

DERİ SANAYİNDE KROMUN GERİ KAZANILMASI VE ÜRETİMDE TEKRAR KULLANILMASI



TARİHİ: 2018



İÇİNDEKİLER

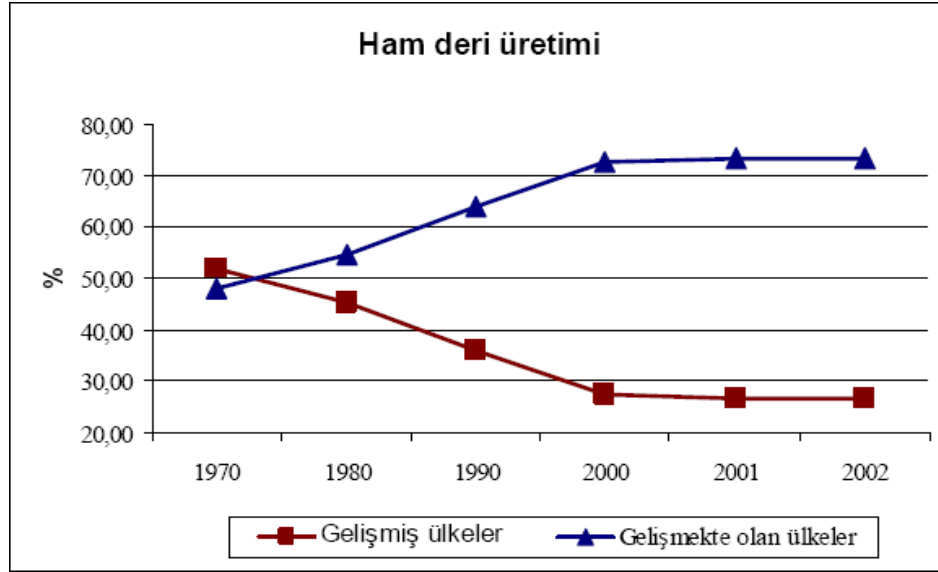
1. DERİ SANAYİ	2
2. DERİ SANAYİSİ VE TABAKLAMA ATIK SUYU	6
3. TABAKLAMA ÜNİTESİNDE OLUŞAN KROMUN GERİ KAZANILMASI	9
4. KROMUN MAGNEZYUM OKSİTLE GERİ KAZANILMASI.....	14
5. SONUÇ.....	22
6. KAYNAKLAR	23

1. DERİ SANAYİ

Gelişmiş ülkeler, 1970'li yıllardan itibaren deri sanayinde ortaya çıkan çevre kirliliği, suyun fazla kullanımı, artan üretim ve işçilik maliyetleri nedeniyle deri işleme sanayini bırakmaya başlamışlardır. Bu ülkelerin düşük maliyetli deri ithalatını artırmaları ve giderek artan çevre koruma önlemleri, bunun sonucunda ortaya çıkan yüksek maliyetler nedeniyle bu alanı terk etmeye başlamışlar, ham deri işletmeciliği az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelere doğru kaymaya başlamıştır. 1980'li yılların ikinci yarısından sonra, Sovyetler Birliği'nin ve Doğu Bloku'nun dağılması serbest piyasa ekonomisinin giderek önem kazanması ve yaygınlaşması, deri ticareti ve sanayinde dengelerin değişmesine neden olmuştur. Deri üretim merkezi, Avrupa'dan doğuya doğru kaymaya başlamıştır.

Deri üretim sanayinde yoğun olarak su kullanılmaktadır. Deri sanayinin yoğun olduğu bölgelerde su tüketiminin ölçülmesi ve kontrol edilmesi su yönetimi için önemlidir. Deri üretimi esnasında oluşan atık suların çok kirli olduğu unutulmamalıdır. Çok büyük bir kısmı organize sanayi bölgelerinde ve serbest bölgelerde faaliyet gösteren deri sektörü firmalarının bu bölgeler dışında faaliyet gösteren firmalar karşısında çevre ve sosyal maliyetler, denetlenme problemleri ve yaptırım uygulanması açısından haksız rekabete maruz kalmaktadırlar. İşletme sonucu oluşan atık suyun arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilmesinin belli bir maliyeti vardır. Arıtma yapan deri sanayinin arıtma yapmayan sanayi ile ekonomik olarak yarış yapmaları çok zordur.

Çoğu ülkede özellikle küresel ısınma ile birlikte su, kıt kaynak haline gelmiştir ve su tüketiminin ve deşarjının maliyeti sürekli olarak artmaktadır. Deri üretiminde kullanılan su miktarı ve atık suyun kalitesi tek başına sorunun ne denli önemli olduğunu göstermeye yeterlidir. Su ve atık su kurallara uygun olarak yönetilmeli ve deri sanayinde toplam su tüketimini en aza indirmek için uygulanabilir metotlar kullanılmalıdır.



Şekil 1.1 Deri İşleme Sektörünün Gelişmiş Ülkelerden Gelişmekte Olan Ülkelere Geçiş

Türkiye’de deri ve deri mamulleri sektörü, imalat sanayi üretimindeki %2,3’lük ve toplam sanayi istihdamındaki %1,5’lik payı ile büyük öneme sahip sektörlerden birisidir. Türkiye’nin yaptığı toplam ihracat içinde sektörün payı %2 düzeyinde görünmesine karşın, yurtdışı satış ve teslimler de dikkate alındığında bu pay %5 seviyesine ulaşmaktadır. Ülkemiz özellikle küçük baş deri işlemede, Avrupa’da İtalya’nın ardından 2., Dünya’da ise İtalya, Çin ve Hindistan’ın ardından 4. büyük ülke konumundadır.

Deri ve deri ürünlerinde ilk sıralarda yer alan İtalya, gerek kalite gerekse tasarım açısından sektörü yönlendirmektedir.

Bu arada İtalya’da deri sektörünün kullandığı makinelerde ham derideki gelişmelerden de kaynaklanan nedenlerle önemli değişiklikler olmuştur. Bir yandan çalışma aralıkları uzamış, makinelerin hassasiyeti ve randımanları artmış ve dolayısıyla makine fiyatları yükselmiştir. Belki can alıcı soru şudur: Acaba deri sektöründe ölçek ekonomisini tedarik, üretim ve pazarlama işlemlerinde ayrı ayrı düşünmek, ele almak daha mı doğrudur? Bu sorunun yanıtı ise Çin örneğinde değil, İtalya örneğinde olduğu gibi ayrı ayrı ele almak olmalıdır.

Türkiye deri sektörü, yaklaşık 6,5 milyon büyükbaş, 30 milyon da küçükbaş deri üretimiyle yıllık 400 bin ton deri işleme kapasitesine sahip sektörde bugün girdileri, üretim süreçleri,

işleme kapasiteleri ve ürünleri farklı, yaklaşık 12.000 kişinin istihdam edildiği 550 deri işleme tesisi bulunmaktadır.

Türkiye’de günde ortalama 400 kilogram ile 60 ton arası deri işleyen çeşitli büyüklüklerde deri işletmeleri bulunmaktadır.

Faal durumdaki büyük ölçekli tabakhaneler Tuzla (İstanbul), Çorlu (Tekirdağ), Menemen (İzmir), Uşak, Bursa, Manisa, Gönen (Balıkesir)’de yerleşmişlerdir. Ayrıca Çanakkale, Isparta, Denizli ve Niğde’de de küçük büyüklükte işletmeler bulunmaktadır. Bugün, 13 Deri Organize Sanayi Bölgesi bulunmaktadır.

Bilindiği gibi 1000 kg konserve edilmiş ham derinin işlenmesi sonucu 200 kg bitmiş deri elde edilir. Buna karşılık işlenti aşamaları sırasında 600 kg deri atığı ortaya çıkar.

Tabakhane sayısının bu denli çok olmasının nedeni, 1990’lı yılların başında yaşanan ihracat patlamasıdır. Sovyetler Birliği’nin dağılmasının ardından serbest pazar ekonomisine geçen Rusya ve komşu ülkelerinde başlayan deri ve deri ürünlerine yönelik talep patlaması, bir numaralı tedarikçi ülke konumundaki Türkiye’de inanılmaz bir yatırım ve üretim seferberliğine yol açmıştır. Bu süreçte çalışan tabakhaneler kapasitelerini üçe, dörde, beşe katlarken, çok sayıda yeni tabakhane açılmıştır. Dünya genelinde, hemen hemen istisnası olmayan bir kural, deri sektöründeki üretimin yüzde 70-80’inin büyükbaş, yüzde 20-30’unun küçükbaş olmasıdır. Türkiye’de bu oran tersinedir. Türkiye’de deri üretiminin yüzde 70-80’i küçükbaş ham derinin işlenmesiyle gerçekleşmektedir. Özellikle küçükbaş bakımından dünyada üretilen derinin %22’sini Türk Deri Sektörü işlemektedir. Bu ise, Türkiye dericiliğinin ağırlıklı olarak giysilik deri ve konfeksiyonculuğa odaklandığını göstermektedir. Ülkemize yurt dışından önemli miktarda ham deri getirilerek işlendikten sonra elde edilen ürünler ihraç edilmektedir.

Deri sanayinde yoğun olarak su kullanıldığı ve oluşan atık suların çok kirli olduğu unutulmamalıdır. Deri işleme sonucu oluşan suyun arıtılmadan alıcı ortama verilmesiyle de temiz su kaynaklarımızın kısıtlandığı unutulmamalıdır. Ülkemizin su kaynakları bakımından zengin bir ülke değildir.

Türk deri sektörünün diğer bir sorunu ise; ham deri teminidir. Türk deri ürünleri üretiminde kullanılan büyükbaş hayvan derilerinin %46’sı, küçükbaş hayvan derilerinin ise %75’i



ithalatla karşılanmaktadır. Türk deri sektörünün, hammaddesinin %70'ini ithal etmesi sektörün en büyük dezavantajı durumundadır. Bu nedenle başta ithal hammadde olmak üzere, pahalı enerji, finansman zorlukları maliyeti artıran, rekabeti zorlaştıran unsurlardır.

Deri işleme sanayi suyu yoğun kullanan sektörlerden biridir. Deri işleme atık sularının kirlilik konsantrasyonu fevkalade yüksektir. Ülkemizde başta deri sanayi olmak üzere kirletici vasfı yüksek olan tesislerle ilgili Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından il bazında envanter çalışması yapılmalıdır. Bu çalışmada işlenen ham deri miktarı, kullanılan su miktarı, oluşan atıksu miktarı, arıtılan su miktarı, arıtma sonucu oluşan çamurun nasıl değerlendirildiği, arıtma çamurunun tehlikeli atık olup olmadığı, arıtma çamurlarının nasıl bertaraf edildiği, arıtma tesisi maliyetinin ne olduğu gibi bilgileri içerir bir çalışma yapılmalıdır. Arıtma tesisi olmayan tesislere yurt dışından deri getirmelerine ve bu derileri işlemelerine izin verilmemelidir.

2. DERİ SANAYİSİ VE TABAKLAMA ATIK SUYU

Dünya çapında faaliyet gösteren deri tabaklama işletmelerinin %80-90'ı deri tabaklama işleminde krom (3) tuzları kullanmaktadır.

Kromun geri kazanımı işlemi bazı ülkelerde (örneğin Almanya'da) tabakhanelerde uygulanmakta Portekiz ve İtalya'da ise tüm sektörün müştereken kullandığı birer krom geri dönüşüm ünitesi bulunmaktadır. İtalya'daki tesisten sadece Santa Croce bölgesindeki tabakhaneler yararlanabilmektedir. Geri kazanılan krom sülfat "yeni" eklenen krom tabaklama tuzunun %20-35'inin değiştirilmesi suretiyle tabaklama işleminde yeniden kullanılabilir.

Günde 300-400 kg deri işleyenlerden 60 ton deri işleyene kadar çeşitli büyüklüklerde işletmeler değişik bölgelerimize dağılmış durumdadırlar. Deri sanayi suyun en fazla kullanıldığı sektörlerden biridir. Türkiye'deki deri sanayiinde tahminen günde ortalama 600 ton deri işlenmektedir. Tabaklama ünitesinde oluşan atıksu miktarı toplam atıksuyun %6-8'nı oluşturmaktadır. Türkiye'deki deri sanayinde bir ton ham deriyi işlemek için gerekli su miktarı 50-65 tondur. Yılda ortalama 9 milyon ton suyun kullanıldığı bir sektördür. Dolayısıyla deri sanayi suyun bol olduğu bölgelerde kurulmasında fayda vardır. Deri sanayiinde 1 ton ham derinin işlenmesi sonucu 30- 50 m³ atık su oluşmaktadır.

1000 kg ham deri işlenmesi sonucu oluşan çeşitli kirletici ve atık miktarı Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Ham Deri İşlenmesi Sonucu Oluşan Kirleticiler ve Atık Miktarı

Parametreler	Birim	Değer
Atıksu	m ³	50
KOİ	kg	250
BOİ	kg	150
Deri Atığı	kg	150
Krom Tuzu	kg	5
Sülfür	kg	10

Ülkemizde yılda deri sanayinden yaklaşık 7 milyon ton atıksu oluşmaktadır. Deri sanayisinde oluşan atık sular yüksek miktarda kirleticiler içermektedirler. Türkiye'deki ham deri işleme sanayinden her yıl 1,7 milyon insanın attığı kimyasal oksijen ihtiyacı kirliliğe eşdeğer kirlilik atılmaktadır. Dolayısıyla deri sanayi atık suları mutlaka arıtılmalıdır.

Tabaklama işlemi sonucu oluşan atık su miktarı deri sanayinde oluşan toplam atık suyun takriben %6-8'nunu oluşturmaktadır.

Türkiye'de büyükbaş hayvan derisinin işlendiği bölgeler, İstanbul-Tuzla, İzmir-Menemen, Niğde-Bor, Bolu-Gerede ve Çorludur. Küçükbaş hayvan derisinin işlendiği bölgeler ise Isparta-Yalvaç, Uşak ve İzmir-Menemen'dir. Türkiye'deki deri sanayiinde tabaklama işleminde genel olarak krom bileşiği kullanılmaktadır.

Çin'de deri sanayisinden yılda bir milyar dolar ihracat yapılmaktadır. Deri sanayisinde yıllık büyüme hızı %6,8'dir. Ülkedeki ham derilerin %85'i tabaklama işleminde krom kullanılmaktadır.

Hindistan'da 2500 adet deri işleme sanayisi bulunmaktadır. Bu tesislerin yıllık deri işleme kapasitesi 700.000 tondur. Bu tesislerin %80'i krom tabaklama işlemi uygulamaktadır.

İtalya'da yaklaşık olarak 2500 adet ham deri işleme tesisi bulunmaktadır. Yılda 600.000 ton işlenmiş deri üretilmektedir. Oluşan atık su miktarı 40.000.000 m³/yıldır. Her yıl atık suyun arıtması ve 700.000 ton/yıl arıtma çamurunun bertarafı için yılda 560 milyon dolar harcanmaktadır.

Derilerin mekanik mukavemete dayanıklı, iyi kimyasal yapı ve kabul edilir termal harekete sahip olması istenir. Krom derideki proteinlerin karboksil grupları ile bir takım kimyasal reaksiyona girer. Sabitlenmiş krom, deriyi stabil yapar ve yeterli kuvveti verir.

1 ton ham deri tabaklama işleminde ortalama 45- 50 kg bazik krom tuzu (bazik krom sülfat (Cr(OH)SO₄)) bileşiği kullanılmaktadır. Ham deriye ağırlığının yaklaşık olarak %4,5-6 oranında ortama bazik krom bileşiği ilave edilir. Dolayısıyla ülkemizde deri sanayi tabaklama işleminde tahminen yılda yaklaşık 7.500.000- 8.000.000 kg bazik krom sülfat kullanılmaktadır.

Tabaklama ünitesinden çıkan atık suyun pH, yaklaşık olarak 3-4,5 ve krom konsantrasyonu 3000-6000 mg/lt arasında değişmektedir.

Tabaklama atıksu diğer işlemlerdeki atıksu ile karıştığı için krom değeri seyrelmekte ve konsantrasyon 100-300 mg/lt inmektedir.

SKKY Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları Tablo 12'ye göre 2 saatlik ve 24 saatlik kompozit numunelerde toplam krom sırasıyla 3 mg/L ve 2 mg/L'dir. Mevcut en iyi teknikleri göre arıtılmış atıksuda toplam krom deşarj sınır değerinin <0,3-1 mg/L olması istenmektedir.

Tabaklama ünitesinden çıkan atıksu ayrı toplanıp krom geri kazanılmazsa nihai atık su arıtma tesisinde arıtma işleminde krom çamur fazına geçer ve elde edilen çamur tehlikeli atık sınıfına girer. Çünkü tabaklama ünitesinde krom geri kazanılmadığı zaman arıtma çamurunda krom miktarı fevkalade yüksek olur. Yani kromu geri kazanılmamış deri sanayindeki atık su arıtma tesisinde oluşan çamur kontrolsüz olarak bertaraf edilirse uzun süreli ciddi çevre problemi oluşturur.

Diğer yandan, krom içeren susuzlaştırılmış çamurun yüksek sıcaklıkta yakılması halinde krom (3), kanserojen krom (6)'a yükseltgenir. Bu yakma işlemi çimento tesislerinde yapılırsa klinker içinde kalması muhtemel krom (6), çimento kalitesi ve özelliği üzerinde risk oluşturur. Çamur yakma tesislerinde ise baca gazına karışması muhtemel krom (6), baca gazı külünün tehlikeli atık olma özelliğini artırır. Oluşan baca gazı külünün kullanım alanının daralır ve bertaraf maliyeti artar.

3. TABAKLAMA ÜNİTESİNDE OLUŞAN KROMUN GERİ KAZANILMASI

Büyükbaş ve küçük hayvan derisi işleme tesislerinde bir ton ham derinin tabaklanması esnasında ortalama 45-50 kg krom bileşiği kullanılmaktadır. Ham deri ağırlığının yaklaşık olarak %4,5-6 oranında bazik krom tuzu tabaklama amacı ile kullanılmaktadır.

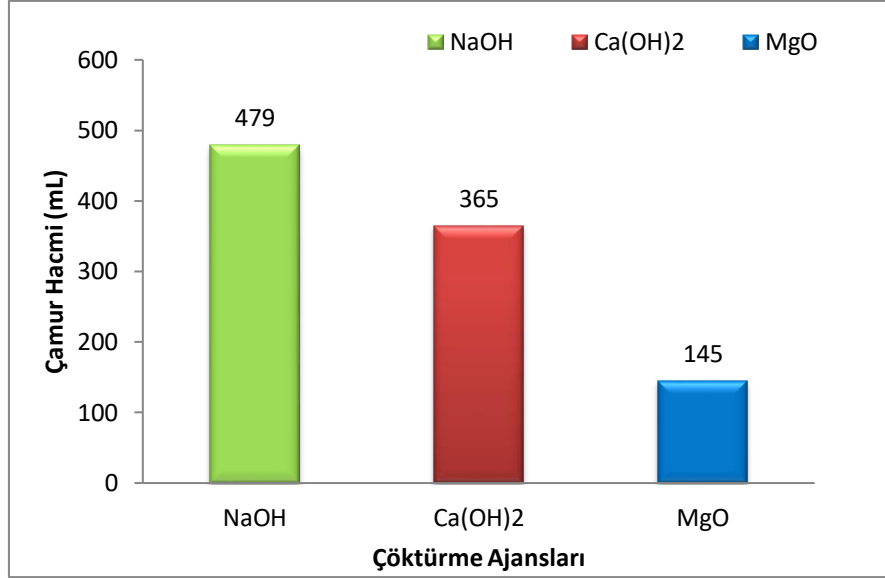
Tabaklama ünitesinden çıkan atık sudaki krom geri kazanılabilir. Tabaklama işleminde kullanılan krom tuzunun ancak %65-70'i deri ile reaksiyona girer. Geriye kalan kromun yaklaşık olarak %30-35'i atık suya karışmaktadır. Kromlu atıksuyun takriben %10'u tamburdaki deri üzerinde kalır.

Krom tabaklama ünitesindeki atık sudaki organik madde konsantrasyonu ve askıda katı madde miktarı nispeten düşüktür. Tabaklama ünitesindeki Cr'u geri kazanmada en etkili, basit ve verimli olarak uygulanan metot kimyasal çöktürme metodudur. Krom hidroksit, $Cr(OH)_3$, çözünürlüğü $6.3 \cdot 10^{-31}$ dur. Buna göre Cr(3)'ü atık sudan çöktürerek geri kazanmak mümkündür. Tabaklama ünitesinden çıkan atık sudaki kromu çöktürmek ve pH yükseltmek için kullanılan kimyasallar, NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , MgO ve CaO'dır. Alkali katkısı ile tabaklama atık suyunun pH'ı 8-8.5 çıkartılır. pH 8-8.5'e çıkarıldığında krom hidroksit oluşur. Krom hidroksit sudaki çözünürlüğü fevkalade düşük olduğu için çöker. NaOH, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 ile nötralizasyon işlemi yapıldığında oluşan çamur daha gevşek ve hacimlidir. Daha fazla miktarda NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 kullanmak gerekir. Ayrıca çöktürülen kromun tekrar kullanımında daha fazla H_2SO_4 kullanılması gerekir. Bu da işletme maliyetini artırır.

Çöktürücü kimyasal madde tipi, pH, çökeltme hızı, çamur hacmi, karıştırma süresi ve kompleks ajanları dahil olmak üzere kimyasal çökeltme sürecini etkileyen pek çok faktör vardır.

Kimyasal çöktürme işleminde yaygın olarak kullanılan kimyasallar, kalsiyum hidroksit, sodyum hidroksit ve magnezyum oksittir.

Yukarıda sıralanan kimyasallar kullanılarak ve uygun pH aralığına göre oluşan çamur hacmi Şekil 3.1'de verilmiştir.

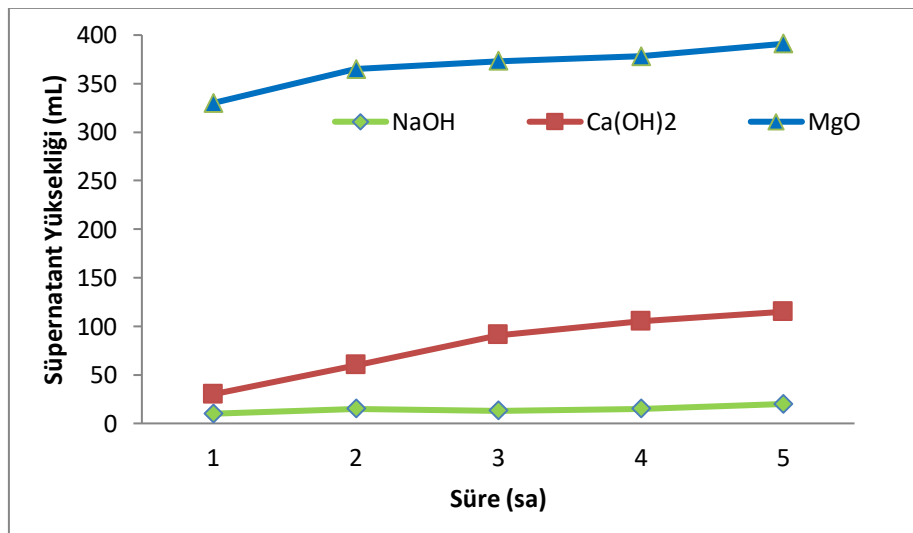


Şekil 3.1.Çeşitli Kimyasallarla Oluşan Çamur Hacmi

Şekil 3.1’de incelendiği zaman en az çamur hacminin MgO ile elde edildiği görülmektedir.

MgO ile oluşan çamur hacmi, Ca(OH)₂ ve NaOH tarafından üretilen çamur hacminden çok daha azdır. Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi çamur oranı: MgO : Ca (OH)₂ : NaOH: 1: 2.5: 3.3 dir. Bir başka çalışmada çamur hacimleri; MgO : Ca(OH)₂ : NaOH: 1 : 3.5 : 6.5 olduğu tespit edilmiştir.

Diğer yandan NaOH, Ca(OH)₂ ve MgO ile çöktürme işleminde oluşan Cr(OH)₃’ün çökme hızları Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Çeşitli Kimyasallarla Çökme Hızları

Şekil 3.2 incelendiği zaman en iyi ve hızlı çökelmenin MgO ile sağlandığı ve diğer kimyasallara göre daha hızlı çökelme olduğu görülmektedir. Ayrıca, çökelti olarak MgO kullanıldığında, daneli, yoğun, kolay yerleşebilen bir çökelti oluşmaktadır ve kromun geri kazanılması oldukça uygun olduğu görülmektedir. Magnezyum oksit için işlemin çökelme hızı diğer iki ajansa göre bu orandan çok daha fazladır. Buna göre MgO ile çöktürme tankı boyutu ortalama 2 kat daha küçük hacimli olacaktır. Buda ilk yatırım maliyeti için önemli bir kazançtır. Ayrıca krom bileşimini çözmek için daha az miktarda H₂SO₄ tüketilmesi de önemli ekonomik diğer bir avantajdır.

Krom geri kazanımı ile ilgili yapılan bir çalışmada tabaklama atıksuyunda krom konsantrasyonu 5010 mg/L iken MgO ile geri kazanma işlemi sonucu duru fazda krom konsantrasyonu 1-1.5 mg/L düşürülmüş ve %99.98 giderme verimliliği elde edilmiştir.

Çin'de toplam krom miktarı 5400 mg/lt, toplam KOI, 8050 mg/lt, pH 3.63, BOI5 4400 ve askıda katı maddesi 4900 mg/lt olan tabaklama atık suyunda, çeşitli alkaliler kullanılarak yapılan bir çalışmada çöktürme sonucu elde edilen değerler Tablo 3.1'de verilmiştir.

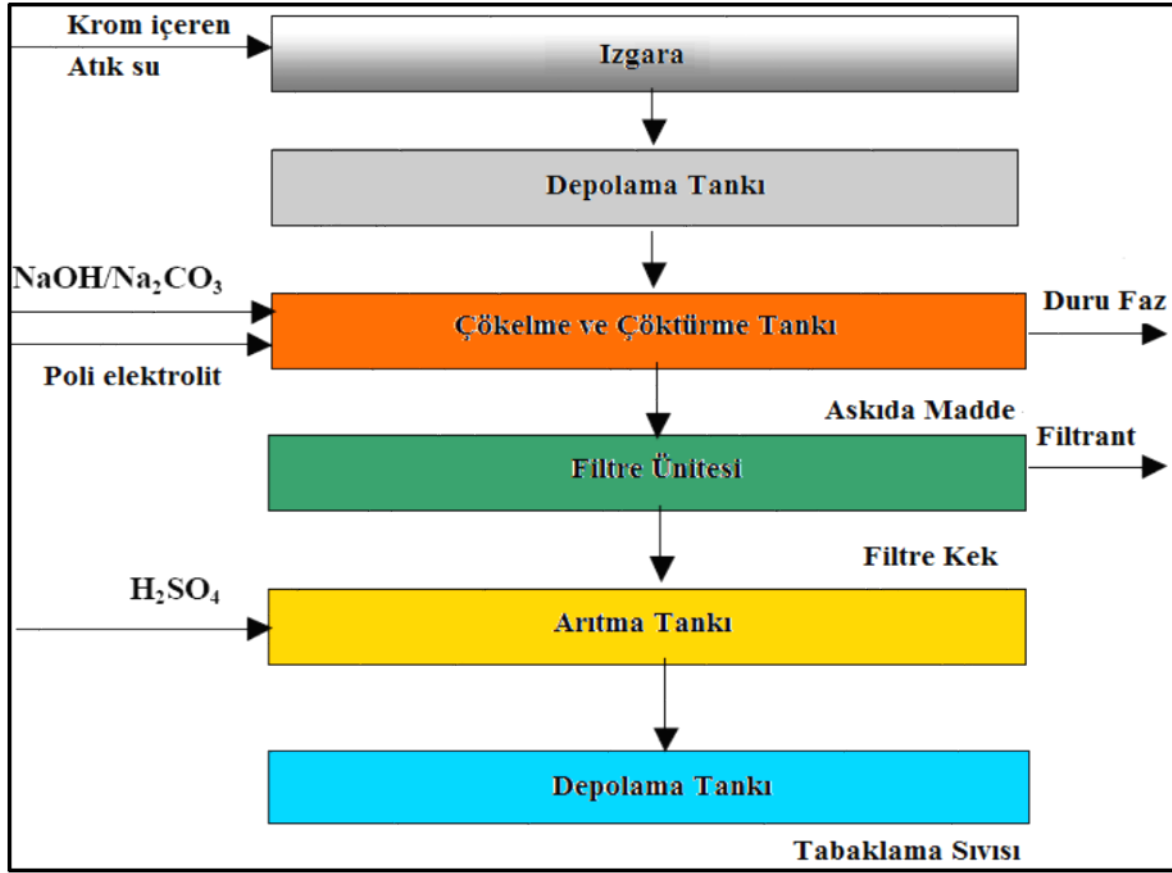
Tablo 3.1. Beş Tür Alkali İle Tabaklama Atık Suyundaki Kromu Çöktürme

Kimyasallar		NaOH	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	MgO	CaO
Dozaj	Gerçek	2,00	13,00	5,40	2,00	3,00
	Stokiyometrik	3,05	6,44	4,01	1,54	2,11
pH	Başlangıç	8,4	7,88	8,42	8,5	9,12
	Nihai	7,38	8,18	7,66	8,42	8,88
Cr(3) (mg/l)	Nihai	15,75	52,6	35,5	14,25	23,68
	Bertaraf (%)	99,7	99	99,3	99,9	99,7
Çamur Hacmi (ml) Üç Saat Çökelme Sonu Mek. Susuzlaştırma		242	220	240	49	80
		68	85	98	30	50
Çamur Saflığı (%)		16,12	11,32	10,83	21,5	14,86
Krom Geri Kazanma (%)		58,2	60,3	62	66,1	47,9

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ ile çöktürme sonucu oluşan çamurun hacmi yüksek olurken; MgO ile çöktürmede oluşan çamurun hacmi fevkalade düşük olmaktadır. Diğer taraftan NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ için teorik değerlerden çok daha fazla miktarda dozlama gerekmektedir. NaHCO₃ kullanıldığı zaman gerçek dozlama değeri stokiyometrik değerinin iki katıdır. MgO ve CaO kullanıldığında daha az miktarda dozlama gerekmekte ve daha az miktarda çamur oluşmaktadır.

Çin’de MgO çok pahalıdır. CaO, MgO’ye göre çok daha ucuzdur. CaO ile MgO belli oranlarda karıştırılarak beraber kullanılırsa, ekonomik ve verimlilik açısından daha iyi bir sonuca ulaşmak mümkündür. Bazı çalışmalar göstermiştir ki bu oran CaO/MgO:4/1’dir.

Tabaklama ünitesinde NaOH/Na₂CO₃ kullanılarak kromun çöktürerek geri kazanılması ile ilgili akım şeması Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. NaOH/Na₂CO₃ Kullanılarak Kromun Geri Kazanılması

Türkiye’de ticari fiyatı 2.500 TL/ton olan MgO ile krom geri kazanmada işletme maliyetinin yaklaşık %50-60’sini MgO + sülfürik asit oluşturmaktadır.

Magnezit (MgCO₃), Türkiye’de bol olarak bulunan bir cevherdir. Türkiye’deki magnezitten genel olarak sintine magnezit (MgO) üretilmektedir. Sintine magnezit genel olarak kararlı bir üründür. Magnezit (MgCO₃)’in deri sanayiinde kullanılması mümkün değildir. Kalsine magnezite (MgO) talep olmadığı için Türkiye’de üretimi fazla yapılmamaktadır. Magnezit işleticisi firmalar kalsine magnezit için yeterli talep olursa üretilebileceğini ifade edilmektedirler. Kalsine magnezitin iki kalitesi vardır. Yurt dışından gelen düşük kaliteli kalsine magnezit (%90 MgO ve % 4-5 SiO₂) ve kaliteli kalsine magnezit (% 98 MgO ve %1 SiO₂)’dır. Bir ton ticari sülfürik asit ise 850-950 TL arasında değişmektedir.

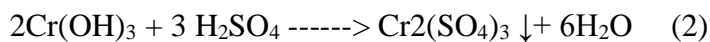
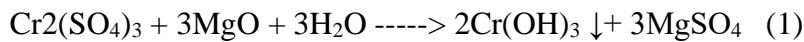
4. KROMUN MAGNEZYUM OKSİTLE GERİ KAZANILMASI

Tabaklama işleminden sonra oluşan atık su, paslanmaz çelikten yapılmış sepet tipi bir ızgaradan geçirilerek atık su içinde bulunan kaba tanecikler, katı maddeler ve fiberler filtre edilir. Filtre edilen atık su reaksiyon tankına pompalanır. Ortama MgO çözeltisi ilave edilip yavaş yavaş karıştırılarak ortamın pH'ı en az 7-8'e çıkarılır. MgO çözeltisinin konsantrasyonu genelde %10 kullanılır. MgO çözeltisi günlük olarak hazırlanmalıdır. Ortamın pH'ı kararlı hale ulaşıldıktan sonra karıştırma durdurulur ve kromun çökmesi sağlanır. Reaktör tankı tabanında Cr(OH)₃ çökmesi oluşur (Formül 1). Birkaç saat içinde tabanda çok sıkı ve kompakt krom çamuru oluşur.

MgO'la kromu geri kazanmanın en önemli avantajı kromun geri kazanılması esnasında pH'ın 10'a kadar çıkarılmasının önlenmesidir. Çünkü pH 8.5'in üzerine çıktığında yani pH 10'a yaklaştığında Cr tekrar çözünür faza geçer. Bu yüzden maksimum pH değeri 8-8.5 olacak şekilde MgO kullanılır.

Üste berrak duru faz oluşur, buradan duru faz alınır. Duru fazın pH yaklaşık 8'dir. Bu duru faz nispeten az kirli su olduğu için bazik işlemlerin yapıldığı tabaklama dahil diğer kademelerdeki işlemlerde kullanılır. Duru fazın işletmede tekrara kullanılması üretilen derinin kalitesinde bir olumsuzluk oluşturmamaktadır. Böylece tabaklama işlemi sonucu krom geri kazanıldığında sıfır atıksu üretimi sağlanır.

Tank tabanında çökelen çamura 1:1 oranında seyreltilmiş H₂SO₄ ilave edilir ve Cr'un çözülmesi sağlanır (Formül 2). Bu esnada ortamın pH'ı 2.5-2.9'a indirilir. Elde edilen krom çözeltisi tekrar tabaklama işleminde kullanılır.



Bu metotla atık su içinde bulunan Cr'un % 95-98'i geri kazanılır ve tabaklama ünitesinde tekrar kullanılabilir. Ayrıca pH'da tabaklamada kullanılmaya uygundur.

9 m³ tabaklama atık suyundaki kromu çöktürmek için uygun pH aralığı için gerekli MgO miktarı 20-35 kg'dır, yani stokiyometrik değeri yaklaşık 2 katı MgO kullanılır. Çöktürme

işleminden sonra yaklaşık 8,3 m³ duru faz oluşur ve bazık olan bu atıksu tekrar işletmede kullanılabilir. Tank tabanında çökelen 0,7 m³ çamur içindeki kromu uygun pH aralığında çözünür faza dönüştürmek için kullanılan ticari H₂SO₄ miktarı (%84'lik) yaklaşık 30-50 litredir.

MgO ile çöktürme işlemi 3-4 saat sürer. Cr(OH)₃ çökeleğinin H₂SO₄ ile karıştırılarak çözünür hale dönüştürülmesi 1-2 saat sürebilir. Tank boyutlandırmaları buna göre yapılır.

Krom geri kazanma ünitesi kromla tabaklama ünitesine yakın olmalıdır. Çeşitli ülkelerde uygulanan krom geri kazanmaya ilişkin örnek bir uygulama Şekil 4.1'de verilmiştir.

4.1.MALİ BOYUTU

İtalya'da yapılan maliyetlerle ilgili bir araştırmada orta ila büyük ölçekli bir tabakhaneye krom geri kazanım ünitesi kurma maliyetinin yaklaşık 520.000 EUR olduğu tespit edilmiştir. Yunanistan'da (1990- 1991 yıllarında) krom geri kazanım ünitesi kendini 1,6 yılda amorti etmektedir. Hindistan'da kurulan iki ayrı krom geri kazanım ünitesinden biri kendini 1 yılda diğeri ise 1,6 yılda amorti etmiştir.

1 m³ ham derinin işlenmesi için yaklaşık 40 kg bazık krom sülfat tabaklama ajansı kullanılması gereklidir. Günde 9 m³ ham derinin işlendiği ve 250 gün işletilen örnek bir deri sanayiinde ise tabaklama için gerekli bazık krom sülfat tabaklama ajansı yaklaşık 360 kg/gündür. Tabaklama ünitesindeki kromun %30-35'in geri kazanılacağı kabul edilirse;

- ✓ Deri ile reaksiyona girmeyen yaklaşık 117 kg/gün krom tabaklama atıksuyunda kalır, MgO işlemi ile bu krom geri kazanılır ve ham deri işlemede tekrar kullanılır.
- ✓ Tabaklama ünitesinde yaklaşık 360-117 = 243 kg/gün ilave tabaklama ajansına ihtiyaç olur.
- ✓ Böyle bir tesis yılda 250 gün çalıştığı kabul edilir ve tabaklama ünitesindeki krom ortalama %32,5 oranında geri kazanılırsa, geri kazanılan krom miktarı yaklaşık 29.250 kg/yıl olur.

- ✓ 1 kg krom sülfatın ticari satış bedeli 1,2 dolar olduğundan, geri kazanılıp üretime tekrar sokulan kromun ekonomik getirisi yaklaşık 35.100 dolar/yıl olur.
- ✓ 1 m³ tabaklanmış derideki kromu çöktürmek için 2,22 - 3,88 kg arası MgO gereklidir. Yılda 250 gün çalışan ve günde 9 m³ ham deri işleyen tesis için gerekli MgO miktarı yaklaşık yaklaşık 6.750 kg/yıl'dır. MgO ticari olarak kalsine magnezitten sağlanır. Kalsine magnezitin ticari satış bedeli 2.500 TL/ton'dur. Dolayısıyla tesisin yıllık MgO maliyeti, 16.875 TL'dir.
- ✓ Günlük 9 m³ tabaklanmış deriden kromu, MgO ile çöktürme işlenmesi sonucu oluşan kromlu çamur hacmi yaklaşık 0,7 m³'dir. 0,7 m³ krom çamura 30-50 lt arasında H₂SO₄ ilave edilir. Yılda 250 gün çalışan ve günde 9 m³ ham deri işleyen ve dolayısıyla günde 0,7 m³ krom çamuru oluşan tesis için gerekli H₂SO₄ miktarı yaklaşık 10.000 kg/yıl'dır. 1 L H₂SO₄ kimyasalının ticari satış bedeli 1,65 TL/L'dir. Dolayısıyla tesisin yıllık H₂SO₄ maliyeti, 16.575 TL'dir.
- ✓ Yukarıdaki hesaplamalara göre tesisin yıllık kimyasal gideri 33.450 TL ve krom geri kazanımından geliri ise 35.100 dolar olacaktır.
- ✓ 9 m³/gün ham deri işleyen bir tesiste uygulanacak krom geri kazanımı için kullanılan MgO ve H₂SO₄ tüketiminin toplam işletme giderinin %55'ini oluşturduğu kabul edilirse toplam gideri yaklaşık 60.818 TL/yıl olur.
- ✓ 19.09.2018 tarihinde dolar/TL oranı 6,5 düzeyindedir. Buna göre krom geri kazanımından elde edilen toplam gelir 228.150 TL olacaktır.
- ✓ Toplam gelir 228.150 TL ve toplam gider 60.818 TL olduğundan krom geri kazanımı sonrasında yıllık 167.332 TL kazanç sağlanacaktır.

250 gün çalışan ve günlük 9 m³ ham deri işleyen bir işletmede krom geri kazanımında kullanılan kimyasal miktarları ve maliyet bilançosu Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan Kimyasal Miktarları ve Maliyet Bilançosu

Kimyasallar	Birim	Değer
Bazik Krom Sülfat		
Ticari Satış Bedeli	dolar/kg	1,2
Geri kazanılan miktar	kg/gün	117
Geri kazanılan miktar	kg/yıl	29.250
Geri Kazanımın Ekonomik Değeri	dolar/yıl	35.100
Magnezyum Oksit (Kalsine Magnezit)		
Ticari Satış Bedeli	TL/ton	2.500
Gerekli miktar	kg/gün	27
Gerekli miktar	kg/yıl	6.750
Toplam Maliyet	TL/yıl	16.875
Sülfirik Asit		
Ticari Satış Bedeli	TL/L	1,65
Gerekli miktar	L/gün	40
Gerekli miktar	L/yıl	10.000
Toplam Maliyet	TL/yıl	16.575
Maliyet Analizi		
Toplam Gelir	Dolar/yıl	35.100
Toplam Gelir (Dolar/TL= 6,50 olarak alınmıştır)	TL/yıl	228.150
Toplam Kimyasal Gideri	TL/yıl	33.450
Toplam İşletme Gideri (Toplam kimyasal gideri tesis işletme giderinin %55'i olduğu kabul edilmiştir.)	TL/yıl	60.818
Geri Kazanım Sonrası Toplam Kazanç	TL/yıl	167.332

MgO ile çöktürme işleminde minimum miktarda çamur oluşmaktadır. Bu kimyasallar ile en yüksek oranda krom geri kazanılabilmektedir. Geri kazanma tesisinin yapım, işletme ve bakım maliyeti basittir. Geri kazanılan kromun deri kalitesi üzerinde negatif etkisi söz konusu değildir. Yüksek oranda krom geri kazanılması söz konusudur.

Tabaklama ünitesinden çıkan atık sudaki kromu geri kazanmak amacı ile kurulan tesisi, kullanılan malzemenin özelliğine bağlı olarak, 1-3 yılda yatırım bedelini geri sağlamak mümkündür. Böyle bir tesis hem ekonomik olarak hem de çevre açısından fevkalade avantajlıdır. Krom geri kazanma tesisinin işletmesi ve kontrolü basittir. Almanya'da dericiler tarafından yapılan çalışmaya göre geri kazanılan krom, suyun deri üzerindeki olumsuz etkisi gözlenmemiştir.

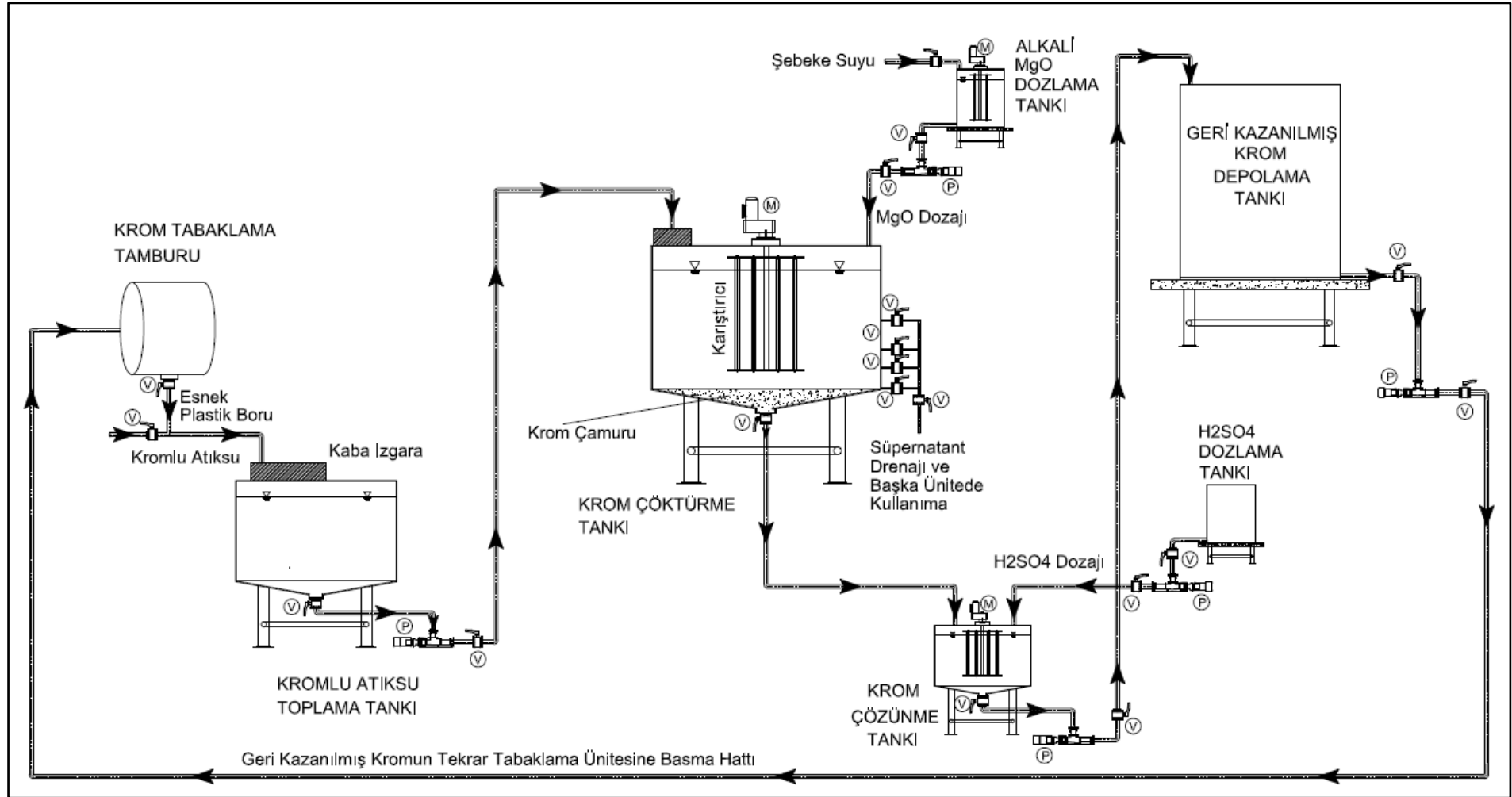
4.2.EKİPMANLAR ve PROJELENDİRME

MgO ile krom geri kazanmada kullanılan ekipmanlar aşağıda verilmiştir;

- ✓ Krom arıtma tankı ve karıştırıcı,
- ✓ Krom çözme tankı ve karıştırıcı,
- ✓ Krom depolama tankı ve karıştırıcı,
- ✓ MgO tankı ve karıştırıcı,
- ✓ Sülfürik asit tankı ve karıştırıcı,
- ✓ Transfer pompası,
- ✓ Elek pompası,
- ✓ Sülfürik asit pompası,
- ✓ MgO pompası,
- ✓ Krom geri kazanma pompası,
- ✓ Hidroelek,
- ✓ Bakiye yüzen pompa,
- ✓ Kova elek,

Tabaklama ünitesinde oluşacak kromlu atıksu içindeki kromun geri kazanılması için ekipmanlar genel olarak bunlardan ibarettir. Bu ekipmanların boyutlandırılması atıksuyun debisine ve hidrolik bekleme süresine bağlı olarak belirlenir.

Tabaklama ünitesi çıkış suyunda MgO kullanarak krom geri kazanmanın proses akış diyagramı Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Krom Tabaklamada Krom Geri Kazanma Proses Akım Şeması

Toplama tankı betondan veya briketten yapılabilir. Tankın iç taban ve duvarları sülfata dayanıklı çimento veya katran boya ile kaplanmalıdır.

Ana reaktör üzerindeki duru fazı deşarj etmek için vanalar uygun ve istenen yerde olması gereklidir. Tabanda çökelen çamur örselenmeden öncelikle üsteki duru faz alınır. Reaktör tabanında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeleğini boşaltmak için tabanda uygun bir vana olmalıdır. Duru faz boşaltıldıktan sonra tabandaki çamur alınır.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeleği paslanmaz çelikten yapılmış silindirik bir tankta H_2SO_4 kullanılarak çözülür.

% 30-35 oranında geri kazanılan krom çözeltisine % 65-70 oranında taze Cr çözeltisi ilave edilerek elde edilen çözelti tekrar tabaklama işleminde kullanılır. Tabaklama endüstrisinde kromu geri kazanma kademeleri ve kazanılanın tekrar kullanılması ile ilgili diyagram Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tabaklama ünitesinde oluşan atıksu içinde kromun geri kazanılması ile bu işlem sonucu atık sudaki krom konsantrasyonu 45 mg/lt indirilebilmektedir. Tabaklama ünitesinde krom geri kazanılırsa, nihai atık su arıtma tesisinde ilave krom giderme ünitesinin kurulmasına gerek yoktur. Eğer krom tabaklama ünitesinde geri kazanılırsa; deri sanayiinde deşarj edilecek atık su içindeki krom miktarı 40-45 mg/lt (tabaklama atık suyu deri sanayinde kullanılan toplam atık suyun %8-10'nunu oluşturmaktadır), 0,4-0,45 mg/lt.'ye düşer. Derideki diğer işlemlerle birlikte atık sudaki Cr miktarı 2 mg/lt altına düşer. Çoğu ülkelerde deşarj edilecek atık su içindeki krom miktarı 2 mg/lt geçmemelidir. SKKY, Tablo 12'ye göre 2 saatlik ve 24 saatlik kompozit numunelerde toplam krom sırasıyla 3 mg/L ve 2 mg/L'dir. Mevcut en iyi teknikleri göre arıtılmış atıksuda toplam krom deşarj sınır değerinin <0,3-1 mg/L olması istenmektedir. Ülkemizdeki kriterlere göre ise çamur (atık) içindeki toplam krom miktarı eluat testine göre 1 mg/lt'i geçmemelidir.

Deri sanayinde krom geri kazanılarak mevcut en iyi teknikler sınır değerleri sağlanmış olur.

Tabaklama ünitesinde krom geri kazanılmazsa atık su içindeki toplam krom miktarı 100-300 mg/lt. arasında değişir. Bu durumda atık su içindeki kromu ayrıca arıtmak gereklidir. Deri sanayi atık suyu, arıtıldıktan sonra elde edilen çamur tehlikeli atık sınıfına girer. Çünkü kuru arıtma çamurundaki toplam krom miktarı en az 1000 ppm dir. Bu tür çamurları özel olarak

tehlikeli atık tesislerinde depolamak gereklidir. Yüksek miktarda krom içeren atık suyun arıtımı maliyetlidir. Bu durumda arıtma çamuru tehlikeli atık sınıfına girer. Arıtma çamurunda, kromun limitlerin üzerinde olması, arıtma çamurunun tarımda kullanılmasını kısıtlar.

Krom içeren atıkların düzenli depolama alanlarında depolanabilme kriterleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Arıtma çamuru içindeki toplam krom konsantrasyonu 1 mg/lt üzerinde olduğu zaman bu tür atıklar tehlikeli atık sınıfına girer (analizler eluat testine göre yapılmaktadır). Deri sanayinde krom geri kazanılıp proseste tekrar kullanılmadığı zaman arıtma çamurları tehlikeli atık olarak değerlendirilir.

Tablo 4.2. Krom İçeren Atıkların Düzenli Depo Tesislerinde Depolanabilme Kriterleri (Toplam Krom)

İnert Atık Olarak Muamele Görecekt Atıklar(mg/lt)	Tehlikesiz Atık Olarak Muamele Görecekt Atıklar (mg/lt)	Tehlikeli Atık Olarak Muamele Görecekt Atıklar (mg/lt)
≤0.05	0.05-1	< 1-7

Tabaklama ünitesinde oluşan kromu geri kazanma, Almanya, İtalya, Güney Amerika ve Fransa gibi ülkelerde yıllardan beri uygulanmaktadır. Pakistan’da dört bölgede krom geri kazanma tesisi kurulmuştur.

Sonuç olarak deri sanayicileri tabaklama atık suyunda bulunan kromu ayrı ayrı veya müşterek geri kazanarak üretimde kullanabilir. Tabaklama atık suyundaki krom geri kazanılmaz ise kromu bertaraf etmek için ilave arıtma tesisine ihtiyaç vardır. Ayrıca arıtma sonucu oluşan çamur tehlikeli atık sınıfına girdiği için özel olarak bertaraf edilmesi gereklidir. Tehlikeli atıkların özel olarak bertarafı fevkalade pahalıdır.

Kromu geri kazanılmamış ve stabilize edilmemiş arıtma çamurlarının gelişi güzel araziye dökülmesine izin vermemelidirler.

5. SONUÇ

Deri tabaklama ünitesinde kromun geri kazanılması ve işletmede tekrar kullanılması halinde;

- ✓ Atıksuyu arıtmak için ilave olarak kromu giderme yatırımına ve işlemine gerek olmaz.
- ✓ Arıtma çamurunun tehlikeli atık olması önlenir ve çamurun bertaraf maliyeti daha ekonomik olur.
- ✓ MgO kullanıldığı zaman ilave susuzlaştırma ünitesine gerek olmaz.
- ✓ Atıksu arıtma tesisinde deşarj sınır değerleri bakımından krom için mevcut en iyi teknik uygulanmış olur.
- ✓ Krom geri kazanılarak tabaklama ünitesinde %30-35 oranında daha az krom kullanılması sağlanır ve işletme maliyeti düşer.
- ✓ Krom geri kazanma tesisi kendini 1-3 yıl içinde amorti eder. İşletmeye önemli gelir sağlanır.
- ✓ Krom gidermede oluşan duru faz bazık olduğu için işletmenin herhangi bir safhasında kullanılabilir, bazık kimyasal ve taze su kullanımı azalır.
- ✓ Kromlu çamurun gelişi güzel depolanması ve bertarafı önlenir.
- ✓ Tehlikeli madde olan krom (6) oluşması önlenir.
- ✓ Özellikle yünlü deri üretiminde %50 oranında krom ve tuz miktarında tasarruf sağlanır.
- ✓ Tabaklama ünitesinde krom geri kazanılarak lineer ekonomiden dögüsel ekonomiye geçiş yapılmış olunur.

Özellikle OSB'ler, deri sanayi tabaklama ünitesinde oluşan kromlu atıksu miktarını tespit eder, buna göre ortak bir krom geri kazanım tesisi kurabilirler. Geri kazanılan kromu, gelen kromlu atıksu miktarına geri kazanılan krom (3)'ü ve duru fazı tekrar kullanılmak üzere firmalara dağıtımını yapabilirler. Taşıma işini OSB'ler yapabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Rajamani S., “A System for Recovery and Reuse of Chromium From Spent Tanning Liquor Using Magnesium Oxide and Sulphuric Acid”, Techpack/UNIDO/RePO/1,
2. Landgrave Julio, ‘A Pilot Plant for Removing Chromium from Residual Water of Tanneries’, Environmental Health, 103, 1995.
3. Zhen-Ren Guo ve Arkadaşları ‘Enhanced Chromium Recovery From Tanning Wastewater’, Journal of Cleaner Production, 2005.
4. C.Fabiani ve Arkadaşları ‘Chromium Salt Recovery Process From Tannery Wastewater, Desalination, 108, 1996.
5. J. Ludvik, “The Scope for Decreasing Pollution Load In Leather Processing”, UNIDO, 9 August 2000.
6. “Chrome Recovery and Reuse”, ICTP
7. “Environmental Management Guideline For the Tanning and Finishing Industry”, gtz, Thailand, 1997.
8. “Deri ve Deri Ürünleri Raporu”, İSO / İstanbul Sanayi Odası Kitabı Avrupa Birliği’ne Tam Üyelik Sürecinde İstanbul Sanayi Odası Meslek Komiteleri Sektör Stratejileri Geliştirilme Projesi.
9. “Chrome Management In The Tanyard”, Regional Programme For Pollution Control In The Tanning Industry, in South-East Asia, United Nations Industrial Development Organization, 2000
10. T. Panswad, O. Chavalparit, C. Chandung, “Economic considerations of chromium recovery from tanning wastewater”, Waste Manage Res: 19: 450–455 Printed in UK, 2001.
11. J. Kanagaraj, N.K. Chandra Babu, A.B. Mandal, “Recovery and reuse of chromium from chrome tanning waste water aiming towards zero discharge of pollution”, Journal of Cleaner Production 16 (2008) 1807e1813.

12. Eylem Kilic , Rita Puig, Grau Baquero, Joaquim Font, Selime Çolak, Deniz Gürler, “Environmental optimization of chromium recovery from tannery sludge using a life cycle assessment approach”, Journal of Hazardous Materials 192 (2011) 393–401.
13. Fenta Minas, Bhagwan Singh Chandravanshi, and Seyoum Leta, “Chemical precipitation method for chromium removal and its recovery from tannery wastewater in Ethiopia”, Chemistry International 3(4) (2017) 291-305.
14. Naeem Abbas, Farah Deba, Khalid Iqbal, Tahira Shafique and Hafiz Sameer Ahmed, “Treatability Study for Tannery Wastewater by Precipitation Process”, Pak. J. Sci. Ind. Res.
15. Abass Esmacili, Alireza Mesdaghi nia and Reza Vazirinejad, “Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process”, American Journal of Applied Sciences 2 (10): 1471-1473, 2005.
16. “Deri Sektörü Rehber Dökümanı” Life ‘Hawaman’ Projesi, LIFE6 TCY/TR/000292, 2009.