüksek KOİ giderim verimi sonucunu sağlayan koşullar, optimum koşullar olarak karşımıza çıkmaktadır. 1/1 ve 1/5 oranlarında yani 75mg/L ve 375mg/L katalizör kullanılarak 37mg/L KOİ giderimi elde edilebilmiştir. 60 dk'lık temas süresi için en uygun katalizör dozajları 75mg/L ve

750mg/L olarak gerçekleşmiştir. 120dk temas süresi için ise katalizör dozajı arttıkça artan KOİ giderim verimi gözlenmiştir. pH 3 koşullarında 75mg/L katalizör dozajında 30dk temas süresi ile yapılacak bir çalışmanın %50 KOİ giderimi sağlayarak optimum koşulları temin ettiği söylenebilmektedir.

pH 5,5; TiO₂ için izoelektrik noktası civarında bir pH değeridir (Larson ve ark. 1993). Bu halde ortam yükü nötrdür. pH 5,5'ta yürütülen adsorpsiyon deneylerinde 30 dk temas süresi için en uygun dozajın 75mg/L katalizör dozajı olduğu görülmektedir. 30 dk temas süresi için ortalama KOİ giderim verimi %35 civarında olmuştur. 60dk temas süresinde genel olarak %45 KOİ giderim verimi sağlanmış, en iyi giderim verimi 75mg/L katalizör dozunda gerçekleşmiştir. 120dk temas süresi için katalizör dozajı arttıkça KOİ giderim verimi artış göstermiştir. pH 3'te elde edilen en yüksek KOİ giderim verimi %50 civarında gerçekleşmişti. Benzer şekilde pH 5,5'ta da en yüksek KOİ giderim verimi %50 oranında olmuştur ve bu verimin oluştuğu optimum koşullar 75mg/L katalizör dozajında 60dk temas süresi ile elde edilmiştir. Aynı verim 20 kat yüksek katalizör dozajı ve 2 kat fazla temas süresi ile elde edilebilmiştir ancak bu opsiyon maliyet dezavantajı nedeniyle uygulanabilir değildir. Proseste kullanım için yeterli bir KOİ seviyesi elde edilememiştir. Bu hali ile geri kazanım yapılması durumunda, geri kazanılan sular evsel amaçlı olarak kullanılabilir (rezervuar, vb.).

pH değerleri arasında bir değerlendirme yapıldığında; atıksu pH'ına yakın olması ve KOİ gideriminde %50 verim oranlarını yakalayabilmesi açısından pH 5,5 izoelektrik noktasında, 75mg/L katalizör dozajında, 60 dk temas süresi sağlanarak uygulanacak bir TiO₂ adsorpsiyonu en uygun alternatif olarak gözükmektedir. Öte yandan literatür çalışmalarında Bölüm 3.3.2'de açıklandığı üzere TiO₂ için ve organik aromatik yapıların çözünmesi için en uygun koşulların asidik pH'larda olduğu bilinmektedir. İleri arıtma adımı olarak fotokataliz ile devam edilmesi ihtimali de göz önüne alındığında yine asidik pH'larda yapılan deneylerde daha yüksek giderim verimleri elde edildiği görülmektedir (Kuşvuran ve ark. 2005). Bu durumda pH şartlandırma gerekliliğinin getireceği maliyet yükü de göz önüne alınarak pH 3'te çalışma koşulları da tercih edilebilir durumdadır.

Çalışılan numunelerde yürütülen UV absorbans ölçümleri sonuçlarına bakıldığında, en iyi giderim verimleri pH 5,5 ve pH 9'da; 60 dakikalık temas süresinde, artan katalizör dozajına bağlı olan artan bir süreklilik göstermektedir. UV absorbans sonuçları, KOİ giderim verimleri ile pH değişimi arasındaki bağlantıyı bire bir karşılamamaktadır. KOİ giderim verimi

açısından pH 3'ün koşulları da etkin görülürken, UV absorbansta pH 3 verimi düşük kalmış görünmektedir. UV absorbans için seçilen 200-400nm dalga boyu aralığında aromatik yapılardaki giderim araştırılmaktadır. Literatür çalışmalarında görüldüğü üzere (Miller ve ark. 2001) aromatik yapıların giderimi için de asidik pH'lar daha uygun olmaktadır. Buna rağmen pH 5,5 UV absorbans değerlerinin pH 3'e göre daha yüksek giderim verimine işaret ediyor olması; pH 9 UV absorbans değerlerinin diğer pH'lara göre daha iyi giderime işaret ediyor olması da, seçilen endüstriden kaynaklanan organik kirlilik kaynaklarının (ağırlıklı olarak kullanılan yağ türlerinin) bağ yapısı ile ilgili bir farklılık olabileceği yönünde fikir vermektedir.

Uygun çalışma koşullarının belirlenmesinde KOİ giderimi esas alınmıştır. Bu nedenle karışık akımlara ait atıksularda TiO₂ optimum pH'ı 5,5 olarak seçilmiştir. Katalizör dozajında da 750mg/L ve 1,5gr/L dozajlarına çıkıldığında spesifik artışlar görülmemektedir. Maliyet açısından koagülasyon sonrası elde edilen atıksularda yürütülen deneylerde katalizör dozajları 75mg/L ve 375mg/L olarak seçilmiştir. Doğrudan ham atıksuya uygulanan fotokataliz deneylerinde ise atıksuyun kirlilik yükü de göz önüne alınarak 375mg/L ve 750mg/L katalizör dozajlarında çalışılmıştır.

TiO₂ katalizörünün KOİ giderimi üzerindeki etkisi, ultrasonik banyo olmaksızın pH 9 ve pH 11 için denenmiş ve anlamlı bir KOİ giderimi gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sonuçlar **EK.2** olarak verilmektedir. Ultrasonik banyoda katalizörün tanecik yapısının tam olarak açılması, atıksu içerisinde daha homojen olarak dağılması ve reaksiyonun gerçekleşeceği yüzey alanından en fazla şekilde faydalanılması mümkün olmaktadır. Bu nedenle ultrasonik banyo uygulanmayan katalizörlerle yapılan çalışmalarda etkin bir KOİ giderimi elde edilememiştir.

Çalışılan endüstrinin kirlilik yükü fazla olan yağlı sular ve kaplama sularının bertarafı için daha ekonomik bir alternatifi olmadığı için tüm atıksuların hali hazırda olduğu gibi toplam karışım atıksular olarak arıtılması ve geri kazanılması gündeme gelmektedir. Bu nedenle ayrık akımlar bir arada değerlendirilmiş, bu amaçla gerçek tesisteki debilerine göre toplam karışım atıksular oluşturularak öncelikle koagülasyon, adsorpsiyon, fotokataliz deneyleri yürütülmüştür. Koagülasyon yerine alternatif olarak mikrofiltrasyon uygulaması da KOİ giderim verimi açısından incelenmiştir. Toplam Karışım atıksuda koagülasyon verimi ile mikro filtrasyon (0,45 µm) %30 verim ile aynı KOİ giderim verimini sağlamıştır. TK

atıksuda koagülasyon verimi ile mikro filtrasyon (0,45 µm) %30 verim ile aynı KOİ giderim verimini sağlamıştır. Koagülasyon sonrası uygulanan pH 5,5'ta ZnO adsorpsiyonu sonrası en yüksek KOİ giderim verimi %22 olmuştur ve 1/1 KOİ/Katalizör dozajında (600mg/L), temas süresinden bağımsız olarak gerçekleşmiştir. 600mg/L katalizör uygulanarak 132mg/L KOİ giderimi sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası uygulanan fotokataliz deneyi sonucunda ise en yüksek KOİ giderim verimi, 3gr/L katalizör dozajı ve 120dk temas süresinde %37 olarak gerçekleşmiştir. Haftalık sulara uygulanan ZnO katalizörünün adsorpsiyon deneylerinde elde edilen KOİ giderim verimlerinin anlamlı olmayacak kadar düşük olduğu göz önüne alındığında, TK ham atıksuyun kirlilik yükü ve içeriğinin haftalık atıksulardan farklı oluşunun etkili olduğu söylenebilir. TK ham atıksularda Çizge 4.4'de tarif edilen ve kirlilik yükü yüksek, kirletici parametreler açısından farklı özellikler gösterebilen atıksular bulunduğu bilinmektedir. Bu durumun ZnO'nun çalışma sisteminin daha etkin hale gelmesini sağlamış olması olasıdır.

Benzer koşullarda TiO₂ ile yürütülen deneylerde adsorpsiyon verimi en fazla %23 olmuştur. 600mg/L katalizör dozajında, 120dk temas süresinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon sonrası uygulanan fotokataliz deneyi sonucunda ise en yüksek KOİ giderim verimi, 600mg/L katalizör dozajı ve 60dk temas süresinde %28 olarak gerçekleşmiştir.

Kullanılan iki farklı katalizör için elde edilen KOİ giderim verimlerine göre varılan optimum koşullara bakıldığında ZnO ile yapılacak bir çalışmanın TiO₂'e göre çok daha fazla maliyetli olacağı; buna karşın elde edilecek giderim verimi farkının bu maliyet farkını tolere edebilecek kadar fazla olmadığı görülmektedir.

TK ham atıksuya fotokataliz uygulandığında, koagülasyon ve mikro filtrasyona oranla KOİ giderimi açısından daha yüksek verim elde edilebilmiştir. ZnO katalizörü ile (1/5 doz) 3,65gr/L Katalizör dozajında %50; (1/10 doz) 7,3gr/L dozajında %55 civarında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu şekilde bir uygulamanın koagülasyon maliyetlerini ortadan kaldıracağı düşünüldüğünde direkt olarak TK ham atıksuya adsorpsiyon+fotokataliz uygulanarak giderim elde edilebileceği görülmektedir. Ancak bu hali ile elde edilen KOİ değeri, geri kazanım kriterlerini sağlayamamaktadır. Çizge 4.5'te verilen alıcı ortam deşarj kriterlerini de sağlayamamaktadır. Ancak bu uygulamanın ardından ileri arıtma teknikleri uygulanarak geri kazanıma uygun su elde edilmesi mümkün olabilecektir.

TiO₂ katalizörü ile yürütülen fotokataliz deneyinde, 3,65 gr/L katalizör dozajında %50 civarında KOİ giderim verimi elde edilirken, 7,3gr/L katalizör dozajında %70 üzerinde verimle KOİ giderimi sağlanmıştır. Görüldüğü üzere TiO₂ katalizörünün ham atıksu için KOİ giderim verimi de ZnO katalizörüne göre daha yüksek olmuştur. Daha yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiş olmasına rağmen elde edilen atıksu, şebeke suyu olarak kullanıma uygun değildir. Ancak bu uygulama ile alıcı ortam limitlerine ulaşılabilir. Yani TiO₂'in TK ham atıksuya direkt olarak adsorpsiyon+fotokataliz uygulaması, bir arıtma tekniği olarak kullanılabilir görünmektedir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları, KOİ giderimi açısından değerlendirilerek yorumlanmış, anlamlı görülen sonuçlara ait numunelerde Toplam Organik Karbon (TOK) ve Metal analizleri yaptırılmıştır. P, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni ve Pb parametrelerinin ham atıksuda olmadığı veya az olduğu halde arıtılmış atıksularda ölçüldüğü veya artış olduğu görülmektedir. Analizler için numune hazırlanırken sadece TK ham atıksu için parçalama işlemi yapılmış, arıtılmış atıksularda ise ön işlem yapılmadan analizler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlardaki değişimin nedeninin bu olması beklenmektedir. Demir parametresinde her arıtma koşulunda giderim elde edildiği görülmektedir. Deneysel çalışmaya konu olan atıksularda en iyi demir giderimi hem TiO₂, hem de ZnO için Fotokataliz tekniği ile elde edilmiştir. TK ham atıksuda Zn parametresi eser miktarda olduğu halde arıtılmış atıksularda çok yüksek olması dikkat çekmektedir. Bu durum, ZnO'nun adsorpsiyon ve fotokataliz sırasında reaksiyona girmediği, arıtılmış atıksuya geçtiği ve bu nedenle de ZnO ile yapılan arıtma sonuçlarında KOİ giderim veriminin düşük olması sonucunu verdiği şeklinde yorumlanabilmektedir. Öte yandan alternatif katalizör olan TiO₂ ile yapılan çalışmalarda ham atıksuda TiO₂ bulunduğu ve arıtma sırasında da ilave edildiği halde tüm numunelerde arıtma çıkışında TiO₂ miktarında azalma olmuştur. Bu da TiO₂'in hem adsorpsiyon ve fotokataliz sırasında etkin şekilde reaksiyona girdiği, hem de filtrasyonla etkin şekilde atıksudan ayrılabilirdiği anlamına gelmektedir. TiO₂ uygulamalarının KOİ giderim veriminin daha yüksek olması da bu şekilde açıklanabilmektedir.

TK ham atıksuyun KOİ değeri 730mg/L iken TOK değeri 132mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durumda atıksuyun oksitlenebilir kısmını oluşturan organik karbon içeriğinin az olduğu ve oksidasyondan ziyade adsorpsiyona daha elverişli bir atıksu ile çalışıldığı yorumu yapılabilmektedir. Ancak mevcut deneysel çalışmada TK ham atıksuda sadece adsorpsiyon

uygulanmış numunelere ait KOİ giderim sonuçları bulunmamaktadır. Bu da ileride yapılacak çalışmalarda değerlendirebilecek hususlar arasında yer almaktadır.

Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı tarafından yapılan analizlerin sonuçlarına göre (Şekil 5.10), TOK giderim veriminin de KOİ'de olduğu gibi ZnO katalizöründe daha düşük olduğu; TiO₂ katalizörünün TOK giderim veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. En iyi TOK giderimi haftalık sularda gerçekleşmiştir. Bu; haftalık suların TK ham atıksuya göre daha temiz, dolayısıyla da daha düşük TOK değerine sahip olması ile açıklanabilir. Ayrıca haftalık sularda seçilen numunelerde adsorpsiyon süresi 120dk olarak seçilmiştir. Temas süresine bağlı olarak TOK gideriminin artmış olması da beklenen bir sonuçtur.

6.2 Öneriler

Geri kazanımın amaçlandığı bu değerlendirme çalışmasının ileri aşamasında en uygun tekniğin belirlenebilmesi için daha fazla deney çalışması yapılarak optimum alternatiflerin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, deneysel çalışmalarda kullanılan ZnO ve TiO₂ katalizörlerine alternatif farklı katalizörler denenmesi mümkündür. Bu çalışmada her katalizörün kendi başına KOİ giderimi üzerine etkisi ölçülmüştür. Günümüzde katalizörlerin bir arada kullanıldığı ve kompozit hale getirilerek etkinliğinin artırıldığı çalışmalar yapılmaktadır. İleride yapılacak olan çalışmalarda kompozit katalizörlerin etkisi araştırılabilir.

Reaksiyon süresi olarak deneysel çalışmalarda en uzun 120dk süre seçilmiştir. İleri çalışmalarda temas süresi 120dk üzerinde seçilerek katalizörlerin atıksu ile temas süresi artırılabilir, böylece giderim veriminde artış olup olmadığı izlenebilir.

UV ile fotokataliz deneylerinde, 360nm dalga boyu kapasiteli bir UV lamba kullanılmıştır. Daha düşük dalga boyunda ışık veren lamba seçilebileceği gibi mevcut lambadan daha güçlü bir UV lamba seçilerek de aynı sürelerde ve dozajlardaki KOİ giderim veriminde artış olup olmayacağını izlenmesi mümkündür. UV lamba yerine, daha geniş spektrumlu olan ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş enerjisi kullanılabilir. Güneş enerjisi kullanılarak yürütülecek deneylerin KOİ giderim verim sonuçlarına bağlı olarak maliyet değerlendirmesi yapılarak daha uygulanabilir sonuçlar elde edilebilir.

TK ham atıksuda ZnO için izoelektrik noktasında adsorpsiyon+fotokataliz verimi incelenebilir. TK ham atıksu deneylerinde adsorpsiyon basamağının KOİ giderim verimi ayrıca incelenmemiştir. TK ham atıksuda TOK değerinin düşük olduğu da göz önünde bulundurularak adsorpsiyonun kendi başına KOİ giderimi üzerindeki etkisi incelenebilir.

TK ham atıksuyun KOİ değeri 730mg/L iken TOK değeri 132mg/L olarak ölçülmüştür. Bu durumda atıksuyun oksitlenebilir kısmını oluşturan organik karbon içeriğinin az olduğu ve oksidasyondan ziyade adsorpsiyona daha elverişli bir atıksu ile çalışıldığı yorumu yapılabilmektedir. Ancak mevcut deneysel çalışmada TK ham atıksuda sadece adsorpsiyon uygulanmış numunelere ait KOİ giderim sonuçları bulunmamaktadır. Bu da ileride yapılacak çalışmalarda değerlendirebilecek hususlar arasında yer almaktadır.

Nano partikül kullanılarak yapılacak olan gerek adsorpsiyon gerekse fotokataliz uygulamalarında nano partiküllerin alıcı ortama ulaşma riski göz önüne alınarak, sonraki çalışmalarda alıcı ortama verilmesi mümkün olan atıksuların çevresel etkileri araştırılabilir ve ekotoksikolojik çalışmalarla çevresel risk değerlendirmeleri yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Adams L K, Lyon D Y, Alvarez P J J (2006). Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research*, 40 (19): 3527-3532.
- Almquist C B, Biswas P (2002). Role of synthesis method and particle size of nanostructure TiO₂ on its photoactivity. *Journal of Catalysis*, 212: 145-156.
- Applerot G, Lipovsky A, Dror R, Perkas N, Nitzan Y; Lubart R, Gedanken A (2009). Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. *Advanced Functional Materials* 19 (6): 842-852.
- Aruoja V, Dubourguier H C, Kasemets K, Kahru A (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment* 407 (4): 1461-1468.
- Badruddoza A Z M, Shawon Z B Z, Tay W J D, Hidajat K, Uddin M S (2012). Fe₃O₄/Cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Original Research Article Carbohydrate Polymers*, 91 (1): 322-332.
- Bahnemann D, Bockelman D, Goslich R (1991). Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Materials*, 24: 564-583.
- Balkaya N ve Arslan A (2004). Sulu çözeltilerdeki pestisitlerin güneş ışığı etkisiyle bozunumu. *Ekoloji Dergisi*, 14 (53): 18-24.
- Bekbolet M, Özkösem G (1996). A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid, *Water Science Research*, 33: 189-194.
- Bian S W, Mudunkotuwa I A, Rupasinghe T, Grassian V H (2011). Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size and adsorption of humic acid. *Langmuir* 27 (10): 6059-6068.
- Bilim ve Teknoloji (2007). Nucleation kinetics of rutile and anatase phases from TiO₂ melt, *Kasım-Aralık*, No.23.
- Brunner T J, Wick P, Manser P, Spohn P, Grass R N, Limbach L K, Bruinink A, Stark W J (2006). In vitro cytotoxicity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica, and the effect of particle solubility. *Environmental Science & Technology* 40 (14): 4374-4381.
- Büyükgüngör H (1999). *Temel İşlemler Ders Kitabı*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 114-126.
- Camcı S (2006). Metal kaplama atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması. *Yüksek Lisans Tezi*, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Chen D, Ray A K (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Research*, 32: 3223-3234.
- Chen G H, Fu B S, Cai C J, Lu M Q, Yang Y, Yi S H, Xu C, Li H, Wang G S, Zhang T (2008). A single-center experience of retransplantation for liver transplant recipients with a failing graft, *Transplant. Proc.*, 40: 1485–1487.
- Chou T P, Zhang Q F, Fryxell G E, Cao G Z (2007). Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency, *Adv. Mater.*, 19: 2588–2592.
- Crittenden J C, Liu J, Hand D W (1997). Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water, *Water Research*, 31 (3): 429-438.
- Davidson R S, Morrison C L, Abrahams J A (1984). Comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (anatase), amorphous and colloidal forms of Titanium Dioxide, *J. Photochem.*, 24: 27-35.
- Demers L D ve Renner R C (1992). Alternative disinfection technologies for small systems, Awwarf.
- Demir A, Debik E, Kanat G (2000). Atıksu Arıtımında Fiziksel Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, YTÜ Yayın Merkezi, İstanbul.
- Doménech J, Peral J (1988). Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO, *Solar Energy*, 41 (1) :55-59.
- Eggs B R, Palmer F L (2002). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid *journal of photochemistry and photobiology. Chemistry*, 148 (1-3): 137-143.
- Garcia J C, Oliveira J L, Silva A E C, Oliveira C C, Nozaki J, De Souza N E (2007). Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe⁺²/ H₂O₂ systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 105-110.
- Gibson J H (1997). UV-B radiation definition and characteristics, USDA UV-B Monitoring Program, Natural Resource Ecology Laboratory Colorado State University.
- Ha H Y ve Anderson M A (1996). Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania, *Journal of Environmental Engineering*, 122 (3): 217–221.
- Haarstrick A, Kut O M, Heinzle E (1996). TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor, *Environmental Science and Technology*, 30 (3): 817-824.
- Harada K, Hisanaga T, Tanaka K (1990). Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions, *Water Research*, 24 (11): 1415-1417.

- Jing Z H, Zhan J H (2008). Gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates, *Adv. Mater.* 20: 4547–4551.
- Kasemets K, Ivask A, Dubourguier H C, Kahru A (2009). Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO₂ to yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Toxicology in Vitro* 23 (6): 1116-1122.
- Kato H ve Kudo A (2002). Visible-Light-Response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts co-doped with antimony and chromium, *Journal of Physical Chemistry: B*, 106: 5029-5034.
- Khodja A A, Sehil T, Pilichowski J F, Boule P (2001). Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 141: 231-239.
- Kim D H ve Anderson M A (1994). Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode, *Environmental Science and Technology*, 28 (3): 479-483.
- Kiser M A, Weterhoff P, Benn T, Wang Y, Perez J, Rivera K, Hristovski (2009). Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants, *Environmental Science and Technology*, 43: 6757–6763.
- Ku Y, Lee Y, Wang W (2006). Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO₂ process with applied external bias voltage, *Journal of Hazardous Materials*, 138: 350-356.
- Kurniawan T A, Chan Y S, Lo W H, Babel S (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118 (1-2): 83-98.
- Kusvuran E, Samil A, Atanur O M, Erbatur O (2005). Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV, *Applied Catalysis B: Environmental* 58: 211–216.
- Lee J H, Kim B S, Lee J C, Park S (2005). Removal of Cu⁺⁺ ions from aqueous Cu-EDTA solution using ZnO nanopowder, *Eco-Materials Processing & Design Vi*, Trans Tech Publications, 510–513.
- Lowry G V, Gregory K B, Apte S C, Lead J R (2012). Transformations of nanomaterials in the environment, *Environmental Science and Technology*, 46: 6893–6899.
- Ma X F, Wang Y Q, Gao M J, Xu H Z, Li G A (2010). A novel strategy to prepare ZnO/PbS heterostructured functional nanocomposite utilizing the surface adsorption property of ZnO nanosheets, *Catal. Today*, 158: 459–463.
- Malati M A (1995). The photocatalysed removal of pollutants from water, *Environ. Tech*, 15: 1093-1099.

- Manilal V B, Haridas A, Alexander R (1992). Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products, *Water Res.*, 26 (8): 1035-1038.
- Mehos M S, Turchi C S (1993). Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater, *Environmental Progress*, 12 (3): 194-199.
- Meulenkamp E A (1998). Size dependence of the dissolution of ZnO nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (40): 7764-7769.
- Miller J S, Olejnik D (2001). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Wat. Res.*, 35: 233-243.
- Mudunkotuwa I A, Rupasinghe T, Wu C M, Grassian V H (2012). Dissolution of ZnO nanoparticles at circumneutral pH: a study of size effects in the presence and absence of citric acid. *Langmuir* 28 (1): 396-403.
- Oppenländer T (2003). Photochemical purification of water and air, advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Özçanak T (2008). Kataforez kaplama öncesinde yüzey hazırlama, kurutma ve kaplama proseslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Palmer P L, Eggins B R, Coleman H M (2002). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 148: 137-143.
- Pan B, Qiu H, Pan B, Nie G, Xiao L, Lv L, Zhang W, Zhang Q, Zheng S (2009). Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: Behavior and XPS study, *Elsevier*, 815-824.
- Pelizzetti E, Pramuro E, Minero C (1990). sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems, *Waste Management*, 10: 65-71.
- Qin J J, Wai M N, Oo M H, Wong F S (2002). A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, *Elsevier*, 213-221.
- Reed R B, Ladner D A, Higgins C P, Westerhoff P, Ranville J F (2012). Solubility of nano-zinc oxide in environmentally and biologically important matrices, *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (1): 93-99.
- Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (1): 65-82.
- Sayıkan F (2007). Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı.

- Sözbir M (2002). Demir elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 122.
- Standard Methods, (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition. APHA, AWWA, WEF. ISBN 0-87553-235-7.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, (2004). Resmi Gazete. Sayı: 25687, yayın tarihi 31.12.2004.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, (2012). Resmi Gazete. Sayı: 28483, yayın tarihi 30.11.2012.
- Tseng J M, Huang C P (1991). Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, 23: 377-387.
- Turchi C S, Ollis D F (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack, *J. Catalysis*, 122: 178-192.
- Wang L K, Hung Y T, Lo H H, Yapijakic (1992). Handbook of industrial and hazardous wastes treatment, Marcel Dekker, Inc. Newyork.
- Wang X B, Cai W P, Lin Y X, Wang G Z, Liang C H (2010). Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation, *J. Mater. Chem.*, 20: 8582–8590.
- Wei T, Wan C (1992). Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 69 (2): 241-249.
- Wu B, Wang Y, Lee Y H, Horst A, Wang Z, Chen D R, Sureshkumar R, Tang Y J (2010). Comparative eco-toxicities of nano-ZnO particles under aquatic and aerosol exposure modes. *Environmental Science & Technology* 44 (4): 1484-1489.
- Wu C H, Yu C H (2009). Effects of TiO₂ dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO₂ system, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1-3): 1179-1183.
- Xiao Q, Si Z, Yu Z, Qiu G (2007). Sol–gel auto-combustion synthesis of samariumdoped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3): 189-194.
- Xiao Z H, Zhang R, Chen X Y, Li X L, Zhou T F (2012). Magnetically recoverable Ni@carbon nanocomposites: Solid-state synthesis and the application as excellent adsorbents for heavy metal ions, *Applied Surface Science*, 263: 795-803.
- Yılmaz S (2008). Metal kaplama endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Yiğit S (2008). Nikel-siyanür metal kaplama işlemi durulama banyo atıksularının elektrokimyasal arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yiğit Z, İnan H, Selçuk H (2007). Su arıtımında nanopor titanyum dioksidin fotokatalitik/fotoelektrokatalitik proseslerinde kullanılması, Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi:Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir, 467-472.
- Yuan X, Wang Y, Wang J, Zhou C, Tang Q, Rao X (2013). Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal, Chemical Engineering Journal, 221: 204-213.
- Zang J, Ming C, Cui X, Wang J, Sun X, Dong H, Sun C Q (2007). Tailoring zinc oxide nanowires for high performance amperometric glucose sensor, Electroanalysis, 19: 1008-1014.
- Zeng H B, Cai W P, Liu P S, Xu X X, Zhou H J, Klingshirn C, Kalt H (2008). ZnO-based hollow nanoparticles by selective etching: Elimination and reconstruction of metal–semiconductor interface, improvement of blue emission and photo-catalysis, ACS Nano 2: 1661–1670.

EK 1 ZnO Katalizörü ile Yürütülen Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Atıksu	Adsorban	Deney pH'ı	KOI/ Adsorban Dozu	Temas Süresi	Ultrasonik Banyo Var (1,5 dk)/Yok	Ham Atıksu KOI (mg/L)
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	1	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	1	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	1	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	5	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	5	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	5	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	10	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	10	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	10	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	20	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	20	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	3	20	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	1	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	1	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	1	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	5	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	5	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	5	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	10	30	var	350

Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	10	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	10	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	20	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	20	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	20	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	5	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	5	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	5	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	10	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	10	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	5,5	10	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	1	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	1	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	1	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	5	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	5	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	5	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	10	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	10	60	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	10	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	20	30	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	20	60	var	350

Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	20	120	var	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	5	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	5	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	5	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	10	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	10	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	9	10	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	11	5	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	11	5	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	11	5	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	11	10	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	11	10	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	ZnO	11	10	120	yok	350

EK 2 Ultrasonik Banyo Olmaksızın TiO₂ Adsorpsiyon Sonuçları

Atıksu	Adsorban	Deney pH'ı	KOİ/ Adsorban Dozu	Temas Süresi	Ultrasonik Banyo Var (1,5 dk)/Yok	Ham Atıksu KOİ (mg/L)
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	5	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	5	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	5	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	10	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	10	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	10	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	11	5	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	11	5	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	11	5	120	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	11	10	30	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	11	10	60	yok	350
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	11	10	120	yok	350

EK.3 Haftalık Banyo Sularında TiO₂ Adsorpsiyonu ile KOİ Giderimi

Atıksu	Adsorban	Deney pH'ı	KOİ/ Adsorban Dozu	Temas Süresi	Ultrasonik Banyo Var (1,5 dk)/Yok	Ham Atıksu KOİ (mg/l)	Artılmış Atıksu KOİ (mg/l)	Adsorbsiyon Çıkışı 0,45 mikron KOİ (mg/l)	KOİ Giderim Verimi %
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	1	30	var	350	75	35	53
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	1	60	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	1	120	var	350	75	60	20
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	5	30	var	350	75	35	53
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	5	60	var	350	75	60	20
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	5	120	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	10	30	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	10	60	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	10	120	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	20	30	var	350	75	45	40
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	20	60	var	350	75	55	27
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	3	20	120	var	350	75	35	53
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	1	30	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	1	60	var	350	75	35	53
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	1	120	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	5	30	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	5	60	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	5	120	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	10	30	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	10	60	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	10	120	var	350	75	40	47
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	20	30	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	20	60	var	350	75	40	46
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	5,5	20	120	var	350	75	35	53
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	1	30	var	350	75	65	13
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	1	60	var	350	75	60	20
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	1	120	var	350	75	55	27
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	5	30	var	350	75	60	20
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	5	60	var	350	75	55	27
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	5	120	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	10	30	var	350	75	60	20
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	10	60	var	350	75	55	27
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	10	120	var	350	75	50	33
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	20	30	var	350	75	70	7
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	20	60	var	350	75	65	13
Haftalık Banyo Atıksuları	TiO ₂	9	20	120	var	350	75	60	20

EK.4 TK Atıksular Koagülasyon Sonrası Adsorpsiyon ve Fotokataliz Sonuçları

Atıksu	Adsorban	KOİ/ Adsorban Dozu	Temas Süresi	Ham Atıksu KOİ (mg/l)	Ham Atıksu 0,45 mikron KOİ (mg/l)	Artılmış Atıksu KOİ (mg/l)	Adsorbsiyon Çıkışı 0,45 mikron KOİ (mg/l)	Fotokataliz Çıkışı 0,45 mikron KOİ (mg/l)
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	ZnO	1	30	726	500	600	470	435
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	ZnO	1	60				470	450
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	ZnO	1	120				470	470
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	ZnO	5	30				500	420
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	ZnO	5	60				480	420
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	ZnO	5	120				480	380
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	TiO2	1	30				500	500
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	TiO2	1	60				480	430
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	TiO2	1	120				460	500
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	TiO2	5	30				480	440
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	TiO2	5	60				470	400
Paçal Sular Koagülasyon Çıkışı	TiO2	5	120				470	440

EK.5 Toplam Karışım (TK) Ham Atıksuda Fotokataliz Sonuçları

Atıksu	Adsorban	KOİ/ Adsorban Dozu	Temas Süresi	Ham Atıksu KOİ (mg/l)	Ham Atıksu 0,45 mikron KOİ (mg/l)	Fotokataliz Çıkışı 0,45 mikron KOİ (mg/l)
Paçal Ham Atıksu	TiO2	5	30	726	500	340
Paçal Ham Atıksu	TiO2	5	60	726	500	320
Paçal Ham Atıksu	TiO2	5	120	726	500	340
Paçal Ham Atıksu	TiO2	10	30	726	500	220
Paçal Ham Atıksu	TiO2	10	60	726	500	220
Paçal Ham Atıksu	TiO2	10	120	726	500	230
Paçal Ham Atıksu	ZnO	5	30	726	500	370
Paçal Ham Atıksu	ZnO	5	60	726	500	350
Paçal Ham Atıksu	ZnO	5	120	726	500	320
Paçal Ham Atıksu	ZnO	10	30	726	500	320
Paçal Ham Atıksu	ZnO	10	60	726	500	300
Paçal Ham Atıksu	ZnO	10	120	726	500	300

EK 6 Deneylerde Kullanılan Cihazlara Ait Resimler



EK 6 Şekil 1 pH metre



EK 6 Şekil 2 AKM Seti



EK 6 Şekil 3 Etiv



EK 6 Şekil 4 Hassas Terazı



EK 6 Şekil 5 Jar Test Seti



EK 6 Şekil 6 alkalayıcı



EK 6 Şekil 7 UV Spektrofotometre

EK 7 TiO₂ Malzeme Güvenlik Bilgi Formu

SAFETY DATA SHEET

Aldrich - 718467 **SIGMA-ALDRICH** *sigma-aldrich.com* according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 5.1 Revision Date 29.03.2013

Print Date 16.07.2013

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifiers

Product name : Titanium(IV) oxide

Product Number : 718467

Brand : Aldrich

REACH No. : A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

CAS-No. : 13463-67-7

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Sigma-Aldrich Chemie GmbH

Riedstrasse 2

D-89555 STEINHEIM

Telephone : +49 89-6513-1444

Fax : +49 7329-97-2319

E-mail address : eurtechserv@sial.com

1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone # : +49 7329-97-2323

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No. 1272/2008. This substance is not classified as dangerous according to Directive 67/548/EEC.

2.2 Label elements

The product does not need to be labelled in accordance with EC directives or respective national laws.

2.3 Other hazards - none

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.1 Substances

Formula : O₂Ti

Molecular Weight : 79,87 g/mol

CAS-No. : 13463-67-7

EC-No. : 236-675-5

No components need to be disclosed according to the applicable regulations.

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first aid measures

General advice

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance.

Aldrich - 718467 Page 2 of 7

If inhaled

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

In case of eye contact

Flush eyes with water as a precaution.

If swallowed

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labelling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

no data available

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Titanium/titanium oxides

5.3 Advice for firefighters

Wear self contained breathing apparatus for fire fighting if necessary.

5.4 Further information

no data available

SECTION 6: Accidental release measures

6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing vapours, mist or gas. Ensure

adequate ventilation. Avoid breathing dust.
For personal protection see section 8.

6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Pick up and arrange disposal without creating dust. Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

6.4 Reference to other sections

For disposal see section 13.

SECTION 7: Handling and storage

7.1 Precautions for safe handling

Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed.
For precautions see section 2.2.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Store in cool place. Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

7.3 Specific end use(s)

A part from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated
Aldrich - 718467 Page 3 of 7

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

8.1 Control parameters

Components with workplace control parameters

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

Personal protective equipment

Eye/face protection

Safety glasses with side-shields conforming to EN166 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin protection

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices.
Wash and dry hands.

The selected protective gloves have to satisfy the specifications of EU Directive 89/686/EEC and the standard EN 374 derived from it.

Full contact

Material: Nitrile rubber

Minimum layer thickness: 0,11 mm

Break through time: 480 min

Material tested: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Size M)

Splash contact

Material: Nitrile rubber

Minimum layer thickness: 0,11 mm

Break through time: 480 min

Material tested: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Size M)

data source: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, phone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de,

test method: EN374

If used in solution, or mixed with other substances, and under conditions which differ from EN 374,

contact the supplier of the CE approved gloves. This recommendation is advisory only and must

be evaluated by an industrial hygienist and safety officer familiar with the specific situation of anticipated use by our customers. It should not be construed as offering an approval for any specific use scenario.

Body Protection

Choose body protection in relation to its type, to the concentration and amount of dangerous substances, and to the specific work-place., The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Respiratory protection

Respiratory protection is not required. Where protection from nuisance levels of dusts are desired,

use type N95 (US) or type P1 (EN 143) dust masks. Use respirators and components tested and

approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Control of environmental exposure

Do not let product enter drains.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

a) Appearance Form: powder

Colour: white

b) Odour odourless

Aldrich - 718467 Page 4 of 7

c) Odour Threshold no data available

d) pH no data available

e) Melting point/freezing point

Melting point/range: 1.850 °C

- f) Initial boiling point and boiling range
no data available
- g) Flash point not applicable
- h) Evaporation rate no data available
- i) Flammability (solid, gas) no data available
- j) Upper/lower flammability or explosive limits
no data available
- k) Vapour pressure no data available
- l) Vapour density no data available
- m) Relative density no data available
- n) Water solubility no data available
- o) Partition coefficient: noctanol/
water
no data available
- p) Auto-ignition temperature
no data available
- q) Decomposition temperature
no data available
- r) Viscosity no data available
- s) Explosive properties no data available
- t) Oxidizing properties no data available

9.2 Other safety information

no data available

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity

no data available

10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

no data available

10.4 Conditions to avoid

no data available

10.5 Incompatible materials

Strong acids

10.6 Hazardous decomposition products

Other decomposition products - no data available

In the event of fire: see section 5

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity

LD50 Oral - rat - > 10.000 mg/kg

Aldrich - 718467 Page 5 of 7

LD50 Dermal - rabbit - > 10.000 mg/kg

Skin corrosion/irritation

Skin - Human

Result: Mild skin irritation - 3 h

Serious eye damage/eye irritation

Eyes - rabbit

Result: No eye irritation

Respiratory or skin sensitisation

Will not occur

Germ cell mutagenicity

Hamster ovary

Micronucleus test

Hamster Lungs

DNA inhibition

Hamster ovary

Sister chromatid exchange mouse

Micronucleus test

Carcinogenicity

Carcinogenicity - rat - Inhalation

Tumorigenic: Carcinogenic by RTECS criteria. Lungs, Thorax, or Respiration: Tumors.

Carcinogenicity - rat - Intramuscular

Tumorigenic: Neoplastic by RTECS criteria. Blood: Lymphomas including Hodgkin's disease.

Tumorigenic: Tumors at site or application.

no data available

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as

probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

Reproductive toxicity

no data available

Specific target organ toxicity - single exposure

no data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure

no data available

Aspiration hazard

no data available

Additional Information

RTECS: XR2275000

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

SECTION 12: Ecological information

12.1 Toxicity

Toxicity to fish LC50 - other fish - > 1.000 mg/l - 96 h

Toxicity to daphnia and
other aquatic invertebrates

EC50 - Daphnia magna (Water flea) - > 1.000 mg/l - 48 h

Aldrich - 718467 Page 6 of 7

EC0 - Daphnia magna (Water flea) - 1.000 mg/l - 48 h

12.2 Persistence and degradability

no data available

12.3 Bioaccumulative potential

no data available

12.4 Mobility in soil

no data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted

12.6 Other adverse effects

no data available

SECTION 13: Disposal considerations

13.1 Waste treatment methods

Product

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

SECTION 14: Transport information

14.1 UN number

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.2 UN proper shipping name

ADR/RID: Not dangerous goods

IMDG: Not dangerous goods

IATA: Not dangerous goods

14.3 Transport hazard class(es)

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.4 Packaging group

ADR/RID: - IMDG: - IATA: -

14.5 Environmental hazards

ADR/RID: no IMDG Marine pollutant: no IATA: no

14.6 Special precautions for user

no data available

SECTION 15: Regulatory information

This safety datasheet complies with the requirements of Regulation (EC) No. 1907/2006.

15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

Authorisations and/or restrictions on use

15.2 Chemical Safety Assessment

For this product a chemical safety assessment was not carried out

SECTION 16: Other information**Further information**

Copyright 2013 Sigma-Aldrich Co. LLC. License granted to make unlimited paper copies for internal use only. The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge Aldrich - 718467 Page 7 of 7 and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Corporation and its Affiliates shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See www.sigmaaldrich.com and/or the reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

EK 8 ZnO Malzeme Güvenlik Bilgi Formu



GÜVENLİK BİLGİ FORMU

1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Revize Edildiği Tarih 16.09.2011

Versiyon 5.2

BÖLÜM 1. Madde / müstahzar ve şirket / iş sahibinin tanıtımı

1.1 Ürün adı

Katalog No.	130148
Ürün ismi	RonaCare® Zinc Oxide
REACH Kayıt Numarası	Bu madde için bir kayıt numarası yoktur; çünkü bu madde veya kullanımı, 1907/2006 Sayılı REACH Tüzüğü'ne (AT) göre kayıttan muafır, yıllık tona j bir kayıt yapılmasını gerektirmemektedir veya kaydın daha ilerideki bir kayıt son tarihinde yapılması öngörülmektedir.

1.2 Madde veya karışımın ilgili tespit edilen kullanımları ve tavsiye edilmeyen kullanımları

Tanımlanmış kullanımlar	Kozmetik ham madde Kullanımlara ilişkin ek bilgi için lütfen Merck Chemicals portalına bakın (www.merck-chemicals.com).
-------------------------	--

1.3 Güvenlik Bilgi Formu verenin Ayrıntılı Bilgileri

Şirket	Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Almanya * Tel: +49 6151 72-0
Sorumlu bölüm	EQ-RS * e-mail: prodsafe@merck.de
Bölge temsilciliği	Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş. * Kayışdağı Caddesi, Karaman Çiftliği Yolu Kar Plaza No 45 Kat 7 * 34752 İçerenköy * İstanbul * Turkey * Phone + 90 216 578 66 00 * Fax + 90 216 578 66 73 * www.merck-chemicals.com.tr

1.4 Acil durum telefonu

Merck KGaA * Darmstadt * tel. +49 6151 722440* fax +49 6151 727780 (Almanca !)

BÖLÜM 2. Tehlikelerin tanıtımı

2.1 Maddenin veya karışımın sınıflandırması

Sınıflandırması (1272/2008 SAYILI TÜZÜĞÜ (AT))

Akut su zehirliliği, Kategori 1, H400

Kronik su zehirliliği, Kategori 1, H410

Bu bölümde adı geçen H-Bildirimleri tüm metni için 16.Bölüme bakınız.

Sınıflandırması (EEC/67/548 veya 1999/45/EC)

N Çevre için tehlikeli R50/53

Bu bölümdeki R cümlelerinin tüm metni için 16. Bölüme bakınız.

2.2 Etiket elemanları

Etiketleme (1272/2008 SAYILI TÜZÜĞÜ (AT))

Tehlike piktogramları



GÜVENLİK BİLGİ FORMU
1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Katalog No. 130148
Ürün ismi RonaCare® Zinc Oxide

Sinyal Kelime
Uyarı

Tehlike Açıklamaları
H410 Uzun süreli etkilere sudaki yaşam için çok zehirlidir.

Önlem Açıklamaları
P273 Çevreye yayılmasını önleyiniz.

İndirgenmiş sınıflandıma (≤125 ml)
Tehlike piktogramları



Sinyal Kelime
Uyarı

CAS-No. 1314-13-2


Etiketleme (EEC/67/548 veya 1999/45/EC)

Sembol(ler)  N Çevre için tehlikeli

R-cümlesi/ R-cümleleri 50/53 Sucul organizmalar için çok toksik, sucul ortamda uzun süreli ters etkilere neden olabilir.

S kodlu cümle(ler) 60-61 Bu maddeyi ve kabını tehlikeli atık olarak bertaraf edin/ettirin. Çevreye salınmasından kaçının. Özel kullanım talimatına / Güvenlik Bilgi Formuna başvurun.

EC-No. 215-222-5

İndirgenmiş sınıflandıma (≤125 ml)
Sembol(ler)  N Çevre için tehlikeli

2.3 Diğer tehlikeler
Bilinmiyor.

BÖLÜM 3. Bileşimi/içindekiler hakkında bilgi

Formül	ZnO	OZn (Hill)
CAS-No.	1314-13-2	
EC-No.	215-222-5	
Molar kütle	81,37 g/mol	

BÖLÜM 4. İlk yardım önlemleri

4.1 Gerekli ilk yardım önlemleri tanımı

Teneffüs ettikten sonra: temiz hava.

Gilt temasından sonra: Bol su ile yıkayın. Kirlenen giysiyi çıkarın.

Göz temasından sonra: bol su ile yıkayın.

Yuttuktan sonra hemen 2 bardak su için. Kötü hissediliyorsa doktora başvurun.

GÜVENLİK BİLGİ FORMU
1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Katalog No. 130148
Ürün ismi RonaCare® Zinc Oxide

- 4.2 En önemli semptom ve etkileri, hem akut, hem gecikmeli tahriş edici etkiler
Aşağıdaki genel olarak çinko bileşiklerini kapsar: gastrointestinal sistem yoluyla az miktarda emilir. Mukoza zarlarında sıkıştırıcı etki. Çok miktarda teneffüs edildikten sonra metal-duman ateşi.
- 4.3 Acil tıbbi yardım endikasyonu ve gerekli özel tedavi (gerekirse)
Bilgi bulunmamaktadır.
-

BÖLÜM 5. Yangınla mücadele önlemleri

- 5.1 Söndürme ortamı
Uygun yangın söndürme aracı
Çevre için uygun yangın söndürme yöntemleri kullanınız.
Uygun olmayan söndürme maddeleri
Bu madde/karışım için söndürme maddelerine yönelik bir sınırlama yoktur.
- 5.2 Madde veya karışımdan çıkan özel tehlikeler
Yanıcı değildir.
Çepeçevre ateş tehlikeli buharları serbest bırakabilir.
- 5.3 İtfaiye için tavsiyeler
Yangın söndürmeler için özel koruyucu ekipmanlar
Yangın durumunda, oksijen tüplü komple maske kullanınız.
Ek bilgi
Yangın söndürme sularının yeryüzü veya yeraltı sularına karışmasını önleyiniz.
-

BÖLÜM 6. Kaza sonucu yayılma önlemleri

- 6.1 Kişisel önlemler, korunma araçları ve acil durum prosedürleri
Acil durum personeli olmayan personeli uyarın Tozları teneffüs ettikten sonra. Tehlike bölgesini boşaltın, acil durum prosedürlerini uygulayın, bir uzmanla danışın.
Acil durum müdahalesinde bulunanlar için öneriler: Koruyucu ekipmanlar için 8. bölüme bakın.
- 6.2 Çevresel tedbirler
Kanalizasyona boşaltmayın.
- 6.3 Çember altına alma ve temizlik için yöntem ve malzemeler
Drenaj kanallarını kapatın. Dökülmeleri toplayın, sarın ve pompalayarak uzaklaştırın.
Olası malzeme kısıtlamalarına uyun (bkz. Bölüm 7.2 ve 10.5).
Kuru alın. Atılması için gönderin. Elkilenmiş bölgeyi temizleyin. Tozların çoğalmasını engelleyin.
- 6.4 Diğer bölümlere referans
Atık işlemeyle ilişkin endikasyonlar için 13. Bölüme bakın.
-

BÖLÜM Elleçleme ve depolama

- 7.1 Güvenli kullanım için önlemler
Etiketeki önlemleri dikkate alınız.
- 7.2 Uyumsuzluklar da dahil güvenli saklama şartları
Sıkıca kapatılmış. Kuru.
Depo sıcaklığı: sınırlama yok.
-

GÜVENLİK BİLGİ FORMU
1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Katalog No. 130148
Ürün ismi RonaCare® Zinc Oxide

7.3 Özel son kullanımları

Bölüm 1.2'de belirtilen kullanımlar dışında, başka bir belirli kullanım öngörülmemiştir.

BÖLÜM 8. Maruziyet kontrolleri/kişisel koruma

8.1 Kontrol parametreleri

Çinkoksit (1314-13-2)
TR MAK Müsaade Edilen Azami 5 mg/m³
Miktar (MAK):

8.2 Maruziyet kontrolü

Mühendislik ölçütleri

Teknik önlemlere ve uygun iş operasyonlarına, kişisel koruyucu ekipman kullanımı karşısında öncelik verilmelidir.

Bkz. Bölüm 7.1.

Kişisel korunma önlemleri

Koruyucu giysi, kullanılan tehlikeli madde konsantrasyonu ve miktarına bağlı olarak, işyerine özgül olarak seçilmelidir. Kimyasallardan korunmak için, koruyucu giysilerde bulunan resistanslar her bir tedarikçi tarafından saptanmalıdır.

Hijyen ölçütleri

Kirlenen giysiyi değiştirin. Madde ile çalıştıktan sonra ellerinizi yıkayın.

Göz/yüz koruması

Güvenlik gözlükleri

Ellerin korunması

tam temas:

Eldiven malzemesi:	Nitril kauçuk
Eldiven kalınlığı:	0,11 mm
Emilim süresi:	> 480 dakika

sıçrama ile temas:

Eldiven malzemesi:	Nitril kauçuk
Eldiven kalınlığı:	0,11 mm
Emilim süresi:	> 480 dakika

Kullanılacak eldivenler EC talimatı 89/686/EEC spesifikasyonlarına ve sonuç standardı EN374'e uymalıdır, örneğin KCL 741 Dermatril® L (tam temas), KCL 741 Dermatril® L (sıçrama ile temas).

Yukarıda belirtilen etkileme zamanı, tavsiye edilen eldiven çeşidi örneği ile EN374'e uygun olarak laboratuvarlarda KCL ile belirlenmiştir.

Bu öneri güvenlik bilgi formunda ve tarafımızdan tedarik edilen ve tarafımızdan belirlenen amaçta kullanılan ürünlere uygulanır. Diğer maddelerle çözme ve karıştırma ve EN374'de belirtilen koşullardan sapma durumunda CE-onaylı eldiven üreticisi ile temasa geçin. (örneğin KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Solunumun korunması

tozlar oluştuğunda gerekir.

Tavsiye edilen Filtre tipi: Zararlı elementlerin katı ve sıvı tanecikleri için P 2 Filtresi (DIN 3181'e uygun)

Girişimci, solunum koruma cihazlarının, cihaz üreticisinin talimatlarına bakım yapıldığı, temizlendiği ve test edildiğini temin etmelidir. Bu önlemler açık bir şekilde belgelenmelidir.

Çevresel maruziyet kontrolleri

Kanalizasyona boşaltmayın.

GÜVENLİK BİLGİ FORMU
1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Katalog No. 130148
Ürün ismi RonaCare® Zinc Oxide

BÖLÜM 9. Fiziksel ve kimyasal özellikler

9.1 Temel fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi

Fom	katı
Renk	beyaz
Koku	kokusuz
Koku Eşiği	Bilgi bulunmamaktadır.
pH	ca. 7 nin 50 g/l 20 °C (çamur)
Erime noktası	1.975 °C
Kaynama noktası/kaynama ölçüğü (aralığı)	uygulanamaz, (süblime)
Parlama noktası	parlamaz
Buharlaştırma oranı	Bilgi bulunmamaktadır.
Yanıcılık (katı, gaz)	Bilgi bulunmamaktadır.
Alt patlama limiti	uygulanamaz
Üst patlama limiti	uygulanamaz
Buhar basıncı	Bilgi bulunmamaktadır.
Rölatif buhar yoğunluğu	Bilgi bulunmamaktadır.
Bağıl yoğunluk	5,61 g/cm ³ nin 20 °C
Su çözünürlüğü	0,0016 g/l nin 29 °C
Aynıma katsayısı: n-oktanol/su	Bilgi bulunmamaktadır.
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	Bilgi bulunmamaktadır.
Bozunma sıcaklığı	Bilgi bulunmamaktadır.
Viskozite, dinamik	Bilgi bulunmamaktadır.
Patlayıcı özellikler	Bilgi bulunmamaktadır.
Oksitleyici özellikler	Bilgi bulunmamaktadır.

9.2 Diğer veriler

GÜVENLİK BİLGİ FORMU
1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Katalog No. 130148
Ürün ismi RonaCare® Zinc Oxide

Tutuşma sıcaklığı yanıcı olmayan
Kütle yoğunluğu ca.200 - 700 kg/m³

BÖLÜM 10. Kararlılık ve tepkime

10.1 Reaktivite

Bkz. Bölüm 10.3.

10.2 Kimyasal stabilite

Ürün, standart ortam koşulları (oda sıcaklığı) altında kimyasal olarak stabildir.

10.3 Tehlikeli reaksiyonlar olasılığı

... ile şiddetli reaksiyonlar olabilir:

hidrojen peroksit, magnezyum

10.4 Kaçınılması gereken koşullar

hiçbir bilgi yok

10.5 Uymayan malzemeler

hiçbir bilgi yok

10.6 Tehlikeli ayrışma ürünleri

hiçbir bilgi yok

BÖLÜM 11. Toksikolojik bilgiler

11.1 Toksikolojik etkileri hakkında bilgi

Akut oral toksisite

LD50 sıçan: > 5.000 mg/kg (IUCLID)

LDLO insan: 500 mg/kg (RTECS)

Akut solunum (inhalasyon) toksisitesi

LC0 sıçan: >= 5 mg/m³; 3 sa (Kaynak)

Deri tahrişi

hafif tahriş

Göz tahrişi

hafif tahriş

Duyarlılık

İnsan deneyimi

Sonuç: negatif

(IUCLID)

In vitro genotoksisite

Mutajenite (memeli hücre testi).

Sonuç: pozitif

(IUCLID)

Ames testi

Sonuç: negatif

(IUCLID)

Spesifik hedef organ sistemik zehirlilik -tek maruz kalma

Madde veya karışım belirli hedef organ zehiri olarak sınıflandırılmamıştır, tek maruziyet.

GÜVENLİK BİLGİ FORMU
1907/2006 No'lu Yönetmeliğe (AB) göre

Katalog No. 130148
Ürün ismi RonaCare® Zinc Oxide

Spesifik hedef organ sistemik zehirliliği - tekrarlanan maruz kalma
Madde veya karışım belirli hedef organ zehiri olarak sınıflandırılmamıştır, tekrarlı maruziyet.
Aspirasyon tehlikesi
Sınıflandırma kriterleri, eldeki veriler açısından yerine getirilmemiştir.

11.2 Ek bilgi

Aşağıdaki genel olarak çinko bileşiklerini kapsar: gastrointestinal sistem yoluyla az miktarda emilir. Mukoza zarlarında sıkıştırıcı etki. Çok miktarda teneffüs edildikten sonra metal-duman ateşi.

İlave değerler:

Endüstriyel hijyen ve güvenlik kurallarına uygun olarak taşıyınız.

BÖLÜM 12. Ekolojik bilgiler

12.1 Zehirlilik

Balıklar için zehirlilik derecesi

LC50 *Oncorhynchus mykiss* (Gökkuşuğu alabalığı): 1,1 mg/l; 96 sa (ECOTOX Veri Tabanı)

Daphnia ve diğer suda yaşayan omurgasızlara zehirliliği.

EC50 *Daphnia magna* (Defne): > 1.000 mg/l; 48 sa (ECOTOX Veri Tabanı)

Yosunlar için zehirli

IC50 *Pseudokirchneriella subcapitata* (yeşil yosun): 0,17 mg/l; 72 sa (Dış kaynaklı ürün güvenlik formu)

12.2 Kalıcılık ve nitelik kaybı

Biyodegradabilite

Biyolojik bozunmayı ölçmeye yarayan yöntemler inorganik maddeler için uygulanamaz.

12.3 Biyolojik birikim potansiyeli

Bilgi bulunmamaktadır.

12.4 Topraktaki hareketliliği

Bilgi bulunmamaktadır.

12.5 PBT ve vPvB değerlendirilmesi sonuçları

Kimyasal güvenlik değerlendirmesi gerekmediği/yapılmadığı için, PBT/vPvB değerlendirilmesi yapılmamıştır.

12.6 Diğer olumsuz etkiler

Ekolojiyle ilgili ek bilgiler

Çevreye atılması önlenmelidir.

BÖLÜM 13. Bertaraf etme bilgileri

Atık arıtma yöntemleri

Atık maddeler, 2008/98/AT Sayılı Yönerge ve diğer ulusal ve yerel yönetmelikler doğrultusunda bertaraf edilmelidir. Kimyasalları orijinal kapları içinde bırakın. Başka atıklarla karıştırmayın. Temizlenmemiş kaplara ürünü kendisi gibi işlem yapın.

Kimyasalların ve kapların iadesine ilişkin işlemler için www.retrologistik.com adresine bakın veya ek sorularınız varsa bizi arayın.

BÖLÜM 14. Taşınabilirlik bilgisi

ADR/RID

UN 3077 ENVIRONMENTALLY HAZARDOUS SUBSTANCE, SOLID, N.O.S. (ZINC OXIDE), 9, III
Environmentally hazardous evet

ÖZGEÇMİŞ

Ad, Soyad : Şeyma ÇAY

Eğitim:

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Lisans	Çevre Mühendisliği	İstanbul Teknik Üniversitesi	2004
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü	

Ulusal Kongre ve Sempozyum Bildirileri

Çay, Ş., Yıldırım, T., Pagano, S.M., “Bir Metal Kaplama Endüstrisi Proses Ayrık Akımlarının Arıtımı ve Geri Kazanımı Alternatiflerinin Değerlendirilmesi”, Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ekoloji Sempozyumu, 02-04 Mayıs 2013, Tekirdağ

Pagano, S.M., Çay, Ş., Ekmekyapar, F., “Nano Partiküllerin Çevrede Yayılımı Ve Ekolojik Etkileri”, Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ekoloji Sempozyumu, 02-04 Mayıs 2013, Tekirdağ

İş Tecrübesi

Nisan 2005- Aralık 2007 : Modern Karton A.Ş. “Arıtma Tesisi Çevre Mühendisi ve İş Güvenliği Uzmanı” Çorlu-Tekirdağ

Aralık 2007-Mayıs 2011 : Polyplex Europa Polyester Film San ve Tic A.Ş. “Çevre, Sağlık ve İş Güvenliği Uzmanı” Çorlu-Tekirdağ

Haziran2011-Nisan 2012 : EMA Grup Danışmanlık Ltd Şti “Çevre Mühendisi” Çorlu-Tekirdağ

Nisan 2012-Halen : Arçelik AŞ Kurutma Makinesi ve Elektrik Motorları İşletmesi “Çevre Mühendisi” Çerkezköy-Tekirdağ

Proje Araştırmacısının Görev Aldığı Projeler

Proje No	Projedeki Görevi	Proje Adı	Başlama/Bitiş Tarihi
1	Proje Lideri	İş kazalarının azaltılması projesi (El kesikleri)	Mart 2010-Haziran 2010
2	Proje Lideri	Atıksu arıtma tesisi veriminin artırılması (Anaerobik Arıtma-KOI)	Nisan 2011-Eylül 2011
3	Proje Lideri	Tehlikeli atıkların azaltılması 6 sigma projesi (Atık yağ)	Şubat 2013-Aralık 2013