T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EMAYE KAPLAMA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITILMASI

Eren DOLAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2009

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

EMAYE KAPLAMA ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMASI

Eren DOLAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
2009, 70 Sayfa

Bu çalışma kapsamında, metal kaplama endüstrilerinden emaye kaplama endüstrisine ait atıksulardaki KOI parametresinin fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksu Afyonkarahisar ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve emaye üretimi yapan bir işletmeden temin edilmiştir. Ham atıksuya uygulanan fenton oksidasyonu işlemi sonucunda istenen KOI gideriminin elde edilmesi için optimum pH, H_2O_2, $FeSO_4$ miktarları belirlenmiş ve KOİ giderimi arastırılmıstır. Optimizasyon çalısmaları sonucunda emaye kaplama tesisi atıksuyunda optimum pH=3.5, 400 mg/L H_2O_2 dozunda optimum $FeSO_4$ dozu KOI giderimi için 400 mg/ L olup, Bu şartlar altında giderim verimi KOI parametresi için % 88 elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal kaplama endüstrisi, Emaye kaplama, KOİ, Fenton, Oksidasyon

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Treatment of Enamel Plating Industry Wastewater Using Fenton Process

Eren DOLAY

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Celalettin ÖZDEMİR
2009, 70 Page

In this study, with fenton oxidation process, the treatment of parameter of KOI in wastewater relating to enamel plating industry of metal plating industries is investigated. The wastewater used in this study is provided from a workshop producing enamel in Afyonkarahisar.In order to attain KOI removal wanted at the end of the fenton process that is applied to raw wastewater, optimum quantity of pH, H_2O_2, $FeSO_4$ is determined and KOI removal is searched. At the end of the study of optimization, in the wastewater of enamel plating institution, optimum pH=3.5 is in the dosage of 400 mg/L H_2O_2, for removal of KOI; optimum dosage of $FeSO_4$ is 400 mg/ L, and under these conditions, for KOI parameter removal efficiency is oftained as 88%.

The keywords: Industry of metal plating, enamel plating, fenton, oxidation

ÖNSÖZ

Bu çalışmada öncelikle bana üstün tecrübe ve bilgisiyle ışık tutan çalışmalarım sırasında bilgi ve hoşgörüsü ile yanımda olan, benden her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Celalettin ÖZDEMİR'e saygılarımı sunarım.

Laboratuar ve literatür çalışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destek veren sevgili hocam Arş.Grv. Ahmet AYGÜN'e teşekkürü bir borç bilirim;

Sevgisi, dostluğu ve her zaman yanımda olduğu için Selim DOĞAN ağabeyime sonsuz teşekkürler ederim.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; bütün öğrenim hayatım boyunca özellikle yüksek lisans eğitimimde tez yazımım sırasında desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve sevgili saygıdeğer aileme de çok teşekkür ediyorum.

Eren DOLAY
Çevre Mühendisi
Konya, 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
SİMGELER vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÇİZELGELER LİSTESİ viii

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 3
2.1. Metal Kaplama Endüstrisi 3
2.1.1. Metal Kaplama Endüstrisinin Tanımı 3
2.2. Emaye Kaplama 4
2.2.1. Emayelemenin faydaları 5
2.2.2. Emayenin kullanım alanları 6
2.2.3. Emayenin özellikleri 7
2.2.3.1. Emayenin yapısı 7
2.2.4. Çeliklerin emayelenmesi 12
2.2.5. Emayenin çeşitleri 13
2.2.6. Emaye uygulama işlemi 14
2.3. Su Kirliliği Ve Önemi 15
2.3.1. Endüstriden Kaynaklanan Su Kirliliği 18
2.4. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu 19
2.5. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksuları Arıtıma Alternatifleri 22
2.6. Atıksu Arıtma Verimine Etki Eden Faktörler 24
2.7. Fenton Oksidasyonu İle Arıtım Yönteminin Genel Esasları 25
2.7.1. Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar 26
2.7.1.1. Redoks Reaksiyonları 26
2.7.1.2. Koagülasyon Reaksiyonları 27
2.8. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler 28
2.8.1. pH Etkisi 28
2.8.2. Sıcaklık Etkisi 29
2.8.3. Demir Sülfat Miktarının Etkisi 29
2.8.4. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi 30
2.8.5. Demir İyonu Türünün Etkisi 31
2.8.6. Reaksiyon Zamanının Etkisi 31
2.8.7. UV Işınlarının Etkisi 31
2.9. Fenton ile Oksidasyon Yöntemi Avantaj ve Dezavantajları 32
2.10. Fenton Oksidasyonu ile KOI Giderimi Uygulama Örnekleri 32

3. MATERYAL VE METOT 36
3.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri 36
3.2. Kimyasal Çöktürme İle Arıtabilirlik Çalışmaları 39
3.2.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Çözeltiler 39

3.2.2. Çöktürme Deneyinin Yapılışı 40
3.2.3. Optimizasyon Çalışmaları 40
3.2.4. Kimyasal Çöktürme İşlemi Uygulaması 41
3.3. Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları 41
3.3.1. Optimizasyon Çalışması 41
3.3.2. Fenton Oksidasyonu Uygulaması 42
3.4. Analizler ve Kullanılan Yöntemler 44

4. DENEY SONUÇLARI **47**
4.1. Ham Atıksu Numunesi İle Yapılan Çalışmalar 48
4.1.1. Kimyasal Çöktürme İçin Uygun pH Seçimi 48
4.1.2. Kimyasal Çöktürme İçin Uygun Kireç Dozu Seçimi 51
4.2. Fenton Uygulaması İçinYapılan Çalışmalar 55
4.2.1. Fenton Uygulaması İçin Uygun pH seçimi 55
4.2.2. Fenton Uygulaması İçin Uygun $FeSO_4$ Miktarının Belirlenmesi 57
4.2.3. Fenton Uygulaması İçin Uygun H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi 58

5. TARTIŞMA VE SONUÇ **61**

KAYNAKLAR **65**

SİMGELER

ABS	:	Alkil Benzen Sülfonat
AKM	:	Askıda Katı Madde
AKR	:	Ardışık Kesikli Reaktör
Al	:	Alüminyum
BOİ	:	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
°C	:	Santigrad derece
Cd	:	Kadmiyum
Cl_2	:	Klorür
CN^-	:	Siyanür
cm	:	Santimetre
Cr^{+6}	:	Krom +6 değerlikli
Cr^{+3}	:	Krom +3 değerlikli
Cu	:	Bakır
dk	:	Dakika
F-	:	Florür
Fe^{+2}	:	Demir +2 değerlikli
Fe^{+3}	:	Demir +3 değerlikli
g	:	Gram
Hg	:	Civa
H_2SO_4	:	Sülfürikasit
HRT	:	Hidrolik alıkonma süresi
H_2O_2	:	Hidrojen peroksit
K_2Cr_2	:	Potasyum dikromat
KHP	:	Potasyum hidrojen phthalate
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kW	:	Kilowatt
L	:	Litre
LAS	:	Lineer alkil benzen sülfonat
mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
mS	:	Mikrosiemens
N	:	Azot
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
Ni	:	Nikel
NO_2-N	:	Nitrit Azotu
OH^-	:	Hidroksi
O_3	:	Ozon
Pt-Co	:	Platin-Kobalt
Pb	:	Kurşun
SKKY	:	Su Kirliliği Kontrolü ve Yönetmeliği
SO_2	:	Kükürtdioksit
SO_3	:	Kükürtrioksit

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Atıksu arıtma tesisi akım şeması 37

Şekil 3.2. Hızlı karıştırma yavaş karıştırma düzeneği 43

Şekil 3.3. Jar testi düzeneği 44

Şekil 3.4. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan HACH DR 5000 45

Şekil 3.5. Fenton prosesi çalışmalarında kullanılan FC6S Velp Scientifica 46

Şekil 4.1. pH değerine göre giderim verimi 49

Şekil 4.2. pH değerine göre çıkış KOI değerleri 50

Şekil 4.3. pH değerine göre çıkış AKM değerleri 50

Şekil 4.4. pH değerine göre AKM verimi 51

Şekil 4.5. Kireç Dozuna Göre KOI Giderim Verimi % 52

Şekil 4.6. Kireç dozuna göre çıkış KOI değerleri 53

Şekil 4.7. Dozlanan kireç miktarına göre çıkış AKM değerleri 54

Şekil 4.8. Dozlanan kireç miktarına göre AKM verimi % 54

Şekil 4.9. pH değerine bağlı KOI giderim verimi % 56

Şekil 4.10. pH değerine bağlı çıkış KOI miktarları 56

Şekil 4.11. Dozlanan $FeSO_4$ miktarına göre çıkış KOI değerleri 58

Şekil 4.12. Dozlanan $FeSO_4$ miktarına göre verim % 58

Şekil 4.13. Dozlana H_2O_2 miktarına göre çıkış KOİ değerleri 60

Şekil 4.14. Dozlana H_2O_2 miktarına göre verim 61

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Metal kaplama atıksularının tipik özellikleri. 22

Çizelge 2.2. Emaye kaplama endüstrisi atıksularının karakterizasyonu 24

Çizelge 2.3. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları 32

Çizelge 3.1. Emaye kaplama endüstrisi atıksularının deşarj standartları 38

Çizelge 3.2. Ham atıksu numunesinin karakteristiği 39

Çizelge 3.3. KOI hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi 44

Çizelge 4.1. pH değerine göre KOI giderimi ve giderim verimi 48

Çizelge 4.2. pH değerine göre AKM giderimi ve giderim verimi 49

Çizelge 4.3. Dozlanan kireç miktarına göre çıkış KOI ve giderim verimi 52

Çizelge 4.4. Dozlanan kireç miktarına göre çıkış AKM değerleri ve giderimi 53

Çizelge 4.5. KOI gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi 55

Çizelge 4.6. KOI gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 57

Çizelge 4.7. KOI gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi 59

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızla artması, şehirleşme ve endüstrileşme sonucu çeşitli kirleticiler sulara karışmakta ve su kaynaklarının kalitelerinin bozulmasına, nihayetinde de kirlenmesine neden olmaktadır. Çevrenin en önemli parçası olan insan da bu değişimlerden olumsuz yönde etkilenmektedir. Hava ve su ortamlarımızın ülkemizde de diğer ülkelerde geçmişte olduğu gibi değersiz gibi görülmesi sonucu halen büyük bir kirlilik sorunu ile karşı karşıyayız. Gelişmiş ülkelerde görülen "önce sanayileşelim, sonra çevreyi koruyalım, düzeltelim" şeklindeki çevre politikalarını ülkemiz gibi hızla gelişmekte olan ülkelerde uygulamak yanlıştır **(DSİ Genel Müdürlüğü).** Türkiye diğer gelişmiş ülkelerde yapılmış yanlışlardan veya sanayileşmiş ülkelerdeki başarılmış çevre projelerinde örnek almalıdır. Sürdürülebilir sanayi gelişme stratejisini içerisinde çevre öğesi ihmal edilmemeli ve doğal kaynaklarımızı korumak üzere "su kirliliği kontrolü", sanayi bazında mutlaka gerçekleştirilmelidir. Özellikle endüstriyel atık sularda bulunan ağır metallerin suda yaşayan canlılarda birikmesiyle bu canlılarda kalıcı mutasyonlar ve ölümler gerçekleşmekte ve çevre dengesi bozulmaktadır. Eser miktarlarda bile toksik etki yapan bu metaller arasında en önemli grubu Hg, Pb, Cd, Cr, Ni, Zn, Cu, As, gibi metaller oluşturmaktadır. Ağır metallerin doğal arıtımı mümkün değildir. Gelişen endüstriye bağlı olarak artan ağır metal içeren atıksuların çevreye verdiği olumsuz etkilerin giderimi amacıyla çeşitli arıtma teknikleri geliştirilmiş ve geliştirilmektedir. Bu aşamada Çevre Mühendisleri önemli bir görev üstlenmektedir.

Ağır metaller metal kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atıksular kalıcı toksik etkiye sahip ağır metal iyonlarını önemli miktarlarda içermektedirler. Bu sebeple, metal kaplama endüstrisi, endüstriyel atıksuların arıtımında sorunların yoğun olarak görüldüğü endüstrilerden biridir. Bu sorunlar metal kaplama proseslerin çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Kaplama çeşitliliğinden dolayı atıksuların ağır metal içeriği karmaşık ve yüksek, rengi koyu ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değeri yüksektir. Uygulanan prosese, kaplama

türüne ve miktarına bağlı olarak atıksuyun ağır metal içeriği, pH'sı, rengi ve KOI değeri farklılıklar gösterir.

Metal kaplama endüstrisi atıksularının arıtılması amacıyla farklı sistemler geliştirilmiştir. Bunların arasında siyanürlerin oksidasyonu, +6 değerlikli kromun +3 değerlikli hale indirgenmesi ve çöktürülmesi, asit artıkların nötralizasyonu, metal artıklarının kimyasal yolla çöktürülmesi, iyon değiştirme, ters ozmos, nötralizasyon, adsorbsiyon, oksidasyon arıtma teknolojileri sıralanabilir. Metal endüstrisi atıksularının biyolojik parçalanabilirlikleri oldukça düşüktür. Bu nedenle biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma proseslerinin metal kaplama atıksularına uygulanması her zaman yüksek verim sağlamayabilir.

Fenton prosesinin farklı endüstrilerin atıksularının arıtılmasına yönelik araştırmaların yaygın olmasına rağmen metal kaplama endüstrisinden kaynaklanan atıksuların fenton oksidasyonu ile arıtımına ilişkin çalışmalara literatürde çok fazla rastlanmamaktadır. Ancak, Renk, KOI ve ağır metal gideriminde geleneksel arıtma yöntemlerinin yanında ileri oksidasyon yöntemlerinden Fenton prosesinin kullanımı giderek artmaktadır.

Bu çalışmada; emaye kaplama endüstrisi atıksularında KOI parametresinin fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliğinin incelenmesi hedeflenmiştir. Afyonkarahisar ilinde faaliyet gösteren emaye kaplama fabrikası atıksuları alıcı ortam için birinci derecede tehlike oluşturmaktadır. Çalışma ile elde edilecek sonuçların mevcut atıksu arıtma tesislerinin rehabilitasyonunda da önemli veriler ortaya koyması beklenmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Metal Kaplama Endüstrisi

2.1.1. Metal kaplama endüstrisinin tanımı

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

- Temizleme ve ara kaplama
- Boyama
- Metal kaplama

Bu yöntemlerin bir veya birkaçı kullanılarak elde edilen malzeme, çok çeşitli endüstrilerde işlenerek istenilen ürün haline dönüştürülür. Metal kaplama; otomotiv sektöründen, sıhhi tesisat, armatür ve inşaat sektörüne, madeni eşyadan makine sanayine, elektrik elektronik sanayinden mücevharat, bujiteri ve hediyelik eşya sanayine, savunma sanayinden uzay sanayi proseslerine kadar birçok sanayii iş kolunun ayrılmaz, tamamlayıcı bir iş koludur. Dekoratif amacı yanında korozyon önleyici amacı ön plandadır. Metal Kaplama prosesleri; ana metalin temizleme, sertleştirme ya da yumuşatma, düzgün ya da pürüzlü başka bir metalin kimyasal değişim yoluyla, bir metali ya da bir dizi metali elektrolitik yolla ve organik materyallerle oksitlenme yolu ile elektrolize etmektir. Metal Kaplama proseslerinde tehlike oluşturacak materyaller; kaplama çözeltisi içeriğindeki siyanürler, asitler, alkaliler, ağır metaller ve ağır metal tortularıdır. **(Polikim metal kaplama komandit şirketi, 1973).**

2.2. Emaye Kaplama

Emaye kelimesi Fransızca dan gelir . Eriyen cam veya akan cam anlamındadır. Emaye, bazı inorganik asitlerin karışımından meydana gelmiş çözeltinin metalik veya döküm yüzey üzerine uygulanmasından sonra, bu oksitlerin erime sıcaklığında fırınlanmasıyla elde edilen cam gibi görünüşe sahip katı maddedir. Emayenin hammaddesine frit adı verilir. Friti imal eden firmaların imal ettikleri fritin kimyasal bileşimi farklıdır. İstenen özellikte frit elde edebilmek için gerekli olan maddeler belirli oranlarda birleştirilir. Genellikle Emaye, silisyum okside; kurşun oksit, boraks, soda, potasyum hidroksit ve renk için metal oksitlerin ilavesiyle elde edilir. Dönerli bir fırında 1300 ^{0}C de eritilir Eriyen madde su dolu bir havuza dökülerek çok küçük parçalara ayrılması sağlanır. Böylece emayenin hammaddesi elde edilmiş olunur. Buna erimiş frit denir. Metalik yüzeyin dış etkilere karşı korunması ve dekoratif bir görünümün metalik yüzeye kazandırılması amacıyla emaye uygulanmaktadır. Emayelenen metal parçaların kullanım açısından temiz olması, parlak, düzgün ve güzel görünümlü bir yüzey elde edilmesi emayecilik tekniğinin yayılmasında en büyük etken olmuştur.

Kaplayıcılar sertlik, ısı direnci, kimyasal direnç gibi özellikler taşırlar. Emayenin diğer kaplamalara göre ısıya karsı direnci, sertliği ve kimyasal etkilere karsı direnci gibi üstünlükleri vardır. Ancak şekillendirme açısından diğer kaplayıcılara nazaran avantajlı değildir. Şekillendirme sonrası (katılaştıktan sonra) emaye eğilip bükülemez. Emayeciliğin başlangıç tarihi üzerine pek bilgi yoktur. Ancak emayeciliğin ilk uygulamasının M.Ö. 5. ya da 10. yüzyılda Bizanslılar tarafından yapıldığına dair bilgiler mevcuttur. 14. yüzyılda Fransa'da Ren havalisinde, Çin ve Japonya gibi ülkelerde emayecilik uygulanmaya başlanmıştır. Pek çok ülkede hem stil hem de teknik olarak karakteristik bir ilim dalı haline gelmiştir. **(Tan, 1984)**

2.2.1. Emayelemenin faydaları

Metalik parça yüzeyini dış etkilerden korumak ve parçaya estetik bir görünüm kazandırmak amacıyla emayeleme işlemi yapılır.

Detaylı olarak emayelemenin faydaları aşağıda sıralanmıştır.

- Pürüzsüz yüzey kazandırmak,
- Çizilmeye ve aşınmaya karsı sert bir yüzey oluşturma,
- Koku ve tat vermeyen sıhhi bir yüzey oluşturma,
- Toksik etki göstermeyen bir yüzey oluşturma,
- Bakteri oluşumuna ve çoğalmasına olanak tanımayan bir yüzey oluşturma,
- Dekoratif ve estetik bir görünüm sağlayan yüzeyler oluşturma,
- Isı değişikliğine ve aşınmaya karsı dayanıklı bir yüzey oluşturma,
- Asit ve alkali gibi kimyasal tesirlere karsı dayanıklı bir yüzey oluşturma,
- Zamanla renk değişimlerine uğramayan bir yüzey oluşturma,
- Organik boyalar gibi zamanla özelliğini kaybetmeyen bir yüzey oluşturma,
- Korozyona karsı dirençli bir yüzey oluşturma,
- Kimya endüstrisinde kullanılan cihazların reaktif olmaması istendiğinde emayeli yüzeylerin önem kazanması **(Yazıcı, 2004)**

Görüldüğü gibi emaye üstün özelliklere sahiptir.

Emayeyi diğer kaplama malzemelerinden ayıran, onu tercih ettiren özellikleri şöyle sıralayabiliriz: Emaye, kaplandığı metale estetiklik ve uzun ömür verir.

- Sert ve pürüzsüzdür. Çizilmez ve aşınmaz.
- İstenilen tonda renklendirilebilir. Mat ve parlak olabilir.
- Toksik değildir.
- Yüksek sıcaklıklara, şoklara, kimyasal ve klimatik koşullara dirençlidir.
- Rengi ve yapısı daima sabit kalır **(Kartal, 1998)**

Emayenin diğer kaplama malzemelerine göre aranılan özelliklerinin yanı sıra bazı handikapları vardır ve bu handikaplar bu malzemenin endüstriyel kullanımının yaygınlaşmasını engellemiştir. **(Günbey, 2000)**

Emaye tatbik edildikten sonra pişirilmek zorundadır. Oysa emaye pişirme fırınlarının ölçüleri sınırlıdır. Büyük ebatlı parçalara bu nedenle emaye kaplamak mümkün olmamaktadır. Ayrıca, endüstriyel kullanımda çok yüksek ısılara uzun süre maruz kalma, bu yüksek sıcaklıklarda ısıl şok gibi özelliklere, darbeli çalışmalara dayanım gibi isteklere emaye uzun bir süre cevap verememiştir. Bununla birlikte, emayeli parçaların kaynaklanması mümkün olamamış yada kaynak üzerine sağlıklı emaye uygulanamamıştır **(Feize, 2006).** En önemli eksikliklerden birisi de emayenin yalnız belirli tip saclar üzerine uygulanabilirliğidir. Oysa endüstriyel kullanımlarda, mevcut emaye
tekniklerinin aksine sıcak çekilmiş kalın sacların, yada özel çeliklerin kullanılması gerekebilir. Bu tip saclar emaye ile kaplandığında bilindiği gibi balık pulu hatası kaliteyi tehdit etmektedir. Bir de emayenin alttaki metali sivri kenarlarında tam anlamıyla kaplayamadığı ve kenarlardan çekildiği konusunu da bu handikaplara ekleyebiliriz. **(Günbey, 2000)**

2.2.2. Emayenin kullanım alanları

- Ev eşyası olarak; Tencere ve tava kaplamalarında, Isıtma cihazlarında, Yemek pişirme cihazlarında, Bulaşık yıkama makinalarında, Sıcak su sağlayan cihazlarda, Çamaşır yıkama makinalarında, Mobilya ve parçalarında, Buzdolabında, şofben, banyo küveti, lavabo imalatında, Duvar (reklam) panolarında
- Endüstride; Kimya endüstrisinde, Gıda endüstrisinde, Madencilikte, Makine endüstrisinde, İnşaat sektöründe
- Hediyelik eşya ve el sanatlarında; El sanatlarında, Altın ve gümüş işlemeciliğinde,
- Bazı özel imalatlarda **(Tan, 1984).**

2.2.3. Emayenin özellikleri

2.2.3.1. Emayenin yapısı

Emaye birçok inorganik kimyasal maddelerin belirli oranlarda karışımından ibaret, cam özelliğine sahip bir maddedir. Kısacası, anyonlardan ve katyonlardan oluşmuş bir yapıdadır. Baslıca anyonlar, oksijen ve flordur. Bunun yanında klor, brom ve iyodu da sayabiliriz **(Yazıcı, 2004).**

Katyonları iki grupta inceleyebiliriz:

- Şebekeyi oluşturan iyonlar
- Şebekeyi güçlendirici iyonlar

Si^{+4}, Al^{+3}, B^{+3}, P^{+5} şebekeyi oluşturan katyonlardır. Tek ve çift değerli katyonlar ise şebeke güçlendirici iyonlardır. Cam yapı, şebeke oluşturucu iyonların etrafında gruplaşmış oksijen iyonlarının düzenli bir şekilde yerleşerek üç boyutlu bir yapıdan oluşmuştur. Genellikle tetrahedral, bazen de bir kristalinkine benzer olarak üçgen şekilde bir yapıdadır. Oksijen iyonlarının birbirlerine şebeke oluşturucu iyonlar arasında başlanmıştır. Tetrahedral gruplar arasındaki boşluklar şebeke güçlendirici iyonlar tarafından doldurulmuştur**.** Bir kristalde aynı tip bağlar, iyonlar arasında aynı kuvvetlere sahiptirler. Bu yüzden kristalin ergime noktası belirlidir. Halbuki camın kesin bir ergime noktası olmayıp belirli sıcaklıklar arasında bir ergime aralığı vardır Li, Na, K gibi büyük iyonların artısı, genleşme katsayısında yükselmeye, Si gibi küçük iyonların artısı genleşme katsayısında düşmeye neden olurlar. Benzer şekilde Li, Na ve K iyonları camın daha kolay ergiyip yapışmasını sağlarken Si bu işi zorlaştırır **(Feize, 2006)**. Aşınma mukavemeti; emayenin maruz kalabileceği aşınmalara karsı dayanıklı olması gerekir.

Erirliği Yüksek Maddeler

- Kuvars
- Silis Asidi

Kimyasal Formül : SiO_2

Erime Noktası : 1710 ^{0}C

Molekül Ağırlığı : 60,1

Sertlik : 7 Mohs kadar

Astar emayenin ısıya dayanıklılığını arttırmak ve yanmasını engellemek için kullanılan refrakter bir maddedir. Kristal yapısı sebebi ile emayenin pişmesi esnasında gaz intisarını kolaylaştırarak iyi bir yüzey dağılımı sağlar. En çok %30 'a kadar kullanılır. Fazla miktarı matlık verir. Genleşme katsayısını düşürür **(Tan, 1984).**

Feldspat: Feldspat'ın 3 değişik çeşidi vardır.

Cinsi	Adlandırılışı	Kimyasal Formülü
Kalifeldspat Orthoklas	Mikrglin	$K_2O.Al_20_3.6SiO_2$
Natronfeldspat	Albit	$Na_2O.\ Al_2O_3.6SiO_2$
Kalkfeldspat	Anorbit	$CaO.\ Al_2O_3.2SiO_2$

Emaye endüstrisine en uygun olanı Kalifeldispat 'tır. Astar emayedeki ilaveler için erime intervalinin genişlemesine elverişlidir. Refrakter bir maddedir. İri taneli ve yüzde miktarı fazla olarak kullanıldığında iyi netice verebilir. Pişirme sınırını, sürtünme dayanıklılığını arttırır. Balık pulu atmalarını ve yanmayı önler. Normal emayelere katmakla, emayenin genleşme katsayısında hissedilir değişiklik olmaktadır **(Tan, 1984).**

Emaye tutunma kuvvetinin, kıvamlılığının özellikleri, kullanılan kilin cinsine göre değişir. Kil, kullanılan cinsine göre, astar emayelerde balık puluna ve yapışmaya, üst kat emayelerde ise parlaklık, renk, aside dayanıklılık ve opaklık özelliklerine faydalı ve zararlı etkileri vardır **(Tan, 1984).** Bentonite bir kil mineraldir. Daldırma emayelerinde süzülmeleri düzgünleştirir. Fakat emayenin aside dayanıklılık ve parlaklığına zararlı etkisi vardır. Genellikle %0.2- %0,5 arasında kullanılır **(Yazıcı, 2004).**

Alüminyum Oksit (Al_2O_3) : Mekanik mukavemeti yüksektir.Havadaki rutubeti emme özelliği olan amorf bir tozdur. Astar emayeye ısıya karsı dayanıklılık vermek için %25'e kadar kullanılır. Magnezyum Oksit (MgO) Ergimede MgO, Magnezyum karbonat olarak ta işleme sokulabilir. MgCO3'a ergitmede %47,8 MgO verilir. Daha çok %4'lük kısmı ergime akıcılığını çok arttırır. Ergime sıcaklığını yükseltir. Magnezyum karbonat suda çok az miktarda çözünen hafif ve uçucu bir maddedir. Emayenin çökmesini sağlar **(Tan, 1984).**

Akıcılık Sağlayan Maddeler:

Bor Mineralleri : Bor asidi $B(OH)_3$

Prizmatik Borax $Na_2B_4O_710H_2O$

8Yüzlü Borax $Na_2B_4O_75H_2O$

Kahinierter Borax $Na_2B_4O_7$

Borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$ Bor Mineralleri: Renksiz suda çözünen kristal bir yapıdadır. Açık havaya bırakıldığında bütün kristal suyunu kaybederek beyazlaşır. Genellikle astar emayelerde kullanılır. Yapışmayı arttırır. Üst kat emayelerde kullanılması yırtılmalara sebep olduğundan zararlıdır. Astar emayede fazla kullanıldığında çukurluklara ve süngerimsi bir yüzey teşekkülüne sebep olur. Keza bunu takip eden üst kat tatbikatında kaynamalara ve kabarcıklara sebep olur**. (Tan, 1984)**

Sassolin, Borik Asit $B_2O_3.3H_2O$: Suda az miktarda çözünen renksiz saydam, kristal veya beyaz toz halinde bulunur. Asite dayanıklı emayelerde emayenin dayanımını arttırıcı olarak %0,06' dan daha az miktarlarda kullanılır. Bu miktarda kullanım aynı zamanda emaye kaplama dayanıklılığını arttırır. Fazla kullanımı yırtılmalara sebeb olur ve kil çizgilerini asgariye indirir. B_2O_3 viskoziteyi çok yüksek sıcaklıklarda azaltır, düşük sıcaklıklarda yükseltir.

Kalkspat ($CaCO_3$): Emayede kalsiyum karbonatın faal olan kısmı CaO dır. Karbonik asit olarak kireç, kalkspat, kireç tası, tebesir basat gelir.

Kimyasal Reaksiyon denklemi: $CaCO_3 = CaO + CO_2$

Kireç (Kalk)in tane büyüklüğü kumunki gibidir. CaO kimyasal tesirlere karsı emayenin dayanımını arttırır. Kireç emayenin eriyebilme özelliğini vizkositesini yükseltir.

Baryum oksit (BaO): Baryum oksit Baryum karbonat şeklinde bulunur. %77.7 BaO ve %22,3 CO_2 oranlarındadır. $BaCO_3$ doğada bulunur. Emaye yüksek bir yansıma ve parlaklık verir. Bundan başka eğer BaO, SiO_2 ye karşılık değiştirilirse kopma mukavemeti yükselir.

Baryum Klorür ($BaCl_2.H_2O$): Suda çözünen kristal bir maddedir. Aside dayanıklı ve aside dayanıksız üst kat emayelerde emayenin tutunma kuvvetini arttırıcı olarak %0,5 miktarlarında kullanılır. Aside dayanıklı emayelerde kıl çizgilerini asgariye indirme ve aside dayanıksız emayelerde köpürmeyi önleyici olarak kullanılır.

Baryum Sülfat ($BaSO_4$): İnce beyaz ve nispeten suda çözünmeyen bir tozdur. Azami olarak %1 kullanıldığında emaye yüzeyindeki dalgalı hatları ve çukurları önler. Fakat köpürmeyi arttırır **(Tan, 1984).**

Kurşun Oksit (Pb_3O_4): Kurşunoksit iyi bir akıcılık sağlar. Zehirliliğinden dolayı beyaz eşya emayesinde kullanılmaz. Kursun oksitle eritilmiş frit çok dayanımlı da değildir. Bugün için kursun terkiplerinin yerini Baryum terkipleri almıştır **(Tan, 1984).**

Lityumkarbonat(Li_2CO_3): Lityum karbonat iyi bir akıcılık ayarlayıcısıdır. Özellikle kolay eriyebilir emaye hazırlamak için faydalıdır. Fiyatının yüksekliliği dolayısı ile nadir olarak kullanılır. Lityum terkipleri parlaklılığı ve aside dayanımını arttırır. Bundan başka vurma mukavemeti iyidir (**Tan, 1984).**

Soda: Suda kolay çözünen susuz, beyaz granül halinde bir tozdur. Astar emayelerde paslanmayı önleyici olarak, yine astar ve üst kat emayelerde hem sac, hem de döküm emaye tatbikatlarında emaye tutunma kuvvetini, kıvamını ayarlayıcı olarak kullanılır.

Ayrıca Sodyum bileşiklerinden Sodyum Alüminat ($NaAlO_2$), Sodyum nitrit ($NaNO_2$), Sodyum Pirofosfat ($Na_4P_2O_7$), Sodyum tiosulfat ($Na_2S_2O_3$-$5H_2O$)'da kullanılır. Bunlarda emayelerin tutunma kuvvetini, kıvamını arttırıcı olarak kullanılırlar **(Tan, 1984).**

Yapay Akıcılık Sağlayanlar:

- V26 ve Tisil

V26 sodyum titan silikat olup kimyasal bileşimi $Na_2O_7TiO_2SiO_2$ şeklindedir.

V26 bundan başka az miktarda fluoridin ilavesini içerir. Borax gibi benzer şekilde metal oksitleri için iyi bir çözündürmeye sahiptir. V26 titan miktarlarıyla asite dayanıklılığı yükseltilir. Emayeye iyi bir ıslatma kabiliyeti verilir ve dış yüzey gerilimleri azaltılır.

Tisilin özellikleri V26 ya benzerdir. ($Na_2O_7TiO_2SiO_2$) Terkipleri su şekildedir .%30,7 Na2 , %30,3 SiO2, %39,0 TiO_2. Emayedeki önemi V26 gibidir.

Tortu Ayarlayıcılar: Zirkondioksit(ZrO_2): Zirkontortulu fritler emaye endüstrisinde ilk olarak birkaç yıl önce kullanılmıştır. Parlaklık daha yüksektir ve gerilmeler daha düşüktür.

Fluorit(Flusspat): Kimyasal Formül CaF_2

Emayede tortu ayarlayıcı olarak bulunur. Kimyasal reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

$Na_2O+CaF_2=2NaF+CaO$

Genellikle Baryum sülfat, demiroksit, silis asid, kalsiyum karbonat ve kilin katkısıdır. CaF_2 miktarı %66-99 arasında değişir.

Kriyolit: Kimyasal formül Na_3AlF_6 veya $3NaF.Al.F_3$

Kriyolit gerilimleri yükseltir ve emayenin elastikliğini kötüleştirir. Aslında eritici olarak değil, bilakis tortu ayarlayıcı olarak hizmet görür. Bu yüzden açık renklerde veya beyaz örtü emayede kullanılır. %10-15 oranında kullanılır **(Tan, 1984).**

Sodyum Metaantimonat ($NaSbO_3$): Sodyum Metaantimonat antimontrioksitin ısıtılması ile soda ve potasyum nitratla birlikte ortaya çıkar. Soda ürünlerin kaynamasını önlediği gibi aynı zamanda çözücü olarak ta hizmet verir.

Sodyummetaantimonat ‘ın yapısında antimon 5 değerlidir. Bu astardan zehirleri yok eder. Zehirsiz hale getirir **(Tan, 1984).**

Yapışmayı Sağlayanlar: Yapışmayı kolaylaştırıcı olarak adlandırılan maddeler ya değirmene veya erime içine katılırlar Emayeleme kabiliyetini kolaylaştırırlar.

Kobaloksit (CaO): Astar emayenin mavimsi rengi emayede yalnız 2 değerlikli CaO bulunduğunu gösterir. Kobaloksitte %1 NiO %0,1-0,5 Fe2O3 %0,1-0,3 Diğer pislikler bulunur. CaO az miktarda ilave edildiğinde diğer pislikler hissedilmez. CaO katkısı ile erime %0,2-1,5 arasında değişir.

Nikel Oksit (NiO): CaO gibi iyi bir yapışma özelliğini göstermez. CaO daki gibi iyi bir yapışma sağlayabilmek için 3-4 misli miktarda NiO eritilmesi zorunludur. Yapıştırıcı olarak nikel oksitle birlikte astar emayenin çok daha kolay erimesi ayarlanabilir.

Molibdenoksit(MoO_3): Tortu ayarlayıcı olarak tanınır Emayede bazik molibdenle müşterek bulunur. Arsensülfitin iki değişik cinsi bulunur **(Tan, 1984).** Arsentrisülfit yalnız borax katkıları iyi yapışmış bir astar emaye sağlayabilir.

2.2.4. Çeliklerin emayelenmesi

- Metali Hazırlama
- Alkali Yağ Alma
- Sıcak Durulama
- Soğuk Durulama
- Pikling İşlemi
- Soğuk Durulama
- Nötralizasyon
- Kurutma
- Astar Emaye Tatbikatı

- Fırınlama
- Üst Emaye Tatbikatı
- Fırınlama

Emayelemeden Önce Saca Uygulanan İşlemler: Emaye tatbik edilmeden önce çelik plakalara uygulanan ön işlemleri söyle sıralayabiliriz.

- Alkaliye yağ alma banyosu
- Sıcak su ile durulama
- Soğuk su ile durulama
- Pikling işlemi
- Soğuk Su ile durulama
- Nötralizasyon Banyosu

2.2.5. Emayenin çeşitleri

Astar Kat Emaye: Son kat emayenin metale direk olarak temasını önleyen ve üst kat emaye ile metal arasındaki bağlanmayı ve yapışmayı sağlayan emaye türüdür. Astar emayenin en önemli özelliği, içerisinde CoO ve NiO gibi yapıştırıcı oksit vazifesini gören oksitleri içermesidir.(Bu oksitler emayenin saca yapışmasını sağlar ve %0,5 ila 1,0 oranında bulunur**. (Feize, 2006)**

Metal yüzeyi ile emaye arasındaki bağlanma mekanizması tam olarak açıklanmış değildir. Fırınlama anında ısıl işlem esnasında metalik yüzey oksitlenir. Bu durum, yüzeyin erimiş olan cam özelliğindeki emaye tarafından ıslanmasına neden olan ince bir oksit tabakasıdır. Metalik Co ve Ni kristalleri, metal yüzey üzerinde erimiş haldeki emayede bir tarafta demir diğer tarafta bulunan CoO ve NiO arasında kimyasal değişim ile ayrılır. Böylece demir yüzeyi pürüzlü hale gelir. Meydana gelen demir oksitleri, erimiş olan astar emaye içinde çözünürler ve emaye tabakası içine yayılırlar. Astar emayede demir oksitleri yoktur, buna karşılık saçta bulunduğundan burada bir konsantrasyon farkı doğacaktır. Bu konsantrasyon

farkından dolayı demir oksitleri astar emaye tabakası içine yayılma durumu gösterirler. Tüm astar tabaka demir okside doymuş hale geldiğinde emaye camsı görünüm kazanır. Fakat bunun mekanik direnci çok düşüktür ve hidrojene karsı çok hassastır. Demir oksitleri astar emayede aşırı doygunluk halinde ise, emayede bakır basları denilen bakır renginde noktalar hasıl olur. Astar emayede bulunan kil, silika, feldspat ve bir takım inorganik tuzlar fırınlama esnasında erirler. Bunlar astar emayenin kırılmaya karsı direncini arttırırlar. Bu ilave katkı maddelerinin bilyalı değirmende çok aşırı öğütülmesi neticesinde emayede renk bozulmalarına, emayenin yapışma gücünün azalmasına ve yanmaya yol açtığından, aşırı öğütme işleminden kaçınmak gerekir **(Tan, 1984)**

Astar Emayenin Kaplamasının erime aşamasına karşılık metal tabanından gaz ortaya çıkar. Bu durum emaye içinde bubble structure denilen, kabarcıkların oluşumuna neden olur. Bu yapı astar emayenin karekteristik bir yapısıdır. Kabarcıkların (baloncukların) yapısı astar emayenin fırınlama şartlarına göre değişiklikler gösterir.

2.2.6. Emaye uygulama işlemi

Yaş Emaye Uygulaması: Sulu yöntemde emaye maddesi su ile öğütülür ve püskürtme yöntemi veya daldırma yöntemi ile yüzey üzerine verilir, Daldırma yönteminde emayelenecek parça önceden hazırlanmış emaye çözeltisinde daldırılır veya çıkarılır, sonra kurumaya bırakılır. Bu yöntem ile emayeleme verimi düşük olmaktadır. .Fırınlamadan sonra bu durum iyi bir görünüm vermeyen emaye yüzeyi oluşur. Bu yöntem ile parça üzerindeki emaye kalınlığının ayarlanması zordur. Uygulanan püskürtme yönteminde ise, emaye çözeltisi atomize şeklinde çok ince damlacıklar halinde basınçlı hava yardımı ile boyanacak parça üzerine püskürtülür. Püskürtülen damlacıklar metal yüzeyine çarptığı zaman burada ince bir film tabakası oluşturarak yüzeye yapışacaklardır **(Wendel,1984).**

Püskürtme işleminin avantajları şunlardır;

- Bu işleminin tekniğini öğrenmek kolaydır ve aşırı bir çalışma gerektirmez.

- Elde edilen film kalınlığı, püskürtme zamanını değiştirmekle ayarlanabilir.
- Çok kompleks şekilli parçalar bile emayelenebilir.
- Gerekli olduğunda püskürtme uygulaması otomatik hale getirilebilinir.

Elektrostatik olarak toz emaye kaplama: Emayelemeye hazır hale gelen parçalar elektrostatik olarak toz astar emaye ile emayelenir. Bu işlemde kabin yakınında bulunan bir toz boya kabininden, hava akımı ile elektrostatik püskürtme tabancasına iletilen toz boya parçacıkları elektrik yükü kazanırlar ve ters elektrik kutbu bağlanan malzemeye yapıştırırlar **(Yazıcı, 2004),**

2.3. Su Kirliliği Ve Önemi

Kentleşme, çağı yakalama çabaları olarak değerlendirilir. Yerleşim yerinin topoğrafik, jeolojik ve iklimsel durumu, yapılaşma biçimi ve ergonomik olarak ne kadar nüfusu barındırabileceği gibi kriterler şehirleşmede dikkate alınmalıdır. Öte yandan kentin su, kanalizasyon, ulaşım, park, yeşil alan gibi yaşamsal ihtiyaçlarının nasıl karşılanıp oluşturulacağı önceden planlanırsa, kentleşmenin çağı yakalama çabaları olarak değerlendirilmesi geçerlilik kazanır. Ergonomi, mühendislik, mimarlık, coğrafya, jeoloji, psikoloji gibi bilimlerin verilerinden yararlanılmadan yapılan hızlı ve plansız kentleşmenin birçok sorunları da beraberinde getirdiği unutulmamalıdır **(Sönmez, 1992; Keleş ve ark., 1998).**

İnsanın yaşam sürecinin her döneminde beslenme, dolaşım, solunum, boşaltım, üreme gibi hayatsal faaliyetlerin gerçekleşebilmesi için su, gerekli bir maddedir. Öte yandan su, yaşam ortamının oluşmasında temel öğelerden biri olduğu gibi aynı zamanda kendisi bir yaşam ortamıdır. Yaşam için olmazsa olmaz ön koşullardan biri olması nedeniyle, suyun yaşam ortamında bulunması ve kalitesi son derece önem taşır. Bu derece önemli bir madde olan suyun ülkemizdeki yıllık ortalama potansiyeli ve topoğrafik olarak oluşturulan 26 su havzasının bulunduğu

yerler ile yıllık su potansiyelleri mevcut verilerden yararlanılarak gözden geçirilmiştir **(Atabey, 2005).**

Türkiye, yoğun su tüketimiyle su azlığı çeken bir ülke konumundadır (**Meteoroloji Mühendisleri Odası**). Topoğrafik su havzalarının hem su potansiyellerinde hem de yağışın mevsimlere göre dağılımında farklılıklar görülür. Bunun için havzalara ve mevsimlere bağlı olarak su sıkıntısı çekilmektedir. Ülkemizde nüfusun hızlı artışı, sanayileşmenin büyümesi, tarımda gübre ve ilaç kullanımının yaygınlaşması ve çevre bilincinin yeterince yerleşememesi gibi nedenlerle mevcut yüzey ve yer altı sularının bazılarında aşırı kirlenmeler saptanmıştır **(Benjamin, 1997).**

Su azlığı çeken bir ülke konumunda olan Türkiye'nin yüzey ve yeraltı sularında günümüzde gözlenen kirlenmeler, sağlık için büyük sorunlar yarattığı gibi, suyun oluşturduğu yaşam alanlarında yaşamı olanaksız hale getirmektedir (**Meteoroloji Mühendisleri Odası**). Ülkemizdeki suların kirlenmesi bu şekilde devam ederse, 25-30 yıl sonra yarattığı sorunların geri dönüşümünün olanaksız duruma dönüşeceği hesaplanmaktadır. İnsanlığın ve canlılığın devamı için bugünden başlayarak su kirlenmelerine karşı gerekli önlemleri almak ve çözüm yolları üretmek için hepimizin var gücüyle çalışması gerektiğinin bilincinde olmalıyız **(Akın, 2007).**

Su; yaşamın temel öğelerinden biridir. Su, bir besin maddesi olmasının yanında, içerisinde bulundurduğu mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde inanılmaz derecede etkin rol oynamaktadır (**Yaşlanma ve Yaşlanmayı Geciktiren Çevresel Etmenler**). Vücudumuzun pH dengesinin korunmasından başlayarak, hücrelerdeki moleküllere ve organellere dağılma ortamı oluşturmasına; besinlerin, artık maddelerin ilgili yerlere taşınmasına kadar pek çok görev alır. Bu nedenle susuz hayat düşünülemez. Su canlının ve canlılığın her şeyidir. Su, aynı zamanda canlılar için bir yaşam ortamıdır. **(Baysal, 1989; Himes, 1991; Benjamin ve ark., 1997; Akın ve ark., 2005; Atabey, 2005).**

Ülkemizde ortalama yıllık yağış miktarı 643 mm olup, bu yağış miktarı ortalama 501 milyar m^3 suya karşılık gelmektedir. Yağışın 274 milyar m^3'ü çay,

nehir, göl ve denizler ile bitkilerden buharlaşma yoluyla atmosfere geri döner. Yağışla toprağa düşen suyun 158 milyar m^3'ü irili ufaklı pek çok akarsuyla deniz ya da göllere taşınmaktadır. Geriye kalan 69 milyar m^3'ü yeraltı suyunu oluşturur. Oluşan yeraltı suyunun 28 milyar m^3'ü kaynak suyu (pınarlar) halinde yüzey sularına tekrar katılmaktadır. Ayrıca Meriç ve Asi gibi nehirlerle komşu ülkelerden ülkemize yılda ortalama 7 milyar m^3 su gelmektedir. Yağışla oluşan 158 milyar m^3'lük yüzey suları ve yer altı sularından kaynak suyu şeklinde tekrar yüzeye ulaşan 28 milyar m^3'lük su ile komşu ülkelerden akarsularla gelen 7 milyar m^3'lük sular ülkemizin brüt su potansiyelini (158+28+7=193) oluşturur. Yeraltına inerek yeraltı suyuna katılan 41 milyar m^3'lük (69-28=41) su da ilave edildiğinde, ülkemizin yenilenebilir brüt su potansiyeli 234 milyar m^3'e (193+41) ulaşır (**Burak ve ark., 1997; Öziş ve ark., 1997).**

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile birlikte sürekli bir döngü içinde bulunurlar. İnsanoğlu, ihtiyaçlarını karşılayabilmek için, suyu bu doğal döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye geri verir. Bu doğal süreç sırasında suya karışan her türlü zararlı madde suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek "su kirliliği"ne sebep olur.

Su kirliliğine neden olan unsurları genel olarak dört ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar sırasıyla;

- Nüfus artışı
- Kentleşme
- Sanayileşme
- Tarımsal mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler.

Yukarıda belirtilen dört ana başlık içerisinde yer alan endüstrileşme ve kentleşmenin önemi tartışılmazdır. Endüstriyel atıksuların arıtılmadan akarsulara verilmesi veya bu atıkların toprağa gömülmesi sonucu bu atıklar yağmur sularına karışarak yeraltı sularının kirlenmesine sebep olabilmektedir.

Enerji santralleri, çelik, kağıt ve araba fabrikaları gibi büyük endüstriyel kuruluşlar, çevreye zararlı maddeler açığa çıkaran önemli kuruluşların başında

gelmektedirler. Özellikle büyük şehirlerde kurulan sanayi fabrikalarının sıvı ve katı atıklarının da su kirliliğine neden oldukları bilinmektedir. Ayrıca, sanayileşmenin gelişmesi ile şehirlere göç olayı daha da hızlanmış, bunun sonucunda da hızlı ve düzensiz şehirleşme ortaya çıkmıştır. Şehirlerdeki nüfus artışı ve buna bağlı olarak kentleşmenin yarattığı atıkların artış göstermesi, tarımsal mücadele ilaçlarının ve kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve kontrolsüz kullanımı da göz önüne alındığında "su kirliliğine" etki eden unsurların önemi ortaya çıkmaktadır.

Su kirliliğinin önemli bir başka nedeni olan evsel atıklarda bulunan "sert (biyolojik parçalanmaya dayanıklı) deterjan" kalıntılarının doğal su kaynaklarının kirletilmesinde önemli payı olduğu bilinmektedir. Deniz ve göl kenarı gibi ortamlara yakın kurulan büyük şehirlerde evsel atıkların fazlalığı göz önüne alınırsa, kirlenmenin buralarda önemli boyutlarda yaşandığı açıkça görülebilir.

Su kirliliğini oluşturan diğer etmenlerin başında lağım suları, petrol atıkları ve nükleer atıklar, kimyasal kirleticiler ve tarımda verimi artırma amacıyla kullanılan doğal ve yapay maddeler, tarım ilaçları ve radyoaktif atıklar yer almaktadır. Bu atıklar arıtılmadan su ortamlarına boşaltıldıklarında ya da bu atıklarla kirlenen topraklardan sulara taşındıkları zaman su kirliliğine neden olurlar **(Atalık,2006)** .

Özellikle tarımsal alanlarda üretimi artırmak amacıyla kullanılan kimyasal gübreler, böceklerle savaşmakta kullanılan bir takım kimyasal zehirler yağmur suları ile toprak altına geçerek yeraltı sularının kirlenmesine sebep olabilmektedirler. **(Himes, 1991).**

2.3.1. Endüstriden kaynaklanan su kirliliği

Bir takım endüstri kuruluşlarının atıkları arıtılmadan akarsulara verilecek olursa bu akarsularda canlıların üremesini olanaksız hale getirebilir. Kimi zaman bu atıkların toprağa gömülmeleri, yağmur suları ve sızıntılarla yer altı sularının kirlenmesine yol açabilir **(Dağlı, 2005).** Çünkü bu atıkların bir kısmı toksik bileşikler, çözücüler ve tuzları içerebilir. Bazı endüstriyel atıklar biyolojik olarak yok

edilebilir özelliktedir. Ancak bazılarının biyolojik olarak yok edilebilmeleri de mümkün olmayabilir **(Samsunlu ve ark, 1990)** . PET şişeler buna örnek verilebilir. Kimi plastik maddelerin ise doğada yok edilebilmeleri 500 yıllık bir süreyi gerektirir. Enerji santralleri, çelik fabrikaları, metal kaplama fabrikaları, kağıt fabrikaları, rafineri ve otomobil fabrikaları çevreye toksik madde katılımına yol açabilecek endüstriyel kuruluşların başlıcalarını oluşturmaktadır. Kimyasal atıklar bitki ve hayvanların yok olmasına neden olabilir. Günlük hayatta kullandığımız bazı kimyasal maddeler ise içerisine zehirli maddeler bulundurabilir. Boyaların içerisinde bulunabilen kurşun buna örnek olarak verilebilir. Kurşunlu boyalarla boyanmış olan duvarlardaki boya tatlı olması nedeniyle çocuklar tarafından yenilebilir ve süreğen özellikte zehirlenmelere neden olabilir. Kurşun günümüzde daha az kullanılmaktadır. Kurşunsuz benzinler buna örnektir. Pillerin içerisinde kullanılan kurşun büyük oranda azaltılmıştır. Fosil yakıtlar ve elektrikli araçlar yapım endüstrisi doğadaki civa miktarının artmasına neden olmaktadır. Civa zehirlenmesine bağlı olarak körlük, sağırlık ölüm ve felçler olabilir. Civalı atıkların karıştığı sularda yaşayan balıkların yenmesine bağlı zehirlenmeler olabilir. Bunlar felç ve ölümle sonuçlanabilir. Biyolojik olarak parçalanamayan poliklorlu bifenil bileşikleri de zehirli maddelerdir. Diğer bir endüstriyel kirletici etken petrol ve yağ atıklarıdır. Büyük su yollarına ve denizlere çeşitli nedenlerle akan petrolün yarattığı kirlilik deniz canlıları ve kuşlar için çok tehlikelidir. Bunun en tipik örneklerinden birisi Körfez Savaşı sırasında Basra Körfezinde oluşan kirlenmede görülmüştür. Su kuşları ve canlılarının büyük çoğunluğu bu tip kirlenmeler nedeniyle ölebilmektedir **(Frank ve ark. 1981).**

2.4. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu ve Çevreye Etkileri

Metaller belli özellik ve şekilde imal edildikten sonra son ürün gereksinimine göre işlenirler. Metal kaplama işleminden önce metalin üzerindeki istenmeyen oksitlerin uzaklaştırılması ve temizleme işlemleri uygulanarak metal yüzeyi kaplamaya hazırlanır. Metal kaplamada üzeri kaplanacak metal katodu teşkil eder, buna karşılık kaplanacak metal çözeltidedir ve anot olarak hareket eder. Metal

kaplama işlemlerinde iki tip atık su oluşur. Her birinin kimyasal karakterleri ve hacimleri farklıdır **(Şengül, 1989)**.

Yıkama-çalkalama suları: Sıyırma, yıkama, temizleme ve kaplama işlemlerinden oluşan atık sular; karışık kimyasal maddeleri içeren kaplama çözeltisi kaçaklarını veya atıklarını ve siyanür konsantratlarını içerir. Ayrıca siyanürlü çalkalama suları, derişik asit ve pikle atıkları, asitli çalkalama suları, kromatlar, derişik alkali maddeler, metal bileşikleri, yağlar, sabunlar ve askıda katı madde içeren atıklar metal kaplama tesislerinde oluşan diğer atıklar olarak sayılabilir.

Metal kaplama tesislerinde oluşan toplam sıvı atıklar fazla hacimli değildir, ancak çok tehlikelidir. Olukça toksik atıklardır. En önemli toksik bileşenleri metaller, asitler, nikel, kalay ve siyanürlerdir. Metal sanayi atık suları genellikle az miktarda olmakla beraber toksik özellikte olabilen atıklardır. Atık sular, asitleri, alkalileri, yağları, metelik, maddeleri içerir. Bu açıdan çeşitli metal işleme tesisleri, birbirine benzer özellikte ancak farklı konsantrasyonlarda metalik maddeler içeren atıklar vermeleri ile karakteristiktir. Metal sanayi atık sularının tipik özellikleri, zehirlilik, düşük organik madde içeriği ve yağ ve gres içermeleridir. Metal endüstrisi atık sularında asidite ve ya alkalinite mevcut olabilmektedir. Siyanür ve krom tuzlarını ve diğer metal tuzlarını içerebilmektedir. Ayrıca solventler ve deterjanlar, boyalar, yağ ve gres de metal işleme endüstrileri atık sularının tipik bileşenleridir.

Kesikli kaplama çözeltileri: Sıyırma, yıkama, temizleme ve kaplama işlemlerinden oluşan atık sular; karışık kimyasal maddeleri içeren kaplama çözeltisi kaçaklarını veya atıklarını ve siyanür konsantratlarını içerir. Ayrıca siyanürlü çalkalama suları, derişik asit ve pikle atıkları, asitli çalkalama suları, kromatlar, derişik alkali maddeler, metal bileşikleri, yağlar, sabunlar ve askıda katı madde içeren atıklar metal kaplama tesislerinde oluşan diğer atıklar olarak sayılabilir. Metal kaplama tesislerinde oluşan toplam sıvı atıklar fazla hacimli değildir, ancak çok tehlikelidir. Olukça toksik atıklardır. En önemli toksik bileşenleri metaller, asitler, nikel, kalay ve siyanürlerdir. Metal sanayi atık suları genellikle az miktarda olmakla beraber toksik özellikte olabilen atıklardır. Atık sular, asitleri, alkalileri, yağları, metelik, maddeleri içerir. Bu açıdan çeşitli metal işleme tesisleri, birbirine benzer özellikte ancak farklı konsantrasyonlarda metalik maddeler içeren atıklar vermeleri

ile karakteristiktir. Metal sanayi atık sularının tipik özellikleri, zehirlilik, düşük organik madde içeriği ve yağ ve gres içermeleridir **(Müezzinoğlu, 1989).** Metal endüstrisi atık sularında asidite ve ya alkalinite mevcut olabilmektedir. Siyanür ve krom tuzlarını ve diğer metal tuzlarını içerebilmektedir. Ayrıca solventler ve deterjanlar, boyalar, yağ ve gres de metal işleme endüstrileri atık sularının tipik bileşenleridir.

Metal işleme tesisleri atık sularının bileşimine benzer çıkış suları metal işleme içermeyen bazı tesislerde de olabilmektedir. Örneğin; uçak araçları yapımı, uçak servisi ve bakım tesisleri, transistor üretimi gibi.Yağ ve yağ-su emülsiyonlar; genelde yağlama ve hidrolik yağlamaların kullanımı, sızıntılar ve yağ kaçakları ile olabilmektedir. Bununla beraber en önemli atık kaynağı temizleme ve kesme işlemlerindeki yağlardır. Bunlar maddelerin ayrılmasından sonra geri sirküle edilirler veya biyolojik arıtmaya işlemine gönderirler.

Pikle (salamura) işlemi metal yüzeyindeki oksitlerin uzaklaştırılması için uygulanır. Bu işlemde organik asitler kullanılır. Salamura işlemi atıkları genellikle hacimce az, ancak oldukça derişik atıklardır.

Metal kaplama kullanılan sıyırma banyolarının asidik özelliktedir. Sülfürik, nitrik, hidroklorik asitlerin karışımından oluşan kuvvetli asit çözeltisi genellikle metal temizlemede tercih edilir. Ayrıca sodyum sülfür, siyanürler ve hidroksitleri içeren alkali banyolarda kullanılır. Sıyırma banyolarındaki konsantrasyon % 10'luktur. Metal kaplama tesislerinin atık suları hem alkali hem de asidik özellikte olabilir. Siyanürlü veya temizleme banyolarının kullanımı ile oldukça yüksek pH'lı buna karşılık kromat banyoları için asidik atıklar verir. Krom kaplama tesislerinden krom içeriği yüksek atıklar, çinko kaplama tesislerinde de siyanürlü atıklar gelir **(Şengül, 1989).**

Krom ve çinko temizleme işleminden sonraki yıkamalardan atılan atıklar alkali, asit banyolarından sonraki yıkamalardan çıkan atıklar ise asidiktir. Çinko kaplamasından çıkan "sürükleme kaybı" sürekli ve püskürtmeli yıkama ile

kanalizasyona boşalır. Bu atık alkalidir ve siyanür (CN) ihtiva eder. Siyanür ihtiva ettiği için toksiktir. Sürükleme kaybını mümkün olduğu kadar azaltmak gerekir. Böylece atık miktarı minimuma indirilerek arıtmadan ekonomi sağlanır.

Çizelge 2.1. Metal kaplama atık sularının tipik özellikleri. **(Şengül, 1991)**

Tesis	**pH**	**Cu (ppm)**	**Fe (ppm)**	**Ni (ppm)**	**Zn (ppm)**	**Cr^{+6} (ppm)**	**Toplam.Cr (ppm)**	**CN^- (ppm)**
A	3.2	16	11	0	0	0	1	6
A	10.4	19	3	0	0	0	0.5	4
B	4.1	58	1.2	0	0	204	246	0.2
E	2.4	35	8	-	-	555	612	1.2
G	11.3	18	18	26	-	36	-	15
F	10.5	6	2	25	39	-	-	10

2.5. Metal Kaplama Endüstrisi Atıksuları Arıtma Alternatifleri

Metal kaplama atıkları toksik metal tuzlarını ve siyanürleri içerir. Siyanür artıkları, hidrojen siyanürün oluşumunu önlemek üzere asitli artıklardan ayrılmalıdır. Siyanür içeren artıklar aynı zamanda nikel içeren artıklardan ayrılmalıdır. Çünkü nikel siyanürün arıtılması güçtür.

Metal kaplamada kullanılan kaplama tuzlarını geri kazanmak üzere iyon değişimi veya ters osmoz kullanılmaktadır. Krom kaplama tesislerinden gelen atık suların kromunun arıtılması gereklidir. Metal kaplama tesisleri atık sularında uygulanması gereken arıtma işlemlerini şu şekilde özetlemek mümkündür **(Demir,2000).**

- Siyanürlerin oksidasyonu
- +6 değerlikli kromun +3 değerlikli hale indirgenmesi ve çöktürülmesi
- Asit atıksuların nötralizasyonu

- Metal atıksularının kimyasal yolla çöktürülmesi
- Çökeltim
- İyon değişimi
- Ters osmoz
- Nötralizasyon
- Koagülasyon
- İleri Oksidasyon

Metal kaplama tesislerinde oluşan siyanürlü atık suların arıtımı için kimyasal Oksidasyon yöntemi tercih edilir. Oksidasyon maddesi olarak hava, klor, sodyum hipoklorit veya ozon kullanılmaktadır **(Şengül, 1989).**

Boyalı atık sular, püskürtmeli boyama işlemlerinden gelirler. Katı maddeleri ve solventleri içerirler. Bazen de reçine parçacıklarını içerirler. Boyalı atıkların arıtımı, katı maddelerin çökeltimini takiben biyolojik arıtma vasıtası ile olur. Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılmasında; kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon redüksiyon iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojisi, ters osmoz, adsorpsiyon gibi metal giderim teknolojileri kullanılmaktadır **(Kratochvil ve Volesky, 1998).**

Bu teknolojiler ağır metal iyonlarının yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda verimli arıtım sağlamakta ancak özellikle çözelti içerisinde düşük konsantrasyonlarında ki metallerin (1-100 mg/L) arıtımında etkisiz kalmakta veya çok pahalı olmaktadır. Ayrıca bu ileri teknolojik işlemlerle tam olarak metallerin arıtılamaması, pahalı ekipman ihtiyaçları, yüksek kimyasal madde ve enerji ihtiyaçları ve işlem sonucunda toksik özellikte çamur oluşturma gibi dezavantajları da vardır **(Müezzinoğlu, 1989).** Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı yönetmeliğinde belirtildiği üzere elektrolitik metal kaplama sanayi sektörü metal sanayi sektörü içerisinde yer almaktadır. Buna göre SKKY' de verilmekte olan çizelge 2.2.' de elektrolitik metal kaplama endüstrisi atıksularında dikkate alınan önemli parametreler belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Emaye Kaplama Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu (SKK Yönetmeliği Tablo: 15.11)

PARAMETRE	**BİRİM**	**KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK**	**KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK**
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	100	-
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	125	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	-
AMONYUM AZOTU (NH_4-N)	(mg/L)	20	-
NİTRİT AZOTU (NO_2-N)	(mg/L)	5	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	-
KROM (Cr^{+6})	(mg/L)	0.5	-
KURŞUN (Pb)	(mg/L)	1	-
KADMİYUM (Cd)	(mg/L)	0.2	-
ALÜMİNYUM (Al)	(mg/L)	2	-
DEMİR (Fe)	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F^-)	(mg/L)	50	-
BAKIR (Cu)	(mg/L)	2	-
NİKEL (Ni)	(mg/L)	2	-
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	2	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	-
pH		6-9	-

2.6. Atıksu Arıtma Verimine Etki Eden Faktörler

Metal son işlemleri endüstrisi atıksularının en önemli özelliklerden biri atıksu miktar ve su kalitesinin zamanla değişimidir. Bunun nedeni; endüstride işlemlerin çoğunlukla kesikli düzende çalışmaları, sürekli düzende çalışan işlemlerin atıksularını genellikle belirli aralıklarla boşaltmalarıdır **(Şengül, 1991)**. Arıtma sistemlerinin çalıştırılmasında arıtılacak atıksu miktar ve kalitesinin bilinmesi son derece önemlidir. Bu yüzden de endüstrideki atıksuların değişken karakterine karşı önlem almak gerekir. Alınacak önlemler proses içinde değişime neden olan faktörlerin mümkün olduğunca kontrolü, kontrol edilemeyen değişimlere karşı arıtma

sisteminin düzenlenmesi olarak iki açıdan ele alınabilir. Proses içinde alınacak önlemlerden en önemlisi farklı karakterdeki akımların ayrılması ile arıtma sistemlerinin gelen atıksu akımlarının değişkenliğinin azaltılmasıdır **(Nemerow; 1978).** Ayrıca ani boşaltmaların önüne geçilmesi, arıtma sistemlerinin ani yüklemelerden korunması açısından önem taşır. Bunların yanında atıksu miktarının ve kirleticilerin kontrolü ile proses içi kontrollerin uygulanması yararlı olacaktır. Arıtma düzeni olarak alınacak önlemlerin başında dengeleme-biriktirme tanklarının kullanımı gelmektedir. Dengeleme tankları hem gelen atıksudaki değişimleri belli ölçüde dengeler hem de yapılabilecek ani boşaltmalardan sistemin fazla zarar görmesini önler **(Beyazıt;1998).** Arıtma sisteminin verimli çalıştırılması için diğer önemli bir husus, arıtılacak atıksu kalitesinin sık sık ölçümlerle belirlenmesi ve arıtmada değişen kaliteye göre gerekli önlemlerin alınmasıdır. Bütün önlemlere rağmen arıtma sistemine ani bir yükleme olursa, kimyasal madde dozajının değiştirilmesi, bekletme sürelerinin arttırılması, arıtmadan çıkan atıksuyun tekrar arıtmaya alınması gibi yöntemler uygulanabilir **(Kargı, 1995**). Bu gibi durumlar için bir yedek biriktirme haznesinin bulundurulması yararlı olacaktır**.**

2.7. Fenton Oksidasyonu İle Arıtım Yönteminin Genel Esasları

Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilmiş bir metottur. Fe^{2+} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki reaksiyonu açıklamıştır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin meydana geldiğini belirtmiştir. Oluşan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksitferro iyonu sistemi "Fenton reaktifi" olarak bilinmektedir (**Spetch ve ark.,1996).**

Atıksu arıtma tekniği olarak kullanılan Fenton prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, atıksu için tanımlanan KOİ, toksisiteve renk gibi kollektif parametrelerin gideriminde ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılmasında etkili olabilmektedir.

Fenton metoduyla yapılan arıtma işlemi aşağıdaki sırada gerçekleşmektedir **(Kang ve ark., 2000).**

- Başlangıçta asidik koşullar sağlanır. Bunun için uygun pH aralığı 2-5 arasındadır.
- Önce Fe^{2+} tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, hidroksil radikalleri oluşturulur. Oksidasyonla organik yüksek moleküllü maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe^{2+} bu esnada Fe^{3+} 'e yükseltgenir.
- Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'ı Fe^{3+} floklarının en uygun çökelebilme aralığı olan pH= 7-8'e getirilir.
- Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe^{3+} floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır.

2.7.1. Fenton Prosesinde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar

2.7.1.1. Redoks reaksiyonları

Fenton oksidasyonu reaksiyonunun temeli yüksek oksitleme kapasitesine sahip OH radikallerinin oluşumudur. Fenton reaksiyonunun mekanizması oldukça komplekstir ve kararlı sonuçlar alabilmek için optimum şartlar korunmalıdır. Fe^{2+} ve hidrojen peroksidin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha kararlıdır. Fenton oksidasyonu için en uygun değer olan pH 3-4 değeri sürekli kontrol edilerek stabil kalması sağlanmalıdır **(Kang ve ark., 2000; Neyens ve ark., 2003).**

Ferrus ve hidrojen peroksitin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha kararlıdır. Organik maddelerin ve ferrus iyonlarının var olduğu bir su ortamına hidrojen peroksit verildiğinde aşağıdaki kompleks reaksiyonlar meydana gelir **(Walling ve ark., 1971).**

$Fe^{2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3} + OH^{-} + HO$

$R\text{-}H + HO \rightarrow R + H_2O$

$R + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO$

$Fe^{2} + HO \rightarrow Fe^{3} + OH^{-}$

Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin oluşumunu destekleyen ve aşağıdaki denklemle ifade edilen kimyasal mekanizmalar içermektedir **(Chamarro ve ark., 2001).**

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe_3+ + OH- + OH^{*}$ **(1)**

Ortamdaki Fe^{2+} hidroksil radikallerinin diğer bir reaksiyonuyla Fe^{3+}'e yükseltgenir

$RH + OH^{*} \rightarrow R^{*} + H_2O$ **(2)**

$R^{*} + Fe_3+ \rightarrow R+ + Fe^{2+}$ **(3)**

$Fe^{2+} + OH^{*} \rightarrow OH^{-} + Fe^{3+}$ **(4)**

Fe^{3+} 'ün katalitik etkisiyle aşağıda belirtilen hidroksil ve hidroperoksil radikal oluşum mekanizmaları ile hidrojen peroksit bozunur.

$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe\text{-}OOH^{2+} + H^{+}$ **(5)**

$Fe^{-}OOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2{}^{*}$ **(6)**

$Fe^{2+} + HO_2{}^{*} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2{}^{-}$ **(7)**

$Fe^{3+} + HO_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + O_2$ **(8)**

$OH^{*} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2{}^{*}$ **(9)**

2.7.1.2 Koagülasyon reaksiyonları

Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk giderimi açısından da avantaj sağlamaktadır. Demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi kompleksleri oluşturur ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelir. **(Kuo, 1992).**

$[Fe\ (H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^{+}$ **(10)**

$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe\ (H_2O)_4\ (OH)_2]^{4+} + H_3O^{+}$ **(11)**

$2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2\,H_2O$ **(12)**

$[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + H_2O \rightarrow [Fe_2(H_2O)_7(OH)_3]^{3+} + H_3O^+$ **(13)**

$[Fe:(H;O)_7(OH)_3]^{3+} + [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightarrow [Fe_3(H_2O)_5(OH)_4]^{5+} + 2\,H_2O$ **(14)**

2.8. Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Sıcaklık, pH, demir sülfat ve hidrojen peroksit miktarlarındaki değişiklikler Fenton prosesinin arıtma verimliliğini etkileyen parametrelerdir.

2.8.1. pH Etkisi

Asidik koşullarda redoks sistemi daha iyidir. Bazik bölgede verimin düşmesi; sulu Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır. pH değeri 3.5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} daha kararlıdır. Fe^{2+} iyonları pH değeri 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidrokso kompleksleri üretmeye meyilli demir iyonları oluştururlar. Yüksek pH değerlerinde hidrojen peroksit, oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır **(Buxton ve ark, 1988)**. Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksidin kararsızlığı redoks sistemini etkilemektedir. $FeSO_4$ ilavesi ile pH değerinde düşme meydana gelir. Bunun sebebi içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulundurmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar **(Alnaizy ve ark;2000).** pH'ın değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürümesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2'nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettiği ifade edilebilir.

2.8.2. Sıcaklık Etkisi

Yüksek sıcaklıkta giderim düşük sıcaklıktakinden daha iyi gerçekleşmektedir. Sıcaklık hidrojen peroksidin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H_2O_2 dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığıdurumlarda meydana gelir. Sıcaklığın 40-50 C'nin üstüne çıkması H_2O_2'yi H_2O ve O_2'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C'dir **(Maletzky ve ark; 1998)**.

2.8.3. Demir Sülfat Miktarının Etkisi

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton Reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Demir sülfat dozunun artması veya azalması giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olur. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak öyle bir konsantrasyona ulaşılır ki bundan sonra ilave edilen demir iyonu verimi artırıcı etkide bulunamaz **(Bali ve ark; 2003).** Tespit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder.

2.8.4. Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür. Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır. Yüksek miktarda hidrojen peroksitin suda bulunması, yüksek KOİ demektir **(Ancı, 2000).**

Hidrojen peroksit fazla miktarda kullanıldığında renk giderme verimi yüksek, az miktarda kullanıldığında ise düşüktür **(Yang ve ark.; 1998)**. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Ancak artan oksidan konsantrasyonu arıtımı belli bir değere kadar olumlu etkilerken; belli bir konsantrasyondan sonra aşırı H_2O_2'nin OH.radikalleri ile reaksiyona girerek (denklem 15) oksidasyon verimini önemli derecede düşürdüğü gözlemlenmiştir. **(Buxton ve ark., 1988)**.

$$H_2O_2 + .OH \rightarrow HO_2 . + H_2O \quad (15)$$

Yukarıda verilen reaksiyona göre oluşan HO_2 serbest radikali de zincir reaksiyonlarını devam ettirir, ancak OH. radikaline göre daha düşük bir oksidan potansiyeline sahiptir. Bu nedenle arıtım performansını, başka bir deyişle KOİ giderim verimini arttırmak için H_2O_2 konsantrasyonunun uygun (optimum) bir değere ayarlanması çok önemlidir **(Tuhkanen, 2005).** Ayrıca arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması KOİ analizlerine pozitif girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır **(Acarbacan, 2002).**

2.8.5. Demir İyonu Türünün Etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H_2O_2 bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe^{2+} veya Fe^{3+} tuzlarının olması bu durumda önem arz etmez. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonların da (örneğin 10-25 mg/L H_2O_2 değerinden küçük) Fe^{2+}'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir **(Pignatello, 1992)**.

2.8.6. Reaksiyon Zamanının Etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zordur. Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek süreler beklenebilmektedir **(Montaser ve ark.; 2001)**.

2.8.7. UV Işınlarının Etkisi

UV ışınlarının fenton uygulamasına olan pozitif etkileri literatürde birçok Çalışma da belirtilmiştir. Bir örnek olarak, farklı ısın yoğunluklarında fenton uygulaması yapılmış olan bir çalışmada EQ 1023-4Z H.Peschl, civa orta basınç lambası kullanılarak 160 kW/m^3'lük UV ışın yoğunluğunda TOK gideriminde %70'lik bir verim elde edilmiştir. Aynı deney karanlıkta tekrarlandığında verimin %17 mertebesinde kaldığı gözlemlenmiştir **(Suri ve ark.; 1993)**. Buradan açıkça UV ışınlı ortamın Fenton reaksiyonunun verimini artırdığı görülmektedir. Demir

katalizör bulunmasa dahi UV ışınları H_2O_2'den hidroksil radikalleri oluşmasını sağlayabilmektedir **(Ruppert ve ark.;1993)**

2.9. Fenton İle Oksidasyon İleri Arıtım Yönteminin Avantaj Ve Dezavantajları

Bu yöntem oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarına sahip olup sudaki oksijen miktarını da arttırmaktadır. Çizelge de Fenton metodunun avantajları ve dezavantajları verilmiştir **(Flaherty ve ark.; 1992).**

Çizelge 2.3. Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları

Avantajları	**Olumsuzlukları**
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı prosese uygulanabilirliği	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen esnekliği	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur üretimi	Özel emniyet düşünceleri

2.10. Fenton Oksidasyonu ile KOI Giderimi Uygulama Örnekleri

Bae. Kini ve ark., (1997), çöp sızıntı sularının arıtımında, aktif çamur sisteminde amonyağı nitrifikasyon ve denitrifikasyonla giderdikten sonra, KOİ giderimi için Fenton metodunu uygulamışlardır.

Fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir **(Kang ve ark.; 1997)**.

Yüksek KOİ, koyu renk ve biyolojik olarak parçalanamayan atıksu özelliğindeki afyon alkoloidleri atıksuları için Fenton oksidasyonunun uygulanabilirliği araştırılmış ve Fenton oksidasyonu ile %90 KOİ giderimi, %95 renk giderimi sağlamışlardır. **(Aydın ve ark., 2002)**, yüksek KOİ yüküne sahip ilaç atıksuyuna Fenton ile oksidasyon uygulamışlardır ve % 56.2 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir**. (Martinez ve ark., (2003).**

Tekin ve ark., (2005), ilaç atıksuyunun biyolojik parçalanabilirliğini arttırmakamaçlı Fenton oksidasyonunu ön arıtım olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada Fenton oksidasyonu sonucu %45-65 değerleri arasında KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. **Benatti ve ark., (1984)** yaptıkları çalışmalarda Response surface metodunu kullanarak kimyasal atıksuyun Fenton oksidasyonuyla optimizasyon çalışmalarını yapmışlardır; hidrojen peroksit ve demir varlığında pH= 4 değerinde sürekli kontrol altında tutularak, [KOİ]:[H_2O_2]= 1:9 ve [H_2O_2]: [Fe^{2+}]= 4.5:1 oranlarında %92.3 KOİ giderim verimi elde etmişlerdi.

Duatta ve ark. (2000) yılında yaptığı çalışmada metilen mavisinin fenton oksidasyonu ile arıtımını incelemişlerdir. Fe^{+2} / H_2O_2 oranını 1/1 (mol/mol) olarak belirlemişler ve çalışmalarda Ph = 2,2-2,6 iken 1 saat sonunda %98 boya gideriminin yanında %81 KOI giderimi gerçekleştirmişlerdir. **Kank ve ark. (2000)** yılında tekstil atıksularında renk giderimi için fenton metodu denemişlerdir. Optimum pH 3,5 ta Fe^{+2} dozu 20 mg/L ve H_2O_2 dozu 100mg/L olarak kullanmışlar 30 dk reaksiyon süresi sonunda renk giderimi %96 olmasına rağmen KOI giderim verimi %36 olarak kalmıştır.

Huang ve ark. (1999) yılında petrokimyasal atıksularda fenton ve elektro-fenton yönteminin uygulanabilirliğini araştırmışlar ve sonuçları mukayese etmişlerdir. Çalışmalar neticesinde iki fenton uygulamasında da Optimum pH=3,5 Fe^{+2} dozu =1200 mg/L ve H_2O_2 dozu = 600mg/L olarak kullanılmıştır. Klasik fenton uygulamasında KOI giderim verimi %35 elektro-fenton uygulamasında ise KOI giderim verimi %86 olarak bulunmuştur.

Lau ve ark (2001) yılında yaptıkları çalışmalarında klasik fenton yöntemiyle sızıntı sularının arıtılabilirliğini araştırmışlardır. 1g KOI başına 0,28 g Fe^{+2} ve 0,18 g

H2O2 kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca optimum Fe^{+2} dozu =300 mg/L ve H_2O_2 dozu = 200 mg/L olarak bulunmuşlardır. Bu şartlar altında fenton uygulamasında KOI girişi 15700 mg/L iken KOI çıkışı 447 mg/L kadar düşmüştür. Fenton prosesi ile 4,4- diaminostilben ve 2,2 -disülfonik asit içeren atıksuyun arıtabilirliğini incelemişler ve çalışmalar sonucunda elde edilen optimum Fe^{+2} dozu =150 mg/L ve H_2O_2 dozu = 2000 mg/L olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında KOI giderme verimi % 90 elde edilmiştir **(Yu ve ark. (1998)**.

Sheu ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda üretim sırasında kostik kullanan bir Olefin tesisi atıksuyunun arıtımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen optimum pH= 1,8-2,4 optimum reaksiyon süresi 50 dk optimum sıcaklık 90 C optimum Fe^{+2} dozu =200 mg/L ve H_2O_2 /KOI oranı = 1/1 olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında KOI giderme verimi % 99,5 elde edilmiştir. **Martinez ve diğ.** 2003 yılında yaptıkları çalışmada KOİ değeri oldukça yüksek (362000 mg/L) ilaç atıksuyuna ön arıtma olarak Fenton prosesini uygulamışlardır. iyonları Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının yanında sıcaklık parametresini de optimize ettiklerinde KOİ giderimin de % 56,4 verim elde etmişlerdir.

Lau ve ark. (2002) anaerobik olarak arıtılmış sızıntı sularından Fenton koagülasyon prosesi ile organik madde giderimini araştırmışlardır. Çalışmada sızıntı suyunun anaerobik arıtımında reaktör olarak yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı kullanılmıştır. Bu şekilde arıtılan atıksuya Fenton prosesi ile ileri arıtım uygulamışlardır. 200 mg/L H_2O_2 ve 300 mg/L $FeSO_4$ ile anaerobik olarak arıtılan atıksuda kalan KOİ ' nin % 70'i giderilmiştir. Fenton oksidasyonu ile KOİ' nin % 14' ü giderilirken, koagülasyonla geriye kalan % 56'sının azaldığını tespit etmişlerdir.

Lau ve ark. 2001 yılında yaptıkları çalışmalarında klasik fenton yöntemiyle sızıntı sularının arıtılabilirliğini araştırmışlardır. 1g KOI başına 0,28 g Fe^{+2} ve 0,18 g H2O2 kullanılmasını önermişlerdir. Ayrıca optimum Fe^{+2} dozu =300 mg/L ve H2O2 dozu = 200 mg/L olarak bulunmuşlardır. Bu şartlar altında fenton uygulamasında KOI girişi 15700 mg/L iken KOI çıkışı 447 mg/L kadar düşmüştür.

Huang ve ark. 2001 yılında yaptıkları çalışmalarda yüksek kirlilik içeren bir atıksuyun elektro-fentonla arıtımını incelemişler ve çalışmalar sonucunda %98 lik bir KOI giderim verimi elde etmişlerdir

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışmalarda Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

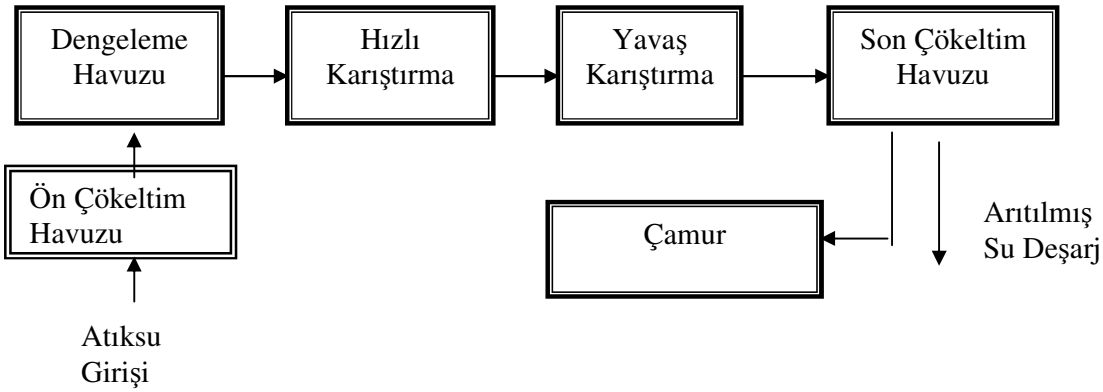
Emaye kaplama endüstrisi atıksularının fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği üzerine yapılmış olan bu çalışmada; Afyonkarahisar ilinde faaliyet gösteren emaye kaplama fabrikasına ait kaplama ünitesinden temin edilen ham atıksu numunesi kullanılmıştır.

Atıksuyun temin edildiği tesiste ana hammadde olarak çelik kullanılmaktadır. Atıksu oluşumu ise bu çelik parçaların kaplamasından durulama işleminden temizleme işleminden ve asit kazanlarından çıkmaktadır. Paket olarak gelen saçlar makaslarda kesildikten sonra yuvarlatılır. Daha sonra hidrolik ve eksantrik preslerde sıvaya veya kesmeye tabi tutulur. Yüzey temizleme için yağ alıcı, asit ve posivasyon (kostik) 'ten oluşan tanklara sırasıyla daldırılır (ort 70 ^{0}C) Buradan çıkan atıksular da arıtma tesisine verilir. Daha sonra aksesuar kaynak işlemi yapılır. Bir kat emaye (astor) daldırmak suretiyle uygulanır. Hava hatlı bantlarda kurumaya bırakılır. 830^{0}C de astor pişirilir. Renk 2.kat uygulaması için daldırma esaslı makinelerde emaye kaplanır. Bant veya arabalarda kuruduktan sonra 800 -810 ^{0}C de pişirilir. Sonra montaj ve ambalajlamadan sevkiyata hazır hale getirilir.

Tesis idare, hammadde ambarı, üretim planlama, üretim, kaplama, boyama, parça ambarı, montaj, paketleme, etiketleme, mamul ambarı kısımlarından oluşmaktadır.

Tesis üç vardiya çalışmaktadır ve ortalama Q= 250 m^3/gün atık su debisi vardır. Bu debi üretim miktarına göre yılın belli zamanlarında değişiklik gösterebilir. 24 saatlik çalışma süresince sürekli oluşan bu atık suların arıtılması amacı ile tesiste bir arıtma sistemi mevcuttur. Sistemde oluşan durulama, temizleme ve asit kazanı

suları birlikte arıtılmaktadır. Sistemden gelen atık sular, bir miktar ağır metal içerir pH da düşüktür, atık suda bakteriyolojik unsurlar bulunmamaktadır.



Şekil 3.1. Mevcut atıksu arıtma tesisi akım şeması

Bu arıtma sistemi yalnızca üretim sırasında çıkan atıksuların arıtılması amacı ile kullanılmaktadır. Evsel nitelikli diğer atıksular ise mevcut kanalizasyon sistemine verilmekte ve hiçbir arıtıma tabi tutulmamaktadır.

Çalışmada kullanılan atıksu, bu tesisten temin edilmiştir. Çalışmalarda arıtma verimleri arasında kıyaslama yapabilmek için önce kimyasal çöktürme ve daha sonra fenton oksidasyonu ile arıtma çalışmaları yapılmıştır. Kimyasal çöktürme ve Fenton oksidasyonunun KOİ giderimine uygulanabilirliği bu ham atıksu numunesi üzerinde incelenmiştir.

Çizelge 3.1. Emaye kaplama endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	100	-
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	125	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	-
AMONYUM AZOTU (NH_4-N)	(mg/L)	20	-
NİTRİT AZOTU (NO_2-N)	(mg/L)	5	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	-
KROM (Cr^{+6})	(mg/L)	0.5	-
KURŞUN (Pb)	(mg/L)	1	-
KADMİYUM (Cd)	(mg/L)	0.2	-
ALÜMİNYUM (Al)	(mg/L)	2	-
DEMİR (Fe)	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F^-)	(mg/L)	50	-
BAKIR (Cu)	(mg/L)	2	-
NİKEL (Ni)	(mg/L)	2	-
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	2	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	-
pH		6-9	-

SKK Yönetmeliği metal sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları Tablo 15.11: Sektör: Metal Sanayi (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)

Çizelge 3.2. Ham atıksu numunesinin karakteristiği

Parametre	**Ölçüm Değeri**	**Tablo 15.11**
pH	6,95	6-9
Cl-, mg/L	6,27	
AKM (mg/L)	465	125
KOİ (mg/L)	561	100
Yağ-Gres (mg/L)	30	20
F-, (mg/L)	1,38	50
NH_4-, (mg/L)	0,00	20
NO_2-, (mg/L)	0,0	5
Al (mg/L)	0,1010	2,0
Cd (mg/L)	0,1052	0,2
Cr (mg/L)	0,0000	2,0
Cr^{6+} (mg/L)	0,0000	0,5
Cu (mg/L)	0,0000	2,0
Fe (mg/L)	3,7077	3,0
Ni (mg/L)	0,1027	2,0
Pb (mg/L)	0,0000	1,0
Zn (mg/L)	0,0424	2,0

3.2. Kimyasal Çöktürme İle Arıtabilirlik Çalışmaları

3.2.1 Çalışmada kullanılan kimyasal çözeltiler

- **Kireç Çözeltisi**

10 gr kireç ve 500 ml saf su ile çözelti hazırlanmıştır. Kirecin tam çözünmesi için karıştırıcıda bir süre karıştırılmış ve çözelti muhafaza edilmiştir.

Not: Kireç sulu çözelti halinde kullanılmasının yanında atık suya 250–500–750 vb. mg/L şeklinde de ilave edilebilir.

- **Polielektrolit çözeltisi**

10 gr polielektrolit alınmış ve bir miktar saf suda çözündükten sonra 1000 ml ye tamamlanmış ve çözelti hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan polielektrolit demir, çelik, metal işlem sanayinde ve diğer birçok mineral işlem uygulamalarında çökelmeye yardımcı eleman olarak kullanılan. Anyonik 15050 kodlu üründür.

3.2.2. Çöktürme deneyinin yapılışı

Öncelikle ham atık suyun KOI değeri ölçülür ve analizlerde seyreltme gerekip gerekmediği belirlenmiş. 500 ml ham atık su numunesi içerisine 250–500–750–1000–1250 mg/L değişik dozlarda kireç ilave edilmiş. Karıştırıcıda iki dakika hızlı karıştırmaya tabi tutulup. Daha sonra 1ml polielektrolit ilave edililerek ve dört dakika yavaş karıştırmaya tabi tutulmuş. Karıştırma işlemi bittikten sonra 15 dakika bekletilmiş. Bu bekletme süresinden sonra numunenin temiz yerinden AKM ve KOI deneyleri için gerekli miktarda alınarak analiz yapılmıştır.

3.2.3. Optimizasyon Çalışmaları

Literatürden elde edilen bilgilere göre optimizasyon çalışmaları karıştırma süresi çökelme süresi pH ve kireç dozları için yapılmıştır.

Çökelme süresi optimizasyonu: Başlangıçta sabit bir kireç dozu kabul edilerek reaktörlere dozlanmış çökelme gerçekleştirilmiştir. Çökelme süresi sonunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile optimum çökelme süresi 15 dk saat olarak belirlenmiş ve çalışmanın sonraki kısmında bu süre kullanılmıştır.

Karıştırma süresi: Başlangıçta kireç dozu ve polielektrolit sabit tutularak denemler yapılmış ve denemeler sonucunda optimum karıştırma süreleri yavaş karıştırma 2 dk ve hızlı karıştırma 4 dk olarak belirlenmiştir.

Kireç Dozu optimizasyonu: Polielektrolit dozu sabit tutularak her bir reaktöre farklı miktarlarda kireç uygulanarak çökelme gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonunda üst faz alınmış KOI ve AKM analizleri yapılmıştır. Her bir kireç dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.

3.2.4. Kimyasal Çöktürme İşlemi Uygulaması

Kimyasal çöktürme işlemi için kireç ve polielektrolik çözeltileri ve ara stoklar hazırlanmıştır. Kimyasal çökeltme işlerimi şematik olarak aşağıdaki şekilde verilmektedir:

- Sisteme kireç ilavesi
- Hızlı karıştırma (2 dk)
- Sisteme polielektrolit ilavesi
- Yavaş karıştırma (4 dk)
- Çökelme (15 dk)

3.3. Fenton Prosesiyle Arıtılabilirlik Çalışmaları

Özellikleri belirlenen numunelere yapılacak olan Fenton uygulaması ile optimizasyon çalışması hedeflenmiştir.

3.3.1 Optimizasyon çalışması

Karakterizasyon çalışması tamamlandıktan sonra Fenton oksidasyonu uygulanarak optimizasyon çalışması yapılmıştır. Literatürde Fenton uygulamalarında laboratuvar ölçekli çalışmalarda pH, çökelme süresi, Fe^{2+} ve H_2O_2 dozları için

optimizasyon çalışmalarının yapıldığı bildirilmektedir. Bu çalışma kapsamında optimizasyon denemeleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

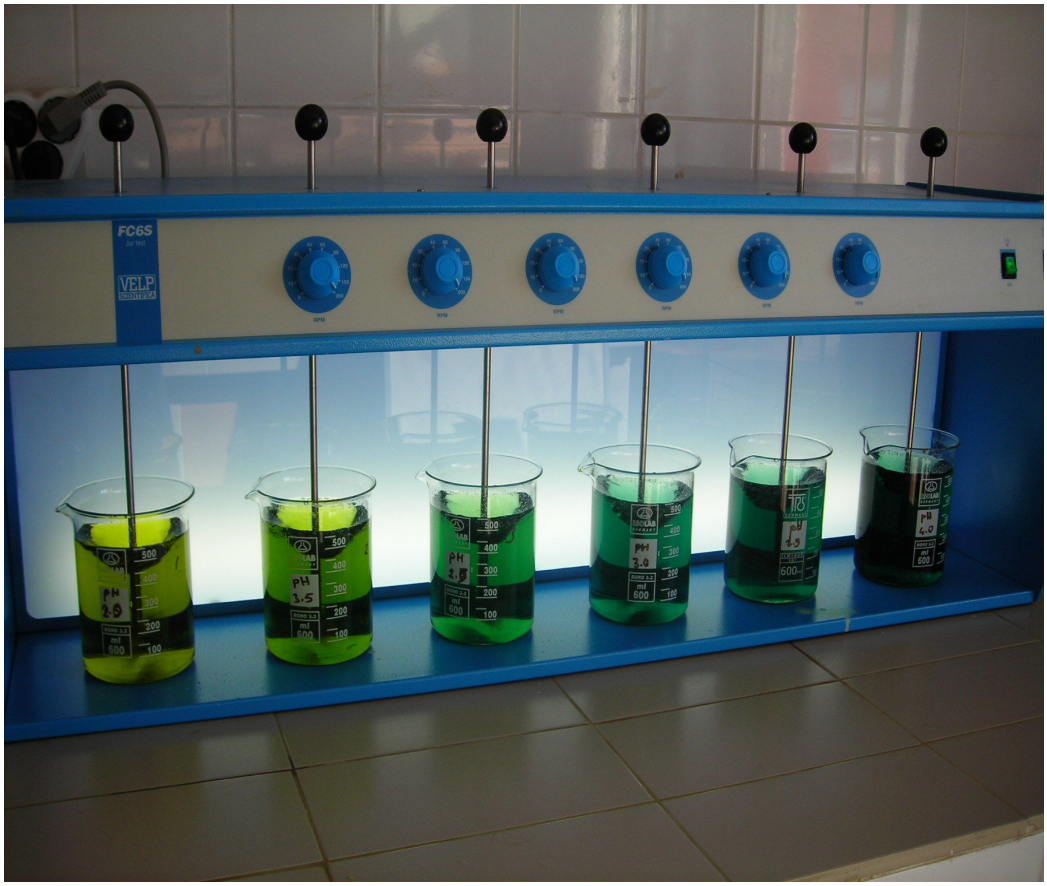
- **pH optimizasyonu**: Literatürden elde edilen bilgiye göre Fenton oksidasyonu için belirlenen optimum pH, 2.5-4 aralığındadır. Bu çalışmada ilk aşamada, optimum pH belirlemesi için sabit Demir (Fe^{2+}) ve Hidrojen peroksit (H_2O_2) dozlamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum pH belirlenmiştir.
- **Çökelme süresi optimizasyonu:** Başlangıçta sabit bir Fe^{2+} ve H_2O_2 kabul edilerek reaktörlere dozlanmış ve oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonundaki çökelme aşamasında 1., 2. ve 3. Saatlerde alınan numunelerde karakterizasyon işleminin yapıldığı parametreler analizlenmiştir. Çökelme süresi sonunda elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum çökelme süresi 1 saat olarak belirlenmiş ve çalışmanın sonraki kısmında bu süre kullanılmıştır.
- **Fe^{2+} dozu optimizasyonu:** H_2O_2 dozu sabit tutularak her bir reaktöre farklı miktarlarda Fe^{2+} uygulanarak oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonunda üst faz alınmış KOI ve renk analizleri yapılmıştır. Her bir Fe^{2+} dozu için elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile bir optimum doz belirlenmiştir.
- **H_2O_2 dozu optimizasyonu:** Bir önceki aşamada belirlenen optimum Fe^{2+} dozu sabit tutularak her reaktöre farklı miktarlarda H_2O_2 dozlanmış ve aynı işlem sırası takip edilerek optimum H_2O_2 dozu belirlenmiştir.

3.3.2 Fenton Oksidasyonu Uygulaması

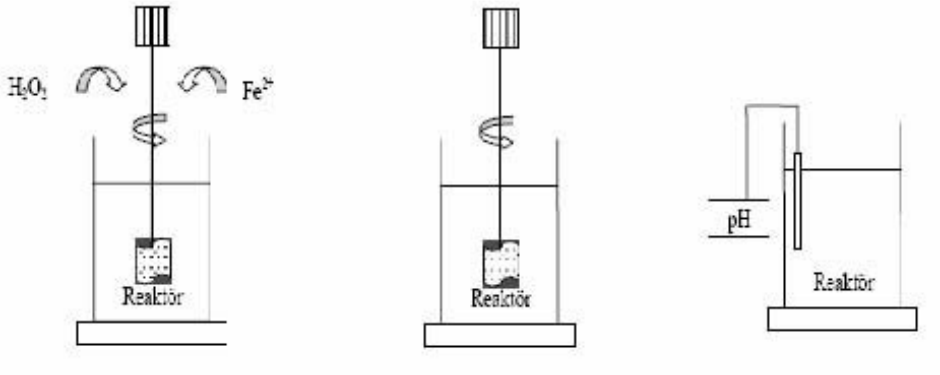
Fenton oksidasyonu için Fe^{2+} ve H_2O_2'in stok çözeltileri hazırlanmış ve uygulanacak dozlar için reaktör hacmini etkilemeyecek şekilde seyreltmeler yapılarak ara stoklar da oluşturulmuştur. Fe^{2+} kaynağı olarak $FeSO_4.7H_2O$ tuzu ve H_2O_2 kaynağı olarak da Merck 1,13 g/ml ve %35'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılmıştır. Fe^{2+} çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti konsantrasyonu reaktöre dozlanacak Fe^{2+} miktarına göre hesaplanmıştır. Yani dozlama $FeSO_4.7H_2O$ ile hazırlanan çözeltiden yapılmış, ancak eklenen miktar istenen Fe^{2+} miktarını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. Çökelme öncesi pH ayarlamalarında ise 1 N NaOH

ve 1 N $FeSO_4$'den yararlanılarak nötralizasyon yapılmıştır. Nötralizasyon işlemi için yaygın olarak kireç kullanılmıştır. Literatürde bunun yanında NaOH kullanımına da rastlanmıştır. Deneyler jar test düzeneğinde (Şekil 3.1) ham atıksu numunesi için 200 ml'lik cam beherlerde 200 ml sıvı hacminde gerçekleştirilmiştir. Fenton oksidasyonu uygulaması şematik olarak Şekil 3.1'de görülmektedir ve sırasıyla aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır.

- Sisteme Fe^{2+} ilavesi
- Sisteme H_2O_2 ilavesi
- Hızlı karıştırma (5 dk süreyle 200 devir/dk)
- Yavaş karıştırma (55 dk süreyle 15 devir/dk)
- pH ayarlaması (7-8'e)
- Çökeltme (60 dk. süreyle)



Şekil 3.2. Jar testi düzeneği

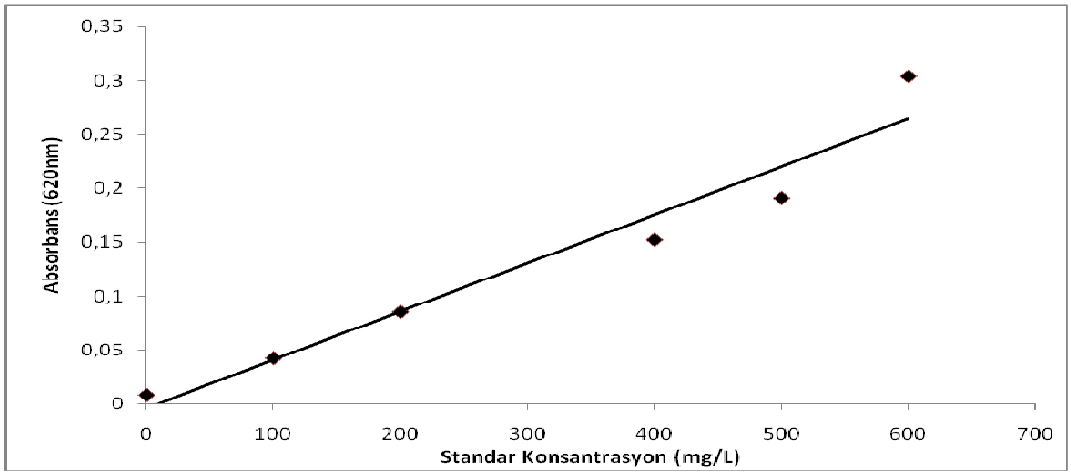


Şekil 3.3. Hızlım karıştırma yavaş karıştırma düzeneği

3.4. Analizler ve Kullanılan Yöntemle

Arıtmada elde edilen verimleri ve işletme şartlarını takip etmek amacıyla KOİ analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.3. KOI hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi



y= 0,0004x + 0,0045

R^2 = 0,9822

Analizlerde kullanılan cihaz ve yöntemler şunlardır:

pH: Standart Metod 4500 H+- B Elektrometric metoda göre WTW Multiparameter 340i pH metre ile ölçülmüştür. **(APHA, AWWA, WEF (2005)**

KOİ (mg/L): Standart Metod 5220-D Closed Reflux Colorimetric metoda göre yapılmıştır. **(APHA, AWWA, WEF (2005)** Adsorbans ölçümleri ise HACH Lange, DR 5000 UV-VIS spectrofotometre ile belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Fenton Prosesi Çalışmalarında Kullanılan Spectrofotometre

Renk (Pt-Co): Standart Metod 2120, spektrofotometrik metoda göre HACH Lange, DR 5000 UV-VIS spectrofotometre ile belirlenmiştir. **(APHA, AWWA,WEF (2005).**

Jar Testi: FC6S Velp Scientifica marka jar testi cihazı ile fenton oksidasyon uygulaması gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.4.) Cihaz farklı devirlerde zaman ayarlı olarak çalıştırılabilmektedir.



Şekil 3.5. Çalışmalarında kullanılan FC6S Velp Scientifica marka jar testi

4. DENEY SONUÇLARI

Metal yüzeyini işleyerek, kullanıma elverişli duruma getirmeyi amaçlayan metal kaplama endüstrisi, temizleme ara kaplama, boyama ve metal kaplama işlemlerinin bir veya birkaçının kombinasyonları şeklinde kullanılarak farklı endüstriler için istenilen ürün haline dönüştürüldüğü endüstri koludur.

Metal Kaplama prosesleri; ana metalin temizleme, sertleştirme ya da yumuşatma, düzgün ya da pürüzlü başka bir metalin kimyasal değişim yoluyla, bir metali ya da bir dizi metali elektrolitik yolla ve organik materyallerle ve oksitlenme yolu ile elektrolize etmektir. Metal Kaplama proseslerin de tehlike oluşturacak materyaller; kaplama çözeltisi içeriğindeki siyanürler, asitler, alkaliler, ağır metaller ve ağır metal tortularıdır. **(Polikim metal kaplama komandit şirketi, 1973).** Bu kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bununla birlikte Metal kaplama endüstrisinden farklı olarak emaye eldesi birçok inorganik kimyasal maddelerin belirli oranlarda karışımından ibaret olan cam özelliğine sahip bir maddedir. Kısacası, anyonlardan ve katyonlardan oluşmuş bir yapıdadır. Baslıca anyonlar, oksijen ve flordur. Bunun yanında klor, brom ve iyodu da sayabiliriz **(Yazıcı, 2004).**

Emaye endüstrisi atıksularının karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında ağır metal içeriğinin çok düşük olduğu, kimyasal oksijen ihtiyacının ise yüksek olduğu görülmektedir.

Fenton prosesi, atıksu içerisinde oksitlenebilir formda bulunan maddelerin gideriminde, giderilen madde türüne bağlı olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu, biyolojik arıtıma uygun olmayan endüstrilerde atıksudaki KOİ'nin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır **(Aydın, 2002).**

Tüm veriler ışığında emaye üretimi yapan tesisten alınacak atıksu örnekleri ile karakterizasyon çalışmasıyla birlikte Fenton prosesinin uygunluğu araştırılacaktır. Bu amaçla, optimum pH, optimum demir ve hidrojen peroksit dozunun tespiti yapılacaktır. Elde edilen veriler kullanılarak, proses optimizasyonuna geçilecek,

reaksiyon süresi, çökeltme gibi uygulamaya dönük işletme koşullarının da optimizasyonu hedeflenmektedir. Çalışmaların iki aşamada yapılması hedeflenmektedir. Birinci çalışmada Kimyasal Çöktürme İkinci çalışmada ise fenton prosesi kullanılacaktır.

4.1. Ham Atıksu Numunesi ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmada kullanılan atıksu numunesi, Afyonkarahisar ilinde faaliyet gösteren bir emaye kaplama fabrikasına üniteden temin edilmiştir

4.1.1 Kimyasal Çöktürme İçin Uygun pH seçimi

Kimyasal çöktürme işleminde uygun pH seçimi için 1.seri çalışma olarak pH 4-9 arasında çalışmalar yapılmıştır. Ham atıksuyun pH 6.95 dir. Her bir numuneye 500 mg/L kireç ilave edilerek 2 dk hızlı karıştırma ve 1ml polielektrolit ilave edilerek 4 dk yavaş karıştırma işlemi uygulanmış ve 15 dk süreyle çökelmeye bırakılmıştır. Çökelme işlemi tamamlandıktan sonra KOI ve AKM deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları çizelge 4.1 de verilmektedir.

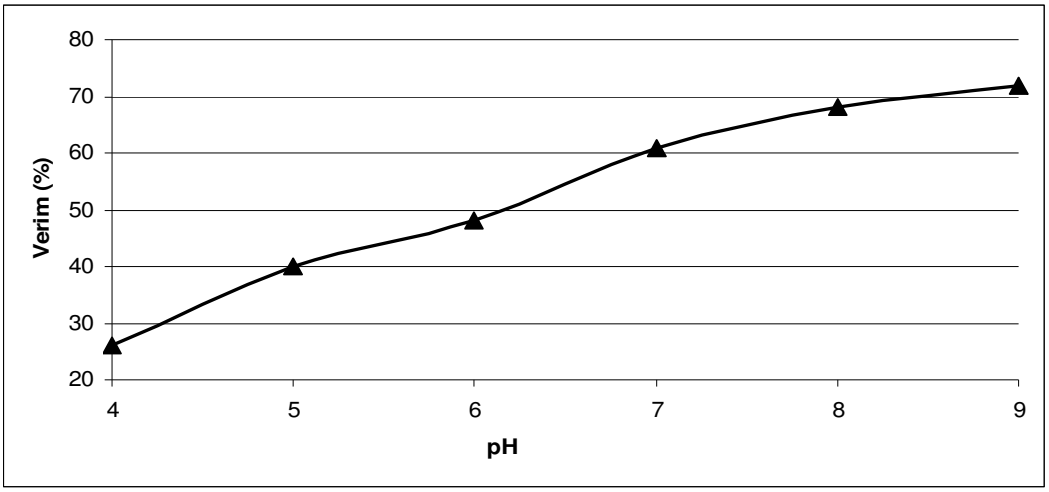
Çizelge 4.1. pH Değerine Göre KOİ Giderimi ve Giderim Verimi

pH	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi (%)
4	561	415	26
5	561	336	40
6	561	291	48
7	561	219	61
8	561	180	68
9	561	158	72

Çizelge 4.2. pH Değerine Göre AKM Giderimi ve Giderim Verimi

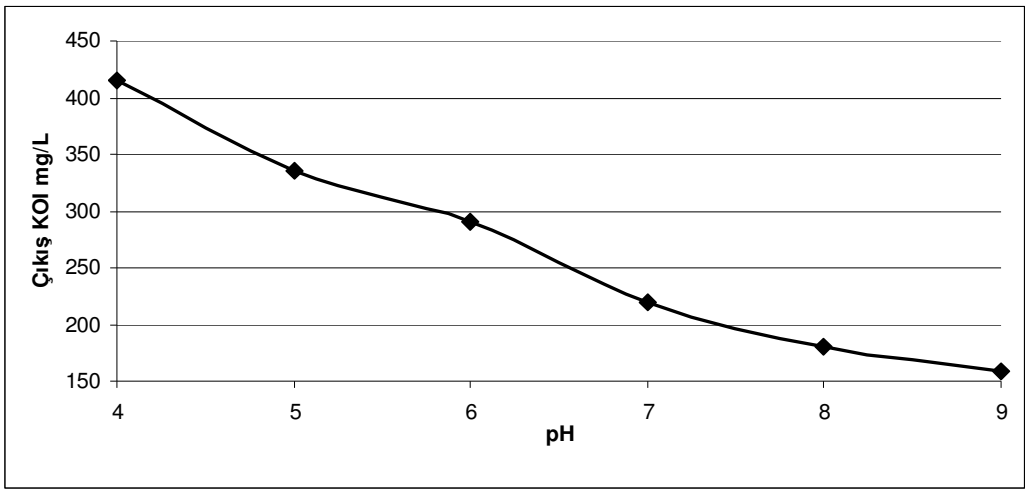
pH	Ham atıksu AKM (mg/L)	Çıkış AKM (mg/L)	AKM Giderim Verimi (%)
4	465	312	33
5	465	233	50
6	465	153	67
7	465	135	71
8	465	107	77
9	465	117	74

Çizelgede görüldüğü gibi pH etkisinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen değerlerden de görüldüğü gibi KOİ ve AKM giderimi, pH değeri azaldıkça azalmaktadır.



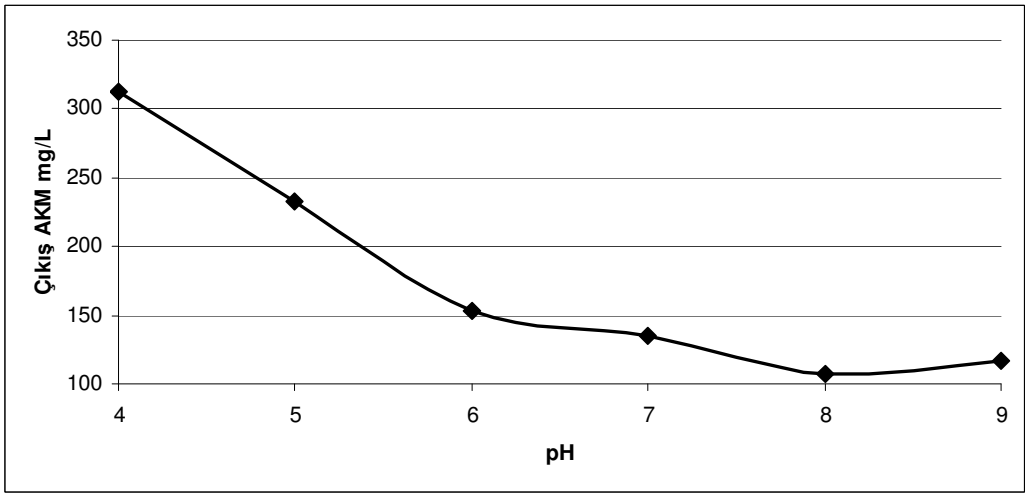
Şekil 4.1. pH Değerine Göre Giderim Verimi

Şekil 4.1. de görüldüğü gibi verim pH değerine bağlı olarak sistematik bir şekilde artmaktadır. En yüksek verim pH 9 da elde edilmektedir, fakat arıtmanın işletme maliyetleri düşünüldüğünde optimum pH 8 olarak şeçilmiştir.

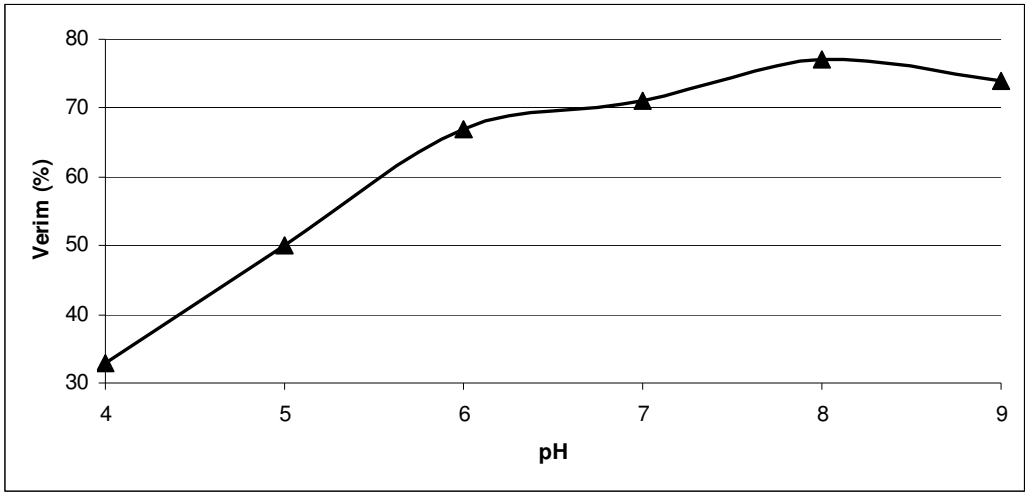


Şekil 4.2. pH Değerine Göre Çıkış KOI Değerleri

Şekil 4.2. de görüldüğü üzere pH değeri artıkça KOI giderim verimi de artmaktadır. Standartlarda verilen değerlerin altına düşülmesi için kimyasal dozlama çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Optimum pH 8 olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. pH Değerine Göre Çıkış AKM Değerleri



Şekil 4.4. pH Değerine Göre AKM Giderim Verimi

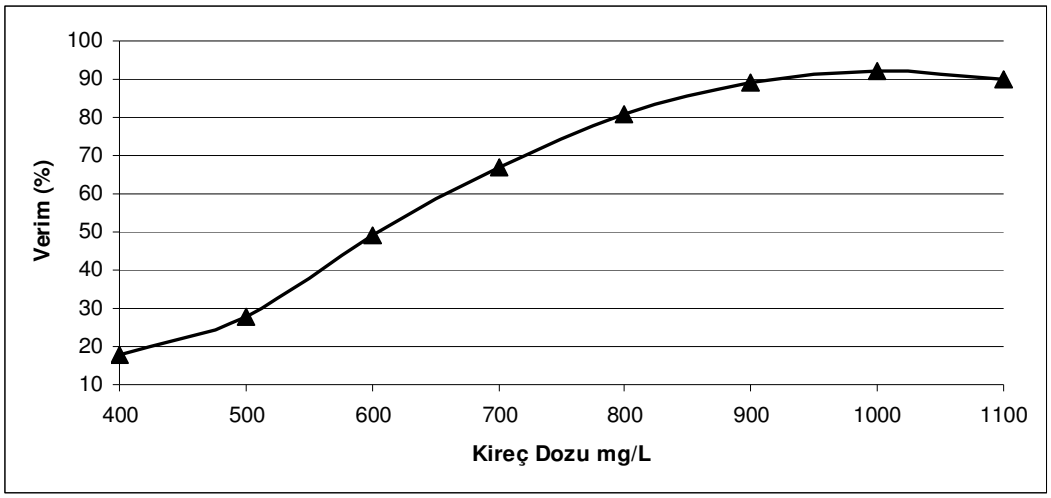
Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4 de görüldüğü gibi 500 mg/L kireç ve 1ml polielektrolit dozlarında pH 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerinde KOI ve AKM giderimi açısından pH değerlerinde pH 4 için verim % 26, pH 5 için verim %40, pH 6 için verim % 48 pH 7 için 61 pH 8 için 68 ve PH 9 için verim % 72 olarak görülmüş olup pH değerinin giderim verime etkisi pH arttıkça arttığı görülmektedir. Bu durumda pH= 8 seçilerek, kimyasal madde dozları artırılmıştır.

4.1.2. Kimyasal Çöktürme İçin Uygun Kireç Dozu Seçimi

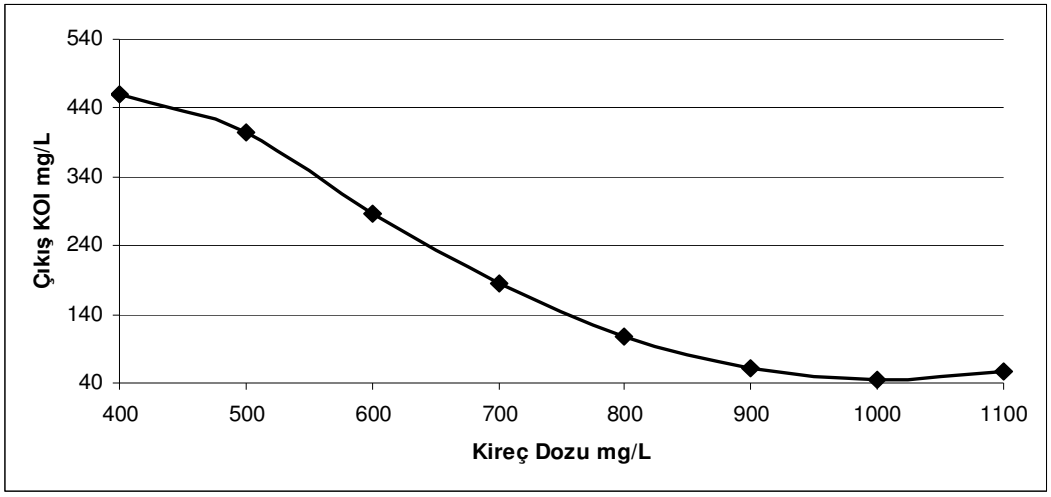
Uygun kireç dozunun seçiminde optimum pH 8 de tutularak 2. seri çalışma olarak değişik kireç dozlarında çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle 2 dk hızlı karıştırma ve 1 ml polielektrolit ve daha sonra 4 dk yavaş karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Çalışma sonucunda kireç dozuna karşı KOI ve AKM verimi ve çıkış konsantrasyonları çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.3. Dozlanan Kireç Miktarına Göre Çıkış KOI Değerleri Ve Giderim Verimi

Dozlanan Kireç (mg/L)	**Ham atıksu KOİ (mg/L)**	**Çıkış KOİ (mg/L)**	**KOİ Giderim Verimi (%)**
400	561	460	18
500	561	404	28
600	561	286	49
700	561	186	67
800	561	107	81
900	561	62	89
1000	561	45	92
1100	561	57	90
1200	561	-	-



Şekil 4.5. Kireç Dozuna Göre KOI Giderim Verimi



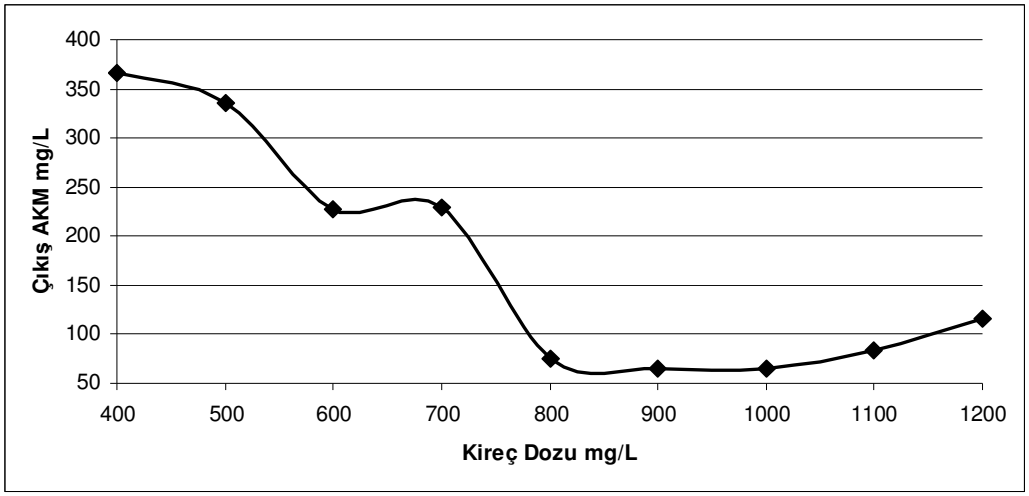
Şekil 4.6. Kireç Dozuna Göre Çıkış KOİ Değerleri

Şekil 4.5 ve 4.6. da görüldüğü gibi pH 8de sabit tutulup dozlamalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde kireç dozunun arttıkça veriminde arttığı görülmektedir. En yüksek verime 900 ve 1000 mg/L kireç dozlarında ulaşılmış ve optimum kireç dozu olarak 900 mg/L olarak belirlenmiştir.

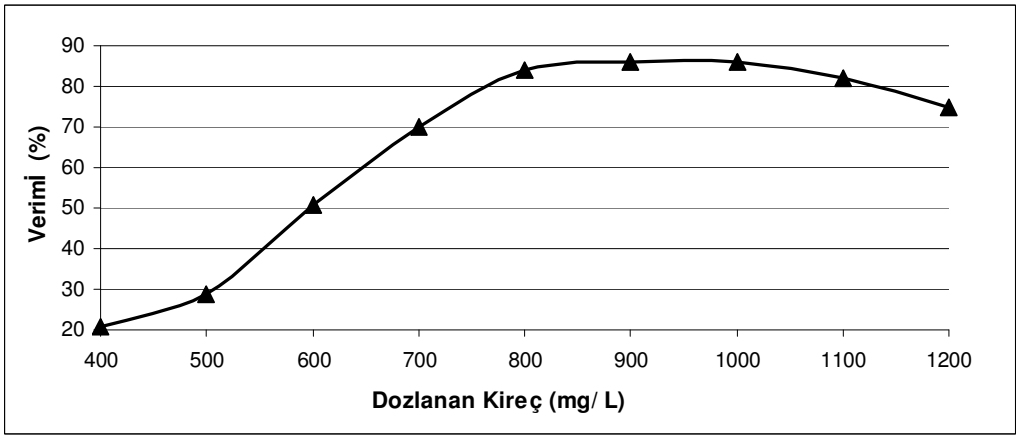
Çizelge 4.4. Dozlanan Kireç Miktarına Göre Çıkış AKM Değerleri Ve Giderim Verimi

Dozlanan Kireç (mg/L)	**Ham atıksu AKM (mg/L)**	**Çıkış AKM (mg/L)**	**AKM Giderim Verimi (%)**
400	465	367	21
500	465	335	29
600	465	228	51
700	465	230	70
800	465	75	84
900	465	66	86
1000	465	66	86
1100	465	84	82
1200	465	116	75

Çizelgede 4.4. de görüldüğü gibi dozlanan kireç miktarına göre AKM verimi 400 mg/L ve 1000 mg/L değerleri arasında artmaktadır 1000 mg/L değerinden sonra verimde düşmeler görülmektedir. Verimdeki düşmelerin nedeni çözünmeyen kireç miktarının yarattığı AKM olarak görülmektedir. Uygun kireç dozu 900 mg/L olarak alınmıştır.



Şekil 4.7. Dozlanan Kireç Miktarına Göre Çıkış AKM Değerleri



Şekil 4.8. Dozlanan Kireç Miktarına Göre AKM Verimi %

Çizelge 4.4. ve Şekil 4.7. – 4.8. de görüldüğü gibi uygun pH dozu 8 de sabit tutularak dozlamalar yapılmış ve kimyasal çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler neticesinde KOİ giderim veriminin kireç dozu arttıkça arttığı

görülmekte olup giderim verimi 400 mg/L ve 1000 mg/L arasında arttığı 1000 mg/L dozundan sonra azaldığı görülmektedir. Çalışmalar sonucunda opt. Doz 900 mg/L olarak tespit edilmiştir. 1000 mg/l üzerindeki dozlarda askıda madde oranı artmış ve AKM veriminde düşüş gözlenmiştir. Ayrıca bu doz üzerindeki çalışmalarda kirecin uygulanan yöntemde tam çözünmediği ve bununda verimi düşürdüğü kanısına varılmıştır.

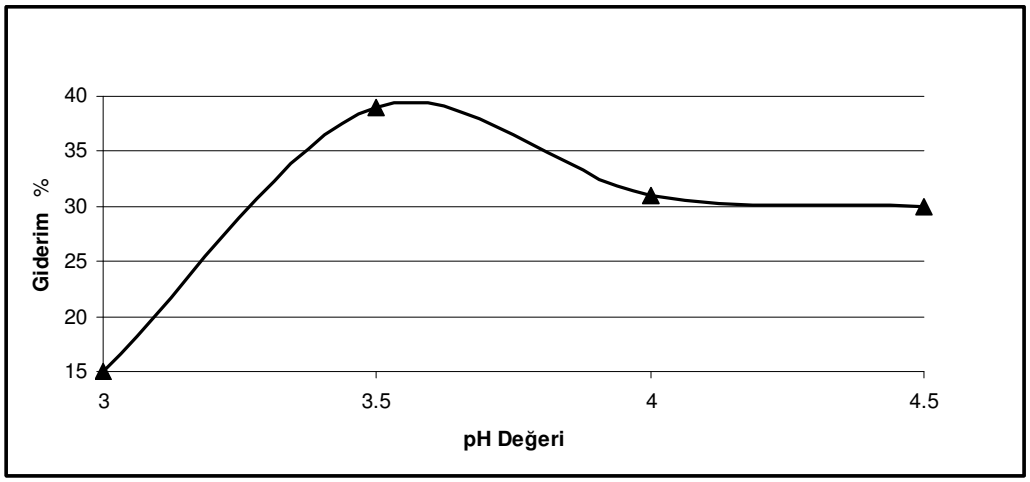
4.2. Fenton Uygulaması İçin Yapılan Çalışmalar

4.2.1 Fenton Uygulaması İçin Uygun pH seçimi

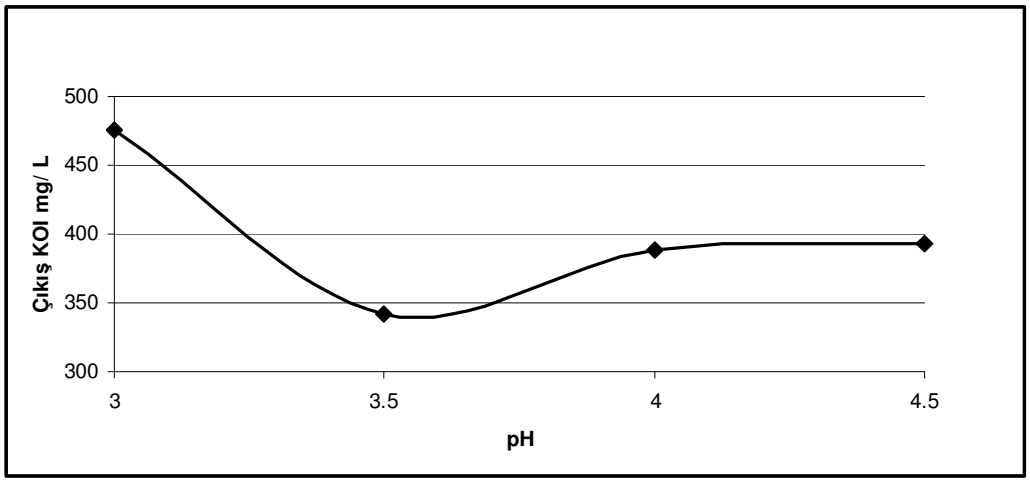
Fenton prosesinde 1. seri çalışma olarak uygun pH seçimi için 3-4.5 arasındaki değerlerde çalışmalar yapılmıştır. Atıksuyun pH değeri alkaliniteye bağlı olarak kireç kullanılarak pH 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerine ayarlanmıştır. Ham atıksuyun pH değeri 6.95'dir. Her bir numuneye 200 mg/L H_2O_2 ve 200 mg/L $FeSO_4$ ilave edilerek, 5 dk. hızlı, 55 dk. yavaş karıştırma işlemleri ve nötralizasyon işlemi yapıldıktan sonra 60 dk. süreyle çökelme işlemi uygulanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Fenton prosesi ile farklı pH'lardaki KOI giderim grafikleri Şekil 4.1' de verilmektedir.

Çizelge 4.5. KOI gideriminin pH değerine bağlı olarak değişimi ($FeSO_4$=200 mg/L, H_2O_2 =200 mg/L)

pH	Ham atıksu KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderim Verimi (%)
3	561	476	15
3.5	561	342	39
4	561	388	31
4.5	561	393	30



Şekil 4.9. pH Değerine Bağlı KOI giderim verimi %



Şekil 4.10. pH Değerine Bağlı Çıkış KOİ Konsantrasyonları

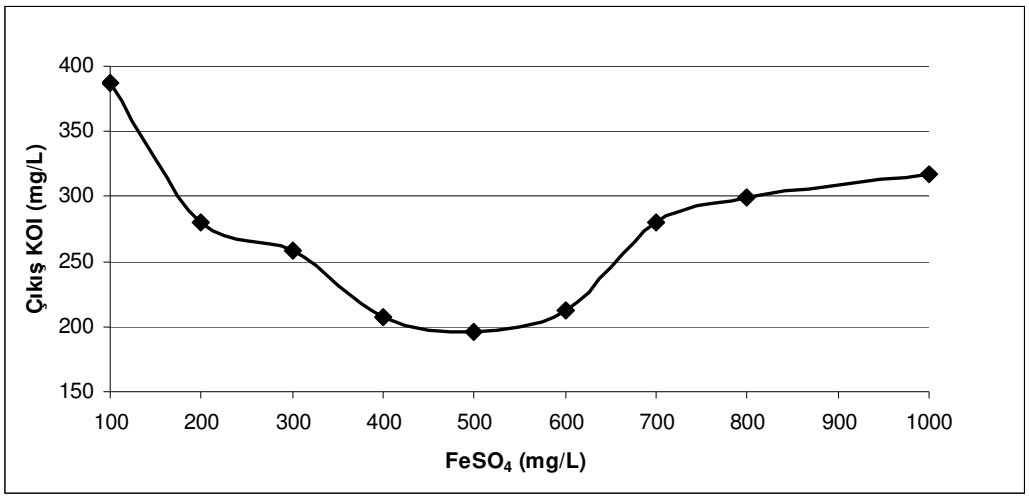
Çizelge 4.5 ve Şekil 4.9 ve 4.10 de görüldüğü gibi 200 mg/L H_2O_2 ve 200 mg/L FeSO4 dozlarında pH 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerinde KOI giderimi açısından pH değerlerinde pH 3 için verim %15, pH 3.5 için verim %39, pH 4 için verim %31 ve pH 4.5 için verim %30 olarak görülmüş olup pH değerinin giderim verimi çok etkilemediği görülmektedir. Bu durumda pH=3.5 seçilerek, kimyasal madde dozları artırılmıştır.

4.2.2 Fenton Uygulaması İçin Uygun $FeSO_4$ Miktarının Belirlenmesi

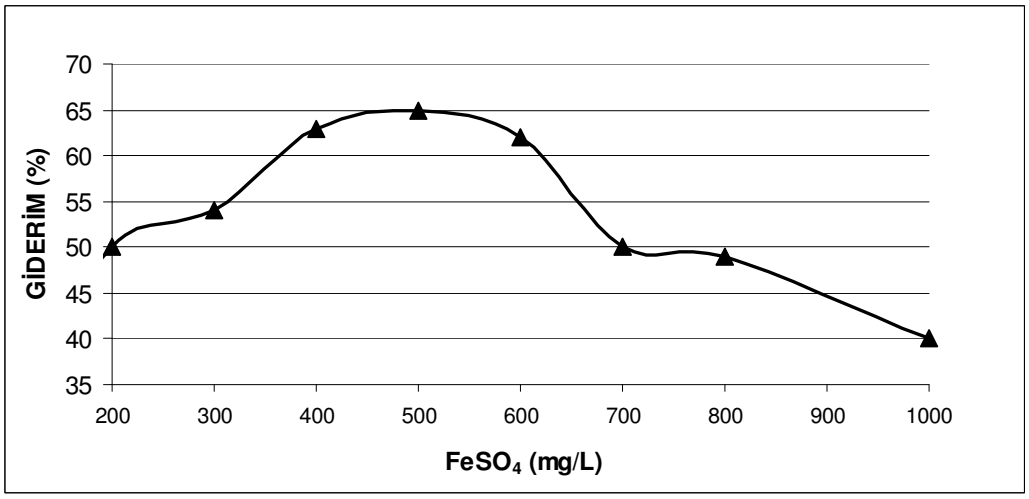
Uygun $FeSO_4$ miktarının belirlenmesinde 2. seri çalışma olarak optimum pH değeri 3.5 ve H_2O_2 dozu 200 mg/L'de sabit tutularak farklı $FeSO_4$ dozları ile çalışılmıştır. 100 mg/L 1000 mg/L arasında değişen miktarlarda $FeSO_4$ ilave edilmiştir. Arıtma sonrasında KOİ değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. KOI gideriminin $FeSO_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi (pH=3.5, H_2O_2 =200 mg/L)

Dozlanan $FeSO_4$ (mg/L)	**Ham atıksu KOİ (mg/L)**	**Çıkış KOİ (mg/L)**	**KOİ Giderim Verimi (%)**
100	561	387	31
200	561	280	50
300	561	258	54
400	561	208	63
500	561	196	65
600	561	213	62
700	561	280	50
800	561	299	49
900	561	-	-
1000	336	115	40



Şekil 4.11 Dozlanan $FeSO_4$ miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri



Şekil 4.12. Dozlanan $FeSO_4$ miktarına Göre Verim

Çizelge 4.5 ve 4.6 da görüldüğü gibi 200 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH = 3.5 değerinde $FeSO_4$ konsantrasyonunda KOI değerlerine bakıldığında $FeSO_4$ miktarı artışında 100 mg/L' den 500 mg/L' ye kadar KOI giderim verimi artmakta olduğu görülmektedir. 500 mg/L' den 1000 mg/L' ye kadar yapılan dozlamalarda ise KOI giderim verimi giderek düşmektedir. Şekil 4.4' de görüldüğü gibi 900 mg/L $FeSO_4$ dozunda ise ölçüm yapılamamıştır. Bu şartlar altında, en yüksek KOI giderimi 500 mg/L' $FeSO_4$ dozunda % 65 verimle elde edilmiştir. Optimum doz olarak uygulanabilirlik ve ekonomik şartlar dikkate alınmış % 63 verim elde edilen 400

mg/L $FeSO_4$ optimum doz olarak seçilmiştir.

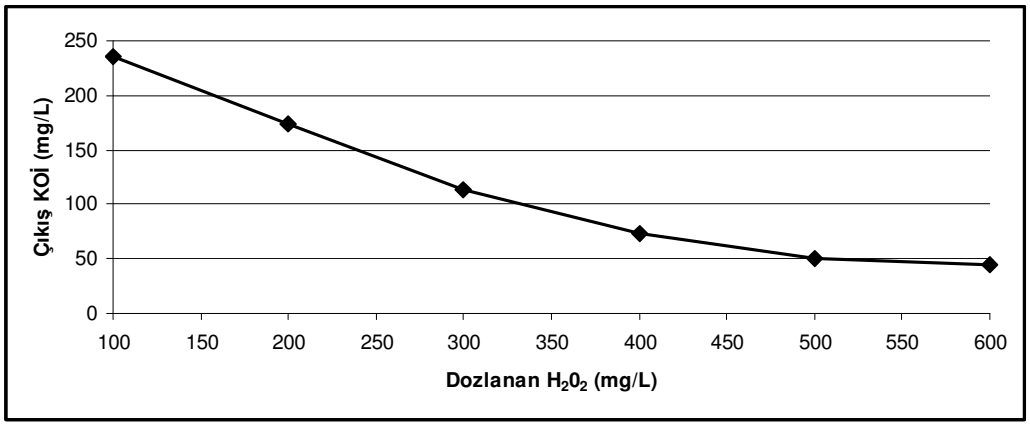
4.2.3.Fenton Uygulaması İçin Uygun H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi

Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi için 3. seri çalışma olarak yapılan çalışmalarda optimum Ph = 3.5 ve optimum $FeSO_4$ 400 mg/L' de sabit tutularak H_2O_2 miktarının belirlenmesi için 100-600 mg/L arasında değişen 6 farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda değerler çizelge 4.3 verilmiştir.

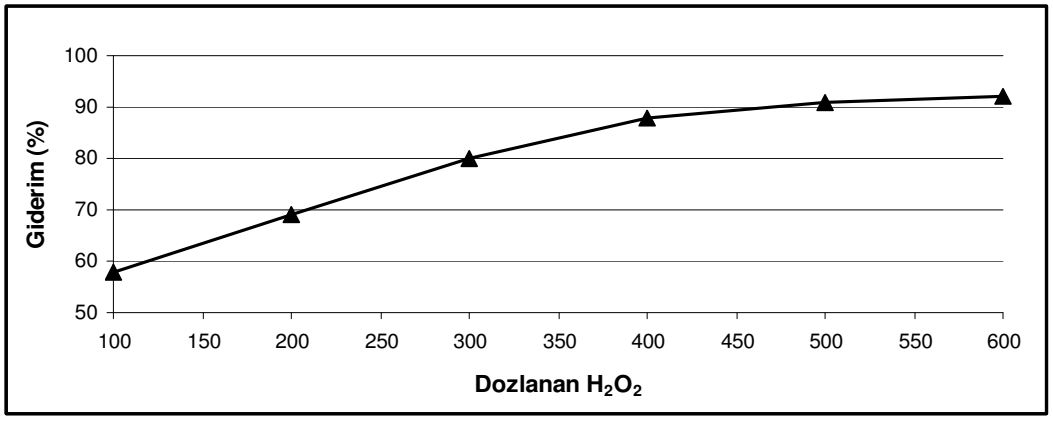
Çizelge 4.7. KOI gideriminin H_2O_2 konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

Dozlanan H_2O_2 (mg/L)	**Ham atıksu KOİ (mg/L)**	**Çıkış KOİ (mg/L)**	**KOİ Giderim Verimi (%)**
100	561	236	58
200	561	174	69
300	561	113	80
400	561	73	88
500	561	51	91
600	561	45	92

Çizelge 4.7 görüldüğü gibi pH 3.5 ve $FeSO_4$ 400 mg/L konsantrasyonda 200 mg/L H_2O_2 miktarı dan sonra KOI giderim veriminde artışlar olduğu görülmektedir. KOI parametresi için H_2O_2 miktarının 300 mg/L de giderim verimi %80, 400 mg/L de giderim verimi %88 ve 500 mg/L de giderim verimi %91 verim görülmüş olup Optimum doz olarak ekonomik ve işleyiş şartları dikkate alınarak 400 mg/L alınmıştır. Optimum dozda çıkış suyunda kalan KOI miktarı 73 mg/L olup değer çıkış standartlarını sağlamaktadır.



Şekil 4.13. Dozlana H_2O_2 Miktarına Göre Çıkış KOİ Değerleri



Şekil 4.14. Dozlana H_2O_2 Miktarına Göre Verim

Şekil 4.14. de görüldüğü üzere Ph 3.5 ve $FeSO_4$ 400 mg/L konsantrasyonda 200 mg/L H_2O_2 miktarı dan sonra KOI giderim veriminde artışlar olduğu görülmektedir. Optimum doz olan 400 mg/L dozda çıkış KOI değeri 73 mg/L olup giderim verimi % 88 dir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Emaye endüstrisi atıksularının karakteri işlenen metal ve emaye özelliği kazandırılması için gerekli kimyasallardan ileri gelmektedir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları, bu endüstrisi için KOİ, AKM'nin temel kirletici parametreler olduğunu ve az miktarda ağır metal, klorür ve diğer safsızlıkları içerdiğini göstermiştir.

Emaye endüstrisi atıksularının arıtımı ile ilgili kabul görmüş istenilen deşarj standardının sağlandığı ekonomik çözümlerin üretildiği akım şemalarının geliştirilemediği, fenton prosesinin farklı endüstrilerde başarıyla uygulandığı ve istenilen ön arıtımın elde edildiği yapılan literatür çalışmalarıyla ortaya konmuştur.

Atıksu arıtımında problemler yaşanan emaye endüstrisinin istenilen deşarj limitlerinde ulaşılarak çevreye olan olumsuz etkilerinin minimize edilmesi sağlanmalıdır. Ayrıca fenton prosesinin optimizasyonu ile kimyasal madde ve süre optimizasyonu sağlanacak, bu sayede istenilen arıtma verimi elde edilirken ekonomik çözümde ortaya konmalıdır.

Bu çalışma kapsamında, Afyonkarahisar ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve emaye üretimi yapan bir işletmeye ait olan atıksularda çalışılmıştır.

Çalışmalarda öncelikle kimyasal çöktürme işlemi ile KOI ve AKM giderimi yapılmış daha sonra Fenton prosesinin emaye kaplama endüstrisi atıksularına uygulanabilirliği ve fenton prosesi ile arıtımı sonucu KOİ giderimi incelenmiştir. Ham atıksuya uygulanan kimyasal çöktürme sonucunda istenen giderime ulaşılması için uygun pH ve Kireç dozları belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme işlemi ham atıksuya kireç ilavesi yavaş karıştırma yardımcı koagülan ilavesi ve hızlı karıştırma işlemi ile çökelme esasına dayalı arıtma işlemidir. Bu çalışmada öncelikle 500 mg/L kireç ve 1ml polielektrolit dozlarında pH 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerinde KOI ve AKM giderimi açısından uygun pH değeri araştırılmış pH 4 için verim % 26, pH 5 için verim %40, pH 6 için verim % 48 pH 7 için 61 pH 8 için 68 ve pH 9 için verim % 72 olarak görülmüş olup pH değerinin giderim verime etkisi pH arttıkça arttığı görülmektedir. Bu durumda pH= 8 seçilerek, kimyasal madde dozları artırılmıştır.

Kimyasal malzeme dozlamasında ise yapılan denemeler neticesinde KOI giderim veriminin kireç dozu arttıkça arttığı görülmekte olup giderim verimi 400 mg/L ve 1000 mg/L arasında arttığı 1000 mg/L dozundan sonra azaldığı görülmektedir. Çalışmalar sonucunda opt. Doz 900 mg/ L olarak tespit edilmiş olup giderim verimi KOI için %89 ve AKM için %86 olarak belirlenmiştir.. 1000 mg/L üzerindeki dozlarda askıda madde oranı artmış ve AKM veriminde düşüş gözlenmiştir. Ayrıca bu doz üzerindeki çalışmalarda kirecin uygulanan yöntemde tam çözünmediği ve bununda verimi düşürdüğü kanısına varılmış ve fenton presesi uygulamasına geçilmiştir.

Ham atıksuya uygulanan fenton prosesi sonucunda istenen KOİ gideriminin elde edilmesi için optimum pH, H_2O_2, $FeSO_4$ miktarı belirlenmiştir.

Fenton prosesi; demir sülfat ve hidrojen peroksitin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerini oluşturması esasına dayanmaktadır. Fenton prosesi sırasında Fe^{2+} ve H_2O_2 reaksiyonunun kararlılığı oldukça önemlidir. Reaksiyonun kararlılığı pH'a bağlıdır. Çalışmada; İlk aşamada ham atıksuda, en uygun pH'ın belirlenmesi amacıyla 200 mg/L $FeSO_4$ ve 200 mg/L H_2O_2 miktarları sabit tutularak pH 3, 3.5, 4 ve 4.5 değerlerinde çalışılmıştır. Deney sonuçlarına göre, bu $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozlarında KOİ giderimi açısından pH değerinin verimi çok etkilemediği görülmüştür. Bu durumda pH=3.5 seçilerek, kimyasal madde dozları artırılmıştır. Optimum olarak belirlenen bu değer, literatürde verilen değerler ile uyum sağlamaktadır. Uygun $FeSO_4$ miktarının belirlenmesi amacı ile 200 mg/L H_2O_2 miktarı ve belirlenen optimum pH = 3.5 değeri sabit tutularak değişen $FeSO_4$ konsantrasyonlarında fenton prosesinin verimi izlenmiştir.100-1000 mg/L konsantrasyonlarında 10 farklı $FeSO_4$ konsantrasyonu uygulanmıştır. 200 mg/L H_2O_2 dozunda ve pH = 3.5 değerinde $FeSO_4$ miktarları için KOI giderimi incelendiğinde $FeSO_4$ konsantrasyonu 100 mg/L' den 500 mg/L' ye kadar artmasıyla KOİ giderim veriminin artmakta olduğu, 500 mg/L' den 1000 mg/L' ye kadar yapılan dozlarda ise KOİ giderim veriminin giderek düştüğü görülmüştür. Bu şartlar altında optimum $FeSO_4$ konsantrasyonu KOI giderimi için 400 mg/ L olup giderim verimi % 63 dür. Uygun H_2O_2 miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda optimum pH = 3.5 ve optimum $FeSO_4$ 400 mg/L' de sabit tutularak H_2O_2 miktarının belirlenmesi için 100-

600 mg/L arasında değişen 6 farklı konsantrasyon ile çalışılmıştır. Bu şartlar altında optimum H_2O_2 konsantrasyonu 400 mg/ L ve giderim verimi %88 dir. Fenton oksidasyonunda yapılan araştırmalar incelendiğinde, Barlas ve ark. (2005) yılında yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisi atıksularında KOİ giderimini araştırmışlar ve en yüksek verime pH=4 değerinde ulaşmışlardır. Bir başka çalışmada Kang ve Chang (1997) gerçek ve sentetik tekstil atıksuyu üzerine Fenton prosesinin verimliliğini araştırmışlardır. Optimum pH=3.5 arasında bulunmuştur ve bu şartlarda %83' lük KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir. Meriç ve ark. (2004) pH=3' te %70,6 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Azbar ve ark. (2004) fenton prosesi ile KOİ giderimi için optimum şartları pH=5 olarak bulmuşlardır ve % 96 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Literatürde elde edilen giderim verimleri ile bu çalışma kapsamında elde edilen giderim verimleri karşılaştırıldığında metal kaplama atıksularında fenton prosesi çalışması için optimum pH=3.5 değerinin KOİ giderimi açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan KOİ gideriminin farklı pH' larda daha iyi sonuçlar verebildiği görülmektedir. Afyonkarahisar' da faaliyet gösteren emaye fabrikasından kaynaklanan atıksular halen geleneksel yöntemler olan fizikokimyasal yöntemle (koagülasyon, flokülasyon, çökeltme ve çamur uzaklaştırma) arıtılmasının daha uygun olduğu görülmüştür.

Fenton prosesi ile KOİ giderimi yapılırken dikkate alınması gereken konu H_2O_2 sonucu kalan peroksitin KOİ deneyine girişim yapmasıdır. Barlas ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimini araştırmışlar ve çalışmaları esnasında arıtım sonunda atıksuda kalan H_2O_2' in KOİ değerlerine girişim yaptığını saptamışlardır. Bu nedenle proseste uygulanan $FeSO_4$ ve H_2O_2 dozlarının her biri için atıksuda kalan H_2O_2 miktarını tayin etmişler ve, H_2O_2' den kaynaklanan KOİ değerini ölçülen KOİ konsantrasyonundan çıkararak düzeltme yapmışlardır.

Bu çalışmada KOİ değerlerine karşı girişim olduğu benzer çalışmalar doğrultusunda düşünülmüştür. Deneysel çalışmalar esnasında fenton prosesi sonrası kalan H_2O_2 miktarının tayin edilmesine ilişkin çalışmalar yürütülmüş, ancak kalan H_2O_2' in anlamlı sonuçlara ulaşılamamıştır.

Arıtma sonrası oluşacak çamur için yapılan literatür araştırmalarında ise nötralizasyon sonrasında ortamdaki floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır **(Fallmann ve ark., 1999)**. Fenton çamuru arıtılan atıksudan kolayca ayrılmakta fakat adsorbe edilen organik maddeler dolayısıyla bertarafı zor olmaktadır **(Ruggenthaler, 1994)**. Çamur değişen miktarlarda metaller içerir. Bu metaller düşük konsantrasyonlarda bulunduğunda sorun oluşturmamaktadır. Fakat yüksek konsantrasyonlarda bitkiler, dolayısıyla da insanlar ve hayvanlar üzerinde toksik etkiye sahip olmaktadır. Bu çamurun deponi alanlarına taşınması gerekmektedir **(Lambertz ve ark., 1996).** Fakat hiçbir işleme tabi tutulmamış çamurun taşınması ve deponisi, KM oranının çok düşük olmasından dolayı pek akılcı bir yaklaşım değildir **(Schwarting, 1999).** Ayrıca, bu çamur bazı mekanik ve termal işlemlerden geçtikten sonra deponi alanlarına götürülürse hacim azalmasından dolayı daha az yer kaplayacaktır **(Ruggenthaler, 1997)**. Çamurlarının çevreye vermiş olduğu zararların da önüne geçebilmek için değişik giderme metotları kullanılmaktadır. Emaye kaplama endüstrisi artıma çamurlarının uzaklaştırma yöntemlerinde en uygun olanı deponi alanlarına taşınması yada bozulmuş alanlarda (kömür ve maden yatakları, taş ocakları) değerlendirme işleminde kullanılmasıdır **(Ponsen, 1998).**

Kimyasal Çöktürme ve Fenton prosesinin uygulandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar, emaye kaplama endüstrisi atıksularında KOİ gideriminde kimyasal çöktürmenin fenton prosesine göre arıtılabilirliliğinin daha iyi sonuçlar sağlayacağını göstermektedir. Kimyasal çöktürme sonucunda 900 mg/L kireç dozu ve pH 8 de KOI giderimi %89 Ve AKM giderimi %86 elde edilmiştir. Fenton prosesinde ise pH=3--4.5 aralığında KOİ giderimi açısından iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalar neticesinde optimum pH=3.5 ve $FeSO_4$ 400 mg/L de H_2O_2 dozu 400 mg/L olarak belirlenmiş giderim verimi %88dir. Fenton prosesi uygulamasında Fenton prosesi, uygulanabilirlik açısından değerlendirildiğinde, prosese esas teşkil eden kimyasal tüketimlerinin ve buna bağlı olarak işletme maliyetlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra geleneksel yöntem olan fizikokimyasal arıtmanın kimyasal madde tüketimlerinin ve işletme maliyetlerinin fenton prosesi ile karşılaştırıldığında daha uygun olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Acarbacan, Ş., 2002, Reaktif boyarmaddeleri içeren atıksuların Fenton prosesi ile renk giderimi, Yüksek lisans tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
2. Akın, G., Güleç, E., Sağır, M., Gültekin, T., Bektaş Y. 2005
3. Anonim. Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği Tablo 15.5 Sektör: Metal sanayi (emaye kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama).
4. Anonim. Meteoroloji Mühendisliği TMMOB Meteoroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı. Sayı 2: 18.
5. Anonim. Su Kaynaklarının Yönetimi Odak Noktası Kuruluş: Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü.
6. Anonim. Yaşam için en değerli kaynaklar, hava ve su. Meteoroloji Mühendisliği. TMM0B Meteoroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı. Sayı 2: 24-32.
7. Anonim. Yaşlanma ve yaşlanmayı geciktiren çevresel etmenler. 16-19 Kasım. 127-137.
8. Atalık, Ahmet. 2006. Küresel ısınmanın su kaynakları ve tarım üzerine etkileri. Bilim ve Ütopya, 139: 18-21.
9. Aydın, A.F; 2002. afyon alkolloidleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı. Doktora tezi; İTÜ Fen Bil. Ens.
10. Feize Feyza Ünlükal Çelik ve Dökme Demirlerin Emayelenmesi Yüksek Lisans Tezi Osmangazi Üniversitesi Metalurji Mühendisligi Ana Bilim Dalı 2006
11. Bae , J.H.; Kim, F and Chang, H.M.; 1997. Treatment of Land fiel Leachotes Ammonic Removal Via nitrification and denitricication and furter COD Followed bye activated sludge. Water Science and Technology 36 (12), 341-349.
12. Galip Akın Küresel Çevre Sorunları Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi Cilt 31 Sayfa 43-54 (2007)

13. Benjamin, C.L., Garman, G.R., Funston, J.H.1997. Human Biology. New York. WCB/Mc Graw-Hill Companies.
14. Burak, S., Duran Yıldız, İ., Yetiş, Ü. (1997). *Ulusal Çevre Eylem* Planı: Su Kaynaklarının Yönetimi. Odak Noktası Kuruluş: Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü
15. Bilgin, Recai. 1997 Türkiye'de su sorunları ve çözüm önerileri.
16. Burak, S., Duranyıldız, İ., Yetiş, Ü. 1997. Ulusal Çevre Eylem Planı.
17. Sönmez, N. (1992). Çevre, Toplum ve İnsan, İnsan Çevre Toplum. YayınaHazırlayan: Ruşen Keleş. İmge Kitabevi Yayınları. 46: 37-64.

18. Chamarro E, Marco A, Espluga, S, 2001. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, Water Research**,** 35 (4), 1047-1051.
19. Kartal. A., Sır ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık, Ankara (1998).
20. Dağlı, Himmet. 2005. İçmesuyu kalitesi ve insan sağlığına etkileri. Bizim İller. İller Bankası Aylık Yayın Organı. Sayı 3: 16-21.
21. Demir, A., Debik, E., Kanat, G. 2000. Atıksu arıtımında Fiziksel Kimyasal ve Biyolojik Metodlar, YTÜ Yayın merkezi, İstanbul.
22. Ed. Frank W. Mackison ve etc; Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards, U.S. Department of Health and Human Services 1981. - U.S. Department of Labor, NIOSH/OSHA, No: 81-123, Washington DC.
23. APHA, AWWA, WEF, 2005, Standart methods for the examination of water and wastewater.
24. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, Ş., S., Balta, T., H., Ceribaşı, I., H., Sanin, F., D., Dilek, F., B. ve Yetiş, Ü., 2005, Use of Fenton oxidation tı improve biodegradability of a Pharmaceutical wastewater, journal of hazardous materials, volume 136 (issue 2), pages 258265.

25. Haviland, William.A. 2002. Kültürel Antropoloji (Çev: Hüsamettin İnaç, Seda Çiftçi). No: 143. Sosyoloji Serisi: 3. İstanbul: Kaktüs Yayınları.
26. Himes, J.H. 1991. Anthropometrics Assessment of Nutritional Status.
27. Kang ;S. And Chang ;H. 1997. Coagulatıon of textile secondary effluents with Fenton's reagent. Water science and technology 36 (12) . 215-222.

28. Kang, Y.W.; Hwang, K.Y.; 2000 effect of reaction conditions on the oxsidation efficiancy in the Fenton process. Water research, 34 (10); 2786-2790.
29. Kratochvil D., Volesky B. 1998 Advances in the Biosorption of Heavy Metals, Trends in Biotechnology, Vol.16, p. 291-300.
30. Kuo W.G. 1992. Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent, Water Res., 26, 881-886.
31. Kurt, F. 2004 Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi) Ankara: Palme Yayıncılık.
32. Lau i.W.C., Wang, P. ve Fang, H.H.P., 2001, Organic removal of anaerobically treated leachate by fenton coagulation, Journal of Environmental Engineering, 666-689.
33. Sheu S.H. ve Weng H.S., 2001, Treatment of Olefin Plant Spent Caustic by Combination of Neutraization and Fenton Reaction. Wat. Resi 35 (8), 2017-2021.
34. Martinez, N.SS. ; Fernandez. JF,. Segura XF, Ferrer. AS;, 2003 Pro-oxsidation of an expremely polluted industrial wastewater bye the fenton's reagent. Journal of hazardous materials, 101(3)-318,322.
35. Martins, R.J.E., Pardo, R., Boaventura, R.A.R., 2004. Cadmium(II) and Zinc(II) Adsorption by the Aquatic Moss Fontinalis antipyretica:Effect of Tempreture, p H and Water Hardness, Water Research, 38, 693-699.
36. Yu G., Zhu W. And Yang Z., 1998, Pretreatment and Biodegradability Enhancement of DSD Acid Manifacturing Wastewater., Chemosphere 37 (3), 487494.
37. Lau I.W.C., Wang P. and Fang H.H.P., 2001, Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation. Journal of Environmentel Engineering July 2001, 666669.
38. Mutluhan Akın, Galip Akın. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi.
39. Neyens, E. and Baeyens, J. 2003. A rewiev of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials. B98 33-50.
40. Spetch, M. L., Cheng, K., & MacDonald, S. E. 1996. Learning the configuration of a landmark array, I: Touch-screen studies with pigeons and humans. Journal of Comparative Psychology, 110, 55–68.

41. Şengül F. 1991, Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. Çevre Müh.Böl. D.E.Ü.Müh.Mim.Fak. Basım Ünitesi İzmir.
42. T. Zhang, Y. Bao and D. T. Gawne., Process model of plasma enamelling, 1019- 1029s. 2002
43. Tan, E., Dökme Demirin Emaye Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Temel Bilimler Fakültesi ,11-16 , 17-30 , 32 , 53-54. 1984
44. Flaherty, J.R. and Huang, C.P., 1992. Batch and Continuous Flow Application of Fenton's Reagent and Fentonlike Chemistry fort he Tretamnet Refractory of Textile Wsatewaters. Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation, 2, Boston, USA, June1992, pp: 112131.
45. Walling, C. ve Kato, S., 1971, Oxidation of alcohols by Fenton's reagent effect of copper ion, Journal of American Chemical Society, 93(17), 4275-4283.
46. Walling, C. ve Kato, S., 1971. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. J. Am. Chem. Soc., 93, 4275-4281.
47. Wendel, J. Emaye Kaplamaların Dökme Demir Üzerine Yapısması : Sonu Gelmeyen Bir Öykü ,(Çev .20.Uluslarası Emaye Kongresi), 81,90s. 1985
48. Yazıcı, N., Emaye Kaplama Yöntemleri ve Organik Toz Boyalarla Metal Yüzeylerin Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Temel Bilimler Fakültesi, 9-15,13-15 ,34-37. 2004
49. Huang Y.H., Chen C.C., Huang G.H. and Chou S.S., 2001., Comparison of a Novel ElctroFenton Method with Fenton's Reagent in Treating a Highly Contaminated Wastewater. Wat. Sci. Tech. 43 (2), 1724.
50. Dutta K., Mıkhopadhyay S., Bhattacharjee S. And Chaudhuri B., 2001, Chemical Oxidation of Methylene blue Using a Fentonlike Reaction. Journal of Hazardous Materials B84, 5771. Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, Water Research 36: 10341042.
51. Günbey U., Metal Yüzeyinin Emaye Uygulamalarına *Etkisi,* Bitirme Tezi, Anadolu.Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Türkiye, Eskişehir (2000).
52. Kartal A., Sır ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık, Ankara (1998).

53. Öziş, Ü., Baran T., Durnabaşı İ. Özdemir Y., (1997). "Türkiye'nin su kaynakları potansiyeli" Meteoroloji Mühendisliği. *TMMOB* Meteoroloji Mühendisleri Odası Yayın Organı. Sayı 2: 40-45.
54. İnternet. Polikim Metal Kaplama Komandit Şirketi
55. İnternet. Akzo Nobel
56. İnternet. Toz Boya El Kitabı
57. Sönmez, N. (1992). Çevre, Toplum ve İnsan, İnsan Çevre Toplum. Yayına Hazırlayan: Ruşen Keleş. İmge Kitabevi Yayınları. 46: 37-64.
58. A. Samsunlu, V. Eroğlu, I, Öztürk, L. Akça (1990): "Sanayimizin Çevre Kirlenmesi Açısından Değerlendirilmesi", I.T.Û. 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu '90 Bildiriler, 24-26 Eylül 1990, s. 181 -190, İstanbul.
59. Şengül F (1993) *Çevre Kimyası*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir.
60. Şengül F (1991) Endüstriyel Atıksularon Özellikleri ve Arıtılması. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İzmir.
61. **A.** Müezzinoğlu, O.Uslu, F.Şengül, I. Alyanak ve A. Turkman (1989) "İzmir'in Çevre Sorunlarının Boyutları; Bugünü ve Yarım", Canlılar ve Çevre, Editörler: Prof.Dr. M. Öztürk, Dr. İsmail Türkan, s. 5-18, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir.
62. F.Şengül (1989): "Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması", MMF/ÇEV-85 EY 172, Ders Kitabı, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İzmir
63. Nemerow LN (1978) Industrial Water Pollution- Origins, Characteristics and Treatment. Addison - Wesley Publishing Company, USA.
64. Beyazıt N, Peker I (1998) Atıksularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri. In: Atlı V, Belenli I (Eds), *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu Bildirileri*, 22-24 Haziran 1998, Kayseri, 209-215.
65. Kargı F (1995) Çevre Mühendisliği'nde Biyoprosesler, 2. Baskı. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
66. Suri, R.P.S, Liu, J., Hand, D.W., et al., "Heterogenous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water", Wat. Environ. Res., 65, 665-673, 1993.

67. Alnaizy R., Akgerman A. (2000): "Advanced Oxidation of Phenolic Compounds", Advances in Environmental Research, 4, 233-244.
68. Maletzky P., Bauer R. (1998): "The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds", Chemosphere, 37, 5, 899–909.
69. Bali U., Çokay Ç.E., Şengül F. (2003): "Photochemical Degradation of Phenol in Aqueous Solutions:A Comparative Study", Environmental Health A, Vol. A38, No: 10, pp. 2259-2277.
70. Yang M, Hu J, Ito K. (1998): "Characteristics of Fe2+/H2O2/UV Oxidation Process", Environ.Technol., 19, 183-191.
71. Pignatello J.J. (1992): "Dark and Photoassisted Fe+3 Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide", Env. Science Tech., 26, 944-951.
72. Montaser Y.G., Georg H., Roland M., Roland H. (2001): "Photochemical Oxidation of Pchlorophenol by UV/H2O2 and Photo-Fenton Process: A Comparative Study", Waste Management, 21, 1, 41-47
73. Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J. (1999): "Applicability of the Photo- Fenton Method for Treating Water containing Pesticides", Catal Today, 54, 309–319.
74. Ruggenthaler, P.T., Sewage Sludge Incineration and Disposal of Residues, Waste Magazin, 4/94, p. 19-22, 1994.
75. Ruggenthaler, P.T., Sewage Sludge Incineration and Disposal of Recycling, Waste Magazin, 1/97, p. 9-13, 1997.
76. Lambertz, J., Thomas, G., Bierbaum, K., Emmission and Combustion Behaviour of a Raw Lignite-fired CFB Steam Generator with Co-combustion of Sewage Sludge, Final Report 1996 Rheinbraun AG, Köln, 1996.
77. Schwarting-Uhde GmbH, Sewage Sludge Treatment, Flensburg, 1999.
78. Ponsen, R.A., Performance Data for Vadeb Sludge Drying Technology, Iswa Times, 4/98, p. 18-19, 1998.