



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİNDE ATIKSU ARITMA
TESİSİ PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ VE ARITIM
VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ SEÇENEKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Ozan Burak DALGIÇ

Danışman
Prof. Dr. Gülfem BAKAN

SAMSUN
2021

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİNDE ATIKSU ARITMA
TESİSİ PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ VE ARITIM
VERMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ SEÇENEKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Ozan Burak DALGIÇ

Danışman

Prof. Dr. Gülfem BAKAN

SAMSUN
2021

TEZ KABUL VE ONAYI

Ozan Burak DALGIÇ tarafından, Prof. Dr. Gülfem BAKAN danışmanlığında hazırlanan “ Metal Kaplama Endüstrisinde Atıksu Arıtma Tesisi Performans Değerlendirmesi ve Arıtım Veriminin İyileştirilmesi Seçeneklerinin Araştırılması ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 29.7.2021 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Feryal AKBAL Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Gülfem BAKAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE Giresun Üniversitesi Harita Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynaklarda gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

İmza

... / ... / 20...

Ozan Burak DALGIÇ

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: Metal Kaplama Endüstrisinde Atıksu Arıtma Tesisi Performans Değerlendirmesi ve Arıtım Veriminin İyileştirilmesi Seçeneklerinin Araştırılması

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 16.07.2021 Tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 6

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

İmza

... / ... / 20...

Prof. Dr. Gülfem BAKAN

ÖZET

METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİNDE ATIKSU ARITMA TESİSİ PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ VE ARITIM VERİMİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ SEÇENEKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ozan Burak DALGIÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Temmuz/2021

Danışman: Prof. Dr. Gülfem BAKAN

Endüstriyel faaliyetlerden biri olan metal kaplama sanayisi, hızla gelişen sanayi dalları arasında önemli bir yere sahiptir. Metal kaplama endüstrilerinde metal parçalar, kaplama banyolarında kaplandıktan sonra durulama banyolarında yüzeyleri temizlenir ve kaplama çözeltilerinin bir kısmı durulama sularına geçer. Bu endüstriden ortaya çıkan atıksular, uygun bir arıtım yapılmadan deşarj edilirse içerdiği çeşitli toksik maddelerle hem çevreye hemde besin zinciri yoluyla insanoğluna zarar verebilmektedir.

Bu çalışmada metal kaplama faaliyeti yürütmekte olan bir firmanın elektrokimyasal kaplama prosesi ele alınarak, kimyasal atıksu arıtma tesisi performansı ve arıtım verimi iyileştirme seçenekleri değerlendirilmiştir. Kaskat sistemi durulama ünitelerinde iyileştirme seçeneği olarak kullanılmış olup 2020 yılı Haziran ve Temmuz aylarında gerçekleştirilen analiz sonuçları dikkate alınarak, arıtma performansında, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) %1, demir (Fe^{+2}) %3, bakır (Cu^{+2}) %1 ve sülfat (SO_4^{-2}) parametreleri açısından %2'lik verim artışı tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan kaskat sistemi ile ortalama su tüketiminde 2016 Yılına göre % 35,6'lık su tasarrufu sağlanarak arıtma tesisinde hammadde ve kaynak optimizasyonu konusunda iyileşme görülmüştür.

Ağır metal ve sülfat giderimi ile ilgili mevcut arıtma yöntemleri ve yapılan diğer çalışmalar ile kıyasla kaskat sistemleri yatırım maliyetleri düşük, su tasarrufu yaparak kaynağında atıksu oluşumunu azaltan, ürünler üzerinde taşınan veya durulama hatlarında oluşan atıksuları kimyasalları tekrar kaplama banyolarına iletilmesi ile değerli ağır metal ve kimyasal geri kazanımı sağlayan, kazanımları ile arıtma tesisine iletilen atıksu konsantrasyonlarını azaltan ve arıtma verimini iyileştiren, üretim ve arıtma tesisi işletme maliyetlerini azaltan sürdürülebilir üretim ve çevre temelli arıtım seçeneklerini iyileştiren alternatif sistemler olarak değerlendirilebilir.

Anahtar Sözcükler: Ağır metal geri kazanımı, arıtım verimi iyileştirmesi, metal kaplama endüstrisi, temiz üretim

ABSTRACT

ASSESSMENT OF WASTEWATER TREATMENT PERFORMANCE AT METAL PLATING INDUSTRY AND INVESTIGATION OF TREATMENT ALTERNATIVES

Ozan Burak DALGIÇ
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering
Master, July/2021
Supervisor: Prof. Dr. Gülfem BAKAN

Metal coating industry, which is one of the industrial activities, has an important place among the rapidly developing industrial branches. In the metal plating industries, after the metal parts are coated in the plating baths, their surfaces are cleaned in the rinsing baths and some of the plating solutions pass into the rinsing waters. If the wastewater from this industry is discharged without proper treatment, it can harm both the environment and human beings through the nutrient chain with various toxic substances it contains.

In this study, the electrochemical coating process of a company that carries out metal coating activities was handled, and the performance and treatment efficiency improvement options of the chemical wastewater treatment plant were evaluated. Cascade system has been used as an improvement option in rinsing units, and considering the analysis results carried out in June and July 2020, chemical oxygen demand (COD) 1%, iron (Fe^{+2}) 3%, copper (Cu^{+2}) 1% in treatment performance. A 2% increase in yield was determined in terms of sulphate (SO_4^{-2}) and sulphate parameters. In addition, with the cascade system used, a water saving of 35.6% was achieved in average water consumption compared to 2016, and an improvement was observed in raw material and resource optimization in the treatment plant.

Compared to the existing treatment methods and other studies related to heavy metal and sulfate removal, cascade systems have low investment costs, reduce the generation of wastewater at the source by saving water. It can be considered as alternative systems that provide recovery, reduce the wastewater concentrations transmitted to the treatment plant with their gains, improve the treatment efficiency, reduce production and treatment plant operating costs, and improve sustainable production and environmental-based treatment options.

Keywords: Heavy metal recovery, improvement of treatment efficiency, metal plating industry, cleaner production

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca desteğini ve tecrübelerini benden esirgemeyen, çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve önerilerini benimle paylaşarak beni yönlendiren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülfem BAKAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bilgi ve yönlendirmeleri ile bana destek olan Sayın Arş. Gör. Arife ŞİMŞEK ve Sayın Arş. Gör. Sevde ÜSTÜN ODABAŞI hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Lisansüstü eğitim sürecimin en önemli çıktısını oluşturan tez konumun etki değerini arttırmak için önerilerde bulunan Sayın Prof. Dr. Feryal AKBAL ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yönlendirmeleri ve laboratuvar imkanları ile çalışmalarına destek veren Sayın Tuncay ÇETİN'e, Sayın Öznur ÇALIŞKAN'a ve Sayın Selim ÇOBAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimim boyunca iş hayatımda geri kaldığım durumlarda, görev ve sorumluluk alan değerli çalışma arkadaşlarım Sayın İlhan BEKTAŞ ve Sayın Emre YAĞLI' ya teşekkür ederim.

Aldığım her karar ve yaptığım tüm çalışmalarda benden desteğini esirgemeyen, farklı düşünceleri ve yönlendirmeleri ile güzel fikirler veren değerli eşim, hayat arkadaşım Esra DALGIÇ' a teşekkür ederim.

Ozan Burak DALGIÇ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
ÖZET	iii
1. GİRİŞ	1
2. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ VE UYGULAMALARI	3
2.1. Metal Kaplama Endüstrilerine Genel Bakış	3
2.2. Yaygın Olarak Kullanılan Kaplama Yöntemleri	4
2.2.1. Bakır Kaplama.....	6
2.2.2. Altın Kaplama	7
2.2.3. Gümüş Kaplama	8
2.2.4. Nikel Kaplama.....	8
2.2.5. Kobalt Kaplama.....	10
2.2.6. Kalay Kaplama	10
2.2.7. Krom Kaplama (Cr)	10
2.2.8. Çinko Kaplama (Zn).....	10
2.2.9. Lak Kaplama İşlemi	11
2.3. Kaplanmış Metallerin Kullanım Alanları	11
2.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Metal Aksesuarlar	12
2.4.1. Metal Aksesuarlarda Kullanılan Hammaddeler	13
2.4.1.1. Zamak Hammadde	13
2.4.1.2. Pirinç Hammadde	13
2.4.2. Metal Aksesuar Askı Kaplama Sistemleri.....	15
2.4.3. Metal Aksesuar Dolap Kaplama Sistemleri.....	16
2.4.4. Metal Aksesuar Otomatik Kaplama Sistemleri	17
2.4.5. Metal Aksesuar Yüzey Hazırlama İşlemleri.....	18
2.4.5.1. Sıcak Yağ Alma İşlemi.....	18
2.4.5.2. Asidik Temizlik İşlemleri.....	19
2.4.5.3. Elektrolitik Yağ Alma İşlemleri	19
2.4.5.4. Ultrasonik Temizleme İşlemleri	20
2.4.6. Durulama İşlemleri.....	21
2.4.7. Metal Aksesuar Testler Ve Uygulamalar	21
2.5. Metal Kaplama Endüstrisinin İnsan, Çevre Sağlığı Üzerindeki Etkileri	22
2.5.1. Krom (Cr) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri.....	22
2.5.2. Nikel (Ni) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri	23
2.5.3. Çinko (Zn) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri	23
2.5.4. Kadmiyum (Cd) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri.....	23
2.6. Metal Kaplama Endüstrilerinde Atıksu Karakterizasyonu	24
2.7. Metal Kaplama Endüstrisinde Atıksu Arıtma Yöntemleri	25

2.7.1. Metal Kaplama Endüstrilerinde Kimyasal Çöktürme.....	28
2.7.2. Metal Kaplama Endüstrilerinde Koagülasyon Ve Flokülasyon	29
2.7.3. Metal Kaplama Endüstrilerinde Flotasyon	31
2.7.4. Metal Kaplama Endüstrilerinde Membran Filtrasyonu	32
2.7.4.1. Metal Kaplama Endüstrilerinde Ultrafiltrasyon (UF).....	32
2.7.4.2. Metal Kaplama Endüstrilerinde Nanofiltrasyon (NF)	33
2.7.4.3. Metal Kaplama Endüstrilerinde Ters Osmoz	34
2.7.5 Metal Kaplama Endüstrilerinde İyon Değişirme.....	36
2.7.6. Metal Kaplama Endüstrilerinde Adsorpsiyon	37
2.7.7. Metal Kaplama Endüstrilerinde Biyosorpsiyon.....	40
2.7.8. Metal Kaplama Endüstrilerinde Elektrodializ	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1. Çalışma Dizaynı	46
3.2. Çalışma Alanı Üretim Süreçleri	51
3.3. Atıksu Numune Alımı ve Analiz Yöntemleri.....	57
3.3.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi.....	57
3.3.2. Toplam Krom (Cr ⁺³ - Cr ⁺⁶) Analizi	58
3.3.3. Siyanür (CN ⁻) Analizi.....	59
3.3.4. Demir (Fe ⁺²) Analizi	59
3.3.5. Bakır (Cu ⁺²) Analizi	60
3.3.6. Sülfat (SO ₄ ⁻²) Analizi	60
3.3.7. pH Analizi	61
3.3.8. Kaplama Bölümü Banyo Analizleri	61
3.3.8.1. Bakır Sülfat (CuSO ₄) ve Çinko Sülfat (ZnSO ₄) Banyo Analizi	62
3.3.8.2. Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃) Banyo Analizi	62
3.3.8.3. Sodyum Siyanür (NaCN) Banyo Analizi	63
3.3.8.4. Çinko Sülfat ve Sodyum Metabisülfid Banyo Analizi	63
3.4. Atıksu Arıtma Tesisi	64
3.4.1. Dengeleme Ünitesi	66
3.4.2. Krom İndirgeme Ünitesi.....	66
3.4.3. Koagülasyon Ve Flokülasyon Üniteleri	67
3.4.4. Kimyasal Çöktürme Ünitesi	68
3.4.5. Çamur Susuzlaştırma Ünitesi	68
3.4.6. Nötralizasyon ünitesi.....	69
3.4.7. Arıtma Tesisi Kimyasal Depolama Tankları	69
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	70
4.1. Atıksu Analiz Sonuçları Mart ve Nisan Ayları	71
4.2. Kaskat Sistemi.....	73
4.3. Soğuk Sarı Kaplama Banyoları Analiz Sonuçları	74
4.4. Kimyasal Tasarruf Miktarları	76

4.5. Atıksu Analiz Sonuçları Haziran ve Temmuz Ayı.....	78
5. SONUÇ	82
KAYNAKLAR	84
ÖZ GEÇMİŞ.....	89



SİMGELER VE KISALTMALAR

Ag	Gümüş
As	Arsenik
Au	Altın
AuCN ₂	Altın Siyanür
Ba(NO ₃) ₂	Baryum Nitrat
Ca	Kalsiyum
Ca ⁺	+1 Değerlikli Kalsiyum
Ca ⁺²	+2 Değerlikli Kalsiyum
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
C ₈ H ₈ N ₆ O ₆	Amonyum Purparat (Müreksit İndikatörü)
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	EDTA
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Metil Oranj (Metil Turuncusu)
Ca(OH) ₂	Kalsiyum Hidroksit
Cd	Kadmiyum
Cd ⁺²	+2 Değerlikli Kadmiyum
CN ⁻	Siyanür
Cr	Krom
Cr ⁺³	+3 Değerlikli Krom
Cr ⁺⁶	+6 Değerlikli Krom
Cu	Bakır
Cu ⁺²	+2 Değerlikli Bakır
CuCN	Bakır Siyanür
CuO	Bakır Oksit
Cu ₂ O	Bakır (II) Oksit
CuSO ₄	Bakır Sülfat
GBY201	201 Numaralı Soğuk Sarı Kaplama Banyosu
GBY202	202 Numaralı Soğuk Sarı Kaplama Banyosu
Fe	Demir
Fe ⁺²	+2 Değerlikli Demir
FeCl ₃	Demir (III) Klorür
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
Hg	Cıva
K ⁺	+1 Değerlikli Potasyum
KI	Potasyum İyodür
KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	Potasyum Sodyum Tartarat
l	Litre
M	Molar
m	Metre
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
mg	Miligram

Mg	Magnezyum
Mn	Manganez
mV	Mili Volt
Mg ⁺²	+2 Değerlikli Magnezyum
N	Normal
Na	Sodyum
Na ⁺	+1 Değerlikli Sodyum
NaCN	Sodyum Siyanür
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
NaClO	Sodyum Hipoklorit
Na ₂ S	Sodyum Sülfür
Na ₂ S ₂ O ₅	Sodyum Metabisülfid
Ni	Nikel
Ni ⁺²	+2 Değerlikli Nikel
NiS	Nikel Sülfid
NH ₃	Amonyak
Pb	Kurşun
Sn	Kalay
SO ₄ ⁻²	Sülfat
V	Volt
Zn	Çinko
Zn ⁺²	+2 Değerlikli Çinko
ZnS	Çinko Sülfid
ZnSO ₄	Çinko Sülfat
Timay A.Ş.	Timay Çıtçıt Rivet ve Perçin Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi
MOSB	Merzifon Organize Sanayi Bölgesi
EDTA	Etilendiamin Tetra Asetik Asit
HEDP	Hidroksietiliden Difosfonik Asit
ÇYMG	Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
UV	Ultraviyole
PC	Fotokataliz
UF	Ultrafiltrasyon
DAF	Çözünmüş Hava Flotasyonu
DİF	Dağılmış Hava Flotasyonu
VF	Vakum Flotasyonu
EF	Elektroflotasyon
BF	Biyolojik Flotasyon
NP	Nanopartikül
IARC	Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Geleneksel kaplama süreçleri	4
Şekil 2. 2. Bakır kaplı metal aksesuar örneği	6
Şekil 2. 3. Nikel kaplamanın kullanıldığı alanlar	9
Şekil 2. 4. Dekoratif amaçlı nikel kaplanmış jant	9
Şekil 2. 5. Lak kaplama işlemi	11
Şekil 2. 6. Örnek metal aksesuarlar	13
Şekil 2. 7. Örnek rulo pirinç hammaddeler	14
Şekil 2. 8. Bakır ve çinko ikili faz diyagramı	15
Şekil 2. 9. Örnek askı kaplama banyosu	15
Şekil 2. 10. Örnek askı aparatı	16
Şekil 2. 11. Örnek dolap kaplama sistemi	17
Şekil 2. 12. Örnek otomatik kaplama sistemleri	17
Şekil 2. 13. Örnek otomatik kaplama sistemleri görünüşü	18
Şekil 2. 14. Sıcak yağ alma banyosu	19
Şekil 2. 15. Asidik temizleme işlemi	19
Şekil 2. 16. Ultrasonik yağ alma işlemi	21
Şekil 2. 17. Tuz testi cihazı	22
Şekil 2. 18. Spiral tipli membran görünüşü	32
Şekil 2. 19. Membran sisteminde atıksu ayırma işlemi	36
Şekil 2. 20. Siyanür içerikli atıksuda adsorban malzemelerin ağır metal giderimi	39
Şekil 2. 21. Kompozit (asit,alkali) atıksuda adsorban malzemelerin ağır metal giderimi	40
Şekil 2. 22. Bidens pilosa çiçeği ekili hidroponik sistem	42
Şekil 2. 23. Durulama suyu(a), elektrodiyaliz yöntemi ile arıtılmış su (b), şelatlama işlemi ile birlikte dögüsel elektrodiyaliz yönteminden elde edilen konsantre çözelti (c)	43
Şekil 2. 24. Kaplama işleminden sonra ürünlerin görselleri, %100 kaplama banyosu çözeltisi (a), %90 kaplama banyosu çözeltisi (b), %80 kaplama banyosu çözeltisi (c), %70 kaplama banyosu çözeltisi (d), %60 kaplama banyosu çözeltisi (e), %50 kaplama banyosu çözeltisi (f)	44

Şekil 3. 1. Metal aksesuar üretim süreci	47
Şekil 3. 2. Zamak hammadde dolap kaplama süreci	48
Şekil 3. 3. Pirinç hammadde dolap kaplama süreci	49
Şekil 3. 4. Pirinç ve zamak hammadde askı kaplama süreci	50
Şekil 3. 5. Hammadde depo bölümü	53
Şekil 3. 6. Kalıphane bölümü	53
Şekil 3. 7. Preshane bölümü	54
Şekil 3. 8. Zamak enjeksiyon bölümü	54
Şekil 3. 9. Kaplama bölümü	55
Şekil 3. 10. Montaj bölümü	55
Şekil 3. 11. Vernik bölümü	56
Şekil 3. 12. Boyahane bölümü	56
Şekil 3. 13. Atıksu arıtma süreci	65
Şekil 3. 14. Dengeleme tankları	66
Şekil 3. 15. Krom indirgeme ünitesi	67
Şekil 3. 16. Koagülasyon-flokülasyon üniteleri	67
Şekil 3. 17. Kimyasal çöktürme ünitesi	68
Şekil 3. 18. Çamur susuzlaştırma ünitesi	69
Şekil 3. 19. Nötralizasyon ünitesi	69
Şekil 4. 1. Kaplama bölümü kaskat sistemleri su tasarrufu miktarları	73
Şekil 4. 2. Soğuk sarı kaplama hattı kaskat sistemi su tasarrufu miktarları	73
Şekil 4. 3. Kaplama banyoları ve kaskat sistemi ilişkisi	74
Şekil 4. 4. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanım miktarları	77
Şekil 4. 5. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanımların arıtma tesisine etkisi	80

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2. 1. Kaplama yöntemleri (Anonim, 2020i)	5
Tablo 2. 2. Endüstrilerde oluşan atıksularda bulunan ağır metaller (Sönmez, 2006)	25
Tablo 2. 3. Demir (Fe) elektrotu için optimum şartlar (Oden ve Erkan, 2018)	31
Tablo 2. 4. Ağır metal gideriminde membran çeşitleri (Shrestha, vd., 2021)	36
Tablo 2. 5. Atıksu karakteristik özellikleri (Lee vd., 2016)	39
Tablo 2. 6. Ağır metal gideriminde biyosorbent çeşitleri (Shrestha, vd., 2021).....	41
Tablo 2. 7. Yeni teknolojilerin avantajları ve dezavantajları (Shrestha, vd., 2021)	45
Tablo 3. 1. MOSB atıksu yönergesi deşarj standardı	64
Tablo 4. 1. Kullanılan kimyasal maddeler	70
Tablo 4. 2. Atıksu miktarları	70
Tablo 4. 3. Mart 2020 atıksu analiz sonuçları	71
Tablo 4. 4. Nisan 2020 atıksu analiz sonuçları	71
Tablo 4. 5. Arıtma tesisi performansı	72
Tablo 4. 6. Soğuk sarı kaplama banyoları kimyasal miktarları	74
Tablo 4. 7. Kaskat sistemi kapalı durumdayken kimyasal kayıp miktarları	75
Tablo 4. 8. Kaplama banyosu kimyasal analiz sonuçları	75
Tablo 4. 9. Kaskat sistemi açık durumdayken kimyasal kayıp miktarları	76
Tablo 4. 10. Kaplama banyosu kimyasal analiz sonuçları	76
Tablo 4. 11. Kimyasal geri kazanım miktarları	77
Tablo 4. 12. Haziran 2020 Atıksu analiz sonuçları	78
Tablo 4. 13. Temmuz 2020 atıksu analiz sonuçları	79
Tablo 4. 14. Kaskat sistemi sonrası arıtma tesisi performansı	79
Tablo 4. 15. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanımların arıtma tesisine etkisi	80

1. GİRİŞ

İnsan nüfusundaki artış ve teknolojik gelişmeler tüm endüstrilerde çeşitli ihtiyaç ve beklentilerin doğmasına sebep olmuştur. Artan hammadde ihtiyaçları ve tüketimlerinden dolayı doğal kaynakların varlıkları azalmış, talepleri karşılayamaz duruma gelmiştir. Hammadde ihtiyacının karşılanamaması, maliyetlerin artması alternatif yöntemlere yeni arayışlara neden olmuş ve metal kaplama endüstrisinin gelişmesini sağlamıştır.

Metal kaplama endüstrisi, metal yüzeyini işleyerek kullanıma elverişli duruma getirmeyi amaçlayan endüstri dalıdır. Kaplama işlemleri korozyona karşı dayanım, daha iyi bir dış görünüş, parlak ve pürüzsüz-düzgün yüzey, eskime ve aşınmaya karşı dayanıklılık, sertlik, lehimlenebilme, elektrik iletkenliğinin artması gibi avantajlar sağlar (Sönmez, 2006).

Kaplamada sıkça kullanılan malzemeler çinko ve nikel olmakla beraber tunç, krom, altın, alüminyum, kadmiyum, bakır, pirinç, gümüş ve kalay gibi maddeler de sık kullanılmaktadır (Denz ve Eminoğlu, 2009). Ayrıca uygulanan işlemin farklılığından dolayı banyolar; asitler, bazlar, kompleks yapıcılar, siyanür bileşikleri, organik katkı maddeleri, yağlar ve yüzey aktif maddeler içerebilmektedir (Arslan, 2008). Kaplama olarak hangi metalin seçileceğine ise bazı faktörler göz önüne alınarak ve ekonomik değerlendirmeler yapılarak karar verilmektedir. Atmosferik korozyonun şiddeti, yapının ömrü, malzemenin biçimi ve boyutu, mekanik faktörler, yüzeyin dekoratif görünümü kaplama metali seçiminde dikkate alınan faktörlerdir (MEGEP, 2013). Kaplama işlemine başlamadan önce kaplama yapılacak olan malzeme yağlardan ve oksitlenmelerden temizlenmesi gerekmektedir. Her işlemden sonra malzeme yıkanması gerektiğinden, metal kaplama işleminde birbirini takip eden yıkama işlemleri yapılmakta ve sonunda da lekesiz olarak kurutulmaktadır. Kaplama yapılacak malzeme çengellere asılarak, kaldırma ve nakliye sistemleri aracılığıyla sırasıyla kaplama ve durulama banyolarına daldırılmaktadır (Denz ve Eminoğlu, 2009). Hemen hemen tüm ticari elektrokimyasal kaplama işlemleri genellikle kuvvetli asidik veya bazik çözeltilerde yapılmaktadır. Ancak bazı özel uygulamalar organik çözücüler gerektirmektedir (Abbott vd, 2009).

Metal kaplama endüstrisi çok yüksek oranda ağır metal ve organik kirleticiler içermektedir ve atıksularının arıtımı, doğal kaynakların kirlenmesi ve canlı yaşamına

olumsuz etkileri sebebi ile önemlidir. Bu nedenle bu atıksuların arıtımında uygulanan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin seçiminde giderim veriminin yüksek olması yanında maliyetinin düşük olması ve uygulamasının kolay olması da gerekmektedir. Metal kaplama endüstrilerinde genel olarak kimyasal çöktürme, koagülasyon flokülasyon, adsorpsiyon, flotasyon, membran filtrasyonu ve iyon değiştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi ve arıtma verimlerinin artırılması ile ilgili son yıllarda birçok çalışma yapılsa da atık oluşumunu engellemek, oluşan atıkları kaynağında minimize etmek sürdürülebilir üretim ve çevrenin temel amaçlarındadır.

Bu amaçla Amasya ilinde tekstil endüstrisine metal aksesuar üretim faaliyeti gerçekleştiren bir firmanın üretim süreci, kaplama bölümü ve arıtma tesisi incelenmiştir. Arıtma tesisi giriş ve çıkış noktalarından kompozit numuneler alınarak analiz edilmiş ve arıtma tesisi performansı değerlendirilmiştir. Yapılan analiz ve performans değerlendirmeleri sonucunda, arıtım veriminin iyileştirilmesi için durulama işlemlerinde kaskat sistemlerinin kullanılması sürdürülebilir üretim ve çevre temelli alternatif seçenek olarak sunulmuştur.

2. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ VE UYGULAMALARI

Kaplama işlemleri korozyona karşı dayanım, daha iyi bir dış görünüş, parlak ve pürüzsüz yüzeyler gibi avantajlar sağlandığı için özellikle son yıllarda metal kaplama endüstrisinde gelişmeler yaşanmış ve yaygınlığı artmıştır. Düşük maliyetli hammaddelerin işlenerek daha kaliteli ürünlere dönüşmesi birçok alanda tercih edilen uygulamalar haline gelmiştir.

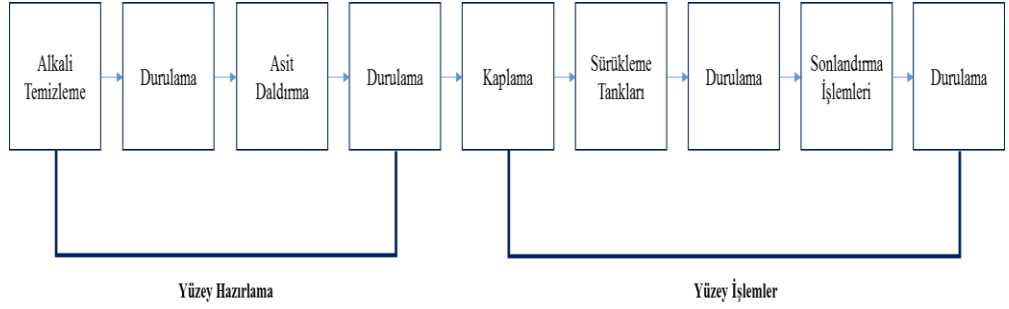
2.1. Metal Kaplama Endüstrilerine Genel Bakış

Metal kaplama endüstrisinde, metal yüzeyler işlenerek kullanıma elverişli hale getirilmeyi amaçlanmaktadır. Kaplama işlemi yapılacak malzeme metal veya suni maddeler de olabilmektedir (Denz ve Eminoğlu, 2009).

Kaplama işlemleri, korozyona karşı dayanıklılık, iyi bir dış görünüş, parlak, pürüzsüz, düzgün yüzeyler, eskimeye ve aşınmaya karşı dayanıklılık kazanımı, malzemenin sertlik derecesinin artması, lehimlenebilme özelliği kazanılması, elektrik iletkenliğinin kazanılması veya artması gibi avantajlar sağlamaktadır (Sönmez, 2006).

Kaplama kullanılan malzemeler genellikle çinko veya nikel olmakla beraber tunç alaşımı, altın, pirinç, alüminyum, kadmiyum, krom, bakır, kalay ve gümüş gibi maddeler de sık kullanılmaktadır (Denz ve Eminoğlu, 2009). Ayrıca uygulanan işlemin farklılığından dolayı banyolar, asit ve baz, siyanür bileşikli kimyasallar, organik katılar, yağ ve yüzey aktif maddeleri içerebilmektedir (Arslan, 2008). Kaplama olarak hangi metalin seçileceğine karar verirken bazı parametreler göz önüne alınmaktadır. Ekonomik değerlendirmeler sonucunda uygun olan yöntem tercih edilmektedir. Kaplama işlemlerinde, kaplama metal seçiminde önemli diğer parametreler atmosferik korozyon şiddeti, malzemenin biçimi, boyutu ve yapının ömrü, üretim sürecinde oluşacak mekanik etkiler, dekoratif yüzey görünümü olarak sıralanmaktadır (MEGEP, 2013). Kaplama işlemine başlanmadan önce kaplama yapılacak olan malzeme yağlardan arındırılmalı, oksitlenmelerden temizlenmelidir. Her işlemten sonra kaplama kimyasallarının malzemeler ile taşınmaması için yıkanması gerekir. Bu yüzden metal kaplama işleminde yıkama ve durulama işlemleri yapılmakta sonrasında ürünler kurutulmaktadır. Kaplama işlemi başlamadan önce ürünler taşıma ve daldırma sistemlerine yerleştirilir. İşlem sırasına göre kaplama

banyolarına, kazanlarına daldırılarak işlem tamamlanmaktadır (Şekil 2.1.) (Denz ve Eminoğlu, 2009).



Şekil 2. 1. Geleneksel kaplama süreçleri (Uzun Parlak, 2008)

Yüzey hazırlama işleminde, kaplanacak olan herhangi bir parça, yüzey hazırlama işlemini veya kaplama verimini olumsuz yönde etkileyecek yağ, kir, oksit ve diğer kimyasalların giderilmesi için yüzeyleri temizlenmektedir. Genel olarak organik çözücü veya su bazlı temizleyici sistemler tercih edilmektedir. Bu sistemlerde parçanın işleme tabi tutulması gerekmektedir. Temizleme işleminden sonra parça üzerinde kalan temizleyici maddelerin giderilmesi ve bir sonraki banyoya bu maddelerin geçmemesi için durulama işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir. Parça üzerinde ortam koşulları veya üretim süreçlerinden dolayı oluşabilecek oksitlerden arındırılması için asit daldırma işlemine tabi tutulmaktadır. Yüzey hazırlamada son işlem asit daldırma işleminde parça üzerinde kalan asidik özellikteki maddelerin bir sonraki banyoya geçmesini engellemektir, parça tekrardan durulama işlemine tabi tutulmaktadır.

Kaplama süreci, parça yüzeyine esas değişikliğin yapıldığı kısımdır. İstenen son kaplamayı gerçekleştirmek için kaplama ve durulama banyolarından oluşan sistemlerdir. Kaplama türüne göre işlem süresi ve banyo özellikleri değişmektedir. Kaplama işlemlerinde birden fazla metal aynı parçaya kaplanabilmektedir. Örneğin, endüstrilerde yaygın olarak kullanılan üç aşamalı kaplama sistemi bakır, nikel ve kromdur.

2.2. Yaygın Olarak Kullanılan Kaplama Yöntemleri

Endüstriyel faaliyetlerde genel olarak metal kaplama işlemleri, dört farklı yöntemle uygulanmaktadır. Bunlar; sıcak daldırma, püskürtme, kuru galvanizleme, elektroliz yöntemi ile kaplamadır (Küçükay, 2015).

Sıcak daldırma yönteminde, kaplanması düşünülen metal, kaplama metalinin erimiş ve çözelti oluşturduğu banyosu içerisine daldırılarak uygulanan kaplama işlemidir. Çözelti içindeki erimiş metal, iki metal arasında alaşım meydana getirerek kaplama işlemini gerçekleştirir. Sıcak daldırma yöntemi kurşun, kalay ve alüminyum kaplama işlemlerinde tercih edilir. Çinko kaplama en yaygın kullanım alanlarından biridir. Kaplama işlemi esnasında kaplanacak metal yüzeyi ile kaplama metali alaşım formuna gelerek korozyona karşı dayanıklı hale gelir, yani kaplanmış olur (Budak Özlü, 2016).

Püskürtme yöntemi ile yapılan kaplamada, kaplama metali toz haline getirilir, ısı kaynağı ile ergitilerek, kaplanacak metal üzerine püskürtülerek uygulanan yöntemdir. Bu işlem yapılırken kaplama metali parçaları, kaplanacak metal üzerine yapışmaktadır ancak alaşım meydana gelmemektedir.

Kuru galvanizleme yöntemi ile yapılan kaplamada, toz halindeki kaplama metali ile aynı kaba kaplanacak metalin konularak belirli bir süre ve yüksek sıcaklıkta birbiri ile etkileşime girmesi esas alınarak uygulanan yöntemdir. Sıcaklığın etkisiyle kaplama metali uçuculuk özelliği kazanarak, kaplanacak metalin üzerini sararak kaplama işlemi tamamlanmaktadır.

Elektroliz yöntemi ile yapılan kaplamada, kaplanacak metal katoda, kaplama metali de anoda yerleştirilecek şekilde, kaplayacak metalin sudaki formu ile hazırlanan elektrolit çözelti içinde kaplama metalinin korozyona uğrayarak kaplanacak metal üzerinde birikmesi esasına göre uygulanan yöntemdir (Küçükay, 2015). Kaplama işlemi uygulanan metale dekoratif görünüm kazandırmak, kaplamanın korozyon dayanımını arttırmak için kromat kaplama ya da pasivasyon işlemi uygulanabilir. Pasivasyon, genellikle kaplanmış metalin üzerine koruyucu bir tabaka biriktirme işlemidir. Kaplama işleminde son işlem olarak elde edilen ürünlerin lekesiz şekilde kurutulması gerekmektedir (Tablo 2.1.).

Tablo 2. 1. Kaplama yöntemleri (Anonim, 2020i)

Sıcak Daldırma Yöntemi	Kaplanacak metalin neyle kaplanacağı belirlenerek kaplayacak başka bir metalin erimiş banyosu içine daldırılarak uygulanan yöntemdir.
Püskürtme Yöntemi	Kaplama metali toz haline getirilir, ısı kaynağı ile ergitilerek, kaplanacak metal üzerine püskürtülerek uygulanan yöntemdir.
Kuru Galvanizleme Yöntemi	Toz halindeki kaplama metali ile aynı kaba kaplanacak metalin konularak belirli bir süre ve yüksek sıcaklıkta birbiri ile etkileşime girmesidir.
Elektroliz Yöntemi	Kaplanacak metal katoda, kaplama metali de anoda bağlanacak şekilde, kaplayacak metalin sudaki formu ile hazırlanan elektrolit çözeltisinde kaplama metalinin korozyona uğrayarak kaplanacak metal üzerinde birikmesi esasına göre uygulanan yöntemdir.

2.2.1. Bakır Kaplama

Bakır elementi doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Uzama ve genişleme özelliğinin yüksek olması ve elektriği iyi iletmesi gibi avantajlara sahiptir (Budak Özlü, 2016). Asil metal içeren bakır alaşımları, alaşım elementlerine ait oksitler oksit tabakasında bulunabilir. Asil metal içeriği daha az olanlar daha çok okside olur. Atmosferik oksidasyonun sıcaklığına ve süresine bağlı olarak, saf bakır yüzeyinde Cu_2O veya CuO oluşur (Horton vd, 2015). Bakır ile kaplamadan sonra ürün yüzeylerinde parlak görünüm, korozyona karşı direnç kazanımı ve yüzey pürüzlülüğünün giderilmesi gibi sonuçların elde edilmesinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir (Şekil 2.2.).



Şekil 2. 2. Bakır kaplı metal aksesuar örneği (Timay A.Ş.)

Bakır banyoları asidik ve alkali olmak üzere iki ana grupta ele alınır. Metal aksesuar kaplamalarında alkali bakır banyoları siyanür içeriğine sahiptir. Siyanürlü kaplama banyolarında bakır iyonu +1 yükseltgenme basamağında bulunmaktadır. Alkali siyanür bakır çözeltileri kaplanacak ürünlerin yüzeyinde ince ve homojen bir kaplama sağladığı için tercih edilir. Siyanürlü bakır kaplama banyolarına ince alt kaplama banyosu da denebilir. Bunun sebebi ise ürün yüzeylerinde verimli bir kaplama istenmesidir. Alkali bakır banyolarının içeriği genel olarak potasyum siyanür ve bakır siyanürdür. Banyolarda sıcaklık kontrollerinin belirli periyotlar ile yapılması gerekmektedir. Alkali banyolarda sıcaklık düştükçe istenilen kaplama mikron kalınlığı ve kalitesi elde edilemez. Siyanür içerikli alkali bakır banyolarında sürekli karıştırma yapılması gerekmektedir. Bu sebeple genelde otomatik veya yarı otomatik sistemler tercih edilir. Karıştırma işlemi yapılmaz ise istenilen renkler elde edilmez. Soluk bir görüntü meydana gelir.

Metal aksesuar kaplamalarında asidik bakır banyolarında bakır iyonu +2 yükseltgenme basamağında bulunur. Genelde bakır sülfat banyosu tercih edilir. Kaplama banyo çözeltisi sülfirik asit ve bakır sülfattan oluşmaktadır. Asidik kaplama banyolarında az miktarda fosfora sahip bakır anotlar kullanılır. Kaplama yüzeyinde tortu bırakmaması için bu anotlar tercih edilmektedir. Kaplama işlemi esnasında anot ne kadar verimli çözünür ise kaplanan ürün yüzeyi de kaliteli, parlak ve düzgün olur.

Kaplama esnasında ürün yüzeylerinin düzeltilmesi ve parlatılması gibi özelliklerden dolayı asitli bakır banyoları tercih edilmektedir. Asidik bakır banyolarında ürün yüzeylerindeki kaplama kalınlığının hızlı gerçekleşmesi, maliyetlerinin düşük olması ve zehirleyici etkilerinin az olması tercih edilmesinde önemli bir yere sahiptir. Parlak nikelaj kaplama öncesi ilk kat olarak uygulandığı yaygın olarak görülmektedir.

Metal aksesuarlarda parlak yüzeylere ihtiyaç olduğundan dolayı asidik bakır kaplama banyolarında yüzey parlaticıya ihtiyaç duyulur. Banyonun sıcaklığının artması yüzey parlaticı organiğinin bozulmasına sebep olabilir. Parlaticı organiğin bozulması, parlaticı ilavesi gibi işletme maliyetlerini de beraberinde getirir ve çözelti derişimi bozulur. Asidik bakır banyolarında hava ile karıştırma sistemleri tercih edilir. Kaplama banyosunda pH değerinin yükselmesi ile ürün yüzeylerindeki kaplama kırılabilir ve soluk renklere sahip olur, kaplama işlemi başarı ile sonuçlanmaz.

2.2.2. Altın Kaplama

Metal aksesuar altın kaplama, genellikle metal yüzeyin pasifleşmesi, ürünlere altın görünümünün verilmesi için kullanılır. Elektronik üretimi gerçekleştiren endüstrilerde altının özellikleri sebebi ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Altın kaplama uygulamaları bu nedenle gelişmiştir. Altın elementi metaller arasında en iyi üçüncü elektrik ve ısı iletkenliğine sahiptir. Akım şiddeti altında aşınma direncinin yüksek olmasından dolayı da öne çıkmaktadır. Kimyasal direnci yüksek olan altın yüzeylerde oksit tabakası oluşmaz. Bu yüzden elektriksel kontaklarda yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir.

Altın +1 ve +3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. İndirgenme potansiyeli 1,71 V olan $Au(I)_{(aq)}$ kompleksi siyanür ilave edildiğinde indirgenme potansiyeli -0,611 V olan $[Au(CN)_2]^-$ ne dönüşmektedir. Siyanür ligandı varlığında Au(I) iyonunun indirgenme potansiyelinin düşmesi $[Au(CN)_2]^-$ kompleks iyonunun kararlılık sabitinin

10^{39} olmasıdır. Kompleksin kararlılık sabitine göre merkez atomun indirgenme potansiyeli de değişmektedir. Alkali siyanür banyoları en yaygın kullanılan altın banyolarıdır. Alkali siyanür banyolarında yüksek pH ve siyanür ligandının fazlası kullanılır. Asidik siyanür banyosunda ise pH 4'te sitrat banyosu kullanılır. Asidik banyolarda diğer metaller birlikte elektrobiriktirme mümkün olduğu için sert altın kaplaması eldesinde kullanılır (Kohl, 2010).

2.2.3. Gümüş Kaplama

Altın, bakır ve gümüş en iyi üç iletken arasında yer almaktadır. Çeşitli endüstrilerde elektrik iletkenliği yüksek yüzeyler ve ürünler istendiği zaman gümüş kaplama uygulaması yapılır. Seramik ve cam yüzeylere elektrotsuz uygulama yapılır. İletken yüzeylere sahip ürünlerde elektrolitik çözeltiler sayesinde gümüş kaplama yapılabilmektedir. Elektrotsuz gümüş kaplamaları kararsızdır, bu sebep ile uzun süre kullanılamazlar. Düşük gümüş derişimi dekoratif amaçlı kaplamalarda tercih edilir. Gümüş kaplamalarda alkali siyanür banyoları yaygın olarak kullanılmaktadır (Schlesinger, 2010).

2.2.4. Nikel Kaplama

Nikel (Ni) kaplama, dekoratif ürünlere uygulanan geleneksel en eski ve en önemli metal kaplamalardan biridir. Pirinç, çelik gibi metallerde ince bir astar görevi gören bakır film üzerine veya direk olarak endüstriyel olarak korozyondan korumak amacıyla kullanılmaktadır. Nikelin elektrot potansiyeli incelendiğinde, hidrojene göre 0.25 volt daha aktiftir. Nikelin hidrojen reaksiyonlarında oluşacak korozyona karşı dayanıklı olduğunu gösterir. Ortamdaki çözünmüş oksijen miktarındaki pozitif yönlü artış, nikelin korozyon hızını artırır (Tütün, 2017).

Nikel kaplama fonksiyonel, elektro şekillendirme ve dekoratif amaçlı olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Parlak siyah kaplamalarda nikel iyi bir kaplama malzemesi olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.3.).



Şekil 2. 3. Nikel kaplamanın kullanıldığı alanlar (Sahoo ve Das, 2011)

Güneş enerjisi panellerinde siyah kaplamalar yaygın olarak kullanılır. Aşınma direnci yüksek mekanik özelliklere sahip kaplama filmleri yüksek güneş enerjisi adsorplama kapasitesine de sahiptirler. Sıvı faz çökeltme veya gaz faz çökeltme ile hazırlanan siyah kaplamalar güneş enerjisi panellerinde ve dekoratif amaçlı alanlarda yaygın olarak kullanılır. Siyah krom ve nikel en önemli elektro galvenizli malzemelerdir. Buhar fazı biriktirme ile hazırlanan filmler titanyum alaşımları ve karbon bazlı maddeler içerir. Siyah krom, nikel, çinko, molibden ve fosfat bazlı alaşımlar sıvı faz birikimi ile elde edilirler. Yaygın olarak çeşitli endüstrilerde kullanılır (Takadom, 2010).

Siyah nikel kaplamalar elektrobiriktirme yöntemi ile hazırlanmaktadır. Sülfat ve klorür karışımli banyolar kullanılarak hazırlanabilmektedir. Siyah renk oluşması ZnS ve NiS bileşiklerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Şekil 2.4.) (Jeeva vd, 2016; Takadom, 2010).



Şekil 2. 4. Dekoratif amaçlı nikel kaplanmış jant (Anonim, 2020j)

2.2.5. Kobalt Kaplama

Korozyon önleyici performansının yüksek olmasından dolayı kobalt, kaplama işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tarım teknolojileri, otomotiv ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yağlayıcı olarak genelde organik maddeler kullanılır. Kuru yağlayıcı özelliği olmasından dolayı kobalt kaplama havacılık ve uzay bilimlerinde de kullanılmaktadır (Friedman vd, 2007).

2.2.6. Kalay Kaplama

Kalay, gümüş beyazlığında kolay şekil alabilir özelliğe sahip bir metaldir. Korozyona karşı yüksek direnç göstermesi ve lehimlenebilme özelliğinden dolayı birçok endüstriyel faaliyette tercih edilmektedir. Esneklik özelliğine sahip olmasından dolayı otomotiv ve tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır. Kalay kaplama işlemi toksik olmadığından dolayı beyaz eşya endüstrisinde kaplama seçenekleri arasında kullanılmaktadır. Elektro kaplamada yaygın olarak kullanılan metal türleri arasında yer almaktadır. Gıda ile temas eden metallerde dış yüzey kaplama olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca bakır için koruyucu bir kaplama yöntemi olarak kullanılır. Metal tabakların yüzeylerindeki çözünürlüğü arttırmak ve metallerin korozyondan korunması için kullanılır (Rudnik, 2013; Schlesinger ve Paunovic, 2010).

2.2.7. Krom Kaplama (Cr)

Krom (Cr) kaplama, metalin aşınma direncini arttırmak ve yüzeyini korozyona karşı daha kuvvetli hale getirmek için çoğunlukla kalıp, silindir gibi iş aletlerinin kaplanması için kullanılmaktadır. Bazı endüstri kollarında malzemenin ön temizliği için benzinle yağ alma işlemine tabi tutulduğu görülmektedir. Krom kaplama banyosunda isteğe göre farklı kalınlıklarda krom kaplama yapılır. Bu işlemlerden sonra yıkama ve temizleme işlemi ile krom kaplama işlemi sonlandırılmaktadır (Yılmaz, 2008).

2.2.8. Çinko Kaplama (Zn)

Sulu ortamda çinkonun (Zn) korozyon hızı çözülmüş oksijen miktarı ile yükselir. Çinko kaplamaların korozyon mukavemeti test edilip raporlanırken beyaz pas ve kırmızı pas direnci olmak üzere ayrı ayrı belirtilir. Genel olarak yapılan kaplamalarda, altındaki malzemenin oksijen ile temasını keserek malzemeyi korurken Zn için durum farklıdır. Zn malzemenin üstünü örterek değil, katodik olarak

korumaktadır. Çinko oksit beyaz renklidir. Çinko kaplı bir parça oksitlenmeye başladığı süre zarfında önce beyaz bir tabaka ile kaplanır. Çinkonun tüm yüzeyleri beyaz olarak oksitlendikten sonra demir kırmızı renkli oksitlenmeye başlar. Beyaz pas direnci pasivasyonun performansını, kırmızı pas ise çinkonun performansını tanımlar. Çinko diğer kaplamalar gibi olmayıp yumuşak bir yapıya sahiptir ve parmak izi kalmaması için el ile temastan kaçınılır (Tütün, 2017).

2.2.9. Lak Kaplama İşlemi

Ürünler kaplandıktan sonra hava ile temas etmesi sonucu oluşacak renk bozulmalarına karşı ince şeffaf ve renksiz lak ile kaplanmaktadır. Lak ile kaplama ürünlere koruyucu özellik kazandırmaktadır (Şekil 2.5.).



Şekil 2. 5. Lak kaplama işlemi (Timay A.Ş.)

Lak kaplama işleminden sonra havada kurutma ve fırınlayarak kurutma işlemlerinden birisi uygulanabilir. Hava ile kurutmada oda sıcaklığından faydalanılırken, fırınlayarak kurutmada belirli bir süre ve sıcaklıkta kurutma fırınlarında kurutulur. Yüksek sıcaklıkta kurutma işlemleri lak kaplamanın daha sağlam olmasını sağlar. Ürün çeşidine ve kullanım amacına göre bu iki yöntemden birisi uygulanmaktadır.

2.3. Kaplanmış Metallerin Kullanım Alanları

Metal kaplama endüstrisindeki teknolojik gelişmeler ve uygulama işlemlerindeki yeni yöntemlerin bulunması sonucunda birçok alanda kaplanmış metal kullanımı artmıştır. Tekstil endüstrisi metal aksesuarları, tarım makineleri üretimi, güneş enerjisi panelleri, tıbbi cihazlar, elektronik malzemelerin üretimi ve beyaz eşya

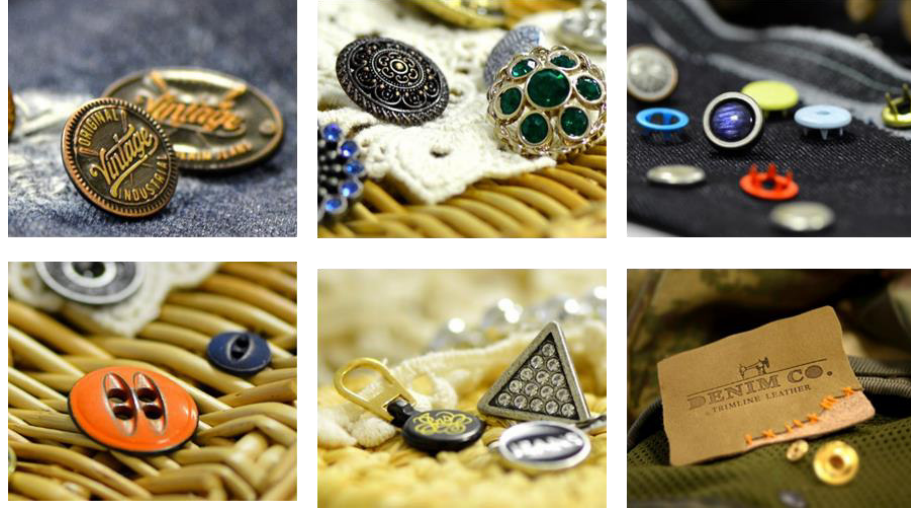
üretiminde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Kaplanmış metallerin kullanım alanları incelendiğinde doğrudan kullanıcıya temas etmesinden dolayı tekstil endüstrisinde metal aksesuarlar ön plana çıkmaktadır. Metal perçinler, düğmeler ve aksesuarlar dekoratif nedenlerle kullanılırsalar da fonksiyonel etkileri çok daha önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle kuvvetli ve uzun ömürlü olmaları için çeşitli kaplama yöntemleri uygulanmaktadır.

2.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Metal Aksesuarlar

Metal perçinler, düğmeler ve aksesuarlar dekoratif nedenlerle kullanılırsalar da fonksiyonel etkileri çok daha önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle kuvvetli ve uzun ömürlü olmaları beklenir. Genellikle hazır giyimdeki bazı parçaların yapıştırılmasında veya sabitlenmesinde kullanıldığı görülür. Ayrıca tekstil ürününe görsel bir katkı sağlarlar (Anonim, 2019a).

Tekstil sektöründe kullanım alanları dikkate alındığında farklı tipte aksesuarlar mevcut olduğu görülür. Günlük hayatımızda önemli bir yere sahip olan metal aksesuarlar süs amacı ile kullanılabilirdiği gibi bazı özellikleri sayesinde işlevsel olarak da kullanılmaktadır. Örneğin kot pantolon gruplarında sağlamlık ön plandadır ve genelde metal düğme kullanımı tercih edilir. Özellikle bayan mont ve ceketlerinde estetik görünüm ön plana çıkmaktadır. Farklı renklerde parlak veya mat metal düğmeler bazı ürünlerde broşlar tercih edilir. Bu endüstride malzemelerin istenilen özelliğe getirilmesi, dekoratif görünümlerinin ve aksesuarların kuvvetli hale gelmesi için kaplama yöntemleri uygulanır (Anonim, 2019a, 2019b, 2019e).

Tekstil endüstrilerinde genel olarak çitçit, perçin, rivet, elcik, rozet, broş, fermuar gibi metal ürünler kullanılmaktadır (Şekil 2.6.).



Şekil 2. 6. Örnek metal aksesuarlar (Timay A.Ş.)

2.4.1. Metal Aksesuarlarda Kullanılan Hammaddeler

Tekstil sektöründe kullanılacak metal aksesuar ürünlerinin hammaddeleri isteğe göre değişiklikler göstermektedir. Pirinç, bakır, sac, zamak ve paslanmaz gibi çeşitli kullanılan hammaddeler mevcuttur. Zamak ve pirinç genelde tüm metal aksesuar sektöründe tercih edilen hammaddeler arasındadır (Anonim, 2019b).

2.4.1.1. Zamak Hammadde

Saf çinkoya bakır ve alüminyum hammaddeleri ilave edilerek elde edilen alaşıma zamak ismi verilmektedir. Zamak hammaddeler korozyon, yüksek mekanik özellikleri, aşınma dirençleri ve kolay işlenebilir olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Düşük boyutsal toleransı, yüksek korozyon direnci, seri üretime elverişli olması, düşük döküm sıcaklıkları ile maliyet avantajı ve metalik akışkanlığının yüksek olması, uzun kalıp ömürleri ile kalıp maliyetlerinin stabil kontrol edilebilir olması sebepleri ile tercih edilmektedir. Otomotiv, yapı sektörleri, spor aletleri, hırdavat, dekoratif parçalar, beyaz eşya parçaları, oyuncaklar ara bağlantı elemanları gibi çeşitli endüstrilerde farklı malzemelerde kullanım alanları bulmaktadırlar. Zamak 2, 3, 5 ve 7 yaygın olarak kullanılmaktadır. Zamak alaşım ailesinde 8, 12, 27 gibi çeşitli derecelerde yer almaktadır (Anonim, 2011, 2012; Wanhill ve Hattenberg, 2005).

2.4.1.2. Pirinç Hammadde

Pirinç, bakır ve çinko metallerinin karışımı ile elde edilen bir alaşımdır. Mekanik olarak işlenebilmesi sebebi ile çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

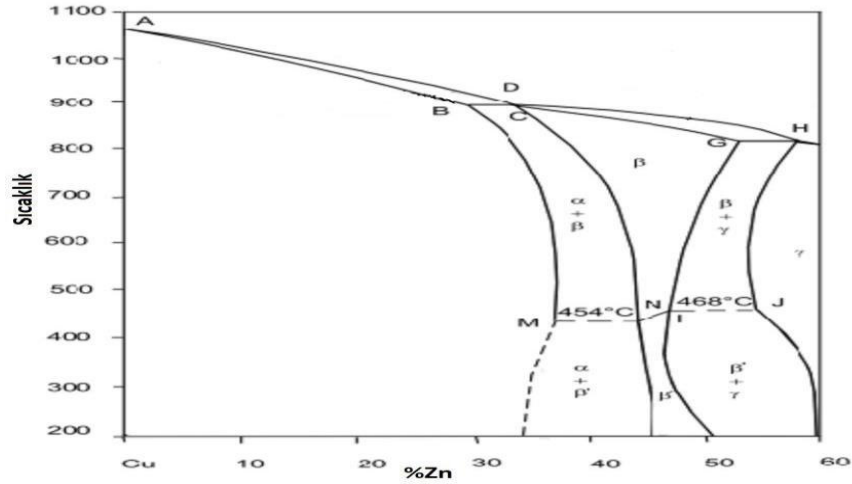
Alaşım içerisinde derecesine bağlı olarak %60 oranına kadar çinko yer alabilir. Ancak mekanik işlemlerde %50'den fazla çinko içeriğine sahip olan pirinç alaşımları kırılıgandır. Mekanik olarak işlenebilirliği içeriğindeki çinko miktarına bağlı olup 450 °C de %39 oranına kadar çinko içeriğine sahip olan alaşım saf bakır ile aynı yapıdadır (Konená ve Fintov, 2012). Bakır ve çinko ikili faz diyagramı Şekil 2.8'de gösterilmektedir.

Pirinç alaşımlarında çinko oranı arttığa, pirinç hammaddenin rengi altın sarısına doğru rengi açılır. Pirincin rengine bakılarak içeriğindeki çinko miktarı tahmin edilebilir (Şekil 2.7.).



Şekil 2. 7. rnek rulo pirinç hammaddeler (Anonim, 2020f)

Pirinç alaşımlarında genel olarak bakır ve çinko metalleri oransal olarak yer alsa da inkosuzlaşma tepkimesinin oluşumunu engellemek amacı ile %1 kalay eklenen %30 çinko içeren amiral pirinç ve korozyonu önlemek için alüminyum katkılı pirinçler mevcuttur (Anonim, 2019c).

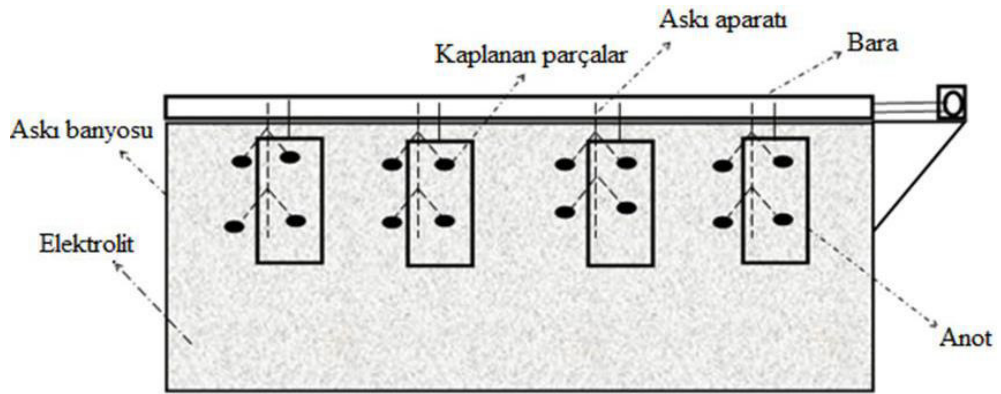


Şekil 2. 8. Bakır ve çinko ikili faz diyagramı (Konečná ve Fintová, 2012)

2.4.2. Metal Aksesuar Askı Kaplama Sistemleri

Askı kaplama sistemi genellikle metal aksesuar kaplama sistemlerinde ürünlerin yüzeyinin daha parlak çıkması istenildiğinde tercih edilmektedir. Dolap sistemlerinde ürünler birbirine temas ettiği için ürünlerin yüzeylerinde deformasyonlar oluşur. Buda parlak yüzeyli ürünlerin kullanımında istenmeyen bir durumdur (Dikici, 2009).

Askılara ürünler dizilir, kaplama banyolarının ortasında bulunan hareketli lamaya askılar takılır (Şekil 2.9.). Lamalar zamanla oksitlendiği için belirli periyotlar ile temizlenmesi gerekir. Oksitlenen lamalardan elektrik akımı iyi iletilmediği için kaplama verimi düşer. Ürünlerin boyutlarına ve çeşitlerine göre askı aparatları değişebilmektedir (Şekil 2.10.).



Şekil 2. 9. Örnek askı kaplama banyosu (Dikici, 2009) 2.9. OLACAK BOŞLUK BIRAKMA



Şekil 2. 10. Örnek askı aparatı (Timay A.Ş.) 2.10.

2.4.3. Metal Aksesuar Dolap Kaplama Sistemleri

Dolap kaplama sistemleri genel olarak silindirik bir tambur ve çözeltinin yer alacağı bir de tanktan meydana gelir. Bu sistemde anotlar askı kaplama sisteminde olduğu gibi tankın çevresinde yer alan lamalara takılır. Tamburun kenarlarında ve iç kısmında bulunan bakır kablolar, bloklar ise katot ile temas halindedir. Kaplama yapılacak ürünler tambur içerisinde bulunan kaplama kimyasalları ile temas edecek şekilde yerleştirilir. Redüktör yardımı ile tambur hareket etmeye başlar. Tambur içindeki ürünler yer değiştirerek tüm ürünlerin kaplanması sağlanır (Dikici, 2009).

Kimyasal maddelerin kullanımından dolayı tambur ve elektrolit çözelti tankı polipropilen malzemelerden yapılır. Küçük parçaların kaplanması ve zamandan tasarruf için genelde dolap kaplama sistemleri tercih edilir (Şekil 2.11.).

Dolap kaplama sistemlerinde aynanda birden fazla ürün kaplanabilir. Bu gibi durumlarda ürünlerin birbirinin içine girmesi engellenir. Dolap sistemlerinde tamburların aşırı yük altında bırakılmaması, hafif yapıdaki ürünler ile ağır yapıdaki ürünlerin aynı tambura konulmaması gerekir.

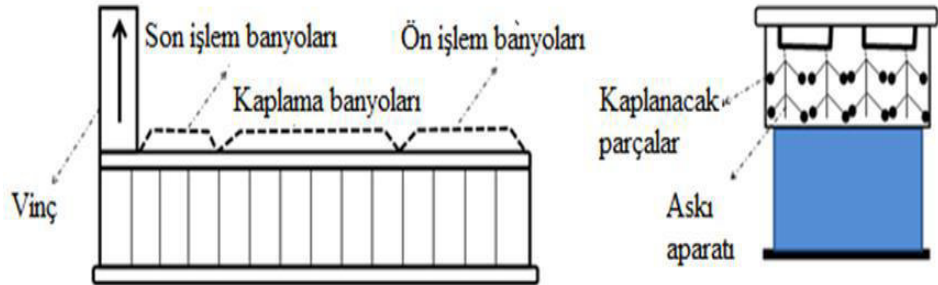


Şekil 2. 11. Örnek dolap kaplama sistemi (Anonim, 2020g)

2.4.4. Metal Aksesuar Otomatik Kaplama Sistemleri

Başka endüstrilerde olduğu gibi metal kaplama endüstrilerinde de ihtiyaçların oluşması sonucu teknolojik gelişmeler yaşanmaktadır. Kaplama sistemlerinde manuel sistemlerden otomatik sistemlere geçiş başlamıştır. İş akışı, verimliliği ve hızlı işlem süresi olan bu sistemler yaygın hale gelmektedir (Dikici, 2009).

Otomatik kaplama sistemlerinde kaplanacak ürünün özelliğine göre işlem süreleri ayarlanmaktadır. Ürünlerin sırası ile hangi banyolara gireceği belirlenmektedir. Bu sistemlerde zaman verimli kullanılmakta ve işgücü ihtiyacı azalmaktadır (Şekil 2.12.).



Şekil 2. 12. Örnek otomatik kaplama sistemleri (Dikici, 2009)

Metal aksesuar otomatik kaplama sistemlerinde yer alan elektronik bileşenlere belirli periyotlar ile bakım yapılması gerekmektedir. Sistemde oluşan arızalar giderilmez ise kaplama işlemi duracaktır (Şekil 2.13.).



Şekil 2. 13. Örnek otomatik kaplama sistemleri görünüşü (Anonim, 2020h)

2.4.5. Metal Aksesuar Yüzey Hazırlama İşlemleri

Metal hammaddelerin ortam şartları veya üretim süreçlerinde yüzeylerinde pas, kir, yağ oluşması kaplama işlemini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kaplama işlemi öncesinde uygun yöntemler ile yüzey temizleme işlemleri yapılır. Bu yöntemlerin tamamına yüzey hazırlama işlemleri denir.

2.4.5.1. Sıcak Yağ Alma İşlemi

Kaplanacak parçanın yüzeyinde bulunan yağ, toz, yabancı maddeler ve oksitler tamamen temizlenmesi gerekmektedir. Bu sebeple kaplanacak ürünler önce temizlenmelidir (Şekil 2.14.).

Metal aksesuar ürünleri kaplama işleminden önce birçok mekanik işlemde geçerler. Bu mekanik işlemler sırasında hammaddeler zarar görmemesi için yağ kullanılır. Kaplama işleminde ise bu yağ ve yüzeyde bulunan kirlere ürünlerin temizlenmesi gerekmektedir. Öncelikle alkali (bazik) ortamda sıcak yağ alma işlemi uygulanır (Çetinkaya, 2006).

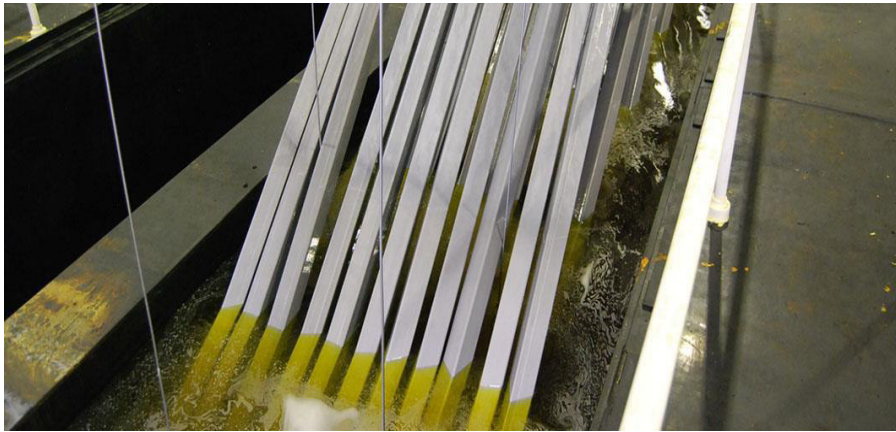
Alkali (bazik) sıcak yağ alma banyolarında $pH > 7$ değerinde olmalıdır. Banyonun bazik olması ürünlerdeki yağın ürün yüzeyine zarar vermeden sabunlaşmış ortamda temizlenmesini sağlamaktadır. Bu banyolarda genel olarak sodyum metasilikat, sodyum karbonat, sodyum siyanür, sodyum fosfat, sodyum hidroksit gibi kimyasallar kullanılmaktadır.



Şekil 2. 14. Sıcak yağ alma banyosu (Timay A.Ş.)

2.4.5.2. Asidik Temizlik İşlemleri

Metal aksesuar üretim süreçlerinde parçaların zarar görmemesi ve oksitlenmemesi için yağlanmış olsalar da sıcaklığın, nemin ve pH değerlerinin farklı olmasından dolayı çoğu zaman paslanmalar görülebilir. Paslanmalar kaplama işleminde ürünlerdeki akımları negatif yönde etkileyebilir, kaplayacak metalin yüzeylere tutunmasını engelleyebilir. Bundan dolayı ürünlerdeki pasların temizlenmesi gerekmektedir. Genelde bu banyolarda %20 ile %50 oranlar arasında sülfirik asit, nitrik asit kullanılmaktadır. Bu banyolara piklaj banyoları da denmektedir (Şekil 2.15.) (Çetinkaya, 2006).



Şekil 2. 15. Asidik temizleme işlemi (Timay A.Ş.)

2.4.5.3. Elektrolitik Yağ Alma İşlemleri

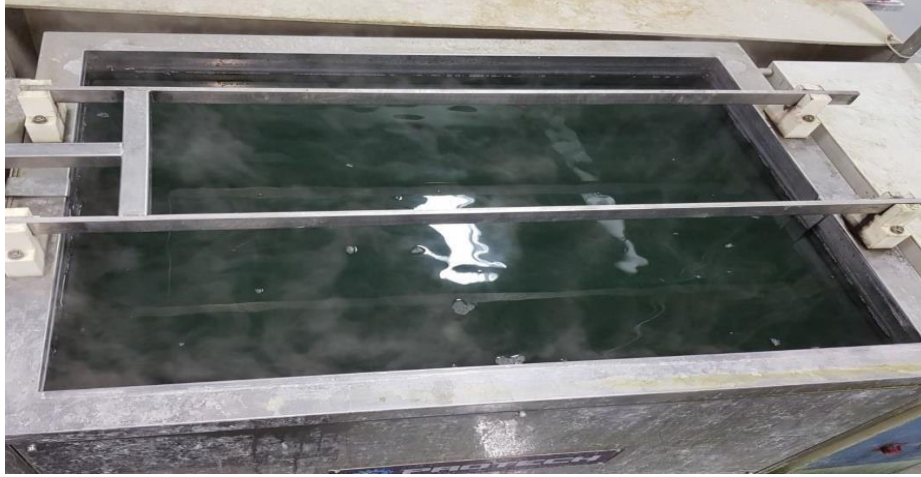
Fiziksel olarak gözle kontrol edilen parçalar pürüzsüz gibi gözükseler de aslında pürüzsüz değildir. Tüm yüzeylerde mikroskopik ortamda yapılan incelemelerde

mikro çukurların olduğu gözlemlenmiştir. Sıcak yağ alma gibi sistemlerde kullanılan kimyasal çözeltiler genellikle büyük moleküler boyutlarda olmaları sebebi ile yüzeylerdeki mikro çukurlarda biriken yağlar, yabancı maddeler temizlenmemektedir. Bu amaçla parçalar elektrolitik yağ alma sistemlerinde yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulur. Bu banyolar sıcak yağ alma sistemleri gibi alkali (bazik) özelliklerdedir. Bu sistemlerde işlemlerde su aktif rol oynamaktadır. Burada suyun elektrolizi sonucunda katot üzerinde hidrojen gazı açığa çıkar. Hidrojen gazı en küçük molekül boyutuna sahip olduğu için bu mikro çukurlar içerisinde oluşmaya başlamaktadır. Oluşan hidrojen gazı banyo yüzeyine doğru düşey yönde hareket ederken yüzeydeki mikro çukurlarda tutunan yabancı maddeleri sürüklemektedir. Çözelti içindeki az miktarda bulunan kimyasal maddeler bu yağı çözerek ortamdan uzaklaştırır (Çetinkaya,2006).

2.4.5.4. Ultrasonik Temizleme İşlemleri

Sağlıklı bir insan kulağının duyamadığı, yüksek frekanslı ses dalgalarına ultrasonik titreşimler denmektedir. Bu sistemlerde transducer çeviricisi kullanılmaktadır. Transducer elektrik enerjisi ile çalışan ve duyma sınırlarının çok üzerinde ses dalgaları üreten, elektrik enerjisini ses enerjisine çeviren sistemlerdir. Banyolarda bulunan çözeltiler ile temas halinde olan transducerin ürettiği ses dalgaları çözeltiyi aynı frekans değerlerinde titreştirmektedir. Oluşan titreşimler sonucu sıvının belirli bir frekansta karışması ve ürün yüzeylerinin temizlenmesi sağlanır. Temizlik esnasında genleşmelerden kaynaklı küçük kabarcıklar ve bazı noktalarda boşluklar oluşur. Bunlara kavitasyon adı verilmektedir. Ürün yüzeylerindeki kirler bu kabarcıkların sıkışması ile patlamaktadır. Ürün yüzeylerinde ulaşılamayan bölgelerin ve katı halde bulunan kirlerin temizlenmesinde etkili bir yöntemdir. Bu sebeple tercih edilmektedirler (Şekil 2.16.).

Ultrasonik temizleme işlemlerinde saniyede 20.000 ile 100.000 frekans aralığında uygulama yapılır. Daha düşük frekanslarda kavitasyon oluşumu daha yüksek olsa da gürültü üretmesi açısından dezavantaja neden olmaktadır (Dikici, 2009).



Şekil 2. 16. Ultrasonik yağ alma işlemi (Timay A.Ş.)

2.4.6. Durulama İşlemleri

Metal aksesuar kaplama işlemlerinde önemli işlemlerden biri de yüzey hazırlık ve banyolar arası geçişlerde durulama işlemlerinin yapılmasıdır. Durulama işlemi ne kadar iyi yapılırsa banyolarda bulunan kimyasalların ürün yüzeyleri ile diğer banyolara taşınması engellenmiş olur. Kimyasal taşınmanın engellenmesi, diğer banyo çözeltilerini olumsuz yönde etkileyeceği için işletme maliyeti açısından önemlidir. Taşınan kimyasallar banyo ömürlerini kısaltmakta, banyo verimini düşürmektedir. Genelde su ile durulama işlemleri uygulanmakta, durulama suları belirli periyotlarda değiştirilmektedir.

2.4.7. Metal Aksesuar Testler Ve Uygulamalar

Metal aksesuarlar tekstil ürünlerde kullanılacağı için kaplandıktan sonra yıkama, korozyona dayanım gibi çeşitli ömür testlerinden geçmektedir.

Metal aksesuarlar kaplandıktan sonra korozyona karşı dirençlerinin yüksek olması istenir. Bunu test etmek doğal ortam ve koşullarda uzun yıllar sürebilir. Doğal ortamlarda test sürelerinin uzun olacağından dolayı Uluslararası normlara sahip hızlandırılmış korozyon testleri uygulanmaktadır. Korozyon testlerinde genelde tuz püskürtülerek yapılan paslandırma testleri tercih edilir. Bu testlerde kullanılan cihazlarda kaplanan metal aksesuarlar sabit koşullar altında belirli bir açı ile cihazın içine yerleştirilir. Ürünlerin yüzeyine %5'lik tuzlu su püskürtülerek uygulama yapılır. Test sonucu doğrudan ürünlerin ne kadar sürede paslanacağını belirler (Şekil 2.17.) (Çetinkaya, 2006).



Şekil 2. 17. Tuz testi cihazı (Timay A.Ş.)

2.5. Metal Kaplama Endüstrisinin İnsan, Çevre Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Metal kaplama endüstrisi, hızla gelişen sanayi dalları arasında önemli bir yere sahiptir. Üretim faaliyetlerine bağlı olarak çıkan atıklar çeşitli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir ve yaşamımız için vazgeçilmez olan hava, su ve toprak kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Metal kaplama endüstrilerinde metal parçalar kaplama banyolarında kaplandıktan sonra durulama banyolarında yüzeyleri temizlenmektedir. Temizleme işlemi sırasında durulama sularına, kaplama yüzeyinde bulunan kaplama banyo çözeltisinin bir kısmı geçmektedir. Bu nedenle durulama banyo çözeltileri sürekli değiştirilerek sistemden uzaklaştırılır. Durulama suları çevre kirliliğine neden olan toksik ağır metaller (Cr, Cu, Cd, Pb, Ni, As, Sn, vb.), çeşitli kanserojen maddeler içermektedir. Ortaya çıkan atıksular, uygun bir arıtım yapılmadan deşarj edilirse içerdiği çeşitli toksik maddelerle hem çevreye hem de besin zinciri yoluyla insanoğluna zarar verebilmektedir.

2.5.1. Krom (Cr) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri

Canlı sistemlerinde bulunan toksik ve mutajenik metal iyonu olan krom (Cr), insan sağlığı üzerine ciddi zararlara neden olmaktadır. Uzun periyotlarda Cr maruziyetinde, karaciğer ve böbrekler zarar görebileceği gibi kan dolaşım sistemi ve solunum sistemi de büyük zarar görebilmektedir. Kısa süre ve düşük oranda Cr maruziyetinde ise mide ve deri rahatsızlığı görülebilmektedir. Cr daha çok sulu ortamlarda birikerek çoğalır. Bu durum Cr ile kirlenmiş ortamdaki su canlılarının tüketimi ile kroma maruz kalınabileceğini göstermektedir. Kişinin genetik yatkınlığına

bağlı olarak farklı organlarda kansere yol açabilmekte ve en temel kanserojen etkisi akciğerler üzerinde gözlemlenmiştir.

Cr maruziyeti bitkilerde ise kökler ile mineral alımı, fotosentez ve solunum gibi önemli bitki metabolizması ve genel fizyolojik olaylara negatif etki ederek bitkinin gelişimini ve büyümesini engellemektedir. Tohum çimlenmesini durdurmaktadır. Enzimleri doğrudan etkileyerek oksidatif strese neden olabilmektedir (Doğan, 2017).

2.5.2. Nikel (Ni) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri

Canlı sistemlerinde bulunan toksik ve mutajenik metal iyonu olan nikel (Ni), insan sağlığı üzerinde, dermatolojik (alerjik), kanserojen ve solunum sistemine etkisi olarak üç ana grupta incelenmektedir. Derideki etkileşimi genellikle nikel içeren aksesuarların kullanımı ile ortaya çıkarken diğer yandan kalp damar sistemine de zararı vardır. Zararlı etkileri olsa da nikel ve tuzlarıyla zehirlenme vakaları çok nadir görülmektedir.

Baklagiller için 0,18-5 ppm aralığında önemli bir yere sahip olan nikel, 5 ppm üzerinde zehirleyici etki göstermektedir. Kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında nikelin kimyasal bileşikleri A1 kanserojen kategorisinde yer almaktadır.

2.5.3. Çinko (Zn) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri

Canlı sistemlerinde bulunan çinko (Zn), diğer ağır metallere göre daha düşük zehirliliğe sahiptir (Ergene, 2013). 200 mg/l'den fazla çinko alınması çeşitli problemleri beraberinde getirmektedir. Karın ağrısı, kusma ve mide bulantılarına sebep olmaktadır. Belirli bir süre yüksek oranda çinko alımına maruz kalınması sonucunda demir eksikliği, bağışıklık bozukluğu gibi sorunlar ortaya çıkar.

2.5.4. Kadmiyum (Cd) Kaplama Atıksularının Zararlı Etkileri

Canlı sistemlerinde bulunan toksik ve mutajenik metal iyonu olan kadmiyum (Cd), insanlar üzerinde böbrek taşı oluşumuna ve kalsiyum metabolizması bozukluklarına sebep olabilir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) Cd ve Cd bileşiklerini kanserojen olarak sınıflandırmıştır.

Cd maruziyeti bitkilerde ise bitki köklerinin kahverengileşmesi, bitkinin gelişmesi ve büyümesinin yavaşlaması ve bitkinin ölümü gibi ciddi zararlara sebep

olmaktadır. Klorofil biyosentezi faaliyetini durdurarak fotosenteze engel olabilmektedir (Doğan, 2017).

2.6. Metal Kaplama Endüstrilerinde Atıksu Karakterizasyonu

Nüfus artışı, teknolojik gelişmeler ile yeni ihtiyaç ve beklentiler ortaya çıkmaktadır. İhtiyaç ve beklentilerin karşılanması için mevcut endüstri dalları hızla büyümüş, yeni endüstri dalları ortaya çıkmıştır. Endüstrileşmenin olumlu sonuçları olduğu kadar olumsuz sonuçları da bulunmaktadır. Doğal kaynakların tüketimi, verimsiz kaynak kullanımı, üretim faaliyetleri sonucu oluşan endüstriyel atıkların uygun yöntemler kullanılmadan doğaya bırakılması canlı yaşamını ve gelecek nesillere bırakacağımız doğayı tehdit etmektedir.

Metal kaplama endüstrileri su ve kimyasal madde kullanımı yüksek üretim süreçlerine sahiptir. Metal kaplama işlemlerinde kaplanacak metal ve kaplayacak metaller değişiklik gösterdiği için oluşan atıksular birbirinden farklı içeriklere sahiptir. Yıkama, temizleme, kaplama işlemleri esnasında oluşan kaçaklar atıksuların temelini oluşturmaktadır. Bu atıksular içerik bakımından kimyasal yan ürünleri ve kimyasal hammaddeleri de içermektedir. Ayrıca derişik asit çözeltileri, siyanürlü bileşikler, kromatlar, derişik halde bulunan alkali maddeler, çeşitli metal bileşikleri, yağ grupları, yüzey aktif maddeler ve askıda katı madde metal kaplama endüstrilerinde oluşan diğer atıklar olarak sayılabilir (Yılmaz, 2008).

Sulu atıklar olarak ortaya çıkan endüstriyel atıksular, endüstriyel tesislerde hammaddelerin üretim süreçleri sonucunda işlenmesi ve ürünlerin ortaya çıkması işlemlerinden kaynaklanan atıksular olarak tanımlanmaktadır. Bu atıksular yıkama üniteleri, ısıtma ve pişirme üniteleri, reaksiyon ürünleri, ayırma ve taşıma sırasında veya kalite kontrol işlemlerinden ortaya çıkabilmektedir. Çıkan atıksular endüstri türüne ve üretim süreçlerinde işlenen hammaddeye bağlı olarak farklı özellikler göstermektedir. Bazı oluşan endüstriyel atıksular organik içerikli olup kolayca biyolojik olarak arıtılması mümkünken, bazı oluşan endüstriyel atıksular ise yoğun inorganik içeriğe ve zehirleyici özelliğe sahip olabilmektedir.

Bu atıksular arıtım yapılmadan alıcı ortama ve çevreye deşarj edildiğinde oksijen azalması, inhibisyon, ötrofikasyon, patojenik etkiler gibi olumsuz sonuçlara sebep olmaktadır (Çakmakçı, 2010). Ayrıca metal kaplama, deri sanayi, madencilik faaliyetleri gibi bazı endüstrilerin atıksu deşarjında bulunan bakır, nikel, krom, çinko,

demir gibi ağır metaller sucul yaşamda toksik etkiye neden olmanın yanı sıra besin zinciri boyunca birikmekte ve insan sağlığını tehdit edebilmektedir (Tablo 2.2.) (Mendiate, 2010).

Tablo 2. 2. Endüstrilerde oluşan atıksularda bulunan ağır metaller (Sönmez, 2006)

	Otomotiv	Azotlu Gübre	Cam	Çimento	Deri	Metal	Petrol	Plastik Madde	Kağıt	Termik Enerji	Çelik	Tekstil
Krom	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x
Siyanür	x					x	x	x			x	
Bakır	x		x			x	x			x		
Nikel	x					x	x					
Demir	x		x			x	x			x	x	
Çinko	x	x	x	x		x	x	x		x	x	
Kalay	x		x								x	
Kurşun	x					x	x					
Kadmium	x					x	x					

Endüstriyel atıksuların insan ve çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamlara deşarj etmeden önce uygun standartların sağlanması gerekmektedir. Endüstriyel atıksuları kimyasal, fiziksel ya da biyolojik yöntemler ile arıtmak gerekmektedir (Woodard, 2001).

Ağır metallerin insan ve çevre sağlığı üzerindeki zararlı etkileri ortadan kaldırmak için günümüzde çeşitli arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Teknolojik gelişmeler ile bu yöntemler geliştirilmektedir.

2.7. Metal Kaplama Endüstrisinde Atıksu Arıtma Yöntemleri

Metal kaplama endüstrilerinde, kaplama işlemlerinden önce yüzey temizliğinde, kaplama işlemlerinden sonra ürünlerin durulanması ve yüzey aktivasyonunun bitirilmesi için pasivasyon yöntemi veya deiyonize su kullanılarak son durulama işlemi yapılır. Deiyonize su kullanılması ekstra yatırım maliyeti getirdiği için alkali veya asidik banyo sularının durulanarak temizlenmesinde genel olarak şebeke suyu kullanımı tercih edilir. Kaplama süreci birbirine bağlı süreçler olduğu için bir önceki proste yapılan temizlik işlemleri esnasında kullanılan kimyasal maddeler, kaplama

sırasında kullanılan kimyasal maddeler (kaplama çözeltileri) durulama sularına taşınır. Durulama suları yağ ve gres, organik bileşikler, solvent grupları, bakır, çinko, krom, kurşun nikel ve demir gibi ağır metaller içerebilmektedir (Qin vd., 2002).

Artan insan nüfusu, ihtiyaç ve beklentilerin artmasına bağlı endüstriyel gelişmeler ve teknolojik gelişmeler beraberinde çevre sorunlarını da getirmektedir. Su kirliliğine neden olarak su ekosistemi ve diğer canlılar üzerinde toksikolojik etkiye sahip ağır metaller tüm dünya tarafından yakından takip edilmektedir. Elektronik eşya üretimi, metal ve diğer kaplama endüstrileri ve deri üretim tesislerinde oluşan atıksularda kirletici ağır metaller bulunmaktadır. İnsan ve hayvanlar üzerinde çeşitli zararlara neden olan ağır metal iyonları yüksek toksisite derecelerine sahiptirler. Ağır metallerin sulardan giderilmesi için gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Membran filtrasyon, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve elektrokimyasal arıtma yöntemleri bu ağır metallerin giderilmesi için çeşitli endüstrilerde uygulanmış ancak yüksek maliyetli, yüksek kimyasal tüketimi veya kompleks uygulamalar gerektirmeleri gibi çeşitli olumsuz yönlerinin olduğu görülmüştür (Xiao, vd., 2012).

Cd, Cr, Cu, Ni, Zn gibi endüstriyel atıksularda bulunan toksik metaller besin zincirinin her kademesinde birikmeye eğilimi göstermektedir. Ağır metaller özellikle sucul ekosistemlerde canlı organizmalar tarafından absorblanmaktadır. Besin zinciri yoluyla kolaylıkla insan vücudunda geniş konsantrasyonlara ulaşabilir. Bu nedenle ağır metal içerikli atıksuların alıcı ortama deşarjından önce uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir.

Son yıllarda özellikle hem atıksu üretim miktarını kaynağında azaltmak hem de arıtılan atıksuların kalitesini artırmak için çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Tüm çalışmaların temelinde koagülasyon, flokülasyon, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve membran sistemler gibi teknikler üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kurniawan, vd., 2006).

Suyun kirlilik derecesinin genel olarak kullanım amacına göre deşarj yapılmadan önce istenilen düzeye herhangi bir ekosisteme zarar vermeyecek seviyeye getirilmesi atıksu arıtımının temel amaçlarındandır. Bunun yanı sıra atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan ekonomik, etkin ve kolayca kendini yenileyebilen bir metot olarak adsorpsiyon uygulanmaktadır. Karbon nano tüpler, aktif karbon, biyo-adsorbanlar gibi karbon içeriğine sahip maddeler son yıllarda ağır metal iyonu

gideriminde adsorpsiyon tekniklerinde aktif olarak kullanılmaktadır. Spesifik yüzey alanlarına sahip olması, mikro gözeneklerin verimli olması gibi avantajlar sağladığından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir (Xiao, vd., 2012).

Endüstrilerde ağır metallerin arıtılması için çeşitli arıtma yöntemleri uygulansa da verimsiz kullanımlar sonucu arıtma performanslarındaki düşümlere bağlı olarak kontrolsüz şekilde deşarj yapılan ağır metal içerikli atıksular insan sağlığı ve çevre üzerinde oluşturduğu zararlı etkilerinden dolayı dünyaca kabul gören bir çevre sorunu haline gelmiştir. Yüksek taşınabilirliği ve kanserojen özelliğinden dolayı altı değerlikli krom (Cr^{+6}) tehlikeli kirletici olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda özellikle altı değerlikli krom (Cr^{+6}) içerikli atıksuların deşarj limitlerinin sağlanabilmesi için kirletici giderimine yönelik kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değiştirici gibi teknikler çalışılmıştır. Tüm bu metodlar içerisinde adsorpsiyon, işletme maliyeti düşük ekonomik ve basit uygulama şekli ile endüstrilerde çokça tercih edilmektedir (Yuan, vd., 2013). Alıcı ortamlara deşarj edilen ağır metallerin tüm canlılar üzerindeki olumsuz etkisi, dünyada ağır metal deşarj limitlerinin milyarda bir seviyesi altında sınırlayan yönetmeliklerin gelişmesini ve uygulanmasını sağlamıştır. Alkali çöktürme en etkili yöntemlerden birisi olmasına karşı milyonda bir seviyelerinde giderim sağlamaktadır. İyon değiştirme yönteminde endüstriyel ve yeraltı sularının arıtımında kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Elektrostatik etkileşim esaslı basit iyon değiştirme prosesi ağır metal gideriminde spesifik değildir. Bu nedenle kirletici maddeler içeren atıksularda daha çok alkaliler ve alkali katyonlar (K^+ , Mg^{+2} , Na^+ , Ca^{+2}) arıtma verimini ciddi miktarda düşürür. Buna bağlı olarak işletme maliyetlerindeki artışlar, iyon değiştirme uygulamalarını tercih edilmez hale getirmektedir. Başka bir yöntem olarak kullanılan polimerik şelat değiştiriciler, yaşanan sorunları teknik olarak çözmekte ancak atıksulardaki ağır metal kirleticilerinin gideriminde çok yüksek maliyetli olmaktadır (Pan, vd., 2009).

Dünya genelinde bazı ülkelerin uygulamaları incelendiğinde Türkiye ve Tayland'da kaplama endüstrilerinde oluşan atıksuların arıtımı için kimyasal çöktürme yönteminin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. İnorganik madde konsantrasyonu yüksek atıksularda ağır metal gideriminde koagülasyon ve flokülasyonun en çok tercih edildiği ülkeler arasında Tayland ve Çin yer almaktadır. Flotasyon yöntemi Yunanistan ve ABD'de tercih edilmektedir. İyon değiştirme

yöntemi özellikle İspanya ve İtalya’da tercih edilen arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır.

Ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi farklı tipli membran prosesler Güney Kore ve Tayvan’da Cr^{+3} , Cd^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının gideriminde kullanıldığı görülmektedir (Kurniawan, vd., 2006).

2.7.1. Metal Kaplama Endüstrilerinde Kimyasal Çöktürme

Atıksularda kendiliğinden çökemeyen kolloidal yapıda kirletici maddeler bulunmaktadır. Sedimentasyon gibi yaygın olarak kullanılan çöktürme yöntemlerinde daha iri taneciklere sahip kirletici maddeler çöktürülürken, kolloidal maddeler sedimentasyon tanklarında tam olarak çöktürülemez. Bu nedenle atıksu arıtımında kimyasal çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme yönteminde, 1872 Yılından itibaren hem kolay erişilebilir olması hem de maliyetinin düşük olması nedeni ile kalsiyum hidroksit kimyasalı yaygın olarak kullanılmaktadır (Taşkın, 2016).

Kirletici madde moleküllerinin su ortamında bulunan iyonların tanecik yüzeyinde adsorplanması veya molekül uç kısmında bulunan reaktif gruplarının ayrışması ile elektriksel yüke sahip olurlar ve bu yükler genel olarak negatiftir. Atıksularda kolloidal yapıdaki kirletici parametreler su kütlesi içinde bulunan pozitif yükler ile dengelendiğinden birbirine yaklaşmaz, birbirlerini iterler. Kimyasal çöktürme işlemlerinde atıksuya eklenen katyonik özellik gösteren kimyasal maddeler ortamda pozitif iyon hareketlerini arttırarak zeta potansiyelini (itme kuvvetini) azalmaktadır. Kararlılığı bozulan kirletici madde molekülleri pıhtılar, yumaklar halinde çökmektedir. Koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde, pıhtılaşma yumaklaşma hızı ve verimi yüksek olduğu için yaygın olarak entegre sistem halinde kullanılmaktadır. (Davutluoğlu, 2008)

Metal kaplama endüstrilerinde ağır metal gideriminde kalsiyum hidroksit (kireç) gibi koagülantlar ile pH 11 civarında bazik ortam ayarlandıktan sonra atıksudaki çözülmüş ağır metal iyonları, kimyasal reaksiyona girerek çözünme katsayısı yüksek katı faza dönüşürler. Ağır metallerin genel olarak çöktürme işlemi tipik olarak hidroksit formunda meydana gelir. Ortalama 1000 mg/L’den yüksek ağır metal konsantrasyonuna sahip endüstriyel atıksuların arıtımında kalsiyum hidroksit ile çöktürme kullanılabilir. Kalsiyum hidroksit ile çöktürmenin en büyük avantajı prosesin basitliği, kullanılan ekipmanların ucuzluğu, kullanışlı olması ve diğer

koagülantlara göre maliyet avantajıdır. Uygun deşarj limitlerinin sağlanması için kimyasal çöktürme prosesinde yüksek miktarlarda kimyasala ihtiyaç vardır. Sistemde arıtma çamurlarının oluşumu, çamur giderimi için artan maliyeti beraberinde getirir (Kurniawan, vd., 2006).

2.7.2. Metal Kaplama Endüstrilerinde Koagülasyon Ve Flokülasyon

Koagülasyon işlemi (pıhtılaşıma), atıksu içinde çökemeyen kararlı halde bulunan koloidal kirletici maddelerin, kimyasal madde (koagülant) ilavesi ile kararlık halinin bozulduğu ve çökme işleminin gerçekleştiği sistemlerdir. Kirletici madde molekülleri genelde negatif yüklüdür, atıksu ortamında katyonik özellik gösterecek koagülant ilaveleri ile ortamda pozitif iyon hareketliliği arttırılmaktadır. Negatif iyon etkisi ile kirletici madde molekülleri arasında oluşan itme kuvveti (zeta potansiyeli) nötr seviyelere yaklaşarak azalmaktadır. Kararlılığı bozulan moleküller birbirleri arasında birleşerek çökebilen küçük gruplar (pıhtı) oluşturmaktadır. Kaplama endüstrilerinde oluşan atıksuların arıtımında alüminyum ve demir esaslı koagülantlar yaygın olarak kullanılmaktadır. (Ağırtmış, 2017)

Metal kaplama endüstrilerinde temel olarak koagülasyon işleminde eklenen koagülant kimyasalları tarafından koloidal partiküllerin, çökemeyen askıda katı maddelerin destabilizasyonuna devamında sedimantasyonuna dayanmaktadır. Koagülant kimyasalları ile kararlılığı bozulan partiküllerin küçük gruplar halinde belirli bir hidrolik bekleme süresinde ve mekanik karıştırıcılar yardımıyla pıhtı oluşturmasıyla tamamlanmaktadır (Çay, 2013).

Koagülasyon işleminden sonra flokülasyon işlemine alınan atıksu belirli bir süre yavaş karıştırılmaktadır. Koagülasyon işleminde pıhtılar haline gelen kirletici maddeler yavaş karıştırma işleminde bir süre karıştırılarak küçük tane ve pıhtıların birbirlerini çekerek büyük yumaklar (floklar) haline gelmesi sağlanmaktadır. Böylece kolay çökebilen bir yapı elde edilmektedir. Flokların daha verimli ve hızlı oluşması için yardımcı kimyasal maddeler (flokülant) ilave edilmektedir. Metal kaplama endüstrilerinde yaygın olarak polielektrolit kullanılmaktadır (Özdemir, 2020).

Koagülasyon ve flokülasyon yönteminde kimyasal tüketimlerin fazla olması yüksek işletme masrafı anlamına gelmektedir. Arıtma çamurlarındaki artış miktarı bu prosesin dezavantajlarından biri olarak görülmektedir (Çay, 2013).

Elektrokoagülasyon (EC) prosesinde, klasik koagülasyondan daha az arıtma çamuru oluşmaktadır. Kolloidal yapıda bulunan en küçük ağır metallerin gideriminde etkili olan bu yöntem klasik koagülasyon sistemine göre tercih edilmektedir. EC prosesi, elektroliz yöntemi kullanılarak anodun çözünmesi ile arıtımı gerçekleştirecek atıksu içerisinde yer alan kirleticilerin metal hidroksit floklarının oluşturulması prensibine dayanan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon, ve flotasyon gibi arıtma yöntemlerinin biri veya bir kaçının temel prensibine dayanan bu yöntem, kirleticilerin çok az çözünen hidroksitlere dönüşmesini sağlamaktadır (Kurniawan, vd., 2006).

Elektrokoagülasyon sistemleri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Oden ve Erkan (2018) tarafından yapılan çalışmada demir (Fe) elektrotlar kullanılarak hazırlanan elektrokoagülasyon sisteminde metal kaplama endüstrisinde oluşan atıksu arıtımı değerlendirilmektedir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, renk, toplam krom, nikel ve çinko olmak üzere beş parametre seçilmiştir. Akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve başlangıç pH değerinin arıtma verimine etkisi incelenmiştir. Optimum şartların belirlenmesi için cevap yüzeyi yöntemi kullanılmıştır (Oden ve Erkan, 2018).

Akım yoğunluğu 16-48 miliamper, elektroliz süresi 10-30 dakika ve başlangıç pH değeri 5-9 arasında seçilmiştir. Toplamda 15 deney yapılmıştır. Optimum koşullarda kimyasal oksijen ihtiyacı %76,2, renk %99,9, toplam krom %98,9, nikel %96,3 ve çinko %99,8 oranında giderimi sağlanmıştır. Tahmini modelleme sonuçları ile deneysel sonuçların birbirini doğrulamaktadır (Tablo 2.3.) (Oden ve Erkan, 2018).

Çalışmanın bulguları dikkate alındığında elektrokoagülasyon sistemlerinin ağır metal gideriminde etkili bir yöntem olduğu ve cevap yüzeyi yönteminin operasyonel parametreleri optimize etmek için kullanılacak güçlü bir yöntem olduğu görülmektedir (Oden ve Erkan, 2018).

Tablo 2. 3. Demir (Fe) elektrotu için optimum şartlar (Oden ve Erkan, 2018)

Faktörler	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	Renk	Toplam Krom	Nikel	Çinko
Akım Yoğunluğu (miliamper)	30	40	35	43	30
Reaksiyon Süresi (dakika)	30	20	30	30	30
Başlangıç pH Değeri	5	5	7,4	5	5
Tahmini Modelleme Sonuçları (%)	77,6	100	100	100	99,8
DeneySEL Sonuçlar (%)	76,2	99,9	98,9	96,3	99,76

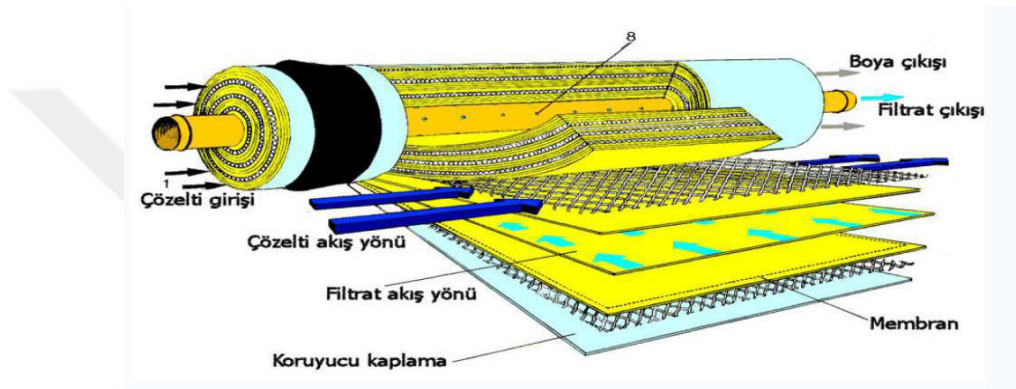
2.7.3. Metal Kaplama Endüstrilerinde Flotasyon

Metal kaplama endüstrilerinde flotasyon işleminde atıksuyun bulunduğu ortama belirli bir basınç ve süre ile verilen gaz kabarcıkları, kirletici katı maddelerin etrafına tutunarak onları düşey yönde yukarı doğru hareket ettirmektedir. İşlem tankı yüzeyinde toplanan kirletici katı maddeler mekanik bir sıyırıcı yardımı ile atıksudan uzaklaştırılmaktadır. Kirletici katı maddelerden ve ağır metallerden arıtılmış su, köpük seviyesinin alt kısmından alınmaktadır. Flotasyon işlemi su ve atıksu arıtımında lifler, algler, pigmentler, reçineli maddeler, yağ ve gres gibi çeşitli askıda bulunan kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. Bu yöntem aktif çamur ve kimyasal maddeler ile yumaklaştırılmış arıtma çamurlarının, kararlı hale gelmesinde de kullanılmaktadır (Çay, 2013).

Flotasyon sistemleri, biyolojik flotasyon (BF), çözünmüş hava flotasyonu (DAF), vakum flotasyonu (VF), elektroflotasyon (EF), dağılmış hava flotasyonu (DİF) olarak sınıflandırılmaktadır. Metal kaplama endüstrilerinde ağır metal içerikli atıksular için yaygın olarak DAF sistemleri kullanılmaktadır. Fiziksel ayırma yöntemleri arasında yer alsa da flotasyon yöntemi ile ağır metal giderimi çeşitli endüstrilerde kullanım için uygun yöntemler arasında yer almaktadır. Flotasyon sistemleri, partiküller için giderim veriminin yüksek olması, kısa hidrolik bekleme sürelerine sahip olması ve düşük işletme maliyeti avantajlarından dolayı tercih edilmektedir (Kurniawan, vd., 2006).

2.7.4. Metal Kaplama Endüstrilerinde Membran Filtrasyonu

Metal kaplama endüstrilerinde membran filtrasyonu askıda katı maddeler ve organik bileşikler için kullanıldığı gibi atıksularda bulunan ağır metal ve kirletici inorganik madde arıtımında da etkili bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Atıksudaki kirleticilerin partikül boyutuna bağlı olarak çeşitli membran filtrasyon sistemleri tercih edilmektedir. Membran filtrasyon sistemleri ağır metal gideriminde etkili olan arıtma yöntemlerine ek olarak ileri arıtma teknolojisi olarak eklenebilir (Şekil 2.18.) (Kurniawan, vd., 2006).



Şekil 2. 18. Spiral tipli membran görünüşü (Kurniawan, vd., 2006)

2.7.4.1. Metal Kaplama Endüstrilerinde Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyon (UF) sistemlerinde ağır metallerin atıksudan ayrılması için geçirgen özelliklere sahip membranlar kullanılmaktadır. Belirli bir basınç altında membran gözenek boyutundan büyük kirletici makro moleküller filtrede tutunurken, düşük molekül boyutundaki çözünenlerin ve suyun geçişine izin verilerek arıtma işlemi gerçekleşir (Kurniawan, vd., 2006).

UF, yarı geçirgen membran sistemlerinin kullanıldığı ters osmoz sistemlerinin prensibine çok benzeyen belirli bir basınç altında uygulanan metodudur. Ters osmoz sistemlerine kıyasla daha düşük basınç altında uygulama gerçekleşmektedir. Bileşiminde makro moleküller, koloidal yapıda kirletici maddeler bulunan atıksular bu yöntem ile arıtılabilmektedir. Bu değerli maddelerin geri kazanımı mümkündür ve istenirse konsantre hale getirilen kirleticiler yan ürün olarak kullanılmaktadır. Bu tip membran ayırma sistemleri özellikle son yıllarda oldukça geliştirilmiştir. Bu sistemler, termal ayırma sistemlerine göre daha az enerji harcamaktadır. Sistemin çalışması sırasında oluşan proses suyunu geri devretmesi, değerli ağır metallerin geri kazanabilme seçeneğini sunmaktadır (Çay, 2013).

Selüloz asetat, seramik malzemeler, alüminyum oksit, zirkonyum oksit, poliakrinonitril, polisülfan, poliyinilidin, ve florür UF sistemlerinde kullanılan başlıca malzemelerdir. Membran sistemi karakteristiklerine bağlı olarak 10 ila 112 mg/L metal konsantrasyonunda, pH 5 ve 9,5 aralığında, 2-5 bar işletme basıncı altında ağır metal gideriminde mevcut kullanılan arıtma yöntemlerine ek ileri arıtma teknolojisi olarak kullanılan UF ile %90'dan daha fazla giderim verimine ulaşılabilir (Çay, 2013).

Ultrafiltrasyon sistemleri yüksek sıkıştırma yoğunluğundan dolayı kurulacak bölgede daha küçük yer kapladığından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Sistem ne kadar iyi çalışırsa çalışsın membran filtrelerinin zamanla kirlenmesinden dolayı UF sistem performansı azalır, bu nedenle atıksu arıtım uygulamalarında kısıtlı bir yere sahiptirler. UF sistemlerinde kirlenme, basınç ihtiyacında artış gibi olumsuz yönler işletme maliyetlerine yansımaktadır. Bu yüzden ilk tercih olarak kullanılmamaktadır (Kurniawan, vd., 2006).

2.7.4.2. Metal Kaplama Endüstrilerinde Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon diğer filtrasyon sistemleri ile kıyasla gözenek dağılım ve boyutundan dolayı ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında uygun endüstrilerde alternatif bir seçenek olarak uygulama alanı bulmaktadır. Membran tabakasının direncinden dolayı ultrafiltrasyona göre daha yüksek ters osmozdan daha düşük işletme basıncı ile çalışmaktadır. Ters osmoz sistemine göre daha büyük gözenek boyutlarına sahiptir. Bu tip membranlarda tek değerliğe sahip iyon gruplarının tutulma oranları oldukça yüksektir (Kurt, 2012).

Metal kaplama endüstrilerinde nanofiltrasyon diğer sistemlere göre farklı özelliklere sahiptir. Eleme ve elektriksel etkileri içinde barındırır. Çalışma prensibi gereği yüklü anyonlar arasında donnan potansiyeli oluşturularak atıksudaki ortak bulunan iyonların geri çevrimi daha sonraki süre zarfında meydana gelmesi sağlanmaktadır. Donnan potansiyeli (dengesi), iyonların buldukları ortamdan daha düşük konsantrasyonlu ortamlara geçişlerini engeller. Membran karakteristikleri dikkate alındığında pH 3 ile 8 değerinde ve 3 ile 4 bar basınç altında ağır metal giderimi mümkündür. Nanofiltrasyon uygulamaları ultrafiltrasyon ve ters osmoz sistemlerine göre daha az kullanılmaktadır (Kurniawan, vd., 2006).

Metal kaplama endüstrisi dışında su yumuşatma sistemlerinde, kuyu sularının arıtımında, tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılmaktadır (Kurt, 2012).

2.7.4.3. Metal Kaplama Endüstrilerinde Ters Osmoz

Metal kaplama endüstrilerinde ters osmoz sistemleri, suda bulunan makro moleküllerin ve çözünmüş halde bulunan iyonların ayrıştırılmasını esas almaktadır. Uçucu olmayan bir kirletici maddenin, yarı geçirgen bir membran ile yalnızca çözücüyü geçirmesi ile ayırma işlemi olursa çözücü madde çözelti içine geçme eğilimi göstererek mevcut çözeltiyi seyreltir. Örneğin bir sistem içinde tuzlu su ve saf su var olsun. Yarı geçirgen özelliğe sahip membran ile ayrılmak istenirse saf su, belirli bir basınç altında tuzlu su içerisine geçmeye başlar. Bu basınca genel adı ile osmotik basınç denmektedir. Mevcut sistemde tuzlu suyun bulunduğu bölüme osmotik basıncın tersi yönünde bir basınç eşit olarak uygulanırsa bu geçiş dudurulabilir. Çözeltinin bulunduğu bölümdaki uygulanan basınç kuvveti artırılarak osmotik basıncın üzerinde bir basınç kuvveti uygulanırsa tuzlu su içerisindeki su molekülleri tersi yönde hareket ederek çözücü tarafına suya geçmeye başlar. Bu olaya ise genel adı ile osmoz denir (Büyükgüngör, 1999).

Metal kaplama endüstrileri dışında ters osmoz'un başlıca eczacılık, içme suyu üretimi, hemodiyaliz tedavisi laboratuvarlarında ve son zamanlarda atıksuların geri kazanımında kullanılmaktadır (Gündoğdu, 2020).

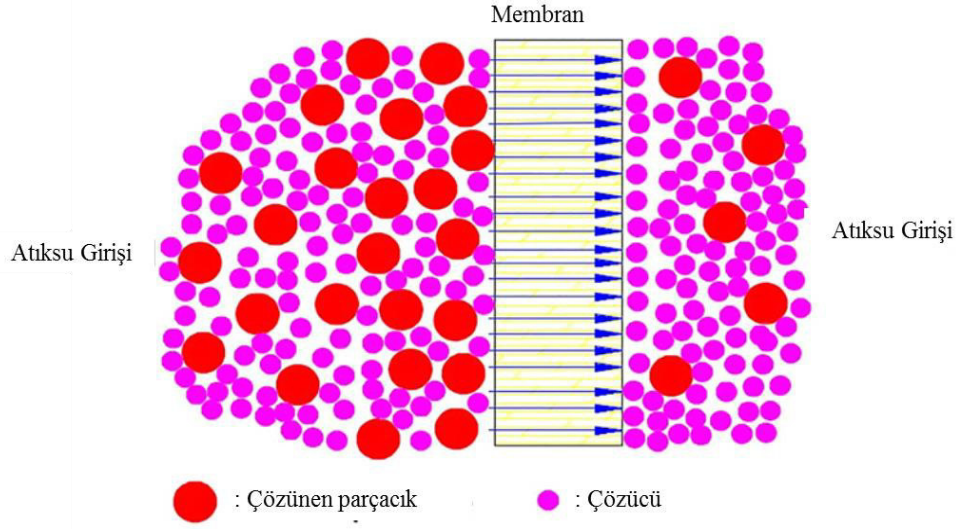
Sistem içinde uygulanan hidrostatik basınç, besleme çözeltisindeki var olan osmotik basınçtan daha büyük olduğu için sularda ve atıksularda bulunan katyonik bileşikler ayrılabilir. Ağır metal giderimi ile ilgili yapılan tüm çalışmalarda ters osmoz, NF ve UF kıyaslamaları yapılmaktadır. Materyal, yoğunluk, membran yükü, prozite, pürüzlülük gibi membranların karakteristiklerine bağlı olarak, ters osmoz sistemlerinde pH 3 ile 11 aralığında ve yaklaşık 4,5 ile 15 bar aralığında basınç kuvvetinde en iyi performansa sahiptir. Ağır metal gideriminde ters osmoz sistemlerinde kimyasal çöktürme sistemlerine oranla pH yerine basınç kuvveti temel parametredir. Yüksek basınçlarda daha fazla ağır metal giderimine karşı sistemin enerji ihtiyacı da paralelinde artmaktadır. Ters osmoz sistemlerinde yüksek tuz geri çevrimi, mekanik güç, yüksek sıcaklıklara dayanım, yüksek su akış hızı ve kimyasal denge gibi parametreler avantaj sağlar (Çay, 2013).

Ters osmoz sistemlerinde suyun geri kullanımı aynı zamanda deşarj standartlarına uygun su çıkışı sağlamaları endüstrilerde kullanım alanlarını artırmıştır. Sağladığı avantajlara göre ters osmoz sistemleri küçük boyutta gözeneklere sahip

olmasından kaynaklı askıda katı maddeler ya da mevcutta bulunan klor gibi inorganik maddeler tarafından kirlenmeye, tıkanmaya yatkındır. Bu kirlilik membran sisteminin yenilenmesi anlamına gelir ve işletme maliyetlerine ciddi bir etkisi vardır. Kirliliğe bağlı olarak geçirgen akım hızının azalması ile arıtım verimi de azalmaktadır. Deneyimli personel ihtiyacı, kalsiyum sülfat (CaSO_4) ve kalsiyum karbonat (CaCO_3)'ın artması diğer dezavantajlar arasında sayılmaktadır. Membran seçiminde özellikle atıksuyun karakteristikleri iyi analiz edilmeli ve atıksuyun içeriği iyi belirlenmelidir. Sistemin pH dengesi ve sıcaklıkları belirlenmelidir. Ayrıca membranların sistem içinde kullanılacak çözelti ile uyumlu olması gerekmektedir (Kurniawan, vd., 2006).

Genel olarak membran sistemleri gözenek boyutlarına göre sınıflandırılmaktadır. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz sistemleri yaygın kullanım alanları bulmaktadır. Arıtma verimi membranın basıncına, sıcaklığına, geçirgenlik özelliğine ve atıksu konsantrasyonuna bağlıdır. Membran filtrasyon sistemleri ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Son yıllarda polimerik membranların kullanım alanları yaygınlaşmıştır. Sahip oldukları esneklik, mekanik bütünlük, kolay kurulum ve verimlilik gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. (Şekil 2.19.) (Shrestha, vd., 2021).

Shrestha vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada atıksudaki katyonların hızlı emilmesi için ultrafiltrasyon sisteminde suda çözünür polimerler geliştirilmiştir. Atıksuların arıtılmasında kullanılan bir diğer yeni çözümde süper adsorban polimerlerin kullanılmasıdır. Poliakrilonitrilin aşırı kopolimerleri üzerine arap zamkı ilavesi ile sulu çözelti elde edilir. Çeşitli yeni çalışmalar geliştirilmiştir. Potasyum manganat ve nitrik asit redoks indikatörü olarak kullanılır. Elde edilen bu polimer ile kurşun, bakır ve kadmiyum giderimi yüksek performanslarda sağlanmaktadır. Elde edilen polimer kapasitesi sırası ile kurşun 1017 mg/g, bakır 413 mg/g, kadmiyum 396 mg/g olarak belirlenmiştir. 0,2 M nitrik asit ile yapılan çalışmada kurşun %96, bakır %99 ve kadmiyum %99 verimle giderim sağlandı. Ağır metal gideriminde membran sistemleri performansı değerlendirilmiştir (Tablo 2.4.) (Shrestha, vd., 2021).



Şekil 2. 19. Membran sisteminde atıksu ayırma işlemi (Shrestha, vd., 2021)

Tablo 2. 4. Ağır metal gideriminde membran çeşitleri (Shrestha, vd., 2021)

Membran Sistemi	Arıtma Verimi
Spiral tip ters ozmoz	Ni %98,5 - Pb %97,5 - Cu %96
Polisülfon ve sodyum p-stirensülfonatın içerikli	Pb, Zn, Hg %95
Poliamid filmlili	Cr %95,76 - Cu %95,33 - Ni %94,99
NF90	Ni %99,2 - Cr %96,5
NF270	Ni %98,7 - Cr %95,7
Gölümü kompozit polietersülfon polimer	Cu %92
Çift katmanlı nanofiltrasyon	Mg %98 - Cd %95 - %93
Aromatik poliamid nanofiltrasyon	Cr %95 <
Pentablok kopolimer	Pb, Cd, Zn, Cu %98<

2.7.5 Metal Kaplama Endüstrilerinde İyon Değişirme

Metal kaplama endüstrilerinde iyon değişirme yöntemi temelde atıksu içerisindeki kirletici iyonların katı bir yüzey (reçine) ile temas etmesi ve elektrostatik kuvvetler ile tutulan benzer yüklü iyonlarla yer değişirmesi işlemine dayanmaktadır. Membran filtrasyon sistemleri gibi ağır metal içeren atıksuların arıtım yöntemleri arasında dünya çapında kullanılan ve tercih edilen bir yöntemdir. İyon değişirme proseslerinde katı ve sıvı arasındaki iyon hareketleri tersinir olarak sürekli yer değiştirebilir (Kurniawan, vd., 2006).

İyon değişirme yöntemi etkili ve düşük maliyetli olmasına rağmen çeşitli dezavantajları vardır. İyon değişirme prosesinde ortam yağ, gres, kil, organik

maddeler gibi çeşitli maddeler ile kirlenmektedir ve periyodik olarak temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme işlemleri bakım maliyetlerini arttırmaktadır. Değerli metallerin geri kazanım performansı temizlik işlemlerine bağlıdır (Shrestha, vd., 2021).

Fonksiyonu artırılmış nanopartiküller, atıksu arıtımında tercih edilmeye başlayan yaygın sistemlerden biridir. Ağır metal gideriminde etkili bir yöntemdir. Nanopartiküller kısa sürede daha verimli adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Diğer adsorbanlara göre geri kazanım verimi daha yüksektir. Çinko oksit, titanyum dioksit, seryum oksit nanopartikül (adsorban) olarak kullanılan başlıca kimyasallardır. Geniş yüzey alanlarına sahip olmaları ve zenginleştirilmiş içeriklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Zeolitler Zn, Ni, Cr, Cu, Cd gibi ağır metallerin iyon değişimi yöntemi ile arıtılmasında kullanılmaktadırlar (Shrestha, vd., 2021).

2.7.6. Metal Kaplama Endüstrilerinde Adsorpsiyon

Metal kaplama endüstrilerinde adsorpsiyon prosesi atıksu içinde çözünmüş haldeki kirleticilerin ve belirli bir adsorbent tarafından yüzeylerinde tutulmasıdır. Katı yapısı içinde bulunan kirletici iyonlar, çekim kuvvetlerinin etkisi ile dengelenmiştir. Katı yüzeyler üzerinde bulunan atomlar, çözelti içindeki dengelenmemiş kuvvetleri kendilerine doğru çekerler ve dengelemiş olurlar. Böylece atıksu içindeki katı maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Doğal olarak gerçekleşen fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde önemli role sahiptirler. Metal kaplama endüstrisinde genellikle adsorpsiyon prosesi, zararlı ve organik kirleticilerin uygun bir katı yüzeyine tutularak giderilmesi için kullanılmaktadır (Camcı, 2008).

Genel olarak hidroksil ve hidronyum iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyon yeteneği atıksuyun pH'ından etkilenir. Bazik veya asidik bileşiklere ait iyonizasyon derecesi adsorpsiyon prosesini etkilemektedir (Camcı, 2008).

Adsorpsiyon prosesi genellikle ısı veren egzotermik bir tepkime olarak gerçekleşir. Uygulamalar esnasında azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Uygulama esnasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda kristalizasyon veya yoğuşma ısıları mertebesinde kaldığı, kimyasal adsorpsiyon uygulamalarında ise reaksiyon ısısı mertebesinde kaldığı bilinir (Camcı, 2008).

Adsorpsiyon yüzey işlemi olarak kullanıldığında, büyüklük spesifik yüzey alanı ile orantılı olduğu bilinmektedir. Adsorplayıcı maddenin seçimi yapılırken partikül boyutunun küçük olmasına ve partiküle ait yüzey alanının geniş, çokça gözenekli yapıya sahip olması sistem verimini artırmaktadır (Camcı, 2008).

Adsorpsiyon ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Shrestha vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada nanoadsorbanlar yüksek performans ve düşük maliyet ile atıksu arıtımında etkili olarak kullanılmaktadır. Grafen, aktif karbon, karbon nanotüpleri, pirinç kabuğu ve zeolit yeni çalışılan adsorbanlar arasında alternatifleri oluşturmaktadır. Aktif karbon en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar arasındadır. Optimum şartlarda manganyum %88 oranında arıtmaktadır. Pb, Cd, Cu, Co, As, Hg, Zn gibi ağır metalleri %90 ile %100 arasında arıtma performansına sahiptir (Shrestha, vd., 2021).

Hidrojeller 3 boyutlu hidrofilik yapılara sahiptir. Suda şişen hidrojellerin yapılarına zararlı maddelerin girebilmesi için %10 oranında suya sahip olmaları gerekir. Çoğu durumda hidrojeller ilk durumuna geri dönebilir. Endüstri çeşitlerine ve ihtiyaçlarına göre pH'a duyarlı, sıcaklığa duyarlı, ışığa duyarlı hidrojel çeşitleri bulunmaktadır. Hidrojeller Cd, Cu, Fe, Mn, Co, Pb gibi ağır metallerin arıtımında etkilidir. Metal iyonlarını adsorbe ederek doymuş hidrojeller ortamın pH'ı düşürülerek desorpsiyon ile hidrojeller tekrar elde edilebilir (Shrestha, vd., 2021).

Lee vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada metal kaplama endüstrisinde oluşan atıksuların arıtılmasında adsorban olarak karbon köpüğü kullanılmıştır. Karbon köpüğünün adsorpsiyon kapasitesi ticari olarak kullanılan BC258 reçinesi ve Cuprisorb adsorban malzemesi ile kıyaslanmıştır. Ayrıca üç adsorban malzemenin sitotoksikite testleri yapılmıştır (Lee vd., 2016).

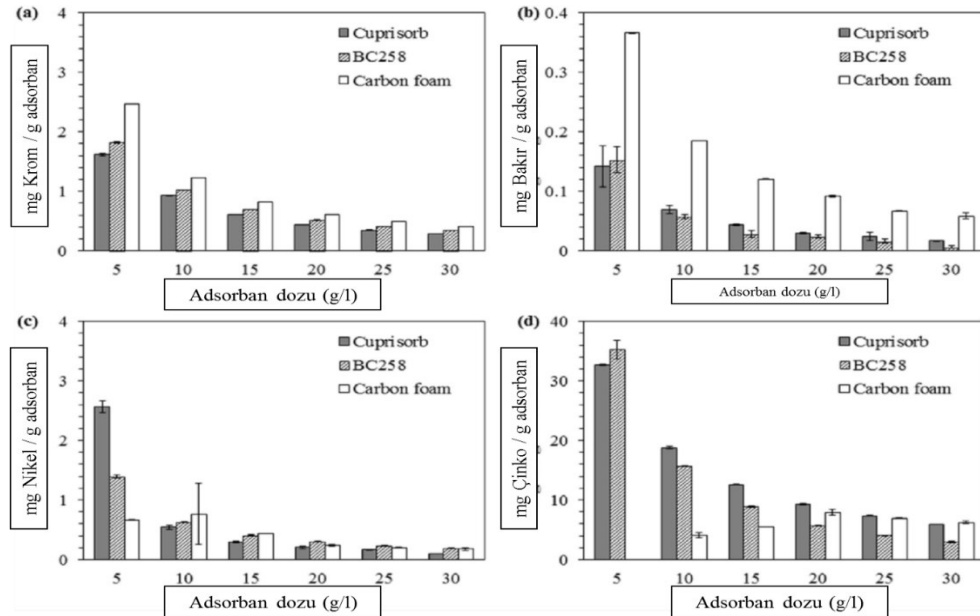
Asit ve alkali atıksular kompozit olarak toplanmıştır. Siyanür içerikli atıksular farklı noktadan kompozit numuneye karışmadan ayrı şekilde toplanmıştır. Atıksu karakteristiklerini belirlemek için analizler yapılmıştır (Tablo 2.5.) (Lee vd., 2016).

Tablo 2. 5. Atıksu karakteristik özellikleri (Lee vd., 2016)

Atıksu Tipi	pH	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	Zn (mg/l)	CN (mg/l)	KOİ _{min} (mg/l)
Kompozit Atıksu (Asit ve Alkali)	2,19	93,25	36,16	50,94	-	-	86,35
Siyanür İçerikli Atıksu	4,01	12,42	2,06	22,34	196,72	4,64	80,7

Adsorban malzemelerin yüzey morfolojisi incelendiğinde karbon köpüğünün %88,97 açık hücre yapısına sahip olduğu görülmüştür. Bu hücre yapısı gözenek ağının açık ve bağlantılı olduğunu göstermektedir. Bu da adsorban kapasitesinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. BC258 ve Cuprisorb adsorbanları pürüzsüz yüzeylere ve küresel şekillere sahiptir. Yapılan analiz sonucunda karbon köpüğünün yüzey alanı diğer adsorban malzemelere göre daha fazla olduğu görülmüştür (Lee vd., 2016).

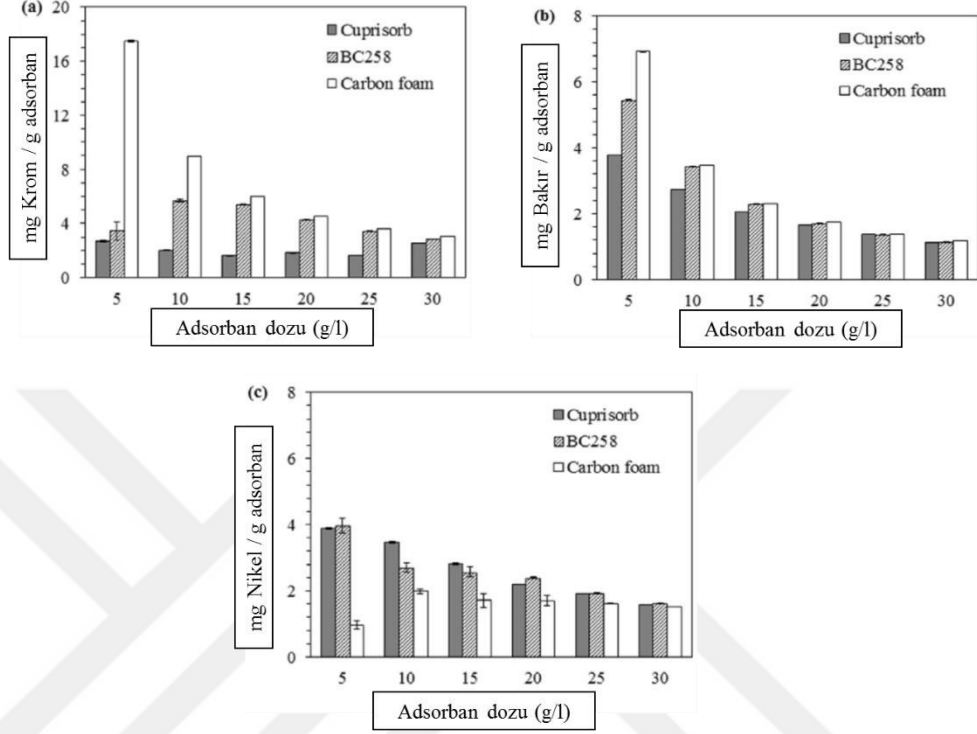
Sonuç olarak karbon köpüğü, BC258 ve Cuprisorb adsorban malzemeleri ile yapılan deneylerde, karbon köpüğü diğer malzemelere göre siyanürlü atıksuda Cr ve Cu gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorban dozu arttıkça Ni ve Zn gideriminde kabul edilebilir seviyeye geldiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.20.) (Lee vd., 2016).



Şekil 2. 20. Siyanür içerikli atıksuda adsorban malzemelerin ağır metal giderimi (Lee vd., 2016)

Karbon köpüğü kompozit (asitli, alkali) atıksuda Cr ve Cu gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorban dozu arttıkça Ni gideriminde kabul

edilebilir seviyeye geldiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.21.). Her iki atıksuda da yapılan çalışmalarda karbon köpüğü kapasitesinin diğer ticari ürünlere göre yüksek performansa sahip olduğu görülmüştür (Lee vd., 2016).



Şekil 2. 21. Kompozit (asit,alkali) atıksuda adsorbent malzemelerin ağır metal giderimi (Lee vd., 2016)

Sitotoksosite değerlendirmesi için yapılan analizlerde arıtma işlemlerinde kullanılacak adsorbentlerin insan hücresi üzerinde düşük etkilere sahip ve güvenilir olduğu görülmüştür. Karbon köpüğü, ağır metalleri arıtımında alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir (Lee vd., 2016).

2.7.7. Metal Kaplama Endüstrilerinde Biyosorpsiyon

Atıksuda bulunan kirletici maddelerin sulu çözelti ortamında biyokütle yüzeylerinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlanma işlemidir. Hücrel metabolizma faaliyetlerinden bağımsızdır. Biyosorpsiyon işlemleri genelde pH 3 ve 9 aralığında sıcaklık 4°C ile 90°C değerlerinde gerçekleştirilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun denge durumu optimum koşullarda biyosorbent partikül büyüklüğü 1 ile 2 mm arasında olduğu zaman gerçekleşmektedir. Optimum biyosorbent partikül büyüklüğü 1 ile 2 mm arasında olduğu zaman hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonun denge durumu çok hızlı bir şekilde elde edilir. Bu yöntem son yıllarda verimli ve çevre dostu

olarak kabul edilen arıtım yöntemidir. Çeşitli endüstrilerde oluşan atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (Dal, 2019).

Algler, mantarlar, bakteriler, mayalar biyosorbent olarak kullanılmaktadır. Shrestha vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada biyosorbent çeşitlerinin arıtma verimleri hesaplanmıştır. Analizler sonucu ağır metal gideriminde bazı biyosorbentlerin performansı değerlendirilmiştir (Tablo 2.6.) (Shrestha, vd., 2021).

Tablo 2. 6. Ağır metal gideriminde biyosorbent çeşitleri (Shrestha, vd., 2021)

Biyosorbent Çeşiti	Arıtma Verimi
<i>Psidium guajava</i> L. yaprağı pudrası	Cd %92
Pirinç kepeği	Cd %98,25 - Pb %99,25
Çam talaşı	Cd %90,21 - Pb % 95,25
<i>Bellamyia bengalensis</i> (CaCO ₃)	Cd 30,33 mg/g
<i>Chlorella vulgaris</i>	Cr %88,2
<i>Scenedesmus acutus</i>	Cr %87,1
<i>Dicerocaryum eriocarpum</i> (Sodyum ve potasyum klorür içerikli)	Zn %99,94 - Ni %99,87 - Fe %95,54 - Cr %96,21 - Cd %93,7

Mthembu vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada *bidens pilosa* ekilen bir hidroponik sistemde sülfatın giderimi değerlendirilmektedir. Sulak alanlarda, sülfat azaltıcı bakteriler ve makrofitler sülfat giderimi için kritik öneme sahiptir. Endüstriyel atıksudan sülfat giderimi için deneysel koşullarda iki hidroponik sistem kurulmuştur (Şekil 2.22.). Aynı miktarda kum ve çakıl ile kurulan sistemlerin ilkinde *bidens pilosa* ekilmiş, ikinci sisteme kıyaslama yapılabilmesi için ekilmemiştir. Sülfat konsantrasyonu 705 mg/l olan endüstriyel atıksu her iki sistemde incelenmiştir. 24 saatlik periyotlar ile sistem çıkışlarından alınan atıksuların pH değeri, çözülmüş oksijen miktarı, sıcaklık, kimyasal oksijen ihtiyacı ve sülfat parametreleri ölçülmüştür. 12 günlük (288 saat) ölçüm sonucunda *bidens pilosa* çiçeği ekili hidroponik sistemde sülfat konsantrasyonu ortalama 169 mg/l değerine düştüğü görülmüştür. *Bidens pilosa* çiçeği ile sülfat gideriminde %76'lık verim elde edilmiştir. *Bidens pilosa* ekili olmayan

hidroponik sistemde sadece kum ve çakıl ile sülfat gideriminde %56'lık verim (309 mg/l) elde edilmiştir (Mthembu vd., 2021).

Güney Afrika Su ve Sanitasyon Departmanı sülfat deşarj limitleri (250 mg/l) dikkate alındığında *bidens pilosa* ekili hidroponik sistem ile sülfat giderimi deşarj limitlerini sağlamaktadır. Sistemde bulunan sülfat giderici bakteriler sayesinde biyoremediasyon ortamı oluşmuştur. Uygulanan bu yöntem ile sülfat içeriği olan atıksuların arıtımı mümkündür (Mthembu vd., 2021).



Şekil 2. 22. *Bidens pilosa* çiçeği ekili hidroponik sistem (Mthembu vd., 2021)

Alsaadawi (2019) tarafından yapılan çalışmada KOİ ve sülfat gideriminde anaerobik haloalkalifilik bakterilerin kullanılması yoluyla bakterilerin farklı tuz konsantrasyonlarında ve alkali şartlarda (5 g/L NaCl, 15 g/L NaHCO₃) ve farklı karbon kaynaklarında (10 g/L Na₂CO₃, 5 g/L asetat ve 2.5 ml/L etanol) 30 °C sıcaklık uygulanmıştır. Çalışma sonucunda optimum şartlarda %72,72 KOİ ve % 63,39 sülfat giderimi sağlandığı belirlenmiştir (Alsaadawi, 2019).

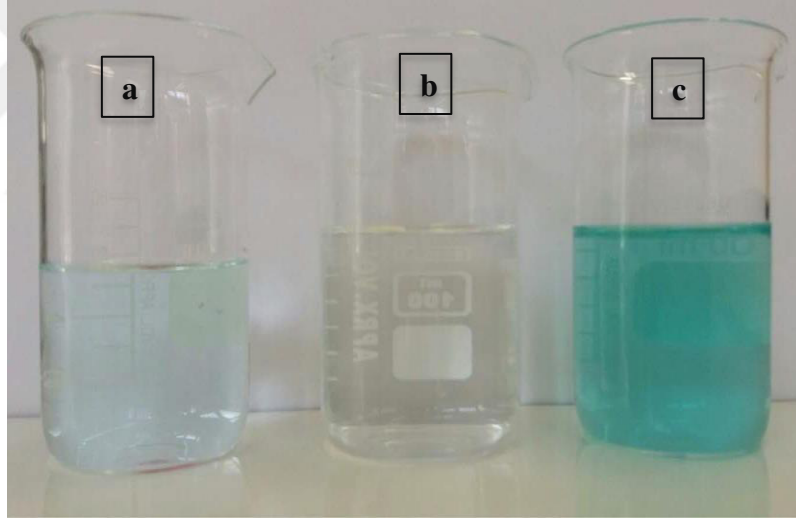
2.7.8. Metal Kaplama Endüstrilerinde Elektrodializ

Yüksek verim ve ekonomik olarak tercih edilen bir diğer arıtma yöntemi ise elektrodializdir. Elektrodializ ile arıtma işlemlerinde ağır metal giderimine ek olarak geri kazanım sağlamak mümkündür. İşlemleri bir diğer i bir diğer ekonomik arıtma yöntemlerinden biridir. Bipolar membran kullanılan elektrodializ sisteminde 40 saatlik çalışma süresi boyunca %99,3 demir, %99,1 çinko, %99 bakır, %84,9 niker, %70,6 krom, %95,8 kadmiyum ve %94,8 arsenik giderimi sağlanmaktadır (Shrestha, vd., 2021).

Scarazzato vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada metal kaplama işlemlerini sürdürülebilir ve temiz üretim yöntemlerine dönüştürmek ve daha az zararlı kimyasal

kullanılması amaçlanmaktadır. Siyanür tuzları olarak bilinen toksik bileşikler, alkali banyolarda tamamlayıcı ve yardımcı maddeler olarak kullanılmaktadır. İnsan ve çevre sağlığına zararlı olan bu tuzların çinko alaşımları kullanılarak siyanürsüz bakır alkali banyosunun geliştirilmesi ve oluşan durulama sularının konsantrasyonları artırılarak geri kazanımı hedeflenmektedir (Scarazzato vd., 2018).

Cu^{+2} iyon konsantrasyonu yoğun durulama sularında hidroksietiliden difosfonik asit (HEDP) şelatları ile konsantre bir çözelti elde edilmiştir. Elektrodializ yöntemi ile toplamda 5 kez uygulama yapılmış ve ilk oluşan durulama suları çözeltisine göre 5-6 kat daha yoğun bakır ve HEDP iyonu içeren konsantre çözelti elde edilmiştir. Demineralizasyon seviyesinin %90 civarına, iyon ekstraksiyon seviyesinin %80 civarına ulaştığı görülmüştür. Çalışma boyunca HEDP %2'den daha düşük bozulma göstermiştir. Bozulma oranının düşük olması oluşan yeni çözeltinin kararlılığını ifade etmektedir (Şekil 2.23.) (Scarazzato vd., 2018).

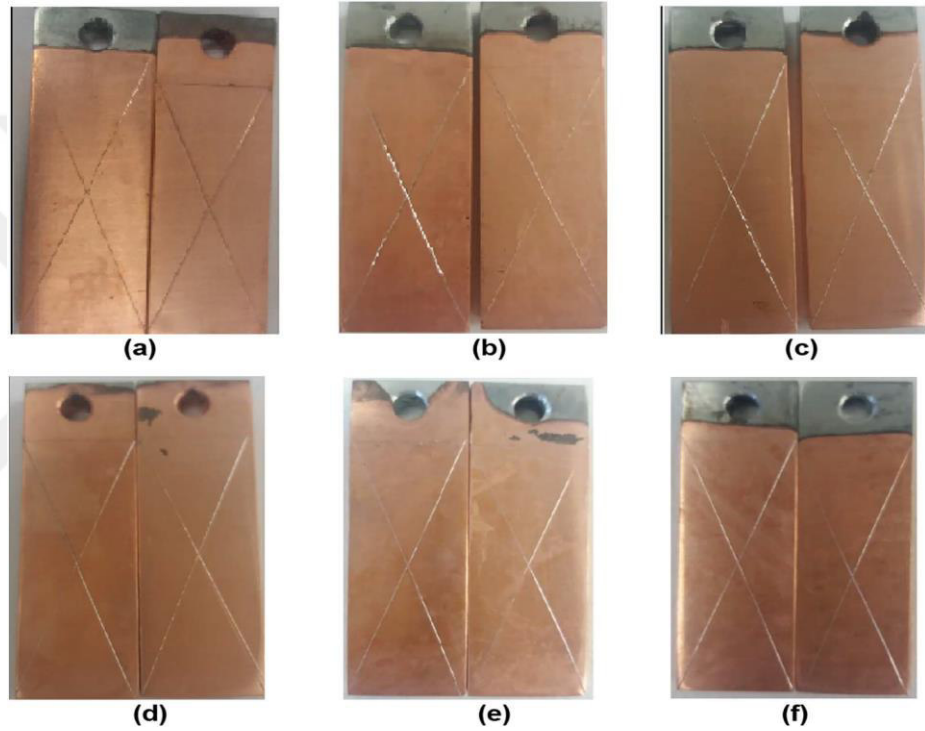


Şekil 2. 23. Durulama suyu(a), elektrodializ yöntemi ile arıtılmış su (b), şelatlama işlemi ile birlikte döngüsel elektrodializ yönteminden elde edilen konsantre çözelti (c) (Scarazzato vd., 2018)

Durulama atıksularına şelatlama ve elektrodializ uygulaması yapıldıktan sonra elde edilen yeni çözelti ile kaplama banyo çözeltisi arasında karışım oluşturulmuştur. %10, %20, %30, %40 ve %50'lik karışımlar ile zamak hammadde kullanılarak bakır kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama yüzeyleri tutunma testleri ve görüntü testleri ile incelenmiştir (Şekil 2.24.) (Scarazzato vd., 2018).

Sonuç olarak kaplama banyolarında oluşan durulama sularına şelatlama ve elektrodializ yöntemleri uygulandığında ağır metaller durulama sularından

ayrılmaktadır. Konsantr  çözelti ile tekrar kaplama yapmak mümkündür. Durulama sularının doğrudan atıksu olarak uzaklaştırılması yerine tekrar kaplama işlemlerinde kullanılması kimyasal tasarruflar ve daha az atıksu oluşması anlamına gelmektedir. Entegre sistemler ile kaplama banyolarında veya durulama banyolarından sonra bu sistemler kullanılabilir. Kaynağında atıksu oluşumunu azaltmak, oluşan atıksuları ve kimyasal içeriklerin geri kazanılması doğal kaynakları korunmasında önemli bir yere sahiptir. Elektrodializ, ağır metallerin arıtılması ve geri kazanılmasında alternatif bir yöntemdir (Şekil 2.24.) (Scarazzato vd., 2018).



Şekil 2. 24. Kaplama işleminden sonra ürünlerin görselleri, %100 kaplama banyosu çözeltisi (a), %90 kaplama banyosu çözeltisi (b), %80 kaplama banyosu çözeltisi (c), %70 kaplama banyosu çözeltisi (d), %60 kaplama banyosu çözeltisi (e), %50 kaplama banyosu çözeltisi (f) (Scarazzato vd., 2018)

Son yıllarda fizikokimyasal arıtma yöntemleri alternatif seçenekler ve avantajlar sunmaktadır. Düşük maliyet, işletme kolaylığı, ekonomik fizibilite ve esneklik avantajları arasında sıralayabiliriz. Ayrıca mevcut sistemlere kolay entegre edilmesi bu uygulamaların tercih edilmesine olanak sağlamaktadır. Biyolojik yöntemler üzerine çalışmalar son yıllarda çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Biyosorpsiyon ve aktif çamur gibi çeşitli biyolojik yöntemler en yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Basit kullanımları, düşük miktarda çamur üretimi, yüksek arıtma verimliliği ve rejenerasyon özellikleri biyosorbentlerin avantajları olarak sıralanmaktadır. Ancak pH

değişiklikleri, sıcaklığa bağımlılık, yüksek enerji gereksinimi ve bakım maliyetleri dezavantajları arasında sıralanabilmektedir. Elektrodializ ve fotokataliz gibi yöntemler atıksu arıtımında yeni teknolojiler arasında diğer yöntemlerdir ancak metal kaplama endüstrilerinde işletme maliyetlerinden dolayı tercih edilmezler (Tablo 2.7.) (Shrestha, vd., 2021).

Tablo 2. 7. Yeni teknolojilerin avantajları ve dezavantajları (Shrestha, vd., 2021)

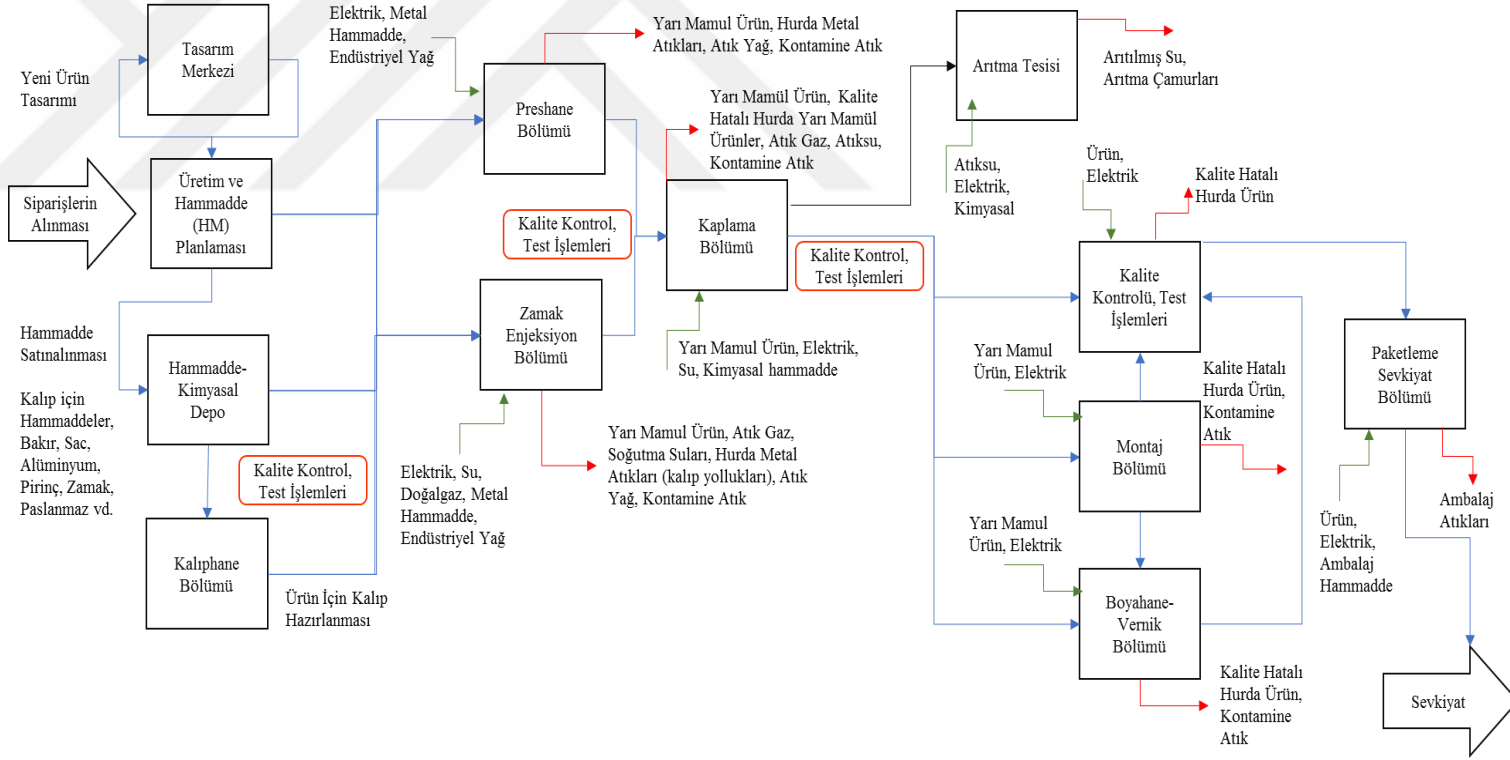
Yapılan Yeni Çalışmalar	Avantajları	Dezavantajları
Yeni Adsorbanlar ve Adsorpsiyon Yöntemleri	Düşük maliyetli, yüksek metal bağlama kapasiteleri, geniş pH aralığı, kolay işletilebilirlik, esneklik ve tasarım basitliği	Adsorban rejenerasyonu, küçük seçicilik, aşırı atık üretimi
Hidrojel	Kolay çalıştırılabilirlik, düşük maliyetli, daha etkili, biyolojik olarak parçalanabilir, yeniden kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir	pH, sıcaklık, konsantrasyon değişiklikleri
Nanopartiküller	Cu ve Cd arıtımında yüksek performans, düşük basınç ihtiyacı, sülfat tuzları ve sertlik iyonları için uygun	Yüksek yatırım maliyeti, kirlenmeye karşı bakım ve temizlik maliyetleri
Membran sistemleri	Organik ve inorganik atıkların uzaklaştırılması için uygun, küçük alan gereksinim, yüksek ayırma seçiciliği, düşük basınç	Yüksek işletme maliyeti, yüksek enerji tüketimi, membran tıkanması, yüksek konsantrasyonda çamur üretim
Biyosorpsiyon	Basit kullanım, ek besin gereksinimi yok, düşük miktar çamur, düşük işletme maliyeti, yüksek verimlilik, biyo-sorbent rejenerasyonu ve düşük KOİ	pH, sıcaklık
Elektrodializ	Yüksek ayırma seçiciliği, hızlı işlem süresi, ekonomik	Membran tıkanması, yüksek enerji tüketimi, yüksek çamur üretimi
Fotokataliz	Çamur üretimi yok, laboratuvar ölçeğinde etkili, metallerin yanı sıra organik kirleticilerde etkili, daha az zararlı atık ve yan ürün	Önemli miktarda oksijen gereksinimi, uzun işlem süresi, sınırlı uygulama alanı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

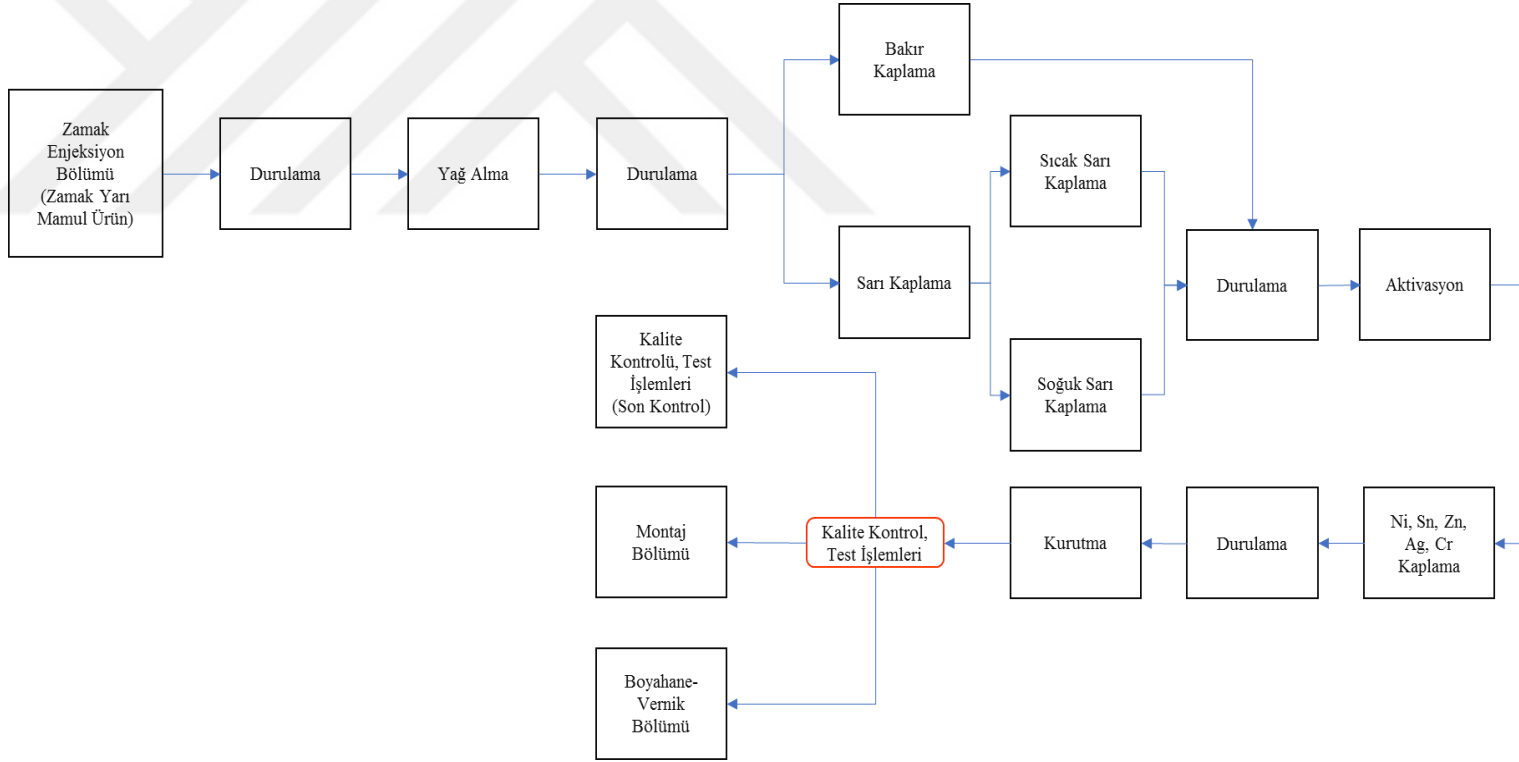
3.1. Çalışma Dizaynı

Çalışma Amasya İli, Merzifon Organize Sanayi Bölgesi'nde (MOSB) tekstil endüstrisine metal aksesuar üretim faaliyeti gerçekleştiren, Timay Çıtçıt Rivet ve Perçin Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi (Timay A.Ş.)'ne ait üretim süreçleri, kaplama bölümü ve arıtma tesisi dikkate alınarak hazırlanmıştır (Şekil 3.1.-Şekil 3.4.).

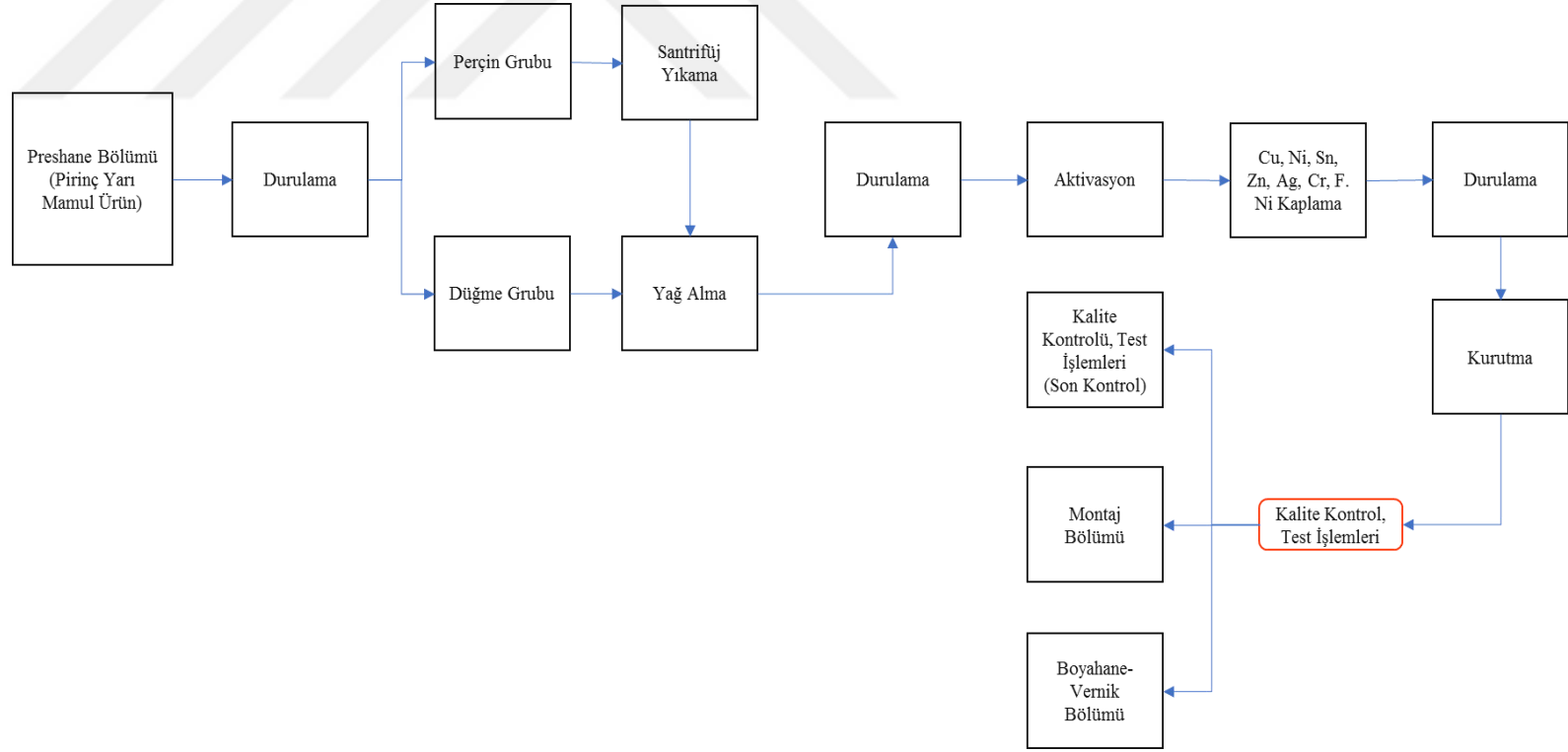
Haftalık üretim faaliyetleri Systems Analysis and Program Development (SAP) programı üzerinden kontrol edilerek üretim faaliyetinin yoğun olduğu günlerde kompozit numuneler alınarak, analiz edilmiştir. Arıtma tesisi giriş ve çıkış değerleri, analiz edilerek arıtma performansı ve performansı artırma seçenekleri üzerinde çalışılmıştır. Durulama banyolarında oluşan atıksuların kaskat sistemleri ile arıtma tesisine gönderilmeden tekrar kullanımı, kullanım periyotlarının arttırılması ve su tasarrufuna bağlı arıtma tesisi yükünün azaltılması incelenmiştir.



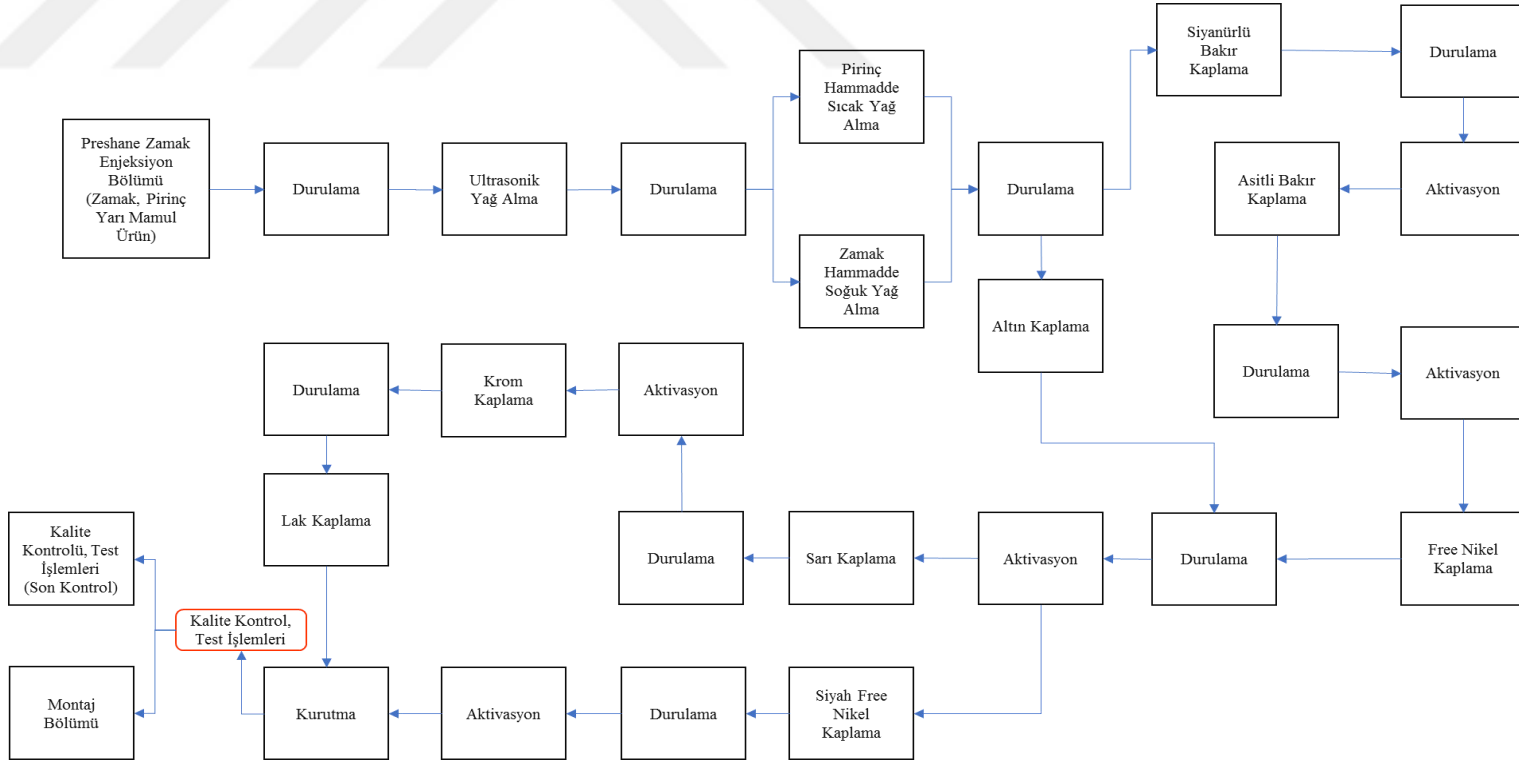
Şekil 3. 1. Metal aksesuar üretim süreci (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 2. Zamak hammadde dolap kaplama süreci (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 3. Pirinç hammadde dolap kaplama süreci (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 4. Pirinç ve zamak hammadde askı kaplama süreci (Timay A.Ş.)

3.2. Çalışma Alanı Üretim Süreçleri

Çalışma yapılan tesiste üretim faaliyetleri, müşteriler tarafından gelen sipariş talepleri dikkate alınarak, planlama bölümünde değerlendirilip iş emirlerinin hazırlanması ile başlamaktadır. Uygun hammadde ve ürün için desen kalıbı var ise üretim süreci için bir sonraki aşamaya geçmektedir. Uygun hammadde yok ise satın alma bölümü tarafından siparişler verilmektedir. Yeni ürün için desen kalıbı yok ise tasarım merkezi tarafından ürüne ait kalıp ve model tasarımları gerçekleştirilir, ihtiyaç duyulan hammaddeler satın alma bölümü tarafından siparişleri oluşturulmaktadır. Siparişi verilen ürünler, hammadde depo bölümünde uygun şekilde üretim süreci için muhafaza edilmektedir.

Yeni desen kalıbı üretimleri veya mevcut kalıpların bakım ve onarım işleri kalıphane bölümünde gerçekleştirilmektedir. Kalıphane bölümünde müşterinin istediği ürün özelinde desen kalıpları hazırlanır. Hazırlanan kalıplar ısıtma bölümünde 15-20 dakika fırınlarda bekletildikten sonra yağ içine atılarak şekillendirilir ve baskıya hazır hale getirilir.

Kalite güvence bölümü tarafından desen kalıbı kontrolü yapıldıktan sonra, preshaneye veya zamak enjeksiyon bölümüne kalıp teslim edilmektedir. Ürünlere ait kalıplar, kalıp raflarında muhafaza edilmektedir.

Ürüne ait hammadde bakır, sac, alüminyum, pirinç ya da paslanmaz ise fabrikaya şerit rulolar halinde gelmektedir. Şerit halinde gelen hammaddeler preshaneye bölümünde pres makinelerine monte edilen desen kalıplarında istenilen şekil, desen ve ölçüde basım işlemi gerçekleştirilmektedir.

Ürüne ait hammadde zamak ise zamak enjeksiyon bölümünde bulunan enjeksiyon makinelerine desen kalıpları monte edilmektedir. Külçe halinde gelen zamak hammaddeler enjeksiyon makinelerine ait ergitme potalarında ergitilerek, ürüne ait desen kalıplarında şekil, desen ve ölçüde basım işlemi gerçekleştirilmektedir.

Basım işlemi gerçekleşen yarı mamul ürünler kaplama bölümüne gönderilmektedir. Müşteriden gelen talep doğrultusunda istenilen kaplama rengine göre elektroliz yöntemleri ile kaplama işlemi gerçekleştirilir. Kalite güvence bölümü tarafından fiziksel ve renk uygunluğu kontrol edilerek onay veya ret işlemi gerçekleştirilmektedir. Onay işlemi gerçekleşen ürünlerin eğer alt parçası varsa (plastik

parçalar vb.) monte edilmek üzere montaj bölümüne iletilmektedir. Ürünlere ait alt parça montajı yok ise boyama işlemi için boyahane bölümüne, vernikleme işlemi için vernik bölümüne iletilmektedir. Müşteri tarafından talep edilen ürün kaplama işleminde doğrudan elde ediliyorsa, nihai ürün kontrolü için kalite güvence bölümüne iletilmektedir. Kalite güvence bölümü tarafından onay verilen ürün paketleme ve sevkiyat bölümüne iletilmekte, paketlenen ürünlerin sevk işlemi gerçekleştirilmektedir. Müşteriden gelen talep doğrultusunda kaplama işleminde nihai ürün elde ediliyorsa kalite kontrol işlemleri gerçekleştirildikten sonra paketlenen ürünlerin sevk işlemi gerçekleştirilmektedir.

Montaj bölümüne gelen ürünlere ait alt parçalar, dikey montaj makinelerinde belirli bir kuvvet uygulanarak ürün birleştirme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Montaj işlemi biten ürünler boyama işlemi için boyahane bölümüne, vernikleme işlemi için vernik bölümüne iletilmektedir.

Boyahane bölümüne gelen ürünler, boyama tepsilerine dizilen ürünler su şelaleli boya kabinlerine yerleştirilmektedir. Müşteriden gelen talep doğrultusunda boya hazır edim laboratuvarında uygun renk elde edilmektedir. İstenilen ürün rengine göre boyama işlemi gerçekleştirilmektedir. Isıtıcı bant fırınlarından geçirilerek kurutulan ürünler, pişirme fırınlarına yerleştirilmektedir. Ürüne ait süreler dikkate alınarak pişirme işlemi tamamlanan ürünler, kalite kontrollerinin yapılması için kalite güvence bölümüne iletilmektedir.

Vernik bölümünde tamburlu vernik makinelerinde verniği uygulanan ürünler ısıtıcı bant fırınlardan geçirilerek raflara serilip kurutulmaktadır. Kurduktan sonra raflardan toplanan ürünler kalite kontrollerinin yapılması için kalite güvence bölümüne iletilmektedir.

Kalite güvence bölümü tarafından iş emirlerine göre uygun olarak kontrol edilen tüm ürünler paketleme ve sevkiyat bölümüne iletilmektedir. Paketleme işlemi tamamlanan ürünler müşterilere sevk işlemi gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.5.-Şekil 3.12.).



Şekil 3. 5. Hammadde depo bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 6. Kalıphane bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 7. Preshane bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 8. Zamak enjeksiyon bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 9. Kaplama bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 10. Montaj bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 11. Vernik bölümü (Timay A.Ş.)



Şekil 3. 12. Boyahane bölümü (Timay A.Ş.)

3.3. Atıksu Numune Alımı ve Analiz Yöntemleri

Kaplama bölümünde, kaplama banyoları ve durulama banyolarında işlem gören ürünlerin sevki sırasında oluşan atıksular ayrı hatlar ile arıtma tesisine iletilmektedir. Kaplama bölümünde, günlük zaman dilimi (24 saat) dikkate alındığında iki vardiya (16 saat) çalışma gerçekleşmektedir. İki vardiyada üretim işlemi süresince toplam 30 m³ atıksu oluşmaktadır.

Arıtma tesisi performans değerlendirmesi için atıksu kaynaklarının zamana bağlı karakteristik değişim frekansının düşük olduğu ve iş yükünün en fazla olduğu gün belirlenmiştir. Atıksu karakteristik değişim frekansı düşük olduğu için giriş numuneleri, 15 dakikalık periyotlar ile toplamda 500 ml asidik ve 500 ml bazik olacak şekilde dengeleme ünitesi giriş hattından, 2 saatlik kompozit olarak alınmıştır. Arıtma tesisi atıksu çıkış (deşarj) numuneleri 15 dakikalık periyotlar ile toplamda 1000 ml olacak şekildedeşarj hattına giriş noktasından 2 saatlik kompozit numune olarak alınmıştır.

Tesise ait laboratuvar da enstrümental analiz yöntemleri ile atıksu analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, pH metre (Hanna HI 98127), termoreaktör (Nanocolor Heating Blocks Vario C2), spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazı ve cihaza ait hücre test kitleri (Merck) kullanılmıştır. Bu yöntemin ilk adımı kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam krom (Cr⁺⁶), toplam siyanür (CN⁻), demir (Fe⁺²), bakır (Cu⁺²) ve sülfat (SO₄⁻²) hücre test kitlerinin talimatlar doğrultusunda hazırlanmasıdır. Hazırlanan hücre test kitleri spektrofotometre cihazı ile ölçülmektedir. Ölçüm sonuçları kayıt altına alınarak arıtım verimi performans değerlendirmesi yapılmıştır.

3.3.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

İki adet hücre test kiti tabanında bulunan tortu karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti içine 3 ml atıksu numunesi, 2. hücre test kiti (şahit) içine 3 ml safsu eklenmektedir. Hücre test kiti içine atıksu ve saf su eklendikten sonra reaksiyon sonucu sıcaklığın artması el ile kontrol edilmektedir. Reaksiyon başladıktan sonra termoreaktör (Nanocolor Heating Blocks Vario C2) cihazına hücre test kitleri yerleştirilir. Termoreaktör cihazında 148 °C'de, 120 dakika ısıtılan hücre test kitleri, oda sıcaklığında 10 dakika soğumaya bırakılmaktadır. 10 dakika sonra hücre test kitleri karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan

sonra tekrar soğumaya bırakılmaktadır. Soğuma işlemi tamamlandıktan sonra, şahit olarak hazırlanan hücre test kiti spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazına yerleştirilerek, cihaz kullanım talimatları dikkate alınarak 163 numaralı yöntem seçilmektedir. Şahit numune ölçülerek kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra atıksu ile hazırlanan hücre test kiti cihaza yerleştirilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.2. Toplam Krom (Cr⁺³- Cr⁺⁶) Analizi

Atıksu numunesi pH metre cihazı (Hanna HI 98127) ile kontrol edilmektedir. Analiz öncesinde pH değeri 1 ile 9 arasında değil ise sodyum hidroksit (NaOH) veya sülfirik asit (H₂SO₄) ilavesi ile atıksu istenilen pH değeri arasına getirilmektedir. pH değeri ayarlama işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti içine 10 ml atıksu numunesi, içi boş 2. hücre test küveti (şahit) içine 10 ml safsu eklenmektedir. Toplam krom analizinde kalibrasyon sadece saf su ile yapılmaktadır. 10 ml atıksu ilave edilen 1. hücre test kitine 1 damla Cr-1K solüsyonu ve test setine ait ölçüm kaşığı ile 1 ölçek olacak şekilde Cr-2K ilave edilmektedir. Kapağı kapanan hücre test kiti karıştırılmaktadır. Reaksiyon başladıktan sonra termoreaktör (Nanocolor Heating Blocks Vario C2) cihazına 1. hücre test kiti yerleştirilmektedir. Termoreaktör cihazında 120 °C'de, 60 dakika ısıtılan hücre test kit, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmaktadır. Soğuma işlemi tamamlandıktan sonra 3. hücre test küveti içine 6 damla Cr-3K solüsyonu ilave edilmektedir. 3. hücre test kiti içindeki katı madde çözününceye kadar karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra ön işlemde geçmiş 1. hücre test kiti numunesinden 5 ml alınarak, 3. hücre test kitine ilave edilmektedir. Reaksiyon işlemi başladıktan sonra 1 dakika süre tutulmaktadır. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra 10 dakika sonra hücre test kitleri karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra şahit olarak hazırlanan 2. hücre test kiti (10 ml saf su) spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazına yerleştirilerek, cihaz kullanım talimatları dikkate alınarak 150 numaralı yöntem seçilmektedir. Şahit numune ölçülerek kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra atıksu ile hazırlanan 3. hücre test kiti cihaza yerleştirilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.3. Siyanür (CN⁻) Analizi

Atıksu numunesi pH metre cihazı (Hanna HI 98127) ile kontrol edilmektedir. Analiz öncesinde pH değeri 4,5 ile 8 arasında değil ise sodyum hidroksit (NaOH) veya hidroklorik asit (HCl) ilavesi ile atıksu istenilen pH değeri arasına getirilmektedir. pH değeri ayarlama işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti içine 10 ml atıksu numunesi, içi boş 2. hücre test küveti (şahit) içine 10 ml saf su eklenmektedir. Siyanür analizinde kalibrasyon sadece saf su ile yapılmaktadır. 10 ml atıksu ilave edilen 1. test kiti numunesine, test setine ait ölçüm kaşığı ile 1 ölçek olacak şekilde CN-1K ilave edilmektedir. Reaksiyon başladıktan sonra termoreaktör (Nanocolor Heating Blocks Vario C2) cihazına 1. hücre test kiti yerleştirilmektedir. Termoreaktör cihazında 120 °C’de, 30 dakika ısıtılan hücre test kiti, oda sıcaklığında soğumaya bırakılmaktadır. Soğuma işlemi tamamlandıktan sonra hücre test kiti karıştırılmaktadır. Karıştırma işlemi tamamlanan 1. hücre test kitine 3 damla CN-2K solüsyonu ilave edilmektedir. Ön işlemde geçmiş 1. hücre test kiti numunesinden 5 ml ve test setine ait ölçüm kaşığı ile 1 ölçek olacak şekilde CN-3K alınarak, 3. hücre test kitine, ilave edilmektedir. Hücre test kitinin reaksiyona girmesi için karıştırma işlemi uygulanmaktadır. Reaksiyon işleminin tamamlanması için 10 dakika beklendikten sonra şahit olarak hazırlanan 2. hücre test kiti spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazına yerleştirilerek, cihaz kullanım talimatları dikkate alınarak 190 numaralı yöntem seçilmektedir. Şahit numune ölçülerek kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra 3. hücre test kiti cihaza yerleştirilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.4. Demir (Fe⁺²) Analizi

Atıksu numunesi pH metre cihazı (Hanna HI 98127) ile kontrol edilmektedir. Analiz öncesinde pH değeri 1 ile 10 arasında değil ise sodyum hidroksit (NaOH) veya hidroklorik asit (HCl) ilavesi ile atıksu istenilen pH değeri arasına getirilmektedir. pH değeri ayarlama işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti içine 5 ml atıksu numunesi, içi boş 2. hücre test küveti (şahit) içine 10 ml saf su eklenmektedir. Demir analizinde kalibrasyon sadece saf su ile yapılmaktadır. 5 ml atıksu ilave edilen 1. test kiti numunesine, test setine ait ölçüm kaşığı ile 1 ölçek olacak şekilde Fe-1K ilave edilmektedir. Hücre test kiti karıştırıldıktan sonra reaksiyonun tamamlanması için 3 dakika beklenmektedir. Reaksiyon işlemi tamamlandıktan sonra şahit olarak

hazırlanan 2. hücre test kiti spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazına yerleştirilerek, cihaz kullanım talimatları dikkate alınarak 250 numaralı yöntem seçilmektedir. Şahit numune ölçülerek kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti cihaza yerleştirilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.5. Bakır (Cu⁺²) Analizi

Atıksu numunesi pH metre cihazı (Hanna HI 98127) ile kontrol edilmektedir. Analiz öncesinde pH değeri 4 ile 10 arasında değil ise sodyum hidroksit (NaOH) veya sülfürik asit (H₂SO₄) ilavesi ile atıksu istenilen pH değeri arasına getirilmektedir. pH değeri ayarlama işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti içine 5 ml atıksu numunesi, içi boş 2. hücre test küveti (şahit) içine 10 ml saf su eklenmektedir. Bakır analizinde kalibrasyon sadece saf su ile yapılmaktadır. 5 ml atıksu ilave edilen 1. test kiti numunesi içine 5 damla Cu-1K solüsyonu ilave edilmektedir. Hücre test kiti karıştırıldıktan sonra reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika beklenmektedir. Reaksiyon işlemi tamamlandıktan sonra şahit olarak hazırlanan 2. hücre test kiti spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazına yerleştirilerek, cihaz kullanım talimatları dikkate alınarak 180 numaralı yöntem seçilmektedir. Şahit numune ölçülerek kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti cihaza yerleştirilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.6. Sülfat (SO₄⁻²) Analizi

Atıksu numunesinde askıda katı madde varsa önce filtrelenir. Atıksu numunesi pH metre cihazı (Hanna HI 98127) ile kontrol edilmektedir. Analiz öncesinde pH değeri 2 ile 10 arasında değil ise sodyum hidroksit (NaOH) veya hidroklorik asit (HCl) ilavesi ile atıksu istenilen pH değeri arasına getirilmektedir. pH değeri ayarlama işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti içine 1 ml atıksu numunesi, içi boş 2. hücre test küveti (şahit) içine 10 ml saf su eklenmektedir. Sülfat analizinde kalibrasyon sadece saf su ile yapılmaktadır. 1 ml atıksu ilave edilen 1. test kiti numunesine, test setine ait ölçüm kaşığı ile 1 ölçek olacak şekilde SO₄-1K ilave edilmektedir. Hücre test kiti karıştırıldıktan sonra reaksiyonun tamamlanması için 2 dakika beklenmektedir. Reaksiyon işlemi tamamlandıktan sonra şahit olarak hazırlanan 2. hücre test kiti spektrofotometre (Spectroquant® Move 100) cihazına yerleştirilerek, cihaz kullanım talimatları dikkate alınarak 442 numaralı yöntem seçilmektedir. Şahit numune

ölçülerek kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra 1. hücre test kiti cihaza yerleştirilerek ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.7. pH Analizi

Atıksu numunesinde askıda katı madde varsa önce filtrelendir. Atıksuyun bulunduğu kap içinde her noktada aynı özelliği gösterecek şekilde (homojen dağılım) karıştırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Atıksu numunesi pH metre cihazı (Hanna HI 98127) ile kontrol edilmektedir. Cihaz prob uç kısmı atıksu numunesi içine daldırıldıktan sonra ölçüm işlemi gerçekleştirilmektedir.

3.3.8. Kaplama Bölümü Banyo Analizleri

Kaplama bölümü bakır hattına bağlı, soğuk sarı kaplama banyolarının veriminden dolayı, durulama sularında kimyasal hammadde kaçaklarının olduğu bilinmektedir. Durulama banyolarında oluşan atıksuların kaskat sistemleri ile arıtma tesisine gönderilmeden tekrar kullanımı, kullanım periyotlarının arttırılması ve hem su hem kimyasal tasarrufuna bağlı arıtma tesisi yükünün azaltılması amacı ile kaplama banyolarındaki çözeltilerin değişimleri analiz edilmiştir. Bu analiz sonuçları kaskat sistemlerinde kimyasal tasarruf miktarlarını belirlemek için kullanılmıştır.

Soğuk sarı kaplama banyolarında kullanılan kimyasallar arasında, sülfat içeriğinden dolayı bakır sülfat (CuSO_4) ve çinko sülfat (ZnSO_4) kimyasalları seçilmiştir. Bakır sülfat (CuSO_4) %60,2 ve çinko sülfat (ZnSO_4) %59,5 kütlece sülfat içermektedir.

GBY 201 ve GBY 202 soğuk sarı kaplama banyoları, kaplama işleminden önce banyo kuruluş değerleri bakır sülfat ve çinko sülfat miktarları GBY 201 ve GBY 202 25.000 mg/l olarak hazırlanmıştır.

Kaskat sistemi ile GBY 201 ve GBY 202 banyolarının üretim sürecinde olumsuz durum yaşanması, müdahale edilebilmesi ve sistemin aktif olarak çalıştığı sıradaki değişimlerin belirlenmesi için manuel su iletim hattı ile sisteme entegre edilmiştir. Manuel su iletim hattında mekanik vana kullanılmıştır. Bu vana kaplama banyoları ile kaskat sistemi arasındaki su iletimini açıp, kapatmaya yardım etmektedir.

08.06.2020 ve 12.06.2020 Tarihlerinde haftanın iki çalışma günü tüm kaplama hatlarında aynı iş yükü olduğu için kaskat sistemi kapalı durumdayken, GBY 201 ve GBY 202 banyoları analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları kaplama işleminden

sonra ürünlerin durulama hatlarına giderken banyolarda yaşanan kimyasal kayıpları göstermektedir.

13.07.2020 ve 16.07.2020 Tarihlerinde haftanın iki günü tüm kaplama hatlarında aynı iş yükü olduğu için kaskat sistemi açık durumdayken, GBY 201 ve GBY 202 banyoları analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları kaplama işleminden sonra ürünlerin durulama hatlarına giderken banyolarda yaşanan kimyasal kayıpları göstermektedir.

2020 Haziran ve 2020 Temmuz aylarında yapılan analiz sonuçları, kaskat sisteminin açık ve kapalı durumdayken banyolara etkisini göstermektedir. Kaskat sisteminin açık durumdaki analiz sonuçlarından, kapalı durumdaki analiz sonuçları çıkartılarak kimyasal tasarruf miktarları belirlenmektedir. Tasarruf miktarlarının arıtma tesisi performansına etkisi ölçülmüştür.

3.3.8.1. Bakır Sülfat (CuSO₄) ve Çinko Sülfat (ZnSO₄) Banyo Analizi

GBY 201 ve GBY 202 banyolarından alınan 4 ml kaplama çözeltisine, 4 ml amonyak (NH₃), 4 g potasyum sodyum tartarat (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) ilave edilmektedir. Çözeltinin üzerine 90 ml saf su ilave edilerek karıştırma işlemi uygulanmaktadır. Hazırlanan çözeltilerden 25 ml numune alınarak, saf su ile 100 ml'ye tamamlanır. Karışım işlemi gerçekleşen çözeltilere 1 g müreksit indikatörü (amonyum purpurat- C₈H₈N₆O₆) eklenir ve 0,02 M etilendiamin tetra asetik asit (EDTA- C₁₀H₁₆N₂O₈) ile titre edilir. Bakır sülfat kaplama kimyasalı, tedarikçisi tarafından sağlanan banyo özelindeki sarfiyat hesaplaması formülü kullanılarak gerçekleştirilir.

Hesaplama formülü: S: 0,02 M EDTA sarfiyatı. Düzeltme sabitleri, 3,177, 3,92 ve 2,5'tir.

$$\text{CuSO}_4(\text{mg/l}) = \frac{S \times 3,177 \times 3,92}{2,5} \text{ (Timay A.Ş.)}$$

3.3.8.2. Sodyum Karbonat (Na₂CO₃) Banyo Analizi

GBY 201 ve GBY 202 banyolarından alınan 10 ml kaplama çözeltisine, 100 ml 70°C saf su ilave edilerek karıştırılmaktadır. 35 ml %10'luk baryum nitrat Ba(NO₃)₂ çözeltisi ilave edilerek çökelti oluşumu sağlanmaktadır. Oluşan çökelti filtre kâğıdı ile süzülür ve 70°C saf su ile yıkanarak, 250 ml hacmine sahip erlene konulmaktadır. Oda şartlarında bulunan 100 ml saf su ilave edilerek, 4 damla metil oranj (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S) eklenmektedir. 1 N hidroklorik asit ile çözelti rengi turuncudan pembe renge

dönüşüncüye kadar titre edilmektedir. Sodyum karbonat kaplama kimyasalı, tedarikçisi tarafından sağlanan banyo özelindeki sarfiyat hesaplaması formülü kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Hesaplama formülü: S: 1 N Hidroklorik asit sarfiyatı, düzeltme sabiti 6,9'dur.

$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g/l}) = S \times 6,9 \text{ (Timay A.Ş.)}$$

3.3.8.3. Sodyum Siyanür (NaCN) Banyo Analizi

GBY 201 ve GBY 202 banyolarından alınan 10 ml kaplama çözeltisi, 100 ml'ye saf su ilave edilerek tamamlanmaktadır. 3 damla pH 10 değerinde amonyak (NH₃) ve 1 ml potasyum iyodür (KI) çözeltiye ilave edilmektedir. Çözelti 0,1 N gümüş nitrat (AgNO₃) ile titre edilmektedir. Sodyum siyanür kaplama kimyasalı, tedarikçisi tarafından sağlanan banyo özelindeki sarfiyat hesaplaması formülü kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Hesaplama formülü: S: 0,1 N Gümüş nitrat sarfiyatı, düzeltme sabiti 5,38'dir.

$$\text{Sodyum siyanür (g/l)} = S \times 5,38 \text{ (Timay A.Ş.)}$$

3.3.8.4. Çinko Sülfat ve Sodyum Metabisülfid Banyo Analizi

Çinko sülfat (ZnSO₄) ve sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₅) kaplama kimyasalları XRF cihazı (Spectro Xepos 03 STD Gas) kullanılarak analiz edilmektedir. XRF cihazı, analizi yapılacak olan numuneye x ışınları göndererek, numune içindeki metal iyonlarının son yörüngelerinde bulunan elektronların kopmasını sağlamaktadır. Elektronların kopması sonucu ortaya çıkan enerjinin ppm cinsinden ölçülerek, numune içindeki metal iyonlarının kantitatif (nicel) olarak analizlerinin yapılması prensibine dayanmaktadır.

GBY 201 ve GBY 202 kaplama banyolarından alınan 2,5 ml kaplama çözeltisi, XRF cihazı örnekleme kabına alınarak, örnekleme hücre sine yerleştirilmektedir. Örnekleme hücre sine kapağı kapatıldıktan sonra uygun analiz metodu seçilerek kumanda ekranından başlat komutu verilmektedir. Analiz sonucu çıkan çinko (Zn) değeri sonuç bölümünden okunmaktadır. Çinko sülfat (ZnSO₄) kaplama kimyasalı, tedarikçisi tarafından sağlanan banyo özelindeki sarfiyat hesaplaması formülü kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Hesaplama formülü: S: Çinko (Zn) miktarı, düzeltme sabiti 2,5'tir.

$$\text{Çinko sülfat (g/l)} = S \times 2,5 \text{ (Timay A.Ş.)}$$

GBY 201 ve GBY 202 kaplama banyolarından alınan 2,5 ml kaplama çözeltisi, XRF cihazı örnekleme kabına alınarak, örnekleme hücreğine yerleştirilmektedir. Örnekleme hücresi kapağı kapatıldıktan sonra uygun analiz metodu seçilerek kumanda ekranından başlat komutu verilmektedir. Analiz sonucu çıkan sodyum (Na) değeri sonuç bölümünden okunmaktadır. Sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kaplama kimyasalı, tedarikçisi tarafından sağlanan banyo özelindeki sarfiyat hesaplaması formülü kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Hesaplama formülü: S: Sodyum (Na) miktarı, düzeltme sabiti 4,13'tür.

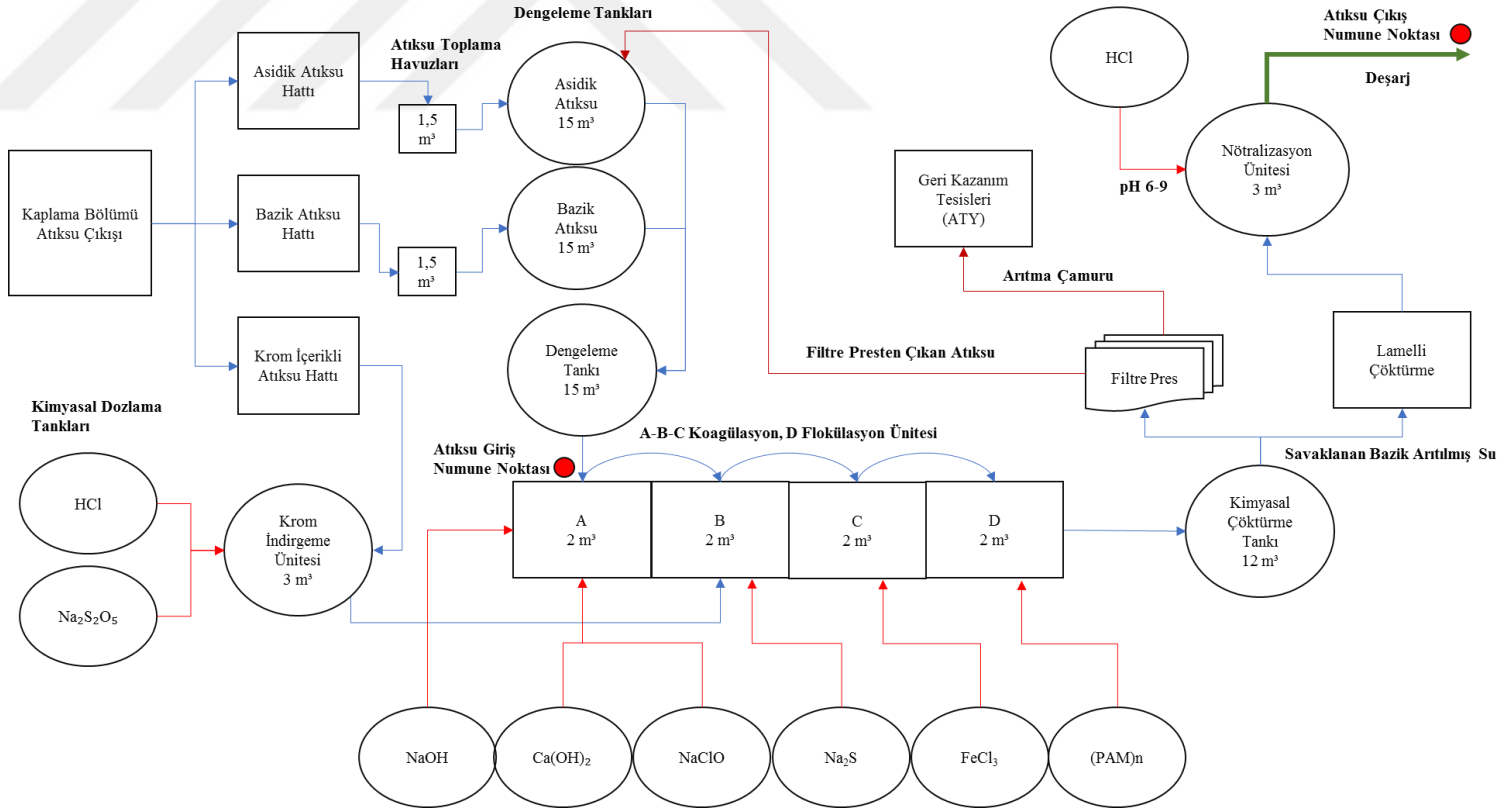
Çinko sülfat (g/l) = $S \times 4,13$ (Timay A.Ş.)

3.4. Atıksu Arıtma Tesisi

Atıksu arıtma tesisi firmanın bağlı olduğu Merzifon Organize Sanayi Bölgesi (MOSB) atıksu arıtma tesisi atıksu yönetimi yönergesi kapsamında Tablo 3.1.'de belirtilen deşarj standartlarına göre tasarlanmıştır (Şekil 3.13.).

Tablo 3. 1. MOSB atıksu yönergesi deşarj standardı (MOSB, 2019)

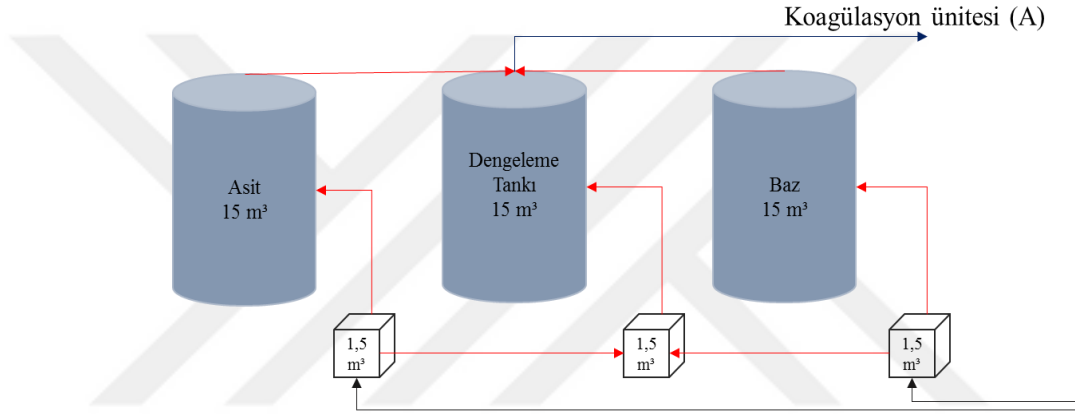
Parametreler	Birim	Merzifon OSB Deşarj Sınır Değeri
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	<900
pH	-	6-9
Toplam Krom	(mg/L)	<2
Toplam Siyanür (CN^-)	(mg/L)	<1
Demir (Fe)	(mg/L)	<10
Bakır (Cu)	(mg/L)	<3
Sülfat (SO_4)	(mg/L)	<1500
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)	(mg/L)	<700
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	<400
Yağ Ve Gres	(mg/L)	<30
Toplam Kjeldahl-Azotu (*)	(mg/L)	<20
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	<10
Renk	Pt-Co	<280
Toplam Fosfor	(mg/L)	<2
Krom (Cr^{+6})	(mg/L)	<0.5
Kurşun (Pb)	(mg/L)	<2
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	<0.1
Florür (F^-)	(mg/L)	<15
Çinko (Zn)	(mg/L)	<5
Civa (Hg)	(mg/L)	-



Şekil 3. 13. Atıksu arıtma süreci (Timay A.Ş.)

3.4.1. Dengeleme Ünitesi

Arıtmanın ilk adımı olan dengeleme ünitesinin amacı, atıksu karakteristiklerindeki değişimleri minimize ederek, her noktada homojen bir karakteristik oluşturmaktır. Hem kimyasal tasarruf hem de arıtma kademelerinde optimum şartları sağlamaktır. Konsantrasyonun dengelenmesi ve çökelmenin önlenmesi için çeşitli karıştırma metotları uygulanabilir. Dengeleme ünitesi, köpük oluşumu ve çamur oluşumu gibi problemleri azaltmaktadır. Dengeleme ünitelerinde, çökelebilen katı maddelerin konsantrasyon dalgalanmalarını önlemek için karışım ve koku problemleri için yeterli hava sağlanmaktadır (Şekil 3.14.).

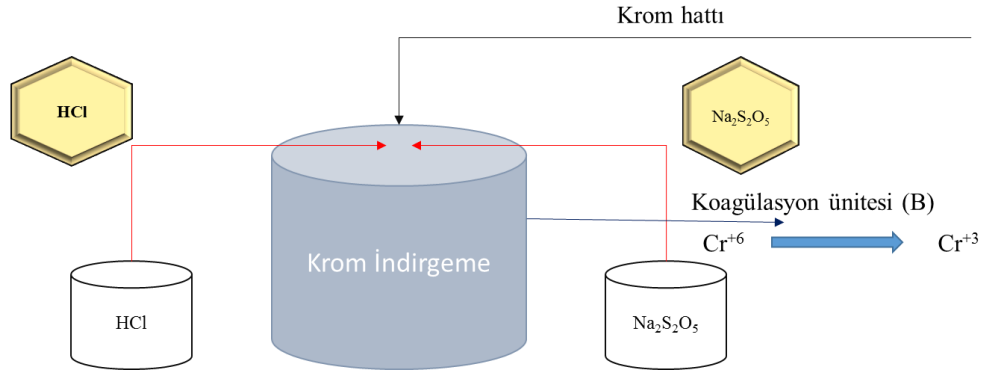


Şekil 3. 14. Dengeleme tankları (Timay A.Ş.)

3.4.2. Krom İndirgeme Ünitesi

Krom indirgeme prosesine ayrı hatlardan gelen atıksular otomatik olarak hidroklorik asit ve sodyum metabisülfid ilavesi yapılarak karıştırma işlemine tabi tutulur. pH değeri < 3'e gelene kadar hidroklorik asit dozlanır. Düşük pH'ta sodyum metabisülfid çözeltisi dozlanarak Cr^{+6} değerlikli krom, Cr^{+3} değerliğe indirgenir.

Kimyasal arıtma proseslerinde en önemli unsur uygun arıtma kimyasal seçimi, tesisteki akış diyagramı ve ham atıksu kalitesinde yaşanan değişimlere göre arıtma kimyasallarının ayarlanmasıdır. Ham atıksu karakterizasyonunda değişiklik olduğu tespit edildiğinde ya da kimyasal çöktürme havuzunda uygun çökelme görülmediğinde operatör tarafından jar testi yapılarak dozlama sistemleri bu değerlere göre düzenlenmektedir. Düzenli periyotlar ile kimyasal besleme sisteminin izlenmesi, hatlardaki birikimlerin tespiti, pH problemlerinin (Seko) temizlik ve kalibrasyonları takip edilmektedir (Şekil 3.15.).

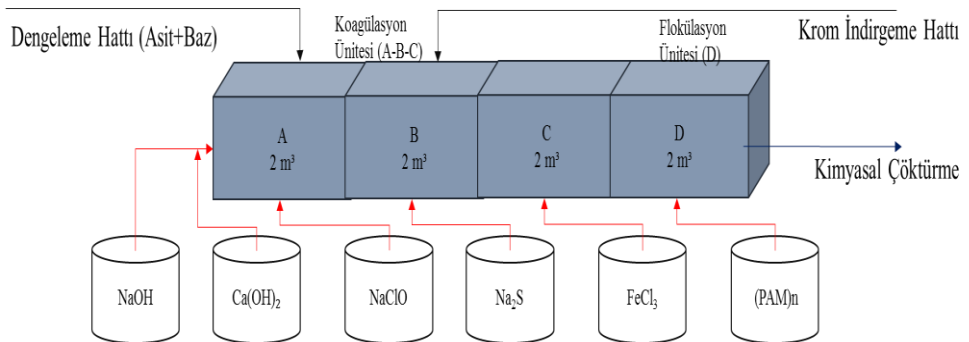


Şekil 3. 15. Krom indirgeme ünitesi (Timay A.Ş.)

3.4.3. Koagülasyon Ve Flokülasyon Üniteleri

Koagülasyon ünitesinde önce otomatik olarak sodyum hidroksit ilavesi yapılarak karıştırma işlemine tabi tutulur. Böylece koagülantın siyanür gideriminin etkin olduğu, pH >10 değerine getirilmesi sağlanmaktadır. Uygun pH aralığına gelen atıksuya, atıksu içindeki siyanür, siyanata dönüşüncüye kadar sodyum hipoklorit ve kalsiyum hidroksit ilave edilerek kimyasal oksidasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Siyanür giderimi sağlandıktan sonra sodyum sülfür (zırnık) ve demir (III) klorür ilavesi ile koagülasyon işlemi tamamlanmaktadır.

Flokülasyon ünitesinde atıksu yavaş karıştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Anyonik polielektrolit çözeltisi ilave edilerek, flokülasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Atıksudaki flokülasyon işlemi ile oluşmuş flokların birleştirilerek kendiliğinden çökebilen katı maddeler haline getirilmesi sağlanmaktadır (Şekil 3.16.).



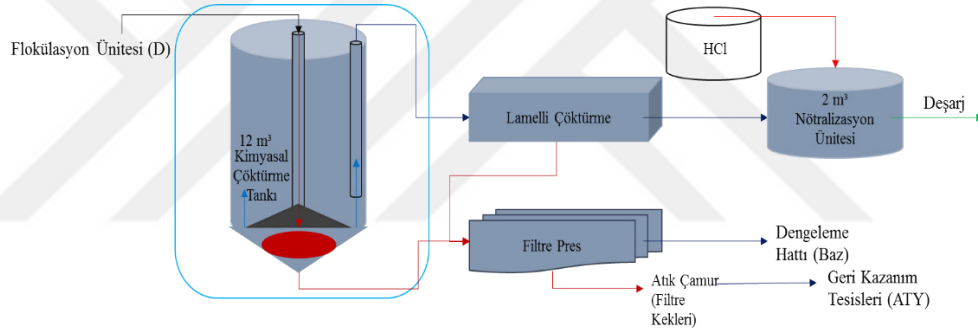
Şekil 3. 16. Koagülasyon-flokülasyon üniteleri (Timay A.Ş.)

3.4.4. Kimyasal Çöktürme Ünitesi

Kimyasal çöktürme ünitesinde flokların yer çekimi kuvvetine bağlı olarak ünite tabanına çökmesi sağlanmaktadır. Tabana çöken arıtma çamuru katı madde konsantrasyonuna bağlı olarak periyodik çamur susuzlaştırma ünitesine alınmaktadır.

Kimyasal çöktürme ünitesinde çamur çekme sürecinin optimizasyonu önemlidir. En uygun çamur alma periyodu, deneme ve gözlem ile belirlenmektedir. Periyodu ayarlamak için, katı madde konsantrasyonu ve özellikleri esas alınmaktadır. Atıksuyun debisi ve karakteristik olarak değişen şartları iyi takip edilmektedir.

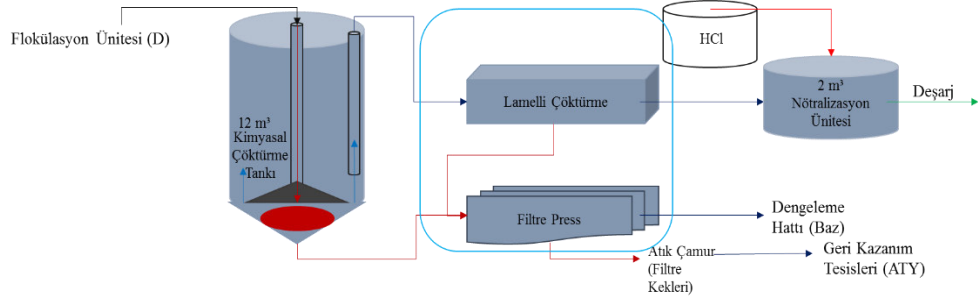
Tanklardaki birikimler, tanklardaki eşdeğer hidrolik yüklemeler ve bakımda olan tankların sayısı gibi diğer işletme özellikleri, uygun ayarlamalarla gözlenmektedir. Savak temizlikleri ve diğer bakım faaliyetleri belirli periyotlar ile yapılmaktadır (Şekil 3.17.).



Şekil 3. 17. Kimyasal çöktürme ünitesi (Timay A.Ş.)

3.4.5. Çamur Susuzlaştırma Ünitesi

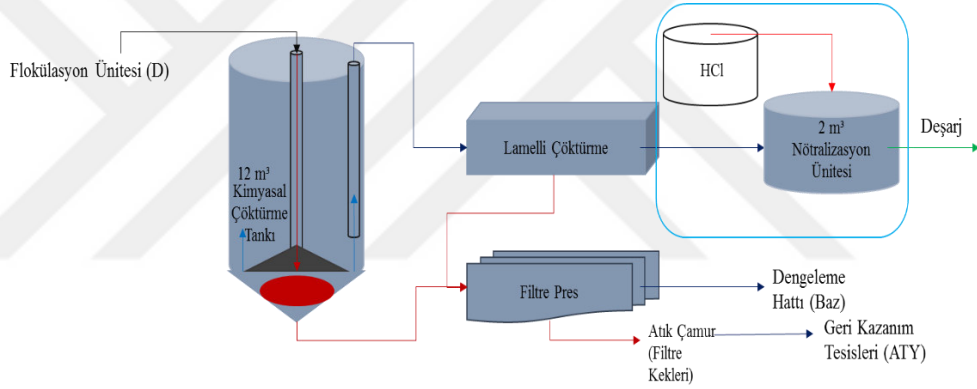
Çamur susuzlaştırma ünitesine kimyasal çöktürme tabanında oluşan arıtma çamurları, çamur pompası ile iletilmektedir. 4-6 bar basınç ile filtrepreste bulunan düşey plakalara sarılı filtre bezleri arasında arıtma çamuru tutulmaktadır. Plakalar arasında biriken filtre edilmiş çamur sistemden otomatik olarak uygun ekipmanlar ile geçici depolanır. Lisanslı geri kazanım firmalarına gönderilir. Kimyasal çöktürme tankı temiz su hattından kaçan arıtma çamurları lamelli çöktürme ünitesinde lameller arasına tutunmaktadır. Lameller arasındaki çamurlar pompa ile filtre prese gönderilmektedir. Filtreleme esnasında çıkan atıksu tekrar dengeleme havuzlarına gönderilerek sisteme dahil edilmektedir (Şekil 3.18.).



Şekil 3. 18. Çamur susuzlaştırma ünitesi (Timay A.Ş.)

3.4.6. Nötralizasyon ünitesi

Nötralizasyon ünitesine, kimyasal çöktürme ünitesi savaklarından gelen bazik arıtılmış atıksu deşarj öncesi pH metre kontrolünde otomatik olarak nötr seviyeye (6-9 deşarj limiti) ulaşana kadar hidroklorik asit ile dozlaması sağlanarak, deşarj işlemi gerçekleştirilmektedir. (Şekil 3.19.)



Şekil 3. 19. Nötralizasyon ünitesi (Timay A.Ş.)

3.4.7. Arıtma Tesisi Kimyasal Depolama Tankları

Kimyasalların bir kısmının dışarıda depolanması söz konusu olduğunda tankların sıcaklık rejimi ve bazı kimyasalların kristalleşmesinden dolayı çözeltilerin konsantrasyonunun dikkatli takip edilmesi gerekmektedir. Ağır kış şartlarının olduğu durumlarda depolama tanklarının ısıtılması gerekmektedir. Kimyasal depolama tanklarında taşma havuzları oluşturulmalıdır. Tipik bir taşma havuzu yeterli hendek duvar yüksekliğine sahip ana tankın içindeki kimyasalın tamamını tutmaya yetecek hacme sahip olmalıdır, ilave olarak %10 güvenlik faktörü dikkate alınmalıdır. Taşma havuzu yapısı kimyasala dayanıklı kaplama yapılmış betonarme inşa edilmektedir. Zemin drenajı olmamalı ve diğer tesisata zarar verecek sızıntılar engellenmelidir. Kimyasal depolama tankları ve iletim hatları düzenli periyotlar ile kontrol edilmektedir. Kimyasal depolama tanklarındaki birikimler temizlenmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kaplama bölümünde farklı kaplama hatlarında, o hatta özgül çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Üretim süreçlerinde yaşanan kimyasal kayıplar ve durulama suları atıksuları oluşturmaktadır. Atıksuların karakteristik özelliklerini bölümde kullanılan kimyasal maddeler belirlemektedir (Tablo 4.1.).

Tablo 4. 1. Kullanılan kimyasal maddeler (Timay A.Ş.)

Kimyasal Adı	En Yoğun Kimyasallar	Genel İsimler
Potasyum siyanür	Yoğun	Siyanür Grupları
Sodyum Siyanür	Yoğun	
Bakır Siyanür	Yoğun	
Gümüş Siyanür	Yoğun değil	
Potasyum Hidroksit	Yoğun	Hidroksil Grupları
Sodyum Hidroksit	Yoğun	
Hidrojen Peroksit	Yoğun	Asit Grupları
Sülfirik Asit	Yoğun	

Kaplama bölümünde, günlük üretim faaliyetleri sırasında oluşan atıksuların dağılımı kaplama hatlarının özelliğine ve iş yükünün durumuna göre değişmektedir. Yaşanan kayıp ve kaçaklardan dolayı günlük 30 m³ atıksu oluşmaktadır (Tablo 4.2.).

Tablo 4. 2. Atıksu miktarları (Timay A.Ş.)

Kaplama Hatları	Su Tüketim Miktarları	Birim
Yağ Alma	8	m ³ /gün
Bakır	6	m ³ /gün
Kalay	2	m ³ /gün
Nikel	2	m ³ /gün
Gümüş	4	m ³ /gün
Çinko	2	m ³ /gün
Krom	6	m ³ /gün

4.1. Atıksu Analiz Sonuçları Mart ve Nisan Ayları

Arıtma tesisi dengeleme ünitesi giriş noktalarından, kompozit olarak alınan atıksular enstrümantal analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir (Tablo 4.3.-Tablo 4.4.). Arıtma tesisi performansı ortalama değerler üzerinden hesaplanmıştır.

Tablo 4. 3. Mart 2020 atıksu analiz sonuçları (Timay A.Ş.)

Tarih	12.03.2020		19.03.2020		26.03.2020		Merzifon OSB Deşarj Sınır Değeri
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/l)	1394	231	1355	224	1248	207	<900
pH	8,36	8,60	8,12	8,35	7,48	7,70	6-9
Toplam Krom (Cr ⁺⁶) (mg/l)	20,90	0,21	20,30	0,20	18,71	0,19	<2
Toplam Siyanür (CN ⁻) (mg/l)	3,90	0,005	3,78	0,005	3,49	0,005	<1
Demir (Fe ⁺²) (mg/l)	0,81	0,20	0,79	0,19	0,72	0,18	<10
Bakır (Cu ⁺²) (mg/l)	38,01	1,60	36,92	1,55	34,03	1,43	<3
Sülfat (SO ₄ ⁻²) (mg/l)	2625	1407	2550	1.367	2350	1260	<1500

Tablo 4. 4. Nisan 2020 atıksu analiz sonuçları (Timay A.Ş.)

Tarih	2.04.2020		9.04.2020		16.04.2020		Merzifon OSB Deşarj Sınır Değeri
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/l)	1282	212	1301	216	1328	220	<900
pH	7,68	7,90	7,80	8,03	7,96	8,19	6-9
Toplam Krom (Cr ⁺⁶) (mg/l)	19,20	0,19	19,50	0,20	19,90	0,20	<2
Toplam Siyanür (CN ⁻) (mg/l)	3,58	0,005	3,64	0,005	3,71	0,005	<1
Demir (Fe ⁺²) (mg/l)	0,74	0,18	0,75	0,19	0,77	0,19	<10
Bakır (Cu ⁺²) (mg/l)	34,93	1,47	35,48	1,49	36,20	1,52	<3
Sülfat (SO ₄ ⁻²) (mg/l)	2413	1293	2450	1313	2500	1340	<1500

Atıksu analiz sonuçları Mart ve Nisan 2020 dönemlerine ait 12 ölçümün ortalama giriş ve çıkış değerleri kullanılarak hesaplanan her parametrenin arıtma verimi, Tablo 4.5.'te sunulmaktadır.

Tablo 4. 5. Arıtma tesisi performansı (Timay A.Ş.)

Parametreler	Ortalama Giriş (mg/l)	Ortalama Çıkış (mg/l)	% Verim [(S ₀ -S)/S ₀] \times 100
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	1318	218	%83
Toplam Krom (Cr ⁺⁶)	19,75	0,2	%99
Toplam Siyanür (CN ⁻)	3,68	0,005	%100
Demir (Fe ⁺²)	0,76	0,19	%75
Bakır (Cu ⁺²)	35,93	1,51	%96
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	2481	1330	%46

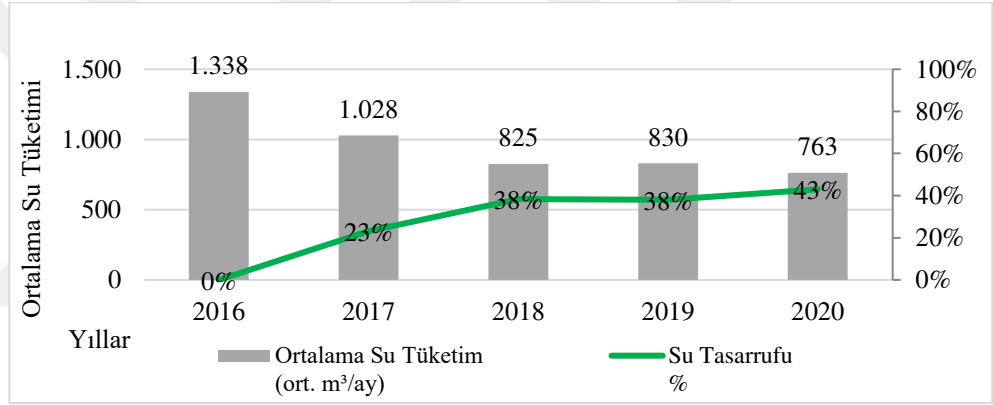
(S₀: Giriş; S: Çıkış)

Tesisin kaplama hatlarında kullanılan siyanür grubu, hidroksil grubu ve asit içerikli kimyasalların arıtma verimleri incelediğinde yapılan analizler sonucu Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) %83, Toplam krom (Cr⁺⁶) %99, Toplam siyanür (CN⁻) %100, Demir (Fe⁺²) %75, Bakır (Cu⁺²) %96 ve Sülfat (SO₄⁻²) %46 verimle giderildiği belirlenmiştir.

Bu amaçla çalışmada, tesiste oluşan atıksu gideriminde en düşük verime sahip olan sülfat parametresinin arıtılması, arıtma tesisinin daha yüksek performans sağlanması amaçlanmıştır. Çalışmaya örnek teşkil etmesi için bakır hattına bağlı, soğuk sarı kaplama banyoları seçilmiştir. Soğuk sarı kaplama banyolarının çalışma prensibi gereği düşük veriminden dolayı, durulama sularında kimyasal hammadde kaçaklarının olduğu bilinmektedir. Kaskat sistemlerinde toplanan atıksuların tekrar kaplama banyolarına iletilmesi ile hem verimsizlikten dolayı taşınan kimyasal hammaddeler hem de durulama sularında oluşan banyo kimyasalı içerikli atıksular tekrardan geri kazanılabilir. Arıtmaya giden atıksu konsantrasyonu azaltılarak sülfat dahil birçok parametrede arıtma performansı iyileştirilebilir.

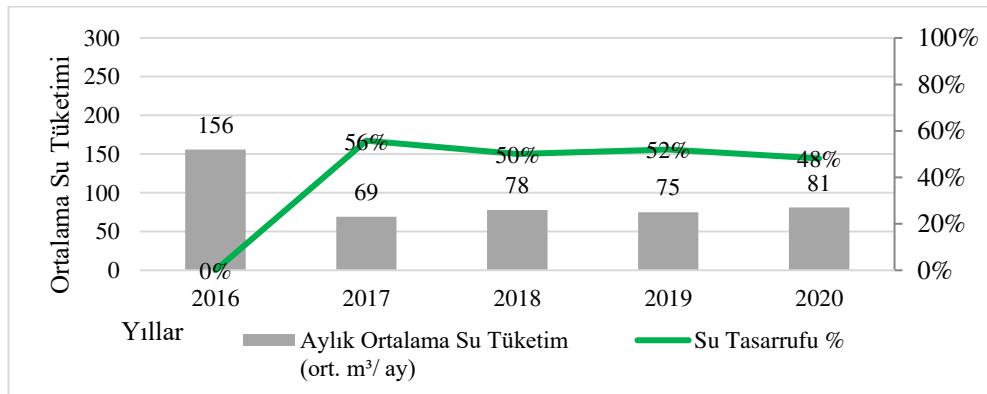
4.2. Kaskat Sistemi

Banyo hatları üzerinde bulunan dört kademeli kaskat sistemine ait tanklar, durulama sularını (atıksu) depolamaktadır. Depolanan atıksu ile tekrar durulamalar yapılarak günlük su tasarrufu sağlanmaktadır. Kaskat sistemleri belirli periyotlar ile temizlenmektedir. Temizlik periyotlarında tanklar boşaltılmakta ve atıksular arıtma tesisine gönderilmektedir. Durulama sularındaki hat üzerinde bulunan mekanik su saatleri değerleri incelenmekte, tüketim miktarları kayıt altına alınmaktadır. Tesise ait kaplama bölümündeki tüm kaskat sistemleri 2016 Yılı referans alınarak su tüketim miktarları incelendiğinde, 2017 Yılında %23, 2018 ve 2019 Yıllarında %38 ve 2020 Yılında %43'lük aylık ortalama su tasarrufu sağlanmıştır. Yıllara göre ortalama %35,5 su tasarrufu sağlanmıştır (Şekil 4.1.).



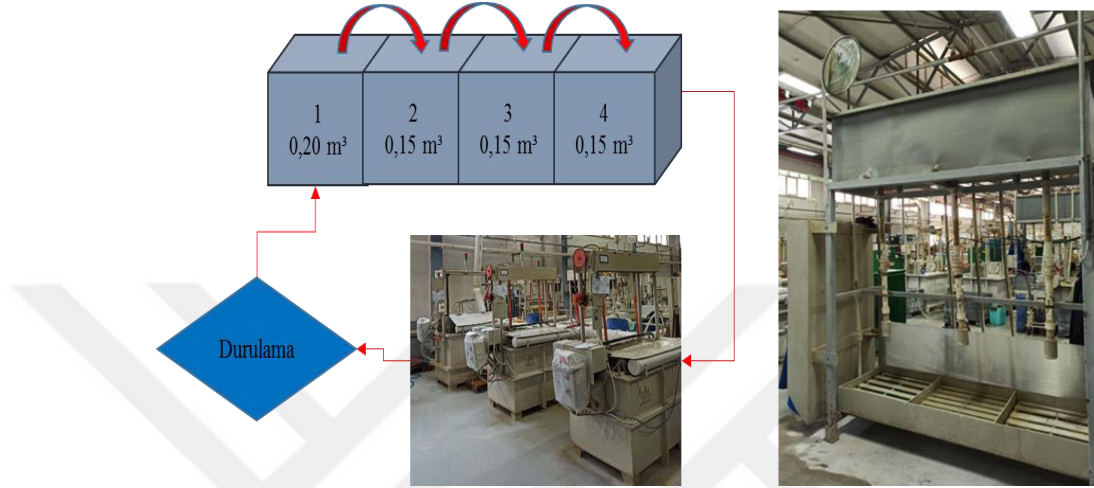
Şekil 4. 1. Kaplama bölümü kaskat sistemleri su tasarrufu miktarları (Timay A.Ş.)

2016 Yılı referans alınarak bakır hattı soğuk sarı kaplama banyoları su tüketim miktarları incelendiğinde, 2017 Yılında %56, 2018 Yılında %50, 2019 Yılında %52 ve 2020 Yılında %48'lik aylık ortalama su tasarrufu sağlanmıştır. Yıllara göre ortalama %51,5 su tasarrufu sağlanmıştır (Şekil 4.2.).



Şekil 4. 2. Soğuk sarı kaplama hattı kaskat sistemi su tasarrufu miktarları (Timay A.Ş.)

Metal aksesuarlar, tekstil ürünlerinde kullanıldıkları için dekoratif görünümüleri, ürün kalitesi ve korozyona karşı dayanım kuvvetleri önemli bir yere sahiptir. Müşterilerin ihtiyaç ve beklentileri karşılanırken ürün kalitesi ön planda tutulmaktadır. Bu nedenle çalışma yapılan tesiste durulama banyolarında saf su kullanılmaktadır. Kaplama banyoları ile kaskat sistemi ilişkisi Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 3. Kaplama banyoları ve kaskat sistemi ilişkisi (Timay A.Ş.)

4.3. Soğuk Sarı Kaplama Banyoları Analiz Sonuçları

Mart ve Nisan aylarında yapılan atıksu analiz sonuçları ve arıtma performansı dikkate alındığında, sülfat parametresine ait arıtma verimi %50'nin altında kaldığı görülmektedir. Çalışmada örnek olarak seçilen GBY 201 ve GBY 202 soğuk sarı kaplama banyolarında sülfat içerikli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bakır sülfat (CuSO_4) %60,2 ve çinko sülfat (ZnSO_4) %59,5 kütlece sülfat içermektedir. Düşük sülfat parametresi üzerindeki değişimi gözlemllemek için soğuk sarı kaplama banyolarında kullanılan kimyasal maddeler arasında sülfat içeriğinden dolayı bakır sülfat (CuSO_4) ve çinko sülfat (ZnSO_4) kimyasalları seçilmiştir. Kimyasal tasarruf hesaplama çalışmalarına sülfat içeriğinden dolayı sadece bu iki kimyasal dahil edilmiştir. Soğuk sarı kaplama banyoları kuruluş değerleri Tablo 4.6.'da sunulmaktadır.

Tablo 4. 6. Soğuk sarı kaplama banyoları kimyasal miktarları (Timay A.Ş.)

Banyo No	Soğuk Sarı Kaplama Banyoları Kuruluş Değerleri (mg/l)				
	Bakır Sülfat	Çinko Sülfat	Sodyum Karbonat	Sodyum Metabisülfat	Sodyum Siyanür
GBY 201	25.000	25.000	25.000	25.000	35.000
GBY 202	25.000	25.000	25.000	25.000	35.000

Kaskat sistemi kapalı durumdayken yapılan analiz sonuçları, kaplama işleminden sonra ürünlerin durulama hatlarına giderken banyolarda yaşanan kimyasal kayıplarını göstermektedir (Tablo 4.7.-Tablo 4.8.).

Tablo 4. 7. Kaskat sistemi kapalı durumdayken kimyasal kayıp miktarları (Timay A.Ş.)

Banyo No	Kaskat Sistemi Kapalı Haftalık Ölçüm Değerleri				
	Banyo Analiz Sonuçları(mg/l)				
	Bakır Sülfat	Çinko Sülfat	Sodyum Karbonat	Sodyum Metabisülfıt	Sodyum Siyanür
GBY 201	21.250	22.200	22.900	22.600	29.500
GBY 202	21.700	21.900	23.100	22.500	30.200

Tablo 4. 8. Kaplama banyosu kimyasal analiz sonuçları (Timay A.Ş.)

GBY 201						
Kaplama Kimyasalı Adı	Hesaplama Formülü	S (ml)	Düzeltilme Sabiti-1	Düzeltilme Sabiti-2	Düzeltilme Sabiti-3	Sonuç (mg/l)
Bakır Sülfat	$(S \times 3,177 \times 3,92) / (2,5)$	4,27	3,177	3,92	2,5	21.250
Çinko Sülfat	$S \times 2,5$	8,88	2,5	-	-	22.200
Sodyum Karbonat	$S \times 6,9$	3,32	6,9	-	-	22.900
Sodyum Metabisülfıt	$S \times 4,13$	5,47	4,13	-	-	22.600
Sodyum Siyanür	$S \times 5,38$	4,65	6,35	-	-	29.500
GBY 202						
Kaplama Kimyasalı Adı	Hesaplama Formülü	S (ml)	Düzeltilme Sabiti-1	Düzeltilme Sabiti-2	Düzeltilme Sabiti-3	Sonuç (mg/l)
Bakır Sülfat	$(S \times 3,177 \times 3,92) / (2,5)$	4,36	3,177	3,92	2,5	21.700
Çinko Sülfat	$S \times 2,5$	8,76	2,5	-	-	21.900
Sodyum Karbonat	$S \times 6,9$	3,35	6,9	-	-	23.100
Sodyum Metabisülfıt	$S \times 4,13$	5,45	4,13	-	-	22.500
Sodyum Siyanür	$S \times 5,38$	5,61	5,38	-	-	30.200

Kaskat sistemi açık durumdayken, kaplama işleminden sonra ürünlerin durulama hatlarına giderken kaplama banyolarındaki kimyasal kayıplarının kaskat sistemleri ile tekrar banyolara iletilmesi ile kimyasal geri kazanımı sağlanmaktadır. Yapılan analiz sonuçları kimyasal kaplama banyolarında yaşanan kimyasal kayıpları göstermektedir (Tablo 4.9.-Tablo 4.10.).

Tablo 4. 9. Kaskat sistemi açık durumdayken kimyasal kayıp miktarları (Timay A.Ş.)

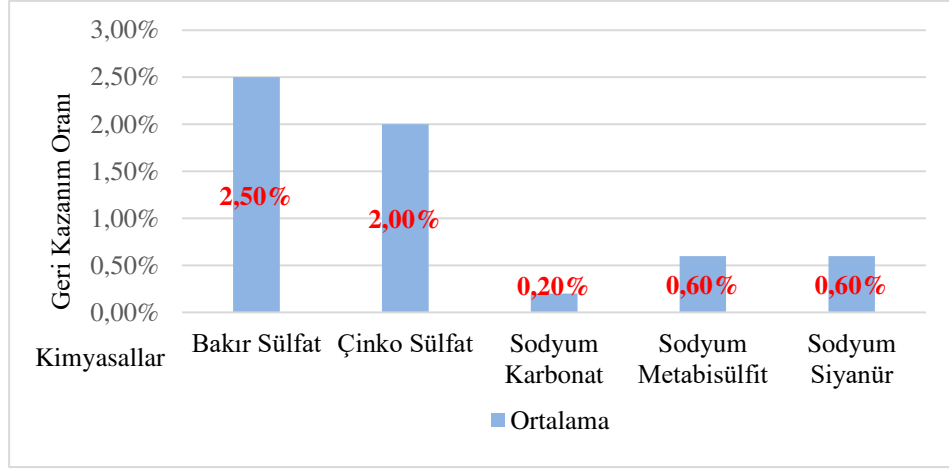
Banyo No	Kaskat Sistemi Açık Haftalık Ölçüm Değerleri				
	Banyo Analiz Sonuçları(mg/l)				
	Bakır Sülfat	Çinko Sülfat	Sodyum Karbonat	Sodyum Metabisülfid	Sodyum Siyanür
GBY 201	22.000	22.700	23.000	22.800	29.600
GBY 202	22.200	22.400	23.100	22.600	30.400

Tablo 4. 10. Kaplama banyosu kimyasal analiz sonuçları (Timay A.Ş.)

GBY 201						
Kaplama Kimyasalı Adı	Hesaplama Formülü	S (ml)	Düzeltilme Sabiti-1	Düzeltilme Sabiti-2	Düzeltilme Sabiti-3	Sonuç (mg/l)
Bakır Sülfat	$(S \times 3,177 \times 3,92) / (2,5)$	4,42	3,177	3,92	2,5	22.000
Çinko Sülfat	$S \times 2,5$	9,08	2,5	-	-	22.700
Sodyum Karbonat	$S \times 6,9$	3,33	6,9	-	-	23.000
Sodyum Metabisülfid	$S \times 4,13$	5,52	4,13	-	-	22.800
Sodyum Siyanür	$S \times 5,38$	4,66	6,35	-	-	29.600
GBY 202						
Kaplama Kimyasalı Adı	Hesaplama Formülü	S (ml)	Düzeltilme Sabiti-1	Düzeltilme Sabiti-2	Düzeltilme Sabiti-3	Sonuç (mg/l)
Bakır Sülfat	$(S \times 3,177 \times 3,92) / (2,5)$	4,46	3,177	3,92	2,5	22.200
Çinko Sülfat	$S \times 2,5$	8,96	2,5	-	-	22.400
Sodyum Karbonat	$S \times 6,9$	3,35	6,9	-	-	23.100
Sodyum Metabisülfid	$S \times 4,13$	5,47	4,13	-	-	22.600
Sodyum Siyanür	$S \times 5,38$	5,65	5,38	-	-	30.400

4.4. Kimyasal Tasarruf Miktarları

Kaskat sisteminin açık durumdaki analiz sonuçlarından, kapalı durumdaki analiz sonuçları çıkartılarak kimyasal tasarruf miktarları belirlenmiş ve geri kazanım oranları hesaplanmıştır. Kaskat sisteminden kaplama banyolarına iletilen atıksular ile elde edilen haftalık ortalama geri kazanım oranları Şekil 4.4.'de sunulmaktadır.



Şekil 4. 4. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanım miktarları (Timay A.Ş.)

Banyo kuruluş değerleri dikkate alındığında, bakır sülfat kimyasalından haftalık %2,5 geri kazanım oranına karşılık, 625 mg/l bakır sülfat (CuSO_4) kimyasalından tasarruf sağlanmıştır. Sülfatın arıtma tesisine gönderimi engellenmiş, ağır metal bakır geri kazanımı sağlanmıştır.

Banyo kuruluş değerleri dikkate alındığında, çinko sülfat kimyasalından haftalık %2 geri kazanım oranına karşılık, 500 mg/l çinko sülfat (ZnSO_4) kimyasalından tasarruf sağlanmıştır. Sülfatın arıtma tesisine gönderimi engellenmiş, ağır metal çinko geri kazanımı sağlanmıştır.

Toplam 900 litre (l) hacme sahip olan GBY 201 (450 l) ve GBY 202 (450 l) soğuk sarı kaplama banyolarında haftalık toplam 562,5 g bakır sülfat (CuSO_4), 450 g çinko sülfat (ZnSO_4) kimyasal tasarrufu sağlanmıştır.

Haftalık geri kazanım miktarları dikkate alındığında banyo başına günlük arıtma tesisine gönderimi engellenen ve geri kazanımı sağlanan bakır sülfat ve çinko sülfat kimyasal miktarları Tablo 4.11.'de gösterilmektedir.

Tablo 4. 11. Kimyasal geri kazanım miktarları (Timay A.Ş.)

Kimyasal Madde	Geri Kazanım Miktarı		
	Haftalık Toplam (g/m^3)	Haftalık Toplam (mg/l)	Banyo Başına Günlük Toplam (mg/l)
Bakır Sülfat	562,5	625	104,16
Çinko Sülfat	450	500	83,33
Toplam	1.012,5	1.125	187,49

4.5. Atıksu Analiz Sonuçları Haziran ve Temmuz Ayı

Ayrı iletim hattı olan kaplama banyolarında üretim iş yükü ve ürün grubu aynı kalmak koşulu ile kaskat sistemi ile elde edilen sonuçların arıtma tesisi giriş, çıkış ve arıtma performansına etkisi ölçülmüştür. Operatör kaynaklı veya kendiliğinden meydana gelebilecek, kaplama banyolarını etkileyebilecek acil durumlar için soğuk sarı kaplama hattı kaskat sistemine mekanik vana yerleştirilmiştir. Mekanik vana, operatör kaynaklı hatalar sonucu banyolarda bozulmalar yaşanması veya olası acil durumların yaşanması durumunda kaskat sistemi ile kaplama banyosu arasındaki iletim hattını açık veya kapalı hale getirecek sistemdir. 2020 Mart ve 2020 Nisan aylarında yapılan analizler ile mukayese edilebilmesi için, 2020 Haziran ve 2020 Temmuz aylarında iş yüklerinin aynı olduğu üretim günlerinde kompozit numuneler alınarak analiz yapılmıştır (Tablo 4.12.-Tablo 4.13.).

Tablo 4. 12. Haziran 2020 Atıksu analiz sonuçları (Timay A.Ş.)

Tarih	08.06.2020		12.06.2020		17.06.2020		Merzifon OSB Deşarj Sınır Değeri
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/l)	1297	209	1.277	196	1242	195	<900
pH	8,17	7,87	8,06	7,95	8,21	8,10	6-9
Toplam Krom (Cr ⁺⁶) (mg/l)	19,27	0,19	19,18	0,18	20,21	0,20	<2
Toplam Siyanür (CN ⁻) (mg/l)	3,76	0,005	3,80	0,005	3,61	0,005	<1
Demir (Fe ⁺²) (mg/l)	0,83	0,17	0,76	0,15	0,74	0,17	<10
Bakır (Cu ⁺²) (mg/l)	34,24	0,87	34,52	0,91	32,03	0,85	<3
Sülfat (SO ₄ ⁻²) (mg/l)	2543	1314	2477	1278	2273	1176	<1500

Tablo 4. 13. Temmuz 2020 atıksu analiz sonuçları (Timay A.Ş.)

Tarih	13.07.2020		16.07.2020		21.07.2020		Merzifon OSB Deşarj Sınır Değeri
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/l)	1262	200	1311	220	1246	196	<900
pH	8,09	7,93	7,83	8,05	7,82	8,19	6-9
Toplam Krom (Cr ⁺⁶) (mg/l)	19,12	0,16	19,27	0,20	20,10	0,22	<2
Toplam Siyanür (CN ⁻) (mg/l)	3,74	0,005	3,57	0,005	3,82	0,005	<1
Demir (Fe ⁺²) (mg/l)	0,72	0,19	0,89	0,21	0,72	0,13	<10
Bakır (Cu ⁺²) (mg/l)	32,27	0,86	33,21	0,95	33,24	1,04	<3
Sülfat (SO ₄ ⁻²) (mg/l)	2342	1201	2373	1227	2412	1246	<1500

Kaskat sistemlerinde oluşan atıksuların tekrar kaplama banyolarına iletildikten sonra, oluşan atıksuların arıtma tesisine gönderilmesi ile elde edilen analiz sonuçları (Tablo 4.12., Tablo 4.13.) ortalama giriş ve çıkış değerleri kullanılarak her parametrenin arıtma verimi hesaplanmıştır (Tablo 4.14.). Kaskat sisteminin açık ve kapalı durumlarındaki değişimleri mukayese edilmiştir (Tablo 4.15.).

Tablo 4. 14. Kaskat sistemi sonrası arıtma tesisi performansı (Timay A.Ş.)

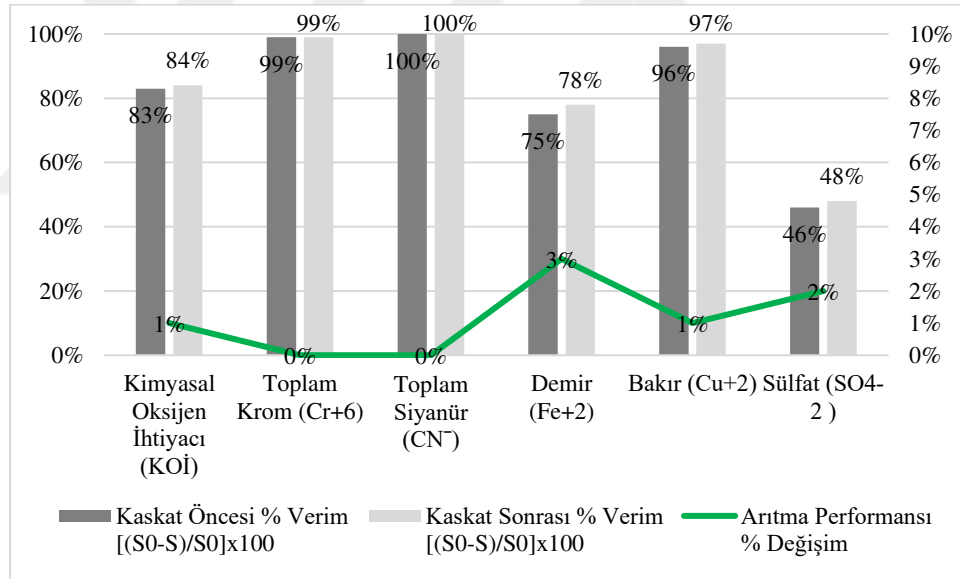
Parametreler	Ortalama Giriş (mg/l)	Ortalama Çıkış (mg/l)	% Verim [(S ₀ -S)/S ₀] \times 100
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/l)	1273	203	%84
pH	19,53	0,19	%99
Toplam Krom (Cr ⁺⁶) (mg/l)	3,72	0,005	%100
Toplam Siyanür (CN ⁻) (mg/l)	0,78	0,17	%78
Demir (Fe ⁺²) (mg/l)	33,25	0,91	%97
Bakır (Cu ⁺²) (mg/l)	2403	1240	%48

(S₀: Giriş; S: Çıkış)

Tablo 4. 15. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanımların arıtma tesisine etkisi (Timay A.Ş.)

Parametreler	Kaskat Öncesi Verim % [(S ₀ -S)/S ₀] \times 100	Kaskat Sonrası Verim % [(S ₀ -S)/S ₀] \times 100	Arıtma Performansı % Değişim
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	%83	%84	%1 Artış
Toplam Krom (Cr ⁺⁶)	%99	%99	Değişim gözlemlenmedi
Toplam Siyanür (CN ⁻)	%100	%100	Değişim gözlemlenmedi
Demir (Fe ⁺²)	%75	%78	%3 Artış
Bakır (Cu ⁺²)	%96	%97	%1 Artış
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	%46	%48	%2 Artış

(S₀: Giriş; S: Çıkış)



Şekil 4. 5. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanımların arıtma tesisine etkisi (Timay A.Ş.)

Kaskat sistemi ile sülfat dahil birçok parametre veriminde artış gözlemlenmiştir. Ancak %50 arıtım verimi performansı altında kalan sülfat gideriminin artırılması için farklı iyileştirme yöntemlerinin de uygulanması gerekmektedir. Çalışma yapılan tesiste literatürde yer alan giderim yöntemlerinden kimyasal çöktürme yöntemi, sülfat giderimi için uygun kimyasal seçilerek uygulanabilir bir seçenek olarak düşünülebilir.

Metal kaplama endüstrilerinde atıksu arıtımı için kimyasal çöktürme, koagülasyon flokülasyon, adsorpsiyon, flotasyon, membran filtrasyonu ve iyon

değiştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu arıtım yöntemlerinin performans iyileştirilmesi ile ilgili birçok çalışma ve yeni uygulamalar yapılmıştır.

Nanoadsorbanlar, hidrojeller, yeni membran filtreleri, fonksiyonu artırılmış nanopartiküller metal kaplama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaya başlasa da arıtım performansı iyileştirme seçenekleri arasında ilk yatırım maliyetleri, mevcut sistemlerin revizyon maliyetleri ve işletme maliyetleri pahalı sistemlerdir. Biyosorpsiyon, elektrodializ ve fotokataliz sistemleri ile ilgili metal kaplama endüstrilerinde yeni çalışmalar yapılırsa da metal kaplama endüstrilerinde atıksu karakterizasyon değişim frekansı genel olarak yüksek olduğu için pH ve sıcaklık değişimleri, membranlarda tıkanmalar, önemli miktarda oksijen gereksinimi, uzun işlem süresi gibi dezavantajlar nedeni ile kullanım alanları yaygın değildir.

Atıksu oluşumunu engellemek mümkün değilse kaynağında minimize etmek sürdürülebilir çevrenin temel amaçlarındadır. Metal kaplama endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan siyanür, asit ve hidroksil içerikli kimyasalların kullanımları azaltılarak temiz üretim yöntemleri ve ekolojik kaplama yöntemleri uygulanabilir.

Arıtım performansı ile ilgili yapılan yeni iyileştirme çalışmaları incelendiğinde arıtma sistemleri ile ilgili uygulamalar yapıldığı görülmektedir. Ancak arıtma sistemleri metal kaplama endüstrisinde oluşan atıksuların, yaşam döngüsünün son noktasıdır. Metal kaplama endüstrilerinde hammadde çeşidine ve ihtiyaçlara göre çeşitli kaplama yöntemleri uygulanmaktadır. Bu nedenle kaskat sistemleri hem sağladığı su tasarrufları hem de kimyasal tasarrufları ile atıksu oluşumunu kaynağında minimize eden ilk yatırım maliyetleri ve işletme maliyetleri düşük iyileştirme seçenekleri olarak değerlendirilebilir. Kaskat sistemi örnekleri her hat için özel tasarlanabilir. Metal kaplama üretim süreçlerinde manuel sistemlerden otomatik sistemlere geçiş, operatörlerin yapacağı işleri standartlaştırmaya yönelik eğitimler ve sistemler, durulama ünitelerinde kullanılan su tüketimlerinin standartlaştırılması ve otomatik sistemlere dönüştürülmesi, atıksu iletimi için kullanılan kanal ve borulardaki kimyasal birikimlerin periyodik temizlenmesi bu sistemlerdeki performansları arttıracaktır.

5. SONUÇ

Bu çalışmada metal kaplama faaliyeti gerçekleştiren bir tesisin üretim süreçleri ve elektrokimyasal kaplama prosesi ele alınarak, atıksu arıtma tesisi performansı incelenmiştir. Arıtım veriminin iyileştirilmesinde alternatif seçenek olarak, çalışma yapılan tesisin mevcut arıtma sistemine entegre edilen kaskat ünitesinin arıtma verimine olan etkisi değerlendirilmiştir.

Tesiste durulama sularının geri devrini sağlamak amacıyla kullanılan kaskat sistemlerinin devreye alınmasıyla ortalama su tüketiminde 2016 yılına göre %35,5'lik su tasarrufu sağlanmıştır. Çalışma yapılan tesiste bakır hattına bağlı, soğuk sarı kaplama banyosu veriminden dolayı, durulama sularında kimyasal hammadde kaçaklarının olduğu bilinmektedir. Bu kaçakların önlenmesi için arıtma tesisine atıksular iletilmeden kaskat sistemi ile tekrar kaplama banyolarına iletilmesi sağlanmıştır.

2020 Haziran ve 2020 Temmuz aylarında gerçekleşen analiz sonuçları dikkate alınarak, tesisin kaplama hatlarında kullanılan siyanür grubu, hidroksil grubu ve asit içerikli kimyasalların arıtma verimleri incelendiğinde yapılan analizler sonucu, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) %84, Toplam krom (Cr^{+6}) %99, Toplam siyanür (CN^-) %100, Demir (Fe^{+2}) %78, Bakır (Cu^{+2}) %97 ve Sülfat (SO_4^{-2}) %48 verimle giderildiği belirlenmiştir. Kaskat sistemi ile elde edilen geri kazanımların çalışma öncesi ve sonrası karşılaştırılması ile Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) %1, Demir (Fe^{+2}) %3, Bakır (Cu^{+2}) %1 ve Sülfat (SO_4^{-2}) parametresinde %2'lik arıtım performansında iyileşme görülmektedir.

Kaskat sistemlerine ek olarak nanoadsorbanlar, hidrojeller, yeni membran filtreleri, fonksiyonu arttırılmış nanopartiküller metal kaplama endüstrisinde arıtım performansı iyileştirme seçenekleri olarak arıtma sistemleri üzerinde uygulanmaktadır.

Ağır metal ve sülfat giderimi ile ilgili mevcut arıtma yöntemleri ve yapılan diğer çalışmalar ile kıyasla kaskat sistemleri yatırım maliyetleri düşük, su tasarrufu yaparak kaynağında atıksu oluşumunu azaltan, ürünler üzerinde taşınan veya durulama hatlarında oluşan atıksuları kimyasalları tekrar kaplama banyolarına iletilmesi ile değerli ağır metal ve kimyasal geri kazanımı sağlayan, kazanımları ile arıtma tesisine

iletilen atıksu konsantrasyonlarını azaltan ve arıtma verimini iyileştiren, üretim ve arıtma tesisi işletme maliyetlerini azaltan sürdürülebilir üretim ve çevre temelli arıtım seçeneklerini iyileştiren alternatif sistemler olarak değerlendirilebilir.

Kaskat sistemleri, arıtım performansının iyileştirilmesi için giderimi düşük olan kirleticilerin arıtma seçeneklerine, uygun olarak eklenebilir. Bu şekilde hem tesisin işletme ve arıtma maliyeti düşürülebilir hem de sağlanan su tasarrufu ile Ülkenin doğal kaynaklarının korunmasında fayda sağlanabilir.



KAYNAKLAR

- Ağırtmış, D., (2017). *Fonolit işleme tesisi atıksuyunun koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Alsaadawi, S. (2019). Kesikli reaktörlerde kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve sülfat gideriminde anaerobik haloalkalifilik bakterilerin kullanılması. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elâzığ.
- Anonim, (2011). Zamak Alaşımı Nedir? Zamaktan Nasıl Para Kazanılır? https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi159/d159_3445.pdf (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2012). Zinc Die Casting Alloys. <https://www.eazall.com/zinc-die-casting-alloys> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2019a). Metal Accessories. <http://simsekege.com.tr/english/metal-accessories-163.html> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2019b). NPN Textile Sources, Metal Accessories. http://www.textilesources.com/metal_accessories.html (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2019c). Pirinç Nedir? <https://www.orjinalmetal.com/index.php/tr/pirinc-dunyasi/pirinc-nedir.html> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2019d). Prinç Rulo ve Plakalar. <http://www.karametal.com/urunler/pirinc-rulolar-plakalar/> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2019e). Textil Accessories and Labels, Metal and Plastic Accessories. <http://www.keskintex.com/products/en/genel/genel.html> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2020f). Düz Şeritler, Pirinç Şerit 1x4,5mm. <https://www.metalal.net/urun/pirinc-serit-1-00-mmx4-5-mm-mt> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2020g). Kaplama Banyoları ve Dolapları. <http://tarantogalvano.com/kaplama-banyolari-ve-dolaplari> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2020h). Tam Otomatik Kaplama Tesisi, Teknik Çizimler. <http://www.otomatikkaplamatesisi.com> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2020i). Metal Yüzeylerin Korunma Yöntemleri ve Pasivasyon. <https://kimtasgalvaniz.com/haberler/detay/metal-yuzeylerinin-korunma-yontemleri-ve-pasivasyon> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Anonim, (2020j). Cromados Jaevan. <https://www.cromadosjaevan.es/> (Erişim tarihi: 06.01.2020)
- Arslan, T. (2008). Kompleks olarak bağlı ağır metal içerikli atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bingöl, İ. (2013). Kitosan partikül ile atık sulardan sülfat giderilmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Budak Özlü, E. (2016). Metal kaplama endüstrisi atıksularının ileri arıtım yöntemi ile arıtılmasının incelenmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Büyükgüngör, H. (1999). Temel İşlemler Ders Kitabı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun. 114-126.

- Camcı, S. (2008). Metal kaplama atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Çakmakçı, M. (2010). “Endüstriyel atıksuların geri kazanım teknolojileri”, IWES 2010 2. Atık Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi, 4-5 Kasım 2010, İstanbul.
- Çay, Ş. (2013). Bir metal son işlemleri endüstrisi atıksularında en uygun arıtma teknolojilerinin ve atıksu geri kazanımının değerlendirilmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ.
- Çetinkaya, E. (2006). Çinko-nikel alaşım kaplamalarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Çevre Yönetim Genel Müdürlüğü, (2012). Türkiye’de San. Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi.
- Dal, S. (2019). Normal ve işlenmiş göknar kozaları ile sentetik sulu çözeltilerden cd^{2+} , hg^{2+} iyonlarının biyosorpsiyon giderim verimleri, kapasiteleri, seçicilik, termodinamik çalışmaları ve biyosorpsiyon kinetikleri. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Davutluoğlu, C. (2008). Termik santral bacagazı arıtma tesisi katnaklı koagülasyon çamurunda florür giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Adana.
- Denz, W. ve Eminoğlu, S. (2009). Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi-Metal Kaplama Galvanizasyon Rehber Döküman, Life Hawaman Projesi, Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Dikici, T. (2009). Çelik malzeme yüzeyine elektrolitik yolla kaplanan Zn-Ni-Co alaşımının mekanik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Doğan, M. (2017). In vitro koşullarda çoğaltılan su bitkilerinin fitoremediasyon potansiyellerinin araştırılması. Doktora Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman.
- Erdaş, N. (2019). Epilobium hirsutum l. bitkisinin fitoremediasyon kapasitesinin araştırılması ve in vitro şartlarda çoğaltımı, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Kütahya.
- Eren, F. (2013). İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden ve atıksudan sülfat gideriminin incelenmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ergene, B. (2013). Metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtımı. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Filiz, E. (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Gündoğdu, P. (2020). Yeraltı sularından perklorat ve nitrat’ın membran filtrasyonu ile giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Friedman, H., Eidelman Reichman, O., Feldman, Y., Moshkovich, A., Perfiliev, V., Rapoport, L., Cohen, H., Yoffe, A. and Tenne, R. (2007). Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surfaces. Nanotechnology. 18, 115703.

- Horton, D. J., Ha, H., Foster, L. L., Bindig, H. J. and Scully, J. R. (2015). Tarnishing and Cu Ion release in Selected Copper-Base Alloys: Implications towards Antimicrobial Functionality. *Electrochimica Acta*. 169, 351-366.
- Jeeva, P. A., Narayanan, S. and Karthikeyan, D. S. (2016). A review on black coatings for solar energy storing systems. *International Journal of ChemTech Research*. 9:3, 589-596.
- Kohl, P. A. (2010). *Modern Electroplating (5th Edition)*. John Wiley & Sons, Inc., 115-130, Pennington, New Jersey.
- Konečná, R. and Fintová, S. (2012). Copper Alloys – Early Applications And Current Performance–Enhancing Processes. *InTech 3-30*, Croatia.
- 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.
- Kurt, E. (2012). Tekstil endüstrisi ayrılmış atıksularının pilot ölçekli membran sistemi ile arıtımı ve geri kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Küçükay, B. (2015). Metal kaplama endüstrisi mevcut en iyi teknikler uygulama alanları. Bitirme Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun,7-8-9.
- Lee, C., Song, M., Ryu, J., Park, C., Chaoi, J ve Lee, S. (2016). Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent. *Chemosphere*. 153, 1-9.
- Lugo-Lugo, V., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Balderas-Hernández, P., Urena- Nunez, F. ve Sánchez-Mendieta, V., (2010). “Cr(VI) reduction in wastewater using a bimetallic galvanic reactor”. *Journal of Hazardous Materials*. 176:418– 425.
- Martins, R.J.E., Pardo, R. ve Boaventura, R.A.R., (2004). “Cadmium(II) and Zinc(II) Adsorption by the Aquatic Moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of Temperature, pH and Water Hardness”. *Water Research*. 38:693-699.
- Merzifon Organize Sanayi Bölgesi (2019). Atıksu Arıtma Tesisi Atıksu Yönetimi Yönergesi, Amasya, 6-7.
- Mthembu, M. S., Swalaha, F.M., Basson, A.K., Ndulini, S.F., Mokoena, G.T. ve Mthembu, Q.N. (2021). Sulfate removal from industrial wastewater in a hydroponic system planted with *Bidens pilosa* L. *Physics and Chemistry of the Earth*. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2021.103023>.
- Millî Eğitim Bakanlığı (2013). MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi) Kimya Teknolojisi Korozyonu Temizleme ve Boya-Metalik Koruma. <http://www.megep.meb.gov.tr/?page=moduller>
- Oden, M. K. ve Erkan, H. (2018). Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance. *Process Safety and Environmental Protection*. 119, 207-217.
- Özdemir, S. (2020). Mezbaha atıksularının koagülasyon-flokülasyon ile ön arıtımı ve membran prosesler kullanılarak arıtılabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- 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.

- Rudnik, E. (2013). Effect of anions on the electrodeposition of tin from acidic gluconate baths. *Ionics*. 19:7, 1047-1059.
- 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.
- Scarazzato, T., Panossian, Z., Tenório, J., Herranz, V. ve Espinosa, D. (2018). Water reclamation and chemicals recovery from a novel cyanide-free copper plating bath using electro dialysis membrane process. *Desalination*. 436, 114-124.
- Schlesinger, M. (2010). *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons, Inc., 131-138, New Jersey.
- Sahoo, P. and Das, S. K. (2011). Tribology of electroless nickel coatings—A review. *Materials & Design*. 32:4, 1760-1775.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A., Kim, H. ve Joshi, M. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 1-18.
- Silva, J.E., Soares, D., Paiva, A.P., Labrincha, J.A. ve Castro, F., (2005). “Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media”, *Journal of Hazardous Materials*. B121:195–202.
- Sönmez, S., (2006). Metal kaplama sanayi atıksularından perlit minerali ile toplam gideriminin incelenmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Sözbir M (2002). Demir elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Takadom, J. (2010). Black coatings: A review. *The European Physical Journal Applied Physics*. 52, 1-7.
- Taşkın, A. (2016). Evsel atık suların kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon arıtımında parçacık sürüsü temelli modelleme ve kontrol yaklaşımı. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tuna, N., (2013). Çinko ve nikel kaplanmış düşük karbonlu çelik plaka ve vidaların korozyon davranışının incelenmesi. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Tünay, O. (1996). Endüstriyel kirlenme kontrolü. İstanbul: I. B. İ.T.Ü. Yayınları.
- Tütün, K. (2017). Endüstride kullanılan metal kaplama tesislerindeki atıksuyun geri kazanımı, prosesin hammadde su ve enerji açısından incelenerek verimliliğinin artırılması. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi, İstanbul.
- Uzun Parlak, N. (2008). Metal kaplama prosesi durulama banyo atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımı. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Woodard, F. (2001). “Industrial Waste Treatment Handbook”, 219, Butterworth–Heinemann publications, United States of America.
- 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. Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

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.

