Yüzey İşlemleri

SEKTÖREL UYGULAMA KILAVUZU
(TASLAK)

Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi

İçindekiler

1. GİRİŞ 1
2. YÜZEY İŞLEMLERİ 2
2.1. Ön İşlemler 3
2.2. Dışa Sürükleme ve Durulama 5
2.2.1. Pasivasyon Banyosu 6
2.2.2. Ultrafiltrasyon (UF) Banyoları 6
2.3. Temel Faaliyetler 6
2.3.1. Bakır ve Bakır Alaşımı Kaplama 6
2.3.2. Nikel Elektrokaplama 6
2.3.3. Krom Kaplama (Parlak krom, siyah krom, sert krom) 7
2.3.4. Çinko ve Çinko Alaşımı Kaplama 7
2.3.5. Kadmiyum Kaplama 7
2.3.6. Kalay ve Kalay Alaşımı Kaplama 8
2.3.7. Değerli Metal Kaplama 8
2.3.8. Otokatalitik Kaplama 8
2.3.9. Daldırma veya Yer Değiştirme Kaplamaları - Katalitik olmayan kimyasal olarak indirgenmiş kaplamalar 9
2.3.10. Elektro Boyama veya Elektro Kaplama 9
2.3.11. Fosfatlama Tabakası Dönüşüm Kaplamaları (Alkali fosfat, çinko fosfatlama, mangan fosfatlaması) 10
2.3.12. Krom Dönüşüm Kaplamaları 10
2.3.13. Metal boyama 11
2.4. Kurutma 12
2.4.1. Sıcak Su Kullanarak Kurutma 12
2.4.2. Sıcak Hava Kullanarak Kurutma 12
3. EMİSYON KAYNAKLARI 14
4. EMİSYON KONTROL/AZALTIM TEKNİKLERİ 15
5. ÖLÇÜM VE İZLEME 16
6. KAYNAKLAR 17

TASLAK

1. GİRİŞ

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı için hazırlanan ve T.C. Kalkınma Bakanlığı tarafından desteklenen "Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi" kapsamında hazırlanan bu Sektörel Uygulama Kılavuzları dizisi, sanayi tesislerindeki emisyon kaynaklarının ve bu kaynaklardan atmosfere verilen emisyonların belirlenmesi, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile bu emisyonların önlenmesi/azaltılması amacıyla ilgili sanayi tesisi çalışanları ve Bakanlık çalışanlarına yol gösterici olması amacıyla hazırlanmıştır. Bu kılavuzlarla;

- Bakanlık merkez ve taşra teşkilatları tarafından yürütülen tesis inceleme, kontrol ve denetim işlemlerinin kolaylaştırılması ve ülke çapında eş uygulamanın sağlanması,
- Sektördeki tesisler ile bunlara ölçüm hizmeti veren kurum ve kuruluşların ölçüm/izleme çalışmalarında uygulama birliğinin sağlanması,
- Tesislerin izin ve denetim süreçlerinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na yapacakları beyanlarda veri kalitesinin yükseltilmesi,
- Tesislere emisyon azaltma ve kontrol çalışmalarında yardımcı olunması hedeflenmektedir.

Yüzey işlemlerini ele alan bu kılavuz kapsamında, öncelikle sektörde uygulamada olan süreçler ele alınmış, daha sonra bu süreçlerde emisyon oluşumuna neden olan kaynaklar belirlenmiş ve bu emisyonların ölçümü ve izlenmesi konusunda bilgiler sunulmuştur.

TASLAK

2. YÜZEY İŞLEMLERİ

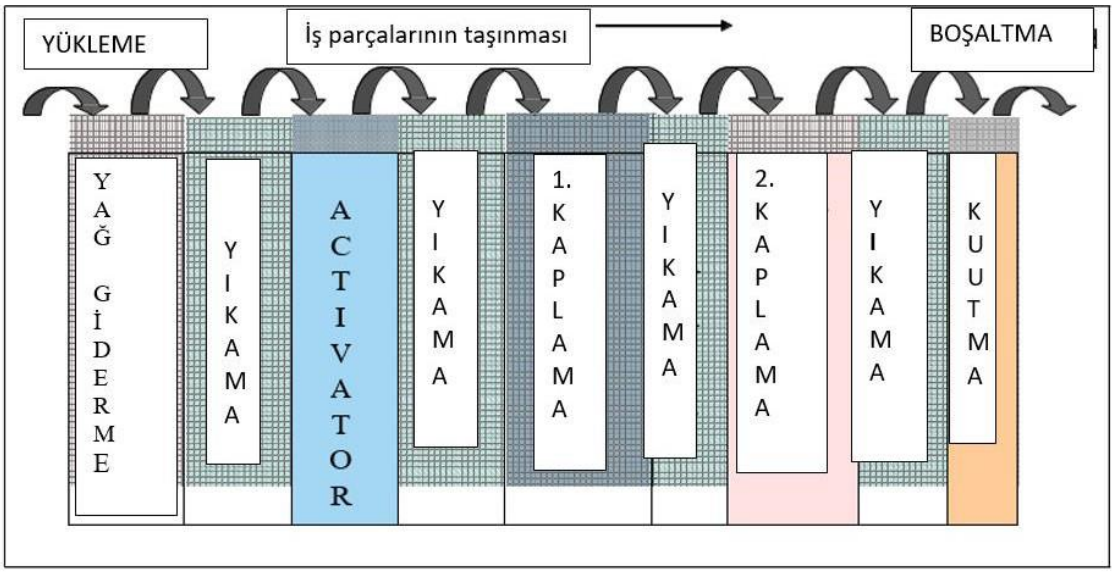
Yüzey işlemleri kaplanacak malzemenin özelliklerini değiştirmek için işlenir. Dekorasyon ve yansıtıcılık, iyileştirilmiş sertlik ve aşınma direnci, korozyon önleme ve baskı için boyama veya ışığa duyarlı kaplamalar için yüzey işlemleri temel bir işlem olarak uygulanır. Yüzey işlemleri metal yüzeyler ve plastik yüzeylere uygulanmaktadır. Ucuz olarak temin edilebilen ve kolayca kalıplanan veya şekillendirilen plastikler, yüzeylerine metallerin özellikleri verilebildiği gibi, yalıtım ve esneklik gibi kendi özelliklerini de korumaya devam ederler. Baskılı devre kartları (PCB'ler), karmaşık elektronik devrelerin plastik yüzeyinde metaller kullanılarak üretildiği özel bir durumdur.

Metal yüzey işlemleri, otomotiv ve inşaat malzemeleri gibi metallerin ömrünü uzatmada önemli bir rol oynar. Uygulamalı süreçler ve teknikler sadece birkaç basit aktivite, ön işlem (örneğin yağ giderme, pas alma), ardından en az bir temel işlem (örneğin elektro kaplama, anotlama ya da kimyasal işlem) ve son olarak kurutmayı gerektirir. Tüm süreçler raflar veya jigler üzerinde asılı bileşenler için geliştirilmiştir. Tarif edilen faaliyet alanlarına göre tüm iş parçaları genel bir faaliyet hattı boyunca ilerler. Yüzey işlemi uygulanacak iş parçaları veya bileşenler, yağ giderme gibi ön işlemden önce uygun taşıma sistemlerine yüklenir. İş parçaları daha sonra temel işlemlerde tarif edilen aktivitelerin bir veya daha fazlası ile yüzey işleme uygulamasına tabi tutulur. Durulama, ister ön işlem ister temel işlem aşamaları olsun, işlem adımları arasında gerçekleştirilir.

Plastikler sadece metallerin yerini almak için değil kendi başlarına da kullanılmaktadır. Kolaylıkla şekillendirilir, esnek veya sert olabilir, korozyona dayanıklı ve yalıtkandır, ancak başka arzu edilen özelliklerden yoksundurlar. Bu durum, yeni malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirmek için bazı amaçlar doğrultusunda taleplere yol açmıştır. Bu talepler, altın, pirinç ve krom benzeri yüksek değerli metal benzeri bir görünüm elde etmek için dekorasyonda, krom benzeri yansıtmada, plastikler genellikle metallerden daha yumuşak olduğundan dayanıklılık amacıyla, genellikle seçilmiş bölgelerde elektrik iletkenlikte kullanımı olarak sıralanabilir. Bu gereksinimler, plastik yüzeyinde metal katmanları biriktirilerek karşılanmaktadır.

Yüzey işlemleri ürün oluşturmaz; önceden oluşturulmuş bileşenlerin ya da ürünlerin sonraki kullanımı için yüzey özelliklerini değiştirir. Yüzey işlemleri çoğunlukla su bazlı olup, tesisler genellikle bir dizi tekneden (hazne) oluşan süreç hatlarında faaliyetlerini sıralı olarak gerçekleştirmektedir. Şekil 1, tipik bir süreç hattının basitleştirilmiş işlem iş akışını göstermektedir. Tüm hatlar, genellikle aralarında durulama hazneleri bulunan birden fazla işlemi içermektedir. Burada anlatılan faaliyetlerden önce ve sonra iş parçası üzerinde, presleme, şekillendirme, bükme, sıkma, delme, kaynaklama, lehimleme, vb. işlemler gerçekleştirilebilir.

TASLAK



Şekil 1. Yüzey işlemleri işlem hattı iş akış şeması

Yüzey işlemi genellikle ana metal veya plastik parçaların, somun, cıvata, preslenmiş veya kalıplanmış bileşen, tabaka veya kablo gibi iş parçaları yada şekillendirilmiş alttaşlar halinde oluşturulduktan sonra gerçekleştirilir. Bu alttaşlar hatta sıklıkla farklı malzemelerin kullanıldığı çeşitli bileşenlerden oluşan alt montajlar olabilirler. Bu bileşenler ve alt montajlar, preslenmiş, dökülmüş ve/veya işlenmiş karmaşık şekiller de olabilir. Bununla birlikte, tel (bobin) işlemede yüzey işlemleri alttaş kullanımından önce uygulanır. Boyutları, ince tellerden başlayarak genişliği 2008 mm olan çelik şeritlere kadar değişir. Daha küçük ölçekli makaradan makaraya uygulamalarda, bakır, pirinç veya diğer alaşımlar da kaplanır. Baskılı devre kartları, plastik veya lamine edilmiş (genellikle bakır ile) cam elyaf levhalardan veya plastik filmlerden yapılır.

2.1. Ön İşlemler

Yüzey işlemine tabi tutulacak iş parçaları, yüzey işleminin düzgün bir şekilde uygulanmasını ve kalıcı bir şekilde yapışmasını sağlamak için, aşınma ve yağdan arındırılmasının yanı sıra, üzerinde toz, talaş ve döküm talaşı bulunmayıp temiz olmalıdır. Birçok iş parçası, nakliye sırasında veya pres gibi bir önceki işlemden kaynaklanan korozyonu önlemek için yağlanır. Yüksek kalitede işlenmiş bir yüzey elde etmek için iş parçalarının genellikle tamamen düz olması gerekir. İş parçaları üzerindeki bazı hazırlıklar üretim alanlarında yapılabilir, ancak bu faaliyetler yüzey işleme tesislerinde de gerçekleştirilir. Ön işlem adımları sadece gresleri ve yağı gidermekle kalmaz, aynı zamanda oksitleri giderir ve sonraki işlemler için kimyasal olarak aktif yüzeyler sağlar.

Mekanik ön işlem uygulamalarında cila ve parlatma, kumlama ve çapak alma işlemleri kullanılır. Cila ve parlatmada basınç ve yüksek yerel sıcaklıkların etkisi altında akan amorf bir yüzey oluşturulur. Yüzeyler aşındırıcı bantlar kullanılarak zımparalanır ve daha sonra ince çizikleri giderilerek son derece parlak bir yüzey veren keçe üzerine uygulanan bir

TASLAK

aşındırıcı macun ile parlatılır. Aşındırıcı kumlama tekniğinde, geleneksel olarak kum veya çakıl iş parçalarının yüzey gerginliğini gidermek için kullanılabilir. Çapak alma toplu üretilen küçük bileşenlere uygulanır ve bunu sepet işlemleri izler. İş parçaları aşındırıcı taşlarla karıştırılır ve birkaç saate kadar döndürülür veya titreştirilir. Bu teknikler ayrıca, parçaların temizlenmesi, çapak giderme ve asitli yıkama için kimyasal katkı maddeleri olan sulu ortamlarda da kullanılabilir.

Mekanik yöntemlerin yanı sıra, pürüzsüz, parlak yüzeylerin üretiminde elektrolitik ve kimyasal parlatma işlemleri kullanılır. Mekanik parlatma, basınç ve yüksek yerel sıcaklıkların etkisi altında akan amorf bir yüzey meydana getirirken, kimyasal ve elektrolitik parlatma, pürüzlü yüzeyin yüksek noktalarının çöküntülerden daha hızlı eritildiği çözünme süreçleridir. Elektro-parlatma genellikle çelik, paslanmaz çelik, bakır ve alaşımları ile alüminyum ve alüminyum alaşımları olmak üzere çeşitli metallerin yumuşatılması, parlatılması, çapak alma ve temizlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir. Elektro-parlatmada, iş parçası (anot) elektrolite batırılır ve iş parçası ile katot arasında elektrik akımı bağlanır. İş parçası kutuplanır ve anottan çıkarılan metal iyonları katoda yayılmaya başlar. Elektrolitler genellikle çeşitli asitlerin (sülfürik asit, kromik asit, sitrik asit ve/veya fosforik asit) karışımlarıdır ve bazen organik bileşikler (gliserin veya dietilenglikolonobutileter gibi) eklenir.

Çözücülü yağ giderme işlemi genellikle klorlu hidrokarbonlar (CHC), alkoller, terpenler, ketonlar, mineral alkoller veya hidrokarbonlar kullanılarak yapılır. İki tip işlem vardır. Soğuk temizlemede iş parçaları çözücüye daldırılır veya bir çözücü akışında temizlenir. Buhar fazında ise çözücü amaca uygun bir banyoda buharlaştırılır ve soğuk parça buhar içinde askıda bırakılır. Buhar, parça üzerinde yoğunlaşıp yağın çözülmesini sağlar, kir ve yağ ile atılarak parçayı temiz ve kuru bırakır. En yaygın çözücüler CHC'lerdir. Sulu temizlik yönteminde iş parçaları dakikalarca bu işlem çözeltisine ya da bir püskürtme banyosuna yerleştirilir. Çözelti genellikle alkali veya nötrdür, ancak asidik çözeltiler de geliştirilmiş temizleme etkisi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda (40-90 °C) kullanılabilir. Sulu temizleme sisteminin ana bileşenleri alkaliler veya asitler, silikatlar, fosfatlar, kompleks ve ıslatıcı maddelerdir. Sulu kimyasal sistemler çözücülerin kullanılmasını önler. Sonraki işlem elektro-kaplama gibi su bazlı ise, temizlenen maddeler ıslak kalabilir. İşlem çözeltileri, işlenecek parçalara ve iş parçasındaki yağ veya gres miktarına bağlı olarak kısa bir ömre sahiptir. Sulu temizleme sistemlerinin verimliliği, kimyasalların türüne ve konsantrasyonuna, mekanik etkiye, sıcaklığa ve zamana bağlıdır.

Elektrolitik yardımlı yağ giderme, aktifleştirme ve asitleme yönteminde iş parçası anodik yapılarak asitleme artırılabilir. Metallerin elektrolitik olmayan asitleme işlemini takip eden elektrolitik aktivasyon işleminde iş parçası yüzeyinin mikro-pürüzlülüğüne tuzaklanmış yağ ve kir gibi istenmeyen kalıntılar uzaklaştırılır. Bunlar, anodun yüzeyindeki oksijen ve katot yüzeyinde hidrojen gazının elektroliziyle giderilir. Kimyasal konsantrasyon genellikle iki kat daha yüksek olmasına rağmen, çözeltinin temel bileşimi, alkali yağ gidericilerle benzerdir.

TASLAK

Köpüklenmeyi önlemek için ıslatıcı maddelerden kaçınılır; ancak, çeliklerin aktivasyonunu geliştirmek için siyanür veya başka kompleksleştirici maddeler eklenebilir.

Asitle yıkama ve kireç giderme, diğer yüzey işleme süreçlerinden önce yağı giderilmiş metal yüzeylerin parlatılması ve/veya oksitlerin temizlenmesi için kullanılan kimyasal metal sıyırma işlemleridir. Asitleme işlemleri sırasında kazan taşı, oksit filmleri ve metalin diğer korozyon ürünleri gibi rahatsız edici veya yapışan tabakalar, asit bazlı bir asitleme maddesi ile kimyasal tepkime yoluyla uzaklaştırılır. Güçlü oksit tabakalarını etkili bir şekilde gidermek için belirli asit konsantrasyonları, sıcaklık ve asitleme zamanlarına uyulmalıdır. Genel olarak hidroklorik veya sülfürik asitler kullanılır. Özel durumlarda nitrik, hidroflorik, fosforik asit veya asit karışımları kullanılır. Bazı alaşımları güvenilir bir şekilde asitle yıkamak için florür içeren solüsyonlar gereklidir.

Ana malzemenin özelliklerini kaybetmeden hatalı olarak elektro kaplama yapılmış parçaların işlenmesi için metal sıyırma işlemi gereklidir. Bu yöntem değerli metallerin hem ana metallerden hem de kaplama malzemelerinden geri kazanımı için de kullanılabilir. Çoğunlukla hurda demir alt tabaka metali, ancak problemlere neden olan belirli metal kaplamalar çıkarıldığında yenilenebilir.

Otokatalitik kaplama kullanılan plastiklerin yüzey işlemlerinde ve baskılı devre kartları yüzey işlemlerinde ön işlem gereklidir. Bu ön işlem, daha sonraki boşluksuz kaplama ve metal tabakaların iyi yapışması için yüzeyin düzgünlüğünü (ıslatılabilirliği) sağlar. Süreç çözeltisi sülfürik asit veya sodyum hidroksit ve karbonat ile suda çözünür organik biyo-bozunabilir çözücüler (alkol, glikol türevleri) içerir. İyi metal yapışması için plastiğin asitle temizlenmesi bir ön şarttır. Bu işlem sulu bir kromik asit, sülfürik asit ve ıslatma maddesi karışımı içinde gerçekleştirilir. Bütadien bileşenini oksitlemek ve çözmek için ABS tipi plastik yüzeylere uygulanır ve böylece mikro-pürüzlü bir yüzey oluşturur.

2.2. Dışa Sürükleme ve Durulama

Dışa sürükleme ve durulama işlemi, iş parçasının yüzeylerine yapışıp önceki işlemden gelen sıvıların durulanmasının gerekli olduğu şartlarda kullanılır. Özellikle işlem çözeltilerinin çapraz kirlenmesini önlemek için çoğu işlem adımları arasında ve iş parçasının yüzeyinin, aşırı tepkimeler veya çözünmüş kimyasalların kuruması ile lekelenmesi gibi artık kimyasal maddeler tarafından bozulmadığından emin olmak için uygulanmaktadır.

Durulama sularında kimyasal kaybının önlenmesi, işletme maliyetlerinin ve çevre sorunlarının en aza indirilmesi için dışa sürüklemenin azaltılması birincil önlemdir. Anotlama sırasında aşındırma gibi bazı işlemlerde, alüminyum aşındırma gibi yan ürünlerin birikmesini önleyerek çözeltiyi korumak için belirli bir miktar dışa sürükleme kullanılır. Bu nedenle durulama, yüzey işleminde hemen hemen tüm işlem aşamalarından sonra gerçekleştirilen ortak bir faaliyettir.

TASLAK

2.2.1. Pasivasyon Banyosu

Bu işlem durulama işleminde parça üzerindeki fosfat kaplama içine girebilecek Ca, Mg, K, Na gibi katyonlar ve SO_4, Cl, NO_3 gibi anyonların tamamen alınması için yapılmaktadır. Bu işlem yapılmaz ise yarı geçirgen boya tabakası ile kaplanan yüzey, atmosfer nemini difüze ettiğinde çözünür ve boya tabakasını kabartır. Bu nedenle pasivasyon işlemi boyanan mamullerin korozyon direncini artırır ve boya tutma kabiliyetini artırır. Pasivasyon ürünleri asidik yapıdadır ve çözelti pH'ı 4-6 arasındadır.

2.2.2. Ultrafiltrasyon (UF) Banyoları

Bu banyolarda kaplama sonrasında yüzeyde kalan boya fazlalıklarını temizleyip geri kazanmak amacı ile yıkama işlemi yapılır. UF temel olarak molekül ağırlığı ve şekline bağlı olarak bir sıvı içindeki maddeleri basınç altında ayırabilen membran prosesidir. Basınç farkı altında bir UF membranından, büyük molekül ağırlıklı maddeler konsantre olarak alınırken, solvent ve küçük molekül ağırlıklı maddeler dışarı çıkar.

2.3. Temel Faaliyetler

2.3.1. Bakır ve Bakır Alaşımı Kaplama

Bakır kaplama, madeni paralar ve tuhafiyeler için tuğralı düğmeler veya fermuarlar gibi günlük kullanım eşyalarında yaygın olarak kullanılır. Bu tür iş parçaları, askılarda veya tamburlarda kaplanabilir. Bakır ve bakır alaşımı kaplama işlemlerinde siyanürlü bakır, asitli bakır, pirofosfatlı bakır, pirinç, bronz kaplama türleri kullanılmaktadır. Siyanürlü bakır kaplama düşük sıcaklık elektrolitleri, çelik ve çinko döküm kalıpları üstüne ince bakır kaplanırken bakırın kendiliğinden tortu oluşturmasını ve dolayısıyla üstüne biriktirilen metal kaplamanın zayıf yapışmasını önlemek için gerek duyulan bir kaplama türüdür. Asitli bakır kaplama için kullanılan çözelti günümüzde bakır kaplama için genel olarak tercih edilen çözeltilerdir. Mükemmel düzleştirme kabiliyetleri nedeniyle, bakır sülfat ve sülfürik aside dayanan asit bakır elektrolitleri mobilya çerçeveleri, banyo armatürleri, tel işleri gibi parçalar için dekoratif parlak nikel ve bakır kaplamadan önce parlatma ve cilalama yapma ihtiyacını ortadan kaldırmak için kullanılır. Pirofosfatlı bakır elektrolitleri özel uygulamalar için kullanılır (örneğin; ısıl işlem görmüş parçalarda, kablo ve çok az veya hiç parlatma gerektirmeyen diğer kalın parlak katmanların çekilmesi için yardımcı olan koruyucu kalkan olarak, nikel ve gümüş kaplama altında ara tabaka olarak kullanımı).

2.3.2. Nikel Elektrokaplama

Nikel elektrokaplama ve elektroliz kaplama işlemleri geniş bir yelpazede endüstriyel ve tüketici uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu işlemlerin ana işlevi, alt tabakaların korozyona, aşınmaya ve yıpranmaya karşı direncini arttırmak olsa da, nikel dekoratif kaplamalar için, diğer kaplamaların altında pürüzsüz, yüksek oranda yansıtıcı ve korozyona dayanıklı bir kaplama sağlamasıdır. Elektrolitik ve elektroliz (otokatalitik) sistemlerin her

TASLAK

ikisini de içeren nikel kaplama prosesi farklı kategorilerde (Nikel/krom galvanik , Nikel galvanik, Nikel kompozit elektroliz sistemleri, Nikel alaşımlı galvanik, Nikel elektroformu vd.,) değerlendirilebilir.

2.3.3. Krom Kaplama (Parlak krom kaplama, siyah krom kaplama, sert krom kaplama)

Krom kaplama, tipik yüksek sertlik ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle hem dekoratif yüzey (parlak krom kaplama) hem de fonksiyonel kaplama (sert krom kaplama) olarak geniş kullanım alanı bulmuştur. Paketleme uygulamalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Dekorasyon için, genellikle parlak krom veya parlak kromium olarak adlandırılan parlak nikel astarlar tarafından üretilen çok düz ve parlak yüzeylerin korozyonunu önlemek için genellikle ince bir tabaka olarak uygulanır. Parlak krom ya altı değerlikli veya üç değerlikli bir krom elektrolitinden kaplanabilir. Sert krom kaplaması (genellikle sert krom olarak bilinir), mekanik ve yıpranmaya karşı yüksek dayanıklılık sağlamak için belirli bileşenlere (tahrik milleri, hidrolik silindirler, uçak iniş takımı, pimler, valfler, vb.) uygulanan ağır tortulardan oluşur. Sert krom kaplama sadece altı değerlikli krom elektrolitlerinden kaplanabilir.

2.3.4. Çinko ve Çinko Alaşımı Kaplama

Çinko ve çinko alaşımı kaplamaları yaygın kullanılan elektrolitik yüzey işlemidir. Çinko cevheri doğal olarak içeriğinde kadmiyum bulundurmaktadır. Alkali siyanür çinko, alkali siyanür içermeyen çinko, asit çinko, çinko alaşımı kaplama tipleri uygulanmaktadır.

Alkali siyanür çinko çoğunlukla teknik (dekoratif olmayan) korozyona dayanıklı tabakalar için kullanılır. İşlem elektrolitlerinin kullanımı kolaydır ve çinko oksit bileşimleri, sodyum hidroksit ve sodyum siyanür içerir. Hem çözünür hem de çözünmez anotlar kullanarak 14'e yakın pH değerlerinde çalışırlar. Alkali siyanür içermeyen çinko genellikle teknik korozyona dayanıklı tabakalar (dekoratif olmayan) için uygulanır. Proses çözeltileri çinko oksit ve sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit içerir. Asit çinko elektrolitler parlak dekoratif tabakalar sağlar ve örneğin mobilya çerçeveleri, alışveriş arabaları ve sepetlerinde kullanılır. Elektrolitler çinko klorür, potasyum ve/veya sodyum klorür, borik asit ve ıslatma maddesi içerirler. Çinko alaşımı kaplamaları genişletilmiş korozyon direnci sağlar ve en fazla otomotiv sektöründe kullanılır. Asıl çinko alaşımı katmanları alkali siyanür içermeyen elektrolitlerden çinko-demir, asit veya alkali siyanür içermeyen elektrolitlerden çinko-kobalt, asit (amonyum klorür bazlı) veya alkali siyanür içermeyen elektrolitlerden çinko-nikelden oluşur.

2.3.5. Kadmiyum Kaplama

Kadmiyum ağırlıklı olarak çelik, alüminyum veya titanyum alaşımlarından yapılmış parçaları korumak için kullanılır. Toksisitesi nedeniyle kullanımı sınırlı olup, havacılık ve uzay-havacılık, askeri teçhizat, madencilik ve nükleer endüstrilerde zorunlu hallerde kullanılır.

TASLAK

Kadmiyum kaplama asidik banyoların yanı sıra alkali siyanür banyolarında da yapılabilir. Ön işlem, çinko kaplama ile aynı olup sonrasında kaplamaya kromik asitte pasivasyon uygulaması yapılır. Yüksek mukavemetli çelik parçalar, hidrojen alımını en aza indirmek için ısıl işlemden geçirilir ve daha sonra kromatlamadan önce seyreltilmiş nitröz asitte aktive edilir. Kadmiyum kaplama tabakaları kromatla kaplı olabilir.

2.3.6. Kalay ve Kalay Alaşımı Kaplama

Kalay kaplı metal, kendine has özellikleri nedeniyle birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalay kaplamalar toksik değildir. Ayrıca sünek, korozyona dayanıklı ve kaplaması kolaydır. Kalay ve alaşım kaplama, sıcak kalay daldırma yöntemlerinden farklı olarak karmaşık şekillerdeki öğelerin aynı kalınlıkta kaplanmasını sağlamaktadır Kalay kaplamaları daha sonra bileşenlerin üzerine lehimlemek daha kolaydır.

Kalayın ana uygulamaları, yiyecek, içecek ve aerosollerin ambalajlanması için çelik bobinin kaplanmasıdır. Ayrıca baskılı devre kartlarında, elektronik aksamlarda, cihaz şasisinde ve mutfak gereçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalay kurşun kaplama en yaygın kullanılan kaplama alaşımıdır. Geleneksel olarak stannous, kurşun floraboratlar, fluoroborik asit ve katkı maddeleri kullanılarak farklı alaşım oranlarında (60/40, 90/10, 95/5) lehim tabakası olarak kullanılır.

Asit stanus sülfat, asit kalay floroborat, alkalin sodyum veya potasyum stanat ve son zamanlarda metan sülfonik asit gibi organik asitlere dayanan stanoz sistemleri gibi çok farklı elektrolit mevcuttur.

2.3.7. Değerli Metal Kaplama

Gümüş, altın, paladyum ve alaşımları, rodyum, platin yüzey kaplamada kullanılan değerli malzemelerdir. 1 µm'den daha ince kaplama ile geniş ürün gruplarının çok daha değerli görünmesi sağlanır. Ayrıca leke ve korozyon direnci sağlarlar. İletkenlik, sertlik ve aşınma direnci gibi diğer spesifik teknik özellikleri, elektrik ve elektronik endüstrilerinde geniş çaplı uygulamalara yol açmıştır.

Gümüş kaplamada kullanılan gümüş elektrolitlerin çoğunluğu potasyum-gümüş siyanür bazlıdır. İyi bir kaplama performansı için potasyum siyanür ve potasyum karbonat içeren gümüş içeriği gereklidir. Çok saf bir metal olan altın ve alaşımları ile yapılan kaplama işlemlerinde raf, varil veya yüksek hızlı ekipmanlar kullanılır.

2.3.8. Otokatalitik Kaplama

Temel reaksiyon, tepkimenin devam etmesini sağlayan bir katalitik metalin (biriken metal) varlığını gerektirir. Metallerde oto katalitik nikel kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Otokatalitik nikel elektrolitleri nikel sülfat ve nikel klorür bazlıdır. Sodyum hipofosfit en çok kullanılan indirgeyici maddedir. Çözeltiler ayrıca kenetleme maddelerini (organik

TASLAK

karboksilik asitler), sodyum hidroksit ve sodyum karbonat olarak tamponlarını içerir. Kurşun, bazı formülasyonlarda alternatif olarak kullanılabilir.

Metallerde oto katalitik nikel kaplamada nikel elektrolitleri nikel sülfat ve nikel klorür bazlıdır. Sodyum hipofosfit en çok kullanılan indirgeyici maddedir. Çözeltiler ayrıca kenetleme maddelerini (organik karboksilik asitler) ve sodyum hidroksit ve sodyum karbonat olarak tamponları içerir. Kurşun bazı formülasyonlarda alternatif olarak kullanılabilir. Oto katalitik olarak depolanmış nikel alaşımı tabakaları % 2-15 fosfor içerir.

Plastikler için oto katalitik nikel kaplamada otokatalitik bakır ile benzer şekilde, elektrolize nikel çözeltileri, elektrolitik metal (bakır, nikel) kaplanmasından önce plastik yüzeyler üzerinde bir birinci iletken metal tabakanın üretilmesinde kullanılır. Plastikler kaplanmadan önce aşındırma gerektirir. Proses çözeltileri, nikel sülfat veya nikel klorür, indirgeyici maddeler, örn. sodyum hipofosfit, dimetilaminoboran ve isteğe bağlı olarak organik asitler gibi şelatlayıcı bileşikler içerir. Zayıf asidik ve alkali çözeltiler de kullanımdadır.

Otokatalitik bakır kaplama, baskılı devre kartlarında ve plastiklerin metalleştirilmesinde önemli bir süreçtir. Bakır tabakaların temel özellikleri, düşük iç gerilime sahip düzgün kalınlık, ince kristal yapı ve sünek tabakalardır. Bakır tabakalar, elektriksel koruma ve baskılı devre kartları için plastik koruyuculara ek olarak düğmeler, moda takılar gibi küçük eşyalar üzerine uygulanır. Plastikler, kaplanmadan önce aşındırma işlemi gerektirir. Bakır birikimi paladyum gibi metal çekirdek üzerinde başlar ve oto-katalitik olarak devam eder. Böylece bir başlangıç iletken tabakası sağlanır. Çözelti sodyum hidroksit ile birlikte bakır, EDTA veya benzeri maddeleri kenetleme veya tartarat gibi birleştirici maddeler ve indirgeyici maddeler, örneğin formaldehit içerir.

2.3.9. Daldırma veya Yer Değiştirme Kaplamaları - Katalitik olmayan kimyasal olarak indirgenmiş kaplamalar

Katalitik olmayan, kimyasal olarak indirgenmiş kaplamalar uzun yıllardır kullanılmakta ve genellikle daldırma veya deplasman kaplamaları olarak adlandırılmaktadır. Katalitik olmayan kimyasal olarak indirgenmiş kaplamalar, biriktirilecek metal, çözeltiden kimyasal olarak çözeltide indirgenmesi üzerine çökeltildiğinde veya metalik substrat, elektromotor veya elektrokimyasal diziler halinde çözeltideki iyonlardan daha aktif olduğunda oluşur.

2.3.10. Elektro Boyama veya Elektro Kaplama

Kataforez: Elektrokimya prensiplerine dayanan bir elektro kaplama prosesi olan kataforez boya uygulaması, tüm gövde üzerinde her türlü parça geometrisinin homojen olarak kaplanabilirliği, yüksek korozyon direnci sağlaması, geri kazanım sistemi ile mükemmel verimlilik, su bazlı bir sistem olmasından dolayı daha az çevre kirliliği yaratması ve yangın riskinin daha az olması gibi üstün ve teknolojik özellikleri nedeniyle günümüzde pek çok sektör tarafından kullanılır.

Kataforez Banyosu: Fosfat tünelinden gelen parçalar kataforez çözelti tankına daldırılır. Kataforez çözeltisi su, polimer reçinesi, boya pigmentleri ve organik asit (genellikle asetik asit) içerir. Su-bazlı boya yaklaşık %14-22 katı ve ağırlıkça yaklaşık %2-6 çözücü içerir ve pigmentler kurşunsuzdur. Katılar genellikle asetik asitte dağılmış bir lateks polimerdir. Parça yüzeyinde 10-12 μm kalınlığında bir film tabakası elde edilir.

2.3.11. Fosfatlama Tabakası Dönüşüm Kaplamaları (Alkali fosfat, çinko fosfatlama, mangan fosfatlaması)

Aktivasyon Banyosu: Fosfatlama öncesi aktivasyon, bir sonraki aşamada ince taneli bir fosfat kaplamasının oluşumunu indüklemek için sıcak su veya özel tescilli titanyum veya mangan fosfat dispersiyonları ile olabilir. Bu kimyasallar suda çözünmediği için çözelti tankı hava ile sürekli karıştırılır.

Çinko Fosfat Banyosu: Bu işlem boyanın metal yüzeyine uyumlu bir şekilde yapışması ve parçaların korozyon dayanımının arttırılması amacıyla yapılmaktadır. Uygulama püskürtme veya daldırma ile olabilir. Temel bileşenler, çinko, fosfat iyonları ve genellikle sodyum nitrit olan oksitleyici (hızlandırıcı) bir maddedir. Ayrıca, nitrat, hidrojen peroksit, hidroksilamin, florür, silikoflorür, nikel iyonları veya manganez iyonları gibi katkı maddeleri yaygın olarak kullanılır. pH değeri 2 ile 3,5 arasındadır. İşlem genellikle 95°C'ye kadar yapılır. Soğuk şekillendirme uygulamaları için toplam konsantrasyonlar arttırılarak çalışma sıcaklığı yaklaşık 30°C ila 50-60°C arasına düşürülür.

2.3.12. Krom Dönüşüm Kaplamaları

Krom dönüşüm kaplamaları, çeşitli metallerde (elektrolizle çinko ve kadmiyum dahil olmak üzere yüzeyler, çinko döküm, kalay, alüminyum, magnezyum ve magnezyum alaşımları, bakır, pirinç ve bronz, nikel, gümüş ve paslanmaz çelik) korozyon korumasını arttırmak için kullanılır. Genellikle "kromatlama" olarak adlandırılır, çünkü proses başlangıçta kromat iyonu olarak yalnızca altı değerli krom ($Cr_2O_4^{2-}$) kullanmıştır. Çeliğin hemen hemen her bölgesinde kullanılır. Orijinal sarı kromatlamanın yaygın kullanımı, korozyon korumasına ek olarak dekoratif efektleri olan mavi ve siyah kromat kaplama sistemlerinin geliştirilmesiyle arttırılmıştır.

Fosfo kromatlama hem altı değerli krom (Cr (VI)) hem de üç değerlikli kromla mevcuttur. Cr (III) versiyonları ve boyama öncesi alüminyum işlemlerinde kullanılır.

Solüsyonların tipik bileşimi, farklı renkler ve tabaka özellikleri üretmek için farklı kombinasyonlarda ve konsantrasyonlarda kullanılan kromik asit, dikromat, klorür, florürler, sülfatlar, boratlar, nitratlar ve asetatlardır.

TASLAK

2.3.13. Metal boyama

Isıl işlem, kimyasal daldırma veya elektrolitik işlemle farklı metaller üzerinde çok çeşitli renk ve gölge elde etmek mümkündür. Bu işlemler pirinç, bakır ve çelik parçalar için kullanılır. En çok kullanılan sistem kimyasal daldırmadır. Elde edilen sonuçlar, kullanılan formülden daha çok işlem ve işlem parametrelerinin uygulanmasına bağlıdır. Başlangıçta, alkali ortamlarda sodyum, amonyum veya baryum tuzları kullanılarak oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara kadar sülfür ve polisülfit çözeltileri kullanılırken günümüzde bir asit ortamında ve oda sıcaklığında metalik iyonlar (bakır, selenyum, molibden vb.) içeren çözeltiler tercih edilmektedir.

Küçük eşyalar dökme olarak renklendirilebilir, daha sonra aşındırıcı bir ortamla tökezleyerek rahatlamış yüzey alanları giderilebilir. Tüm sülfürle işlenen iş parçalarının ıslak veya kuru çizilmeye ihtiyacı vardır ve temiz vernik ile son kat boya ile korunmalıdır.

Su Bazlı Boyama: Su bazlı boyalar su bazlı veya suda dağılabilen film oluşturucu maddeler içerir. Esas olarak alkid, polyester, akrilat, melamin ve epoksi reçinesine dayanırlar. Su bazlı boyalar normal olarak ağırlıkça %10-65 oranında bir su içeriğine sahiptir ve aynı zamanda çözücü olarak ve ıslak film tabakasının özelliklerinin iyileştirilmesi için çoğunlukla %3-18 organik çözücü içerir. Su bazlı boyaların en önemli avantajları, uçucu organik bileşik (UOB) emisyonlarının düşük olması ve yanma/parlama risklerinin olmamasıdır. Su bazlı boyalar genellikle kataforik dip kaplamada kullanılır.

Çözücü Bazlı Boyama: Geleneksel çözücü-bazlı boyalar, viskozite ve film oluşumunun düzenlenmesi için ağırlıkça yaklaşık %35 - 80 organik çözücü içerir. Kullanılan çözücülerin tipi esas olarak kullanılan reçineye bağlıdır. Film oluşturma işlemine göre, üç gruba ayrılabilir:

- Termoplastik kaplamalar: Çözücü buharlaştırma yöntemi ile kurutulur ve kaplamada kimyasal olarak değişmeden kalır (örnek; akrilikler, viniller).
- Termoset kaplamalar: Çözücü buharlaştırma yöntemi ile kurutulur ve ardından çözünmeyen çapraz bağlı polimer ağı oluşumunu sağlayan kimyasal kürlenme gerçekleştirilir (örnek; polyester/amino, poliüretan, epoksi)
- Oksidatif kaplamalar: Doğal yağlar ile modifiye edilmiş alkid reçineleri, atmosferik oksijen ile reaksiyona girerek kürlenir ve sertleşir.

Geleneksel çözücü-bazlı boyalar en yüksek UOB emisyonuna sahiptir. Su bazlı sistemlere kıyasla, kurutma için daha az enerji gerekir. Otomobil üretiminde, UOB'ler en önemli emisyon kaynağını temsil eder. Genellikle, astar ve son kat/vernik katının uygulanması ve kurutulması UOB emisyonlarının yaklaşık %80'ine katkıda bulunur. Temizleme prosedürleri ve ek kaynaklar (örneğin, küçük parçaların kaplanması) kalan %20'den sorumludur. UOB

TASLAK

emisyonlarının yanı sıra, muhtemelen ağır metal içeren boya partikülleri emisyonu da dikkate alınmalıdır.

Toz Boyama: Toz boyama, elektrostatik uygulama prosedürleri gerektiren solvent içermeyen bir yüzey kaplama metodudur ve bu nedenle öncelikle metal gövdeler için uygundur. Kurutulan parçalar, kapalı ortamda çalışan boya kabininden geçirilir. Burada elektrostatik yüklenen toz boya robotlar aracılığıyla metal yüzeylere püskürtülür ve kaplama işlemi gerçekleşmiş olur. Toz boyanın malzeme yüzeyine tutunabilmesi için malzemenin de çok iyi bir şekilde topraklanması gerekir. Toz boyalar genellikle polyester, epoksi ve asit veya anhidrit içeren akrilik reçinelere dayanır. Boya kalınlığı yaklaşık 55-80 mikron civarındadır. Kabin içinden emilen tozlu hava otomatik torbalı filtreden geçerek dışarı atılır. Boya ve boyama tekniğine göre filtrede tutulan toz boyaların tekrar kullanımı mümkün olabilir.

Malzeme toz boya ile kaplandıktan sonra fırına girer ve kullanılan toz boyaya göre belirlenmiş zaman ve sıcaklıkta (genellikle 140 - 200°C) fırında pişirilerek toz boyanın malzeme üzerine yapışması ve kuruması sağlanır. Hem kızılötesi hem de hava sirkülasyonu kurutma tekniklerinin bir arada yapıldığı kurutma, enerji tüketimini azaltır.

2.4. Kurutma

2.4.1. Sıcak Su Kullanarak Kurutma

Tüm ıslak işlemlerin tamamlanmasından sonra, boyamanın ve korozyonun önlenmesi için iş parçalarının veya alt tabakaların hızlı ve etkili bir şekilde kurutulması gerekir. En basit kurutma yöntemi, bileşenleri birkaç saniye sıcak suya batırmak ve ardından havada kurumalarını sağlamaktır. Su sıcaklığının dikkatlice kontrol edilmesi gerekir. Sıcaklık sınırlı olmalıdır. Deformasyonu önlemek için, kaplanan plastik parçalar için sıcaklık 60 °C'de sınırlandırılmalıdır. Çinko kaplanmış ve pasifleştirilmiş bileşenler için de, kaplamanın dehidrasyonunu ve pasif filmin korozyon korumasının kaybetmesini önlemek için 60 °C ile sınırlıdır. Krom kaplama bileşenleri 90 °C'ye kadar kurutulabilir. Kurutma lekelerini önlemek için deiyonize su kullanılır. Bazı tesisler deiyonize edilmiş suyun sürekli damlatılarak beslenmesini kullanırlar, daha sonra su taşması daha önceki bir kademeli durulama sistemi için bir besleme sağlamak için kullanılır. Sıcak su aşaması da bir son durulama aşaması olabilir.

2.4.2. Sıcak Hava Kullanarak Kurutma

Otomatik askı tesislerinde kurutma, sıcak hava kullanarak gerçekleştirilen en kolay yöntemdir. Askılar, işlem hattının sonunda tank şekilli bir kurutucu içine yerleştirilir. Sıcak hava, 60 - 80 °C sıcaklıklarda tankın üstünden tabanına doğru eşit olarak yeniden dolaştırılır.

TASLAK

Yeni kalın film pasivasyonları veya kurutma sürelerinin azaltılması gibi bazı durumlarda, alt tabaka veya iş parçalarının 80 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılması gerekir. Tank şeklindeki kurutucularda dolaşan havanın sıcaklığı 100 °C'nin üzerinde olmalıdır. Hava normalde buhar veya sıcak yağ kullanılarak sirkülasyon veya ısı eşanjörleri ile ısıtılır. Sirkülasyon havasında açık bir gaz alevi bulunan özel bir gaz brülörü kullanan doğrudan ısıtma sistemleri bir alternatiftir.

Sıcak hava deposu kurutma işleminden daha fazla enerji verimli olan hassas nozullar veya "hava bıçakları" aracılığıyla lokal hava kurutmanın kullanımı giderek artmaktadır.

TASLAK

3. EMİSYON KAYNAKLARI

Yüzey işleme tesislerinde emisyon kaynakları uygulanan ön işlem ve temel işlem türlerine göre değişmektedir. Buna göre, olası emisyon kaynakları aşağıda özetlenmiştir:

- Mekanik ön işlemlerden (cila ve parlatma, aşındırıcı kullanımı, çapak alma ve/veya altüst etme (döndürme)) sırasında toz emisyonu,
- Kumlama işlemlerinden toz emisyonu,
- Üretim ve elektroliz kaplama, aşındırıcılar ve aşındırılmış substratın bir kombinasyonu olarak toz emisyonu,
- Asitleme işlemlerinden asit buharı,
- Kaplama ünitelerinde kullanılan kaplama tekniğine göre metal buharları,
- Yağ giderme işlemlerinde kullanılan çözücüler sonucunda çözücü buharları,
- Boyama işlemlerinde boyama tekniğine göre UOB ve/veya toz emisyonu.

Yüzey işleme tesislerinde bu işlemler kapalı mekanlarda veya doğrudan atmosfere açık alanlarda yapılır. Her ikisinde de oluşan gaz ve buharlar her bir üniteden ayrı davlumbaz sistemi ile toplanarak bir baca vasıtası ile atmosfere verildiği gibi ünitelerin bulunduğu kapalı mekânın tamamı havalandırılmaktadır. Bu şekilde çalışan tesislerde emisyon kaynağı davlumbaz ve ortam havalandırma bacalarıdır. Davlumbaz sisteminin bulunmadığı açık alandaki üniteler de kontrolsüz emisyon kaynaklarıdır.

Bununla birlikte kurutma için sıcak hava yada sıcak su kullanılması durumunda sıcak hava/sıcak suyun üretildiği yakma tesisleri de ayrı emisyon kaynaklarıdır.

TASLAK

4. EMİSYON KONTROL/AZALTIM TEKNİKLERİ

Yüzey işleme tesislerinde emisyon kontrol ve azaltımı için öncelikle emisyonların oluştuğu ünitelerden gaz ve buharlar ile tozlu gazlar etkin bir şekilde toplanır. Genellikle davlumbazlar ile toplanan emisyonlar uygun emisyon kontrol teknolojileri uygulanarak atmosfere verilir. Kullanılan sistemler toz emisyonları için ıslak tutucu veya torba filtreler, gaz ve buhar emisyonları için ıslak yıkama, adsorpsiyon ve kimyasal arıtma yöntemleri kullanılmaktadır.

Üniteler bazında uygulanabilecek işlemler aşağıdaki gibidir:

Durulama banyosunda ve işlem tanklarında oluşan su buharı ve alkali veya asit dumanlarını atmak için davlumbaz sistemleri kullanılabilir. Bu davlumbaz sistemleri aynı zamanda işlem tanklarında oluşan aerosolleri kontrol altına alınabilmektedir.

Proseslerde kullanılan çözeltilerin karıştırılmasında havanın kullanılması yerine çözeltilerin pompa kullanılarak sirküle edilmesi veya jigleri hareket ettiren mekanizmaların kullanılması çözeltilerden buharlaşa ile oluşacak emisyonların azalmasını sağlayacaktır. Ayrıca kullanılmayan banyoların kapalı tutulması ve krom kaplamada olduğu gibi aerosol oluşumunu bastırmak için katkı maddeleri kullanılması da emisyon azaltımına katkı sağlayabilmektedir.

Emisyonların tutulması için kirli gaz ayırma-tutma sistemleri kurulabilir. Bazı işletmelerde çalışma alanının genel olarak bu sistemler olmasına rağmen, işlem tanklarının kenar ya da kapaklarında uygulanan gaz ayırma-tutma sistemlerinin kullanımı yaygın bir prosedürdür. İşlem hatları gaz ayırma-tutma sistemleri ile tamamen kapatılabilir. Taşıyıcı sistemlerde ise kapağı hareket ettiren çubuğa yerleştirilmiş entegre bir gaz ayırma-tutma sistemi içerebilir.

Atık gaz arıtımı için farklı sistemler kullanılır. Aerosolleri ve damlacıkları yoğunlaştırmak için bir dolgu malzemesi kullanan damlacık ayırıcılar, atık gaz için kullanılan ıslak gaz yıkayıcılar, vb. Bu sistemlerde genellikle lifli keçe ambalajları, hareketli yatak yıkayıcıları, düşük yoğunluklu plastik destek ızgaraları arasında hareket etmek için serbest olan küreler, çeşitli şekilli ambalaj malzemesinden sabit bir yatak içeren paketlenmiş yatak yıkayıcıları, darbeli plakası yıkayıcıları veya spreyleme kuleleri kullanılabilir.

TASLAK

5. ÖLÇÜM VE İZLEME

Yüzey işlemleri tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Yüzey işlemleri tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli İzleme[1]
Isıtıcı Brülör Çıkışı/Bacası[2]	Yakıt ve ısıl gücüne göre belirlenir.		
Kumlama ünitesi bacası	Toz	İzin + Periyodik	
Toz filtre bacası[3]	Toz, özel toz emisyonları, TOK, inorganik buhar	İzin + Periyodik	
Davlumbaz bacaları[3]	Toz, özel toz emisyonları, TOK, inorganik buhar	İzin + Periyodik	
Ortam havalandırma bacası[3]	Toz, özel toz emisyonları, TOK, inorganik buhar	İzin + Periyodik	

[1] EK-4'deki hükümlere de bakılmalıdır.
[2] EK-1A hükümleri uygulanır.
[3] Bacaya bağlı ünitelere, bu ünitelerde kullanılan kimyasallara göre emisyon parametreleri (özel tozlar, inorganik gaz ve buharlar, organik gaz ve buharlar) belirlenir.

6. KAYNAKLAR

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), 2006. IPCC Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics.
- TA LUFT, 2002. "Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit", Almanya Hava Kirliliği Kontrolü Teknik Talimatnamesi - TA Luft).

TASLAK