

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Deri Enbüstresi Artık Sularındaki
Kromun Geri Eldesi

Alaattin Atıncı

Yüksek Lisans Tezi

150
81

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT ANA BİLİM DALI
SU-ÇEVRE BÖLÜMÜ

DERİ ENDÜSTRİSİ ARTIK SULARINDAKİ KROMUN GERİ ELDESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

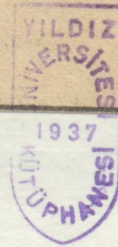
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZİ YÖNETEN : DOÇ. DR. HALİT GÖKNİL
TEZİ HAZIRLAYAN: İNŞ. MÜH. ALAATTİN ATINÇ

İSTANBUL - 1984

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 150
Alındığı Yer : Fen Bil. Ens. 81
Tarih : 8.12.1986
Fatura :
Fiatı : 1000 TL
Ayniyat No : 1/32
Kayıt No : 44635
UDC :
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İNŞAAT ANA BİLİM DALI
SU-ÇEVRE BÖLÜMÜ



Comp-

ERİ ENDÜSTRİSİ ARTIK SULARINDAKİ KROMUN GERİ ELDESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZİ YÖNETEN : DOÇ. DR. HALİT GÖKNİL
TEZİ HAZIRLAYAN: İNŞ. MÜH. ALAATTİN ATINÇ

İSTANBUL - 1984



Bu tezin hazırlanmasında çok büyük yardımlarını gördüğüm, değerli
hocam Doç.Dr.Halit GÖKNİL'E teşekkür ederim.

ÖZET

Bu tezin ilk bölümünde deri endüstrisinde, derinin işlenmesi, işlenirken çıkan artıklar ve özellikleri ile artık sulara bulunan zararlı maddeler ve bunların çevreye olan tesirleri incelendi.

II. Bölümde artıkları azaltmak için derinin işlenmesi sırasında yapılabilecek teknolojik değişiklikler incelendi.

III. Bölümde ise kromun geri elde edilmesi üzerine dünya çapında yapılan araştırmalar incelenerek sonuçları verildi. Kromun elde edilmesinin ticari ve çevre yönünden büyük yararları olduğu tesbit edildi.

In the first chapter, the waste made, up to now all over the world, for the recovery of chromium from the waste water have been investigated. This investigation gave the commercial and environmental importance of this recovery.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM I

DERİ SANAYİ VE ÇEVRE KİRLİLİĞİ

1.Giriş	1
2.Amaç ve Kapsam	2
3.Üretim Metotları	2
3.1.Genel	2

SUMMARY

Leather tanning industry is the subject of this thesis. In the first chapter of this study the manufacturing procedures used in this industry the sources, the characteristics and the amount of waste water produced in this industry have been investigated. Besides this, the negative effects of hazardous matters, in waste water, to the environment have been also examined.

In the second chapter, the technological changes, which may cause the reduction of waste amount in the manufacturing process was analyzed.

In the third chapter, the studies made, up to now all over the world, for the recovery of chromium from the waste water have been investigated. This investigation gave the commercial and environmental importance of this recovery.

7.Deri Sanayi Atıkları ve Çöktürmeleri	14
7.1.Neçerme ve Çamaş Arama Çöktürleri ve Çamaş Yerleri	14
7.2.Kirletici Madde Çöktürleri	14
7.3.Türkiye'de ve Dünya Ülkelerinde Kirletici Parametreleri	17
7.4.Kirletici Madde Çöktürleri Zararlı Etkileri	28

İÇİNDEKİLER

B.1.1.1. Türkiye'de ve Bazı Ülkelerde Deri Sanayi Çıkarış Sularının	
Ortaklıklarla Sınırlanmış Zararlı Maddeler ile Sınır Değerleri	30
B.1.2. Su Ortamlarına	30
DERİ SANAYİ VE ÇEVRE KİRLİLENMESİ	31
1. Giriş	1
2. Amaç ve Kapsam	2
3. Üretim Metotları	2
3.1. Genel	2
3.2. Deri Üretiminde Uygulanan İşlemler	4
3.2.1. Krom Debagat Usulüne Göre Yapılan Üretim Çeşitleri	4
3.2.1.1. Vidala Üretimi	4
3.2.1.2. Napa Üretimi	6
3.2.2. Nebati Debagat Usulüne Göre Yapılan Üretim	8
4. Deri Fabrikasında Üretimde Kullanılan Kimyasal Madde Miktarları ve Çıkan Artık Su Miktarları	8
4.1. Kireçlilik İşlemlerinden	9
4.2. Krom Debagat İşlemlerinden	10
4.3. Nebati Debagat İşlemlerinden	12
5. Kullanılan Su Miktarları	13
6. Deri İşlemede Kullanılacak Sularda Aranacak Özellikler	13
7. Deri Sanayi Artıkları ve Özellikleri	14
7.1. Meydana gelen Artık Cinsleri ve Çıkış Yerleri	14
7.2. Kirletici Madde Cinsleri	14
7.3. Türkiye'de ve Bazı Ülkelerde Kirlilik Parametreleri ile Değerleri	17
7.4. Kullanılmış Suların Zararlı Etkileri	28
2.1.1.1. Kireç Kullanılarak Kimyasal Çıkartma	40

8.Türkiye'de ve Bazı Dünya Ülkelerinde Deri Sanayi Çıkarış Sularının Dökülürken Sınırlandırılmış Zararlı Maddeler ile Sınır Değerleri.	30
8.1.Su Ortamlarına.....	30
8.2.Şehir Kanalına Deşarj Limitleri.....	31
8.3.Deri Sanayi Artık Sularının Standartlarla Mukayesesi.....	31

2.1.1.4.Yavaş Kum Filtresiyile Kromhidroksidin Konsantrasyonu

BÖLÜM II.

DERİ SANAYİ KİRLİLİĞİNİ AZALTICI TEDBİRLER.

1.Tesis İçi Tedbirler.....	34
1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler Açısından.....	34
1.1.1.Kireçleme İşleminin Değişik Şekilleri.....	34
1.1.2.Kimyasal Maddelerin Etkili Kullanımı.....	35
1.2.Su Kullanımı Açısından Yapılacak Değişiklik.....	35
2.Teknoloji ve Teçhizat Değişikliği.....	37
2.1.Islatma İşlemi.....	37
2.2.Kireçleme-Kıl Giderme.....	37
2.3.Kireç Gidermede.....	38
2.4.Piklaj ve Krom Debagat İşlemlerinden.....	38
2.5.Nebati Debagatta.....	38

2.1.3.1.Genel.....

BÖLÜM III

KROMUN GERİ ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE YAPILAN ARAŞTIRMA VE ÇALIŞMALAR.

1.Genel.....	39
2.Deneysel Çalışmalar.....	40
2.1.Çöktürme Metoduyla Kromun Geri Elde Edilmesi.....	40
2.1.1.Kireç Kullanılarak Kimyasal Çöktürme.....	40

2.1.1.1.Genel.....	40
2.1.1.2.Takip Edilen Yol.....	41
2.1.1.3.Kromhidroksitin Dinlendirilerek Çöktürülmesi ve	
Çöktürülmüş Kromhidroksit Çökeltisinin Ayrılması.....	41
2.1.1.4.Yavaş Kum Filtresiyle Kromhidroksidin Konsantre	62
Hale Getirilmesi.....	44
2.1.1.5.Krom Sülfat Solüsyonunun Oluşturulması.....	44
2.1.1.6.Yeniden Elde edilen Krom Ürününün Özellikleri ve	63
Ticari Krom Tozuyla Karşılaştırılması.....	48
2.1.2.ALKALİ İlavesiyle Çöktürme.....	50
2.1.2.1.Genel.....	50
2.1.2.2.Baziklığın Artırılması.....	51
2.1.2.3.Bazik Krom Sülfat ve Alkaliden Kromhidroksidin	66
Orantılı olarak Teşekkülü.....	51
2.1.2.4.Çöktürücü Eklenmesi.....	52
2.1.2.5.Sülfirik Asitle	53
2.1.3.Çeşitli Artık Krom Sıvılarında Bazı	70
Çöktürücülerin Denenmesi.....	54
2.1.3.1.Genel.....	54
2.1.3.1.1.Takip Edilen Yol.....	54
2.1.3.1.2.Çökeltici Miktarı.....	55
2.1.3.1.3.Çökelticinin İlave Yapılması.....	55
2.1.3.1.4.Çökelticilerin Eklenmesiyle Yapılan Deney.....	56
2.1.3.1.5.Sonuçların Sunulması.....	56
2.1.3.2.Az Çözülebilir Tortularla Çökeltme Deneyleri.....	58

2.1.4.V.C.Straat Tarafından Yapılan Deneyler.....	61
2.1.4.I.Genel.....	61
2.2.Kromun Geri Elde Edilmesi Üzerine Yapılan	
Pilot Tesis Çalışmaları.....	62
2.2.I.TNO-Hollanda Enistütüsünde Yapılan Çalışma.....	62
2.2.I.I.Kromun Devir Ettirilmesi.....	62
2.2.I.2.TNO-Hollanda Dericilik Enüstütüsü Metodunun	
Bir Krom Debagat Usulü İle Çalışan Fabrikaya Uygulanması...63	
2.2.2.J.W.Robinson ve J.W.Howard Tarafından Yapılan Çalışma.....	64
2.2.2.I.İşlemin Genel Tanımı.....	64
2.2.2.2.İşlemin Kimyasal.....	66
2.2.2.2.I.Çöktürme.....	66
2.2.2.2.2.Bileşik 6 nın Filtre Edilmesi.....	66
2.2.2.2.3.İşlem Araştırmaları.....	67
2.2.2.2.3.I. Kaptan Kaba Boşaltma.....	67
2.2.2.2.4.Filtrasyon.....	69
2.2.2.2.5.Santrifüj.....	70
2.2.2.2.6.İşlem Dzeyni.....	70
3.Sonuçlar.....	72

Deri sanayi kullanılmayan suları oldukça fazla kirli, zehirli maddeler ihtiva ettiğinden ve ayrıca bir gün içerisinde gerek miktar gerekse evsaf yönünden büyük değişiklikler gösterdiğinden tasfiyelerinde bazı güçlüklerle karşılaşmaktadır. Deri sanayi tesislerinde bu suyun bir kısmı buharlaşma veya imalat işleminde kullanılmak üzere kaybolurken, geri kalan kısmı ise bir kısımda toplanarak, bir kısımda ise doğrudan doğruya suya atılmaktadır. Bu suyun bir kısmı, buharlaşma veya imalat işleminde kullanılmak üzere kaybolurken, geri kalan kısmı ise bir kısımda toplanarak, bir kısımda ise doğrudan doğruya suya atılmaktadır.

Dünya deri sanayinde büyükbaş ve küçükbaş hayvan derilerinin işlenmesi

DERİ SANAYİ VE ÇEVRE KİRLENMESİ

I:GİRİŞ

Kullanılmış suların hiç bir muameleye tabi tutulmadan doğrudan doğruya alıcı ortama verilmesi insan sağlığını ilgilendiren problemlere sebep olduğu gibi,yüzeysel sulardan çeşitli maksatlarla istifade etmeyi gittikçe imkansız hale getirmekte, su ürünleri içingerekli olan su ortamındaki hayatı da yok etmektedir.

Endüstri artık sularının tasfiyesi bugün büyük bir problem halinde karşımıza çıkan,çevrenin korunması veya çevre kirlenmesi konusunun önemli bir kısmını teşkil etmektedir.Yogun bir sanayileşme çabasında bulunan her memlekette sanayi artıklarının tasfiyesinde aynı derecede önem sarf edilmeğe başlanmıştır.

Deri sanayi fazla su kullanan endüstri dallarından birisidir.Bu bakımdan kullanma suyunun imalatteki teknolojik işlemlere göre hazırlanması ve imalatte kullanılmış suyun gerekli tasfiyelerden geçirilerek zararsızca bertarafı teknik ve ekonomik yönden büyük bir önem taşır.

Hamderi işlenirken kullanılan su içerisine bazı deri parçaları ile bir miktar kimyasal madde karışarak kullanılmış su halinde dışarı verilir.İmalat işlemine verilen suyun bir kısmı buharlaşma veya imalat içerisine nüfuz suretiyle kaybolur ve,çıkan suyun miktarı hemen,hemen giriş suyuna eşit kabul edilebilir.

Deri sanayi kullanılmış suları oldukça fazla kirli,zehirli maddeler ihtiva ettiğinden ve ayrıca bir gün içerisinde gerek miktar gerekse evsaf yönünden büyük değişiklikler gösterdiğinden tasfiyelerinde bazı güçlüklüklerle karşılaşmaktadır.

Dünya deri sanayinde büyükbaş ve küçükbaş hayvan derilerinin işlenme

sinden yılda takriben 500.000.000.M³ sıvı artık meydana gelmekte ve bu yüzden 40.000.000.nüfusluk eşdeğer kirlilik yükü ortaya çıkmaktadır.(1)
Türkiye'de ise 10.000.000.M³ artık sıvı meydana gelmektedir ki bu miktar 970.000.eşdeğer nüfusluk kirlilik yüküne sebep olmaktadır.(1)

2:AMAÇ VE KAPSAM

Yukarıdaki değerlerden görüldüğü gibi deri endüstrisi artık sıvıları büyük değerlerde kirlilik yüküne sebep olmaktadır.Bu kirliliğin zararlı tesirleri ileriki bölümlerde anlatılmıştır,bu bölümden görüleceği gibi kirliliğin bertaraf edilmesi muhakkak gereklidir.

Yurdumuz da deri endüstrisinde kullanılan krombileşiği ithal edilmektedir.Bu senenin sonlarına doğru üretime geçecek olan fabrikayla dışa bağımlılıktan kurtarılacaktır.Krom pahalı bir madde olduğundan,sarfıyatı da fazla olduğundan dolayıdır ki deri endüstrisinde büyük maliyetlere sebep olmaktadır.

Kromun zararlı olmasından dolayı deri endüstrisi artık sıvılarından bertaraf edilmesi,pahalı olduğundan dolayı da mümkün ise geri elde edilerek tekrar kullanılması araştırılmıştır.

Kapsam olarak deri endüstrisi hakkında bir bilgi verildikten sonra deri endüstrisindeki zararlı maddeler hakkında kısaca bilgi verildikten sonra kromun zararlı etkileri anlatılmıştır.Kromun geri elde edilmesi için çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalar incelenmiştir.

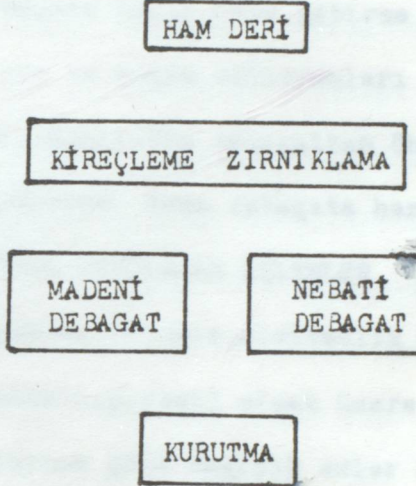
3:ÜRETİM METOTLARI

3.1:GENEL

Ham derinin işlenmesinden maksat,deri sudan etkilenmeyen ,mikroorganizmaların tesiriyle çürüyüp kokmayan ve kullanım maksadına göre istenen özellikler vermektir.İşlemeden sonra yumuşak,esnek,elastik,pöröz hale gelir.Yağlı dokular mekanik olarak kazınarak veya yağla temizlenir.Yağlı dokular mekanik olarak kazınarak veya yağla temizlenir.Yağlı dokular mekanik olarak kazınarak veya yağla temizlenir.Yağlı dokular mekanik olarak kazınarak veya yağla temizlenir.

deri elde edilir.

Ham deri ilk önce temel bir işlem olan "kireçleme" daha sonra üretim tarzına göre "madeni debagat" veya "nebatî debagat" işlemlerinden geçer. (şekil I).



Şekil.I.Deri fabrikalarında üretim genel şeması.

Fabrikalarda kireçlik işlemlerinden geçen deriler, yüzlük deri olamazsa, krom debagat, derilerin cam levhalar üzerine serilerek özel tünellerde sıcak havayla kurutma işlemi olan "pesting kurutma" ve finisaj dairelerinde, köselelik olamazsa, "nebatî debagat" ve kösele finisaj dairelerinde işlem görmektedir.

Derinin yapısını büyük ölçüde proteinler meydana getirmektedir. bununla beraber lipid, albumin, karbonhidrat ve şekilsiz protein olan glabolin ihtiva etmektedir.

Deriye uygulanan ilk işlemlerde, derideki istenmeyen kısımlar uzaklaştırılır. Böylece deri debagatta kullanılan tanen veya kromu absorbe edebilecek hale gelir. Yağlı dokular mekanik olarak kazınarak veya yağ

çözücüler kullanılarak giderilir. Derinin suyu alınarak derinin kokuşması önlenmiş olur.

Kıl giderme, kireç çözeltisi sodyum sülfürlü veya sodyum sülfürsüz kullanarak yapılır.

Sama, PH'ı düşürmek ve protein ayrışma ürünlerini uzaklaştırmak su retiyi deryi debagata hazır hale getirme işlemidir. Bu işlem genellikle amonyum tuzları ile ve enzim solüsyonları ile yapılır.

Piklaj işlemi, genellikle debagattan önce yapılır ve derinin tuz ve asitle PH'ı düşürülerek krom debagata hazırlanır.

3.2. DERİ ÜRETİMİNDE UYGULANAN İŞLEMLER

Fabrikada büyükbaş (Vidala, eldivenlik yarma, yarma süet), küçük baş (kürk, napa, süet, güderi, şirvet) olmak üzere üretim yapılır.

Kullanım yerlerine göre değişik adlar alan bu ürünlerden en önemlileri ayakkabı derisi olarak kullanılan vidala ve elbise v.b. giyim eşyası yapımında kullanılan napa'dır. Dolyısıyla büyük baş hayvan postları "vidala" üretimine, küçük baş hayvan postları "napa" üretimine girmektedir.

3.2.1. KROM DEBAGAT USULÜNE GÖRE YAPILAN ÜRETİM ÇEŞİTLERİ

3.2.1.1. VİDALA ÜRETİMİ

Mezbahadan alınan tuzlanmış büyükbaş hayvan postları sırasıyla aşağıdaki işlemlerden geçirilirler.

1. YIKAMA

2. KİREÇLEME : Bu işlem derinin üst kısmındaki kıl tabakasını dökmek, deriyi şişirmek için uygulanır. Kireçleme işleminde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, kireç: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zırnık: Na_2S , tuz: NaCl , emülgatör ve fenol gibi antiseptiklerdir. Kireçleme işleminden çıkan artık sular Ca^{2+} , NH_4^+ tuzları ve bozunmuş proteinli ürünler içerirler. Kireçleme işlemi kuvvetli alkalidir ve döner dolaplarda gerçekleştirilir.

3.KAVELETO : Kireçlemeden sonra derilerin et tarafından mekanik olarak kazınarak temizlenmesi işlemidir.

4.KROM TABAKLAMA : Deriye sağlamlık, esneklik işlenebilirlik gibi özellikler kazandıran bu işlemin aşamaları şunlardır.

a.Yıkama:

b.Kireç çıkarma : Amonyum tuzları kullanılarak kireç uzaklaştırılır.

c.Enzimleme : Oropon v.b.enzimlerle deriye yumuşaklık kazandırılır.

d,Pikleme : Deriye asidik karakter kazandırarak krom tabaklamaya hazırlayan bu işlemde başlıca sülfirik asit, formik asit ve tuz kullanılır.

e.Krom tabaklama: Döner dolaplarda yapılmakta, krom tuzları, tuz, alum ve soda kullanılmaktadır. Dolaba katılacak krom tuzu hesabı yapılırken, bu tuzun üzerinden Cr_2O_3 üzerinden hesap yapılır. Çünkü altı değerlikli kromun tabaklama özelliği yoktur.

5.RETANAJ VE BOYAMA : Daha çok bitkisel tabaklayıcılar kullanılarak tabaklanmış deriye yeni özellikler kazandırılır. Döner dolaplarda gerçekleştirilen bu işlem aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır. İkinci sepileme de denir.

a.yıkama

b.Nötralizasyon: Sodyum bi karbonat: $NaHCO_3$, Sodyum formiyat sodyum tiyo sülfat, polifosfat kompleksleri kullanılarak derinin derinin PH'ı 6 civarına yükseltilir.

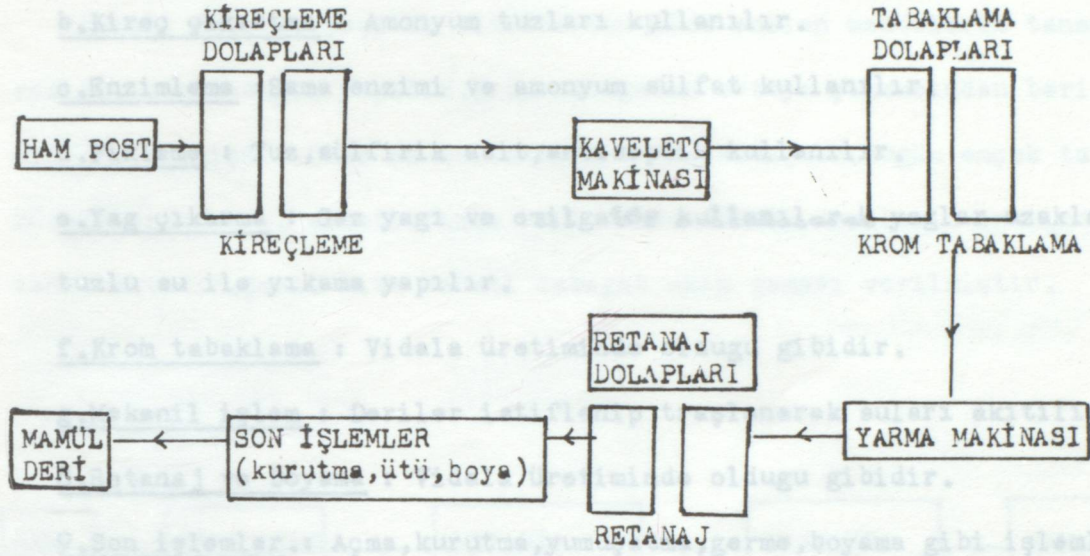
c.Yaglama : Bitkisel, hayvansal yağların sülfone, sülfite ve okside edilmiş şekilleri kullanılır. Deriyi yumuşatmak için yapılır.

d.Boyama: Daha çok asidik ve nadiren bazik boyalar kullanılarak derinin ilk boyaması yapılır.

6.SON İŞLEMLER : Genellikle sıkma, kurutma, yumuşatma, gergeflerde germe ve

en çok kullanılan krom tuzu sodyum dikromattır. $Na_2Cr_2O_7$

boyama gibi işlemler uygulanarak derinin üretimi bitirilir.



Şekil.2. İzmit-Kazlıdere Vidala Üretimi akım şeması

3.2.1.2.NAPA ÜRETİMİ

Küçük baş hayvan postu için uygulanır ve aşağıdaki işlemlerden oluşur.

1.Havuz yumuşatma :

2.Kavelato : Derinin et tarafının mekanik olarak kazınması işlemidir.

3.Badanalama : Kireç, zırnık ve emilgator karışımından oluşan badana çözeltilisiyle, kıl gidermek için özel makinalarda yapılır.

4.Yün yolma : Badanalanan postların yün tabakası mekanik olarak yolunur.

5.İkinci kireçleme : Kireç ve zırnık karışımı dolu pervanelerde, kıl tabakasını dökmek için uygulanır.

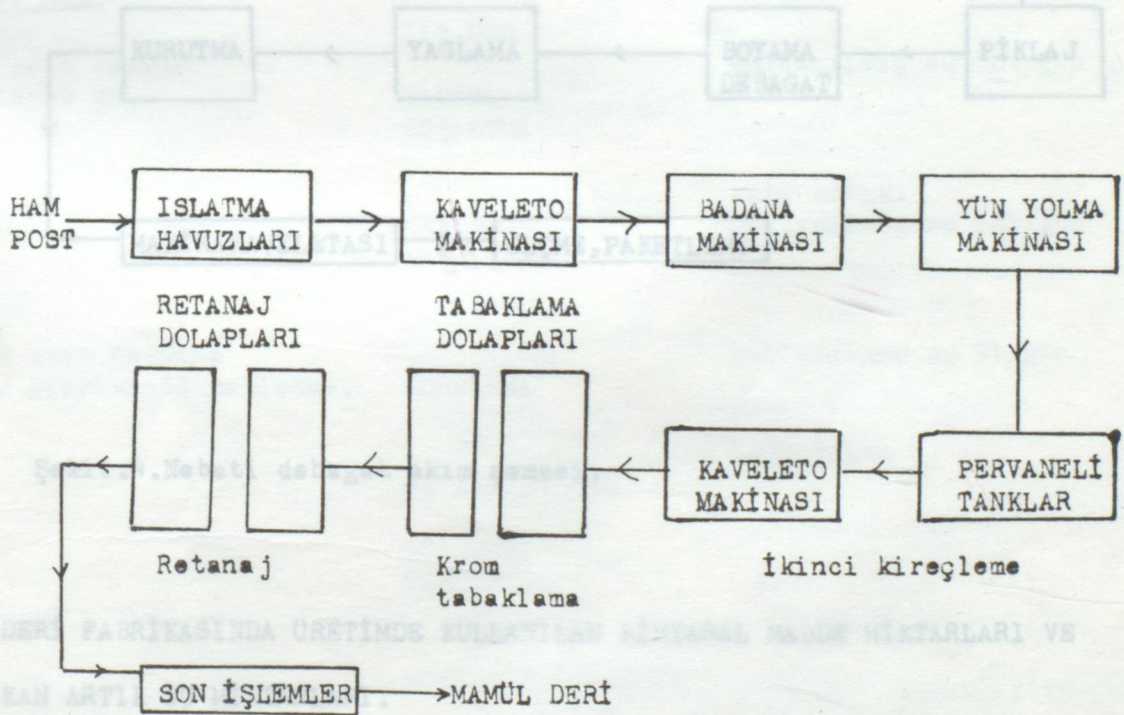
6.Kavaleto : Postun dökülen kıl tabakası kazınır.

7.Krom tabaklama : Vidala üretimindeki işlemler ve kimyasal maddeler kullanılarak, döner dolaplarla aşağıdaki aşamalarda gerçekleştirilmektedir.

en çok kullanılan krom tuzu sodyum dikromattır. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3. a.Yıkama : Amonyum tuzları kullanılır.
- b. Kireç çıkartma : Amonyum tuzları kullanılır.
- c. Enzimleme : Sama enzimi ve amonyum sülfat kullanılır.
- d. Piklme : Tuz, sülfirik asit, antiseptik kullanılır.
- e. Yag çıkarma : Gaz yagi ve emilgator kullanılarak yaglar uzaklaştırılır.
- f. Krom tabaklama : Vidala üretiminde olduğu gibidir.
- g. Mekanik işlem : Deriler istiflenip traşlanarak suları akıtılır.
8. Retanaaj ve Boyama : Vidala üretiminde olduğu gibidir.
9. Son işlemler : Açma, kurutma, yumuşatma, germe, boyama gibi işlemlerden oluşur.

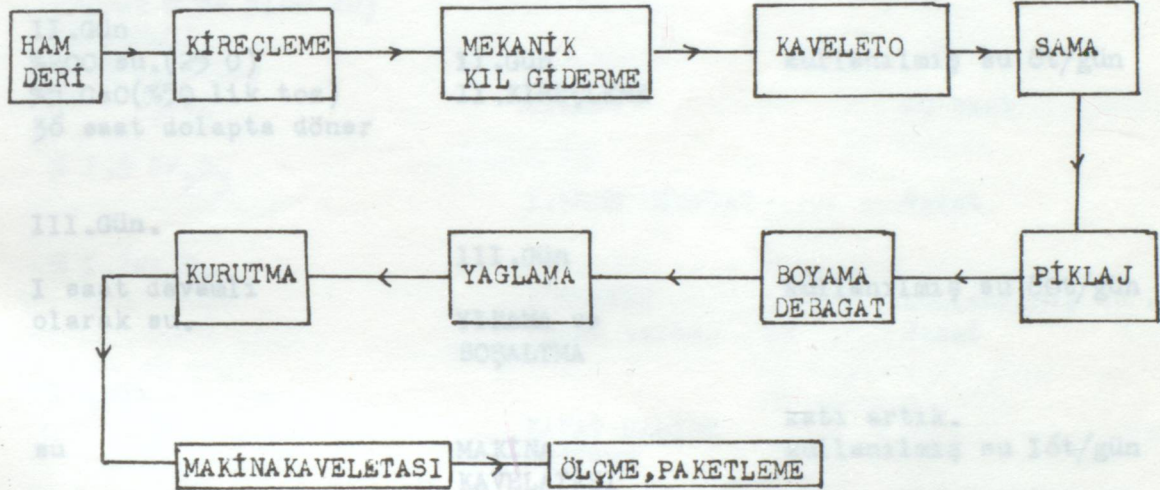
Şekil 3. te napa üretimi akım şeması verilmiştir.



Şeki 3. İzmit- Kazlı deri fabrikası napa üretim akım şeması.

3.2.2. NEBATİ DEBAGAT USULÜNE GÖRE YAPILAN ÜRETİM,

Nebati debagat, çeşitli bitkilerden elde edilen maddelerin tanen olarak kullanılmasıyla yapılır. Krom debagatın ortaya çıkmasından beri önemi kaybetmiştir. Daha az kullanılmaya başlanmıştır. Bugün en çok tabanlık köselerinin ve el sanatlarında kullanılan teknik derilerin imalinde kullanılmaktadır. Şekil 4.te nebati debagat akım şeması verilmiştir.



Şekil.4.Nebati debagat akım şeması.

4.DERİ FABRİKASINDA ÜRETİMDE KULLANILAN KİMYASAL MADDE MİKTARLARI VE ÇIKAN ARTIK SU MİKTARLARI.

4.1.KİREÇLİLİK İŞLEMLERİNDEN.

I.Gün. %200 su (25 C) %0.5Na₂S (%25 lik) 4 saat dolapta döner.	I.Gün HAM DARI	Kullanılmış su 64t/gün
%200 su (25 C) %2.5 Na₂S (%62 lik) %7.5 CaO(%50 lik toz) 18-48 saat dolapta döner.	YUMUŞATMA YIKAMA	Kullanılmış su 64t/ gün.
II.Gün %200 su.(25 C) %5 CaO(%50 lik toz) 36 saat dolapta döner	I.KİREÇLEME ZİRNIKLAMA	kullanılmış su 8t/gün
III.Gün. I saat devamlı olarak su.	II.Gün II.KİREÇLEME	kullanılmış su 80t/gün
su 24 saat havuzda su içerisinde bekletme.	III.Gün YIKAMA ve BOŞALTMA	katı artık. kullanılmış su 16t/gün
DURULAMA	MAKİNA KAVELATASI	kullanılmış su 9t/gün
EL KAVELATASI	TASNİF	katı artık
MÜTEAKİP İŞLEMLER	MÜTEAKİP İŞLEMLER	katı artık.

Şekil.5.Beykoz deri ve kundura fabrikası kireçlik işlemleri akım şeması.

4.2.KROM DEBAGAT İŞLEMLERİNDEN.

	SIRÇALI DERİ ve YARMA	
	TARTIM	
(20-22 C da %100su) %1-2 amonyum sülfat %0.5-1.0enzim.	KİREÇ GİDERME ve SAMA	artık su 20t/gün 1.5-5 saat
su	ÇALKALAMA YIKAMA	kullanılmış su 50t/g 30-60 dakika
(20-22 C da %100 su) %8-10NaCl %0.5 Ca(COOH) %1-2 H ₂ SO ₄	PİKLAJ	10 saat
% 1.5 Cr ₂ O ₃	I.KROM DEBAGAT	4saat
% 1.2Na ₂ O ₃	KÖRLETME (soda verme)	kullanılmış su 20t/g 2saat
II.Gün	KANAT HALİNE GETİRME	kullanılmış su (çok az)
	SIKMA	katı artık.
	TASNİF	katı artık.
	YARMA (.)	katı artık.
	TALAŞLAMA	katı artık.
	KABA TRAŞ	
	TARTIM	

_____ Sirçalı deri Yarma deri (.) Deriler kireçlikten yarıl
madan gelmiş ise.

Şekil.6. Beykoz deri ve kundura fabrikası krom debagat işlemleri
akım şeması.

KROM DEBAGAT İŞLEMLERİNE DEVAM.

	TARTIM	
30-35 C su	ÇALKALAMA	kullanılmış su 37.5t/g 10 dakika
30-35 C %100 su		
% 1 Cr ₂ O ₃	II.KROM DEBAGAT	1 saat
% 0.5Ca(COOH) ₂	ÇALKALAMA	kullanılmış su 52t/g 10 dakika
% 1 Coriagen CR11		
30-35 C su	NÖTRALİZASYON	45 dakika
30-35 C % 100 su		
% 1 NaHCO ₃		kullanılmış su 52t/g/g 10 dakika
60 C su	ÇALKALAMA	
Vidala ve botluk deriler için.		Yarma deriler için.
60 C %100 su		60 C %100 su
%3 balık yağı	YAGLAMA	%4 balık yağı
%15 ispermect yağı		%2 çiçek yağı 45dk.
%15 çiçek yağı		%1 ispermect yağı
%2 derminol ASN	RETENAJ	%2 derminol ASN 45dk.
%2.5 nebati tanen		
%2 sentetik tanen		
hazırlanmış		
1.kg.katyonik sıvı	KATYONİK YAGLAMA	10dk.
	BOŞALTMA	kullanılmış su 30t/g
	SIKMA	kullanılmış su çok az.
	KURUTMA (PESTİNG)	

Şekil.7.Krom debagat işlemleri akım şeması (devam)

4.3.NEBATİ DEBAGAT İŞLEMLERİNDEN.

Beykoz deri fabrikasında tabii deri imalat kısımlarında kullanılan su miktarı su saatinden okunmak, işlenen derilerde tartılmak suretiyle ürün ağırlığı ölçümler sonucu nebati debagat işlemi ile üretimde 451/kg, kron debagat işlemi ile üretimde 251/kg su kullanıldığı tesbit edilmiştir. Bu verilerin 33 l/kg lık kısmı kireçlik işlemlerinde olmak taktır.(7)

TARTIM

35 C %100 su	KIREÇLİK KISMI	DEBAGAT KISMI	TOPLAM
% 1 NaHSO ₃	KIREÇ GİDERME	24 saat	
%1.5-2HCOOH	351/kg, 838	251/kg, 442	601/kg, 1300
Kron Debagat			
Nebati Debagat	351/kg, 838	101/kg, 422	kullanılmış su 4.5t/g

BOŞALTMA

6-6.5 Be Valrks	ÖN DEBAGAT	kullanılmış su 0.15t
şerbeti (24 C)	(Roker kuyuları)	günde. 3-7 gün. lan
her kuyuda		
100-120 deri		

%300 I2 Be lik Valeks	ESAS DEBAGAT	4-6 gün. /m ² su ve
şerbeti.	(Dolaplar)	
%1-3 NaHSO ₃		

BOŞALTMA	kullanılmış su 12t/g
DİNLENDİRME	1-3 gün. içinde zamanla

MÜTEAKİP İŞLEMLER

Şekil.8.Beykoz Deri ve Kundura Fabrikası Nebati Debagat Ana Akım Şeması.

5.KULLANILAN SU MİKTARLARI.

Beykoz deri fabrikasında tabii deri imalat kısımlarında kullanılan su miktarı su saatinden okunmak,işlenen derilerde tartılmak suretiyle uzun süreli ölçümler sonucu nebati debagat işlemi ile üretimde 45l/kg, krom debagat işlemi ile üretimde ise 60 l/kg su kullanıldığı tesbit edilmiştir.Bu saffiyatların 35 l/kg lık kısmı kireçlik işlemlerinde olmak tadır.(1)

7.DERİ SANAYİ ARTIKLARI VE ÖZELLİKLERİ

7.1.Meydana gelen artık cinsleri ve çıkış yerleri

İŞLEME METODU	KİREÇLİK KISMI	DEBAGAT KISMI	TOPLAM
Krom Debagat	35l/kg,%58	25l/kg,%42	60l/kg,%100
Nebati Debagat	35L/kg,%78	10l/kg,%22	45l/kg,%100

Tablo.I.Kullanılan su miktarlarının işlemlere göre dağılımı.

İşletmenin çeşitli kısımlarından gelen artıkların türleri de farklı olmakta ve bunkerin miktarlarında zamanla değişmektedir.Hangi işlemlerden Pendik Dericilik Araştırma ve Eğitim Enistütüsü tarafından yapılan araştırmada,Türkiyede halen uygulamada olan klasik teknoloji ve üretim metotlarına göre,"1 ton büyük baş ham deri için ortalama 50t/m³ su ve 1000.adet küçük baş hamderi için ise 75t/m³ su gerekiyor."

6.DERİ İŞLEMEDE KULLANILACAK SULARDA ARANAN ÖZELLİKLER.

Deri fabrikalarındakullanılacak suyun bazı özelliklerinin belli bir degerde olması gerekmektedir.Diger taraftan su kalitesinde zamanla değişmesi istenmez.Zira bu durumda mamül derisinde kalitesi değişmektedir

Kullanılacak suyun aşağıdaki özelliklerde olması istenir.

1-renksiz,berrak olmalı

2-kokusuz ve tatsız olmalı,

3-Toplam sertlik 15 ve geçici sertlik 12 Alman sertliğinden az olmalı.

veya inorganik asitler,amonyum hidroksittir.

4-Demir miktarı,Nebati debagat için 3.5mg/l den az,Krom debagat için 6mg/l den az olmalı.

5-Tuz miktarı 100mg/L den az olmalı.

6-PH:6.5-7.5 arasında olmalı.

7-Sıcaklığı ve diğer özellikleri mevsimlere göre değişmemelidir.

7.DERİ SANAYİ ARTIKLARI VE ÖZELLİKLERİ

7.1.Meydana gelen artık cinsleri ve çıkış yerleri

Deri işlenmesinden meydana gelen artık suların içerisinde bulunan kirletici maddenin cinsleri,uygulanan üretim metoduna,işletmede kullanılan kimyasal maddelerin cinslerine göre değişir.

İşletmenin çeşitli kısımlarından gelen artıkların türleri de farklı olmakta ve bunkarın miktarlarıda zamanla değişmektedir.Hangi işlemlerden ne gibi artık maddeler çıktığı şekil 9-10 da gösterilmektedir.

7.2.KİRLETİCİ MADDE CİNSLERİ.

Deri işleme tesislerinin çeşitli kısımlarından gelen sıvı artıkların içerisinde çok çeşitli kirletici maddeler bulunmaktadır.Bunların başlıcaları; ıslatma kısmından :kan,çözünbilir proteinler,sodyum klorür,sodyum karbonat.Kireçleme kısmından;çözünmüş kireç,sodyum sülfür,sodyum hidroksit,proteinler ve kıllar.Kireç giderme Sama kısmından; sodyum sülfür,amoniyum tuzları,inorganik asitler,organik asitler, enzimler.Piklaj kısmından;sodyum klorür, inorganik asitler.Yag giderme kısmından;triklor etilen,beyaz alkol, petrol,yaglar,sodyum klorür.Krom debagat kısmından;krom tuzları,sodyum sülfat, sodyum karbonat.Nebati dabagattan;organik asitler tanenler.Boyamadan;sentetik,anyonik veya katyonik boya maddeleri,organik veya inorganik asitler,amoniyum hidroksittir.

<u>Giren madde</u>		<u>Çıkan madde</u>
	HAM DERİ	
	KİREÇLİK	
su, kireç	İsletme	proteinler, tuzlar
sülfür	İsletme	sülfür, kireç
emülsiyonlaşt	kazıma	kati artıklar (kırpıntı, kıl, deri ve et parçası)
	kıl giderme	
	DEBAGAT	
su, enzim, tuz	Kireç giderme	kromlu bileşikler
asitler, tanenler	sama ve Piklaj	tanenler, tuz, asitler
krom	Debagat (krom veya nebati)	kati artıklar
	II. DEBAGAT	
su, krom	Retenaj	boya maddeleri
tanenler, sıvı yağ	boyama	yağlar, tanenler
boya maddeleri	Yağlama	kromlu artıklar
	FINİSAJ	
	Kurutma	dabaklanmış artıklar
	piklaj	perdah göpleri
	perdahlama	
	cilalama	
	MAMÜL DERİ	

Şekil.9. Sığır derisi işlenmesinde Artık Çıkış Yerleri.

Şekil.10. Koyun derisi işlenmesinde çıkan artıklar ve yerleri.

Giren maddeÇıkan madde

HAM DERİ

KİREÇLİK

su	Islatma	sülfür, kireç
sülfür	kazıma	asitler, tuz,
kireç	yünü alma	yün, et parçaları
su, asit, tuz	piklaj	sülfür, kireç asitler, tuz

YAG GİDERME

su	yıkama	yag(katı artık)
asit	yag giderme	solvent, tuz
tuz		asit, yağlar

DEBAGAT

su	krom veya	kromlu artık
krom, nebati tanenler	nebati debagat	tanenler

II. DEBAGAT

su	Retenaj	boyalı artık
boya maddesi	boyama	yag
siyayag, nebati tanen	yaglama	nebati veya sentetik tanenler

FİNİSAJ

	kurutma, perdahlama	kırpıntı, perdah çöpleri.
--	---------------------	------------------------------

Şekil.10.Koyun derisi işlenmesinde çıkan artıklar ve yerleri.

7.3.TÜRKİYE'DE VE BAZI ÜLKELERDE KİRLİLİK PARAMETRELERİ İLE DEĞERLERİ

Deri sanayi artıkları çok miktarda organik ve inorganik maddeler, kireç, krom, sülfür, süspansiyon maddeler ve kıl, deri, et parçaları gibi yüzücü maddeler ihtiva ederler.

Çıkış sularının PH'sında geniş aralıklarda değişmektedir.

Artık sularda tespit edilmesi gereken kirlilik parametrelerinin başlıcaları şunlardır:

-BOI₅

-KOI

-Süspansiyon maddeler; toplam süspansiyon madde, uçucu süspansiyon madde

-PH

-Toplam katı madde

-Toplam uçucu madde

-Krom(Cr³)

-Sülfür (S²)

-azot

-Renk

-Bulanıklık

-Sıcaklık

Bu kirlilik parametrelerinin çıkış sularındaki, konsantrasyonlarını ve işlenen derinin birim miktarına isabet eden kirlilik yükünü tespit etmek için çeşitli araştırmacılar tarafından çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 2 de işlenilen ham derinin tonu başına isabet eden kirlilik yüklerinin değerleri verilmiştir, bu değerler, ağır derisi işleyen ve geri devir olmayan tesisler içindir.(2)

Kirlilik yükünün çeşitli imalat kısımlarına dağılımı ise tablo 3 de

ki gibidir.(2) Görüldüğü gibi kirlilik en fazla kireçleme işleminden gelmektedir.Özellikle BOI nin büyük bir bölümü (%70) bu kısımdan ileri gelmektedir.Burada derinin kıllarının alınması, derideki et kalıntılarının giderilmesi, kan, kir, kullanılan kireç ve diğer maddeler büyük bir kirlenmeye sebep olmaktadır.Zehirliligin %76 sı yine bu kısımdan meydana gelmektedir.Kirlenme yükü açısından bunu finisaj, ıslatma, kireç giderme ve debagat işlemleri takip etmektedir.

Deri fabrikaları çıkış suyunda kirlilik konsantrasyonlarının genel değerlerini tesbit etmek için de çeşitli araştırmalar yapılmıştır.bu değerler işlenilen ham derinin ve üretilen mamul derinin cinsine göre üretimde kullanılan metot ve teknolojiye göre tesisten, tesise değiştiği gibi bir fabrikada günün çeşitli saatlerinde, hatta haftanın çeşitli günlerinde oldukça büyük farklılıklar göstermektedir.Deri üretiminde artık su deşarjı kesikli olduğu için,dolapların boşaltılma zamanında hem artıksu debisi,hem bu suda ki kirletici konsantrasyonu büyük olmaktadır. Bunun için kirletici konsantrasyonları hakkında tek ve kesin değerler vermek zordur.İncelenecek olan fabrikadan alınacak artık su numunesi analiz edilip o tesisin verdiği kirlilik hakkında sağlıklı bir bilgi edinmek gerekmektedir.

Bununla birlikte verilen genel değerler aşağıda gösterilmiştir.(1)(4)

Deri sanayi artık sularında ki BOI₅ değeri 500-2000 mg/l den başlayıp bazı hallerde 45.000. mg/l ye kadar çıkmaktadır

Toplam katı madde miktarı 7000 mg/l ye kadar olup bunun yarısı organik olabilmektedir.

Toplam süspansiyon madde miktarı yaklaşık 2000-3000mg/l kadardır ve bunun %7-12 si çökebilir maddelerdir.

PH değeri kireçlik artık sularında 13'e kadar çıkmasına karşılık, pik laj kısmından atılan sularda 2'ye kadar düşmektedir. PH değerleri krom debagat çıkış sularında 3-5, nebati debagat çıkış sularında 3-6, nötralizasyon işlemi artık sularında 8-11 arasında değişmektedir. Bütün imalat birimlerinden çıkan sular bir dengeleme havuzuna toplanırsa PH değeri 8-10 arasında kalmaktadır.

Kireçlik kısmı çıkış suları koyu kirli bej, krom debagat kısmı çıkış suları krom yeşili, nebati debagat kısmı çıkış suları koyu kırmızı kahverengi renkler göstermektedirler. Boyama kısmından çıkan sular ise derinin boyandığı renge göre kırmızı, bordo renkten laciverte kadar değişmektedir. Bunlar ana kanalda karışmış olarak akarken çok değişik renkler almakla beraber hakim renk genellikle sütü kahve, haki yeşil, kirli bej olmaktadır.

Deri sanayi artık suları H_2S kokusu vermektedirler. Anakanalda diğer artıklarla beraber akan kireçlik kısmı artık suları içerisinde bulunan sülfürden dolayı PH'nin belli bir değerin altında olması durumunda H_2S gazı meydana gelmekte ve kokuya sebep olmaktadır.

Bu artık sular mikrobiyolojik bakımdan da çok kirli olup çeşitli patojen bakteriler ihtiva ederler.

Sığır derisi işleyen ve krom debagat usulü ile çalışan deri fabrikalarının çıkış sularında ki kirletici konsantrasyonları ve değişim aralıkları tablo 4'te, nebati debagat usulü ile çalışan bir deri fabrikası çıkış sularının özellikleri ve değişim aralıkları ise tablo 5'te verilmiştir.

Kirlilik Parametreleri	İsletim	Kireçleme	Kireç gi- derme Sonu	Piklaj Değerleri	Final	Toplam
BOI ₅ (mg/l)	7.5-9	52-63	2.5	1	11.5-14.5	75-90
Toplam BOI	10	70	3	1.2	15	100
KOI (mg/l)	30	200-220	6	260	13	100
PARAMETRELER	C.T.C. (Centre Technique du Cuir-FRANCE)	E.P.A. (Environmental Protection Agency-U.S.A.)				100
BOI ₅	75-90	95	14-17	110-130		
KOI	200-220	260	13	100		
2BOI ₅ -KOI/3 (Biyolojik olarak oksitlenebilir madde.)	110-130	-	40	100		
Süspansiyon madde	140	140	17-25	250-350		
Tuzluluk	250-350	-	7	100		
Zehirlilik	2.5	-	2.5			
Sülfürler	9	8.5				
Krom	6	4.3				
Su hacmi (M ³ /ton)	65	53				

Tablo.2.Çeşitli kirlilik yüklerinin (kg/ton-hamderi)cinsinden değerleri.

Kirlilik Parametreleri	Isalatma	Kireçleme	Kireç gi- derme Sama	Piklaj Debagat	Finisaj	Toplam
BOI ₅ (kg/t)	7.5-9	52-63	2.5	1	11.5-14.5	75-90
Toplamın %si	10	70	3	1.2	15	100
KOI(kg/t)	30-33	110-120	6	2	50-58	200-220
Toplamın %si	15	55	3	3	25	100
Oksitlenebilir maddeler(kg/t)	14-17	70-82	7-8	5-6	14-17	110-130
Toplamın %si	13	64	6	4	13	100
Süspansiyon maddeler(kg/t)	7	77			56	140
Toplamın %si	5	55			40	100
Tuzluluk(kg/t)	150-210		20-30	60-90	17-25	250-350
toplamın %si	60		8	25	7	100
Zehirliilik(kg/t)		1		0.6		2.5

Asidite (mg/10000 ₂)	30	250	547	0	20	250
----------------------------------	----	-----	-----	---	----	-----

Tablo.3.Kirlenme yüklerinin imalat kısımlarına göre dağılımı.

Alkalinite (mg/1 CaCO ₃)	0	10	150	150	1500	5,200
pH	3.5	4.5	6	6.5	11	12.5

Tablo.4.Krom Debagat metoduyla üretim yapan fabrikaların artık sularının özellikleri.

Tablolarda görüldüğü gibi gece ve gündüz ölçülere gelen kirlenici konsantrasyonlarının değerleri ile bunların maksimum ve minimumu arasındaki fark oldukça fazladır. Krom debagat usulü ile yapılan fabrika çıkış sularında bilhassa gündüz saatlerinde BOI_5 değerleri oldukça yüksek görülmektedir.

Hem krom debagat, hem de nabati debagat üniteleri bulunan Beykoz Deri Fabrikası ana kanal çıkış sularında uzun süre deneylerle tesbit edilen

G E C E

G Ü N D Ü Z

ANALİZLER	En düşük	Ortalama	En yüksek	enndüşük	Ortalama	En yüksek
BOI_5 (mg/l)	70	500	900	1000	2500	5350
Süspansiyon madde (mg/l)	220	450	1100	1200	4000	9200
Çökebilir madde (mg/l)	20	40	90	25	160	330
Toplam katı madde (mg/l)	1000	2000	4500	5500	14.000	24.000
Toplam uçucu madde (mg/l)	300	850	2300	200	3.500	6.900
Asidite (mg/l CaCO_3)	30	250	547	0	20	250
Alkalinite (mg/l CaCO_3)	0	10	150	150	1500	5.200
PH	3.5	4.5	6	6.5	11	12.5

Tablo.4. Krom Debagat metoduyla üretim yapan fabrikaların artık sularının özellikleri.

Tablolarda görüldüğü gibi gece ve gündüz meydana gelen kirletici konsantrasyonlarının değerleri ile bunların maksimum ve minimumu arasındaki fark oldukça fazladır. Krom debagat usulü ile çalışan fabrika çıkış sularında bilhassa gündüz saatlerinde BOI_5 değerleri oldukça yüksek görünmektedir.

Hem krom debagat, hemde nebati debagat üniteleri bulunan Beykoz Deri Fabrikası ana kanal çıkış sularında uzun süre deneylerle tesbit edilen değerler tablo 6'da görülmektedir.

Buradan da görüldüğü gibi çeşitli kirletici özelliklerin değerleri oldukça büyük aralıklarla değişmektedir. (1) Mesela BOI_5 değeri 20-4600 mg/l KOI : 300-14280 mg/l, Cr^{3+} konsantrasyonu 1.15-225 mg/l arasında değişmektedir buradaki değerler Dr. Ali Kalender tarafından altı ay süre ile gün de bir defa alınan numunelerin analizinden elde edilmiştir.

Kazlı Deri (İzmit) için Melih Çiler tarafından yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

Kazlı Deri Fabrikasının genel çıkışından alınan örneklerin analizi sonucunda bulunan kirlilik değerleri deri fabrikaları genel artıkları'nın karakteristikleri üzerinde yapılan literatür araştırması sonucunda bulunan değerler tablo 7'de verilmiştir.

Tablo. 5. Nebati Debagat Metodu ile Üretim yapan Fabrikaların

Artık Sularının Özellikleri.

ANALİZLER	EN DÜŞÜK	ORTALAMA	EN YÜKSEK
BOI ₅ (mg/l)	725	1100	2000
KOI (mg/l)	2000	4600	7000
Organik N (mg/l)	28	45	100
NH ₃ -N (mg/l)	30	55	90
Toplam Katı Madde (mg/l)	3000	9000	15000
Toplam Anorganik M. (mg/l)	700	6000	12500
Toplam Uçucu M. (mg/l)	1200	2600	4400
Toplam Süspansiyon M. (mg/l)	350	540	925
Anorganik Süsp. M. (mg/l)	0	48	182
Uçucu Süsp. M. (mg/l)	350	582	975
Çökebilir M. (mg/l)	0.2	15	100
PH	3.2	6	9.6
Toplam Sülfid (mg/l)	0.4	1	1.8
Toplam Fosfor (mg/l)	4.5	7	8.8

Tablo.5.Nebati Debagat Metodu ile Üretim yapan Fabrikaların

Artık Sularının Özellikleri.

ANALİZLER	EN DÜŞÜK	ORTALAMA	EN YÜKSEK
PH	5	7-11	12
Sıcaklık (C)	12	13-22	23.5
BOI ₅ (mg/l)	20	600-1600	4600
KOI (mg/l)	300	1500-4500	14280
Cr ³ (mg/l)	1.15	20-80	225
S (mg/l)	0.8	100-300	560
Çökebilir Madde (mg/l)	290	1500-2500	5730
Toplam Süspansiyon Madde (mg/l)	365	1000-3000	5800
Renk (Pt)	50	650-1400	1800
Bulanıklık (FTU)	7	80-130	270

Tablo.6.Beykoz Dei ve Kundura Fabrikası Artık Sularının Özellikleri

Otto J.Sproul, Peter F. Atkins ve Franklin E. Woodard'ın deri endüstrisi için artık sularında buldukları karakteristik değerler aşağıda verilmiştir. (Civil Engineering, University of Maine, ORO-U.S.A.)

BOI (mg/l)	Top. Katı M. (mg/l)	Üçüncü Katı M. (mg/l)	Süspansiyon Katı M. (mg/l)	PH	Bulanıklık	T. Alkali- nite (mg/l CaCO ₃)
2500	14925	3910	2550	11.5	1750	2355

ANALİZLER LİTERATÜR DEĞERLERİ KAZLI DERİ FAB.

PH	7.5-12.2	6.5-9.2
BOI ₅ (mg/l)	250-3000	138-1000
KOI (mg/l)	250-5000	398-4200
Toplam Katı M. (mg/l)	5000-15000	1500-8000
Toplam Asitli Katı Madde (mg/l)	500-5000	1200-5125
Toplam Azot (mg/l)	180-500	25-90
Toplam Krom (mg/l)	10-3200	2.2-15
Yağ ve Gres (mg/l)	90-400	6-140

Tablo.7. Kazlı Deri Fabrikası Artık Suları ile Literatür Değerlerinin

Mukayesesi.

Alkalinite (mg/l)	PH	Asidite (mg/l CaCO ₃)	Klorid mg/l	T. Katı M. mg/l	T. Asitli M. mg/l	KOI mg/l	T. Or ³ (mg/l)	T. SO ₄
0.	3.4	5200	7200	9250	1160	1800	5125	3600

7.4 Otis J.Sproul, Peter F. Atkins ve Franklin E. Woodard'ın deri endüstrisi artık sularında buldukları karakteristik değerler aşağıda verilmiştir. (Civil Engineering, University of Maine, OHIO-U.S.A)

BOI (mg/l)	Top.Katı M.(mg/l)	Uçuşu Katı M.(mg/l)	Süspansiyon Katı M.(mg/l)	PH	Bulanıklık	T.Alkali- nite (mg/l CaCO_3)
2500	14925	3910	2530	11.5	1750	2335

1968 yılında New England Water Pollution Control cemiyeti tarafından, Robert E. Hunter ve Otis J. Sproul'un verdikleri krom tabaklama işlemleri artık suları karakteristikleri ortalaması aşağıdadır.

BOI (mg/l)	Süspansiyon K.M.(mg/l)	PH	T.Katı M.(mg/l)	T.Uçuşu M.(mg/l)	Asidite (mg/l CaCO_3)	Alkalinite ()
1394	2308	7.5	7283	2174	III	

V. Armugam (Hindistan) tarafından yapılan araştırma sonucu aşağıda verilmiştir.

Alkalinite (mg/l)	PH	Asidite (mg/l CaCO_3)	Klorid mg/l	T.Katı M.mg/l	T.Aselli M.mg/l	KOI mg/l	T. Cr^3 (mg/l)	T. SO_4 (mg/l)
0.	3.4	5200	7200	9250	1160	1800	5125	3600

7.4.KULLANILMIŞ SULARIN ZARARLI ETKİLERİ

Deri sanayi kullanılmış sularının tasfiye edilmeden alıcı ortama boşaltılması Dünya'nın bir çok yerinde ciddi kirlenmelere yol açmaktadır.

Deri sanayi kullanılmış suları ;kireç,krom, sülfür gibi zehir etkisi olan maddeler ihtiva ettiginden alıcı ortamda,özellikle küçük alıcı ortamlarda oksijen kaybının büyüklüğü,zehirli tuzların ve PH değerinin kuvvetli etkisi ile balıkların ölmesine sebep olur.

Kullanılmış su içerisindeki kirleticilerin karşılıklı etkisi ile alıcı ortamda çok fazla çamur teşekkül eder ki bu da oksijeni azaltır ve fena koku yapar.(1)

Kolloidal maddeler çok fazla köpük teşekkülüne yol açarak gölet ve baraj gibi tesislerde kötü görünüş ve kokuya sebep olurlar.diger taraftan asidik nebati debagat artık sularıyla demir ihtiva eden alıcı ortamdaki suları reaksiyonları sonucu mürekkep mavisine benzer kalıcı bir renklenme meydana gelir.

Küçük alıcı ortamlar için tehlike dahada büyüktür.Çünkü oksijen sarf hızına mukabil yüzeyden oksijen alma hızı yeterince büyük olmadığından oksijen mevcudu sıfıra kadar inebilir.tasfiye görmemiş deri sanayi kullanılmış suları büyük alıcı ortama dahi zarar verir.Çünkü deri parçaları kıllar,iri çökelebilen maddeler kıyıda toplanarak görünüş ve koku bakımından rahatsız edici durumlar meydana getirdikleri gibi fare,sinek gibi haşaratın çoğalmasınada sebep olurlar.

Kromun su ürünleri üzerine sıcaklık,PH ve değerliğine göre farklı etkileri olmaktadır.Özellikle altı değerlikli krom insan sağlığı içine tehlikelidir. Çeşitli yollarla vücuda girmesi cigerlerde ve deride aşırı hassasiyete yol açar.Yüksek dozlarda bagarsakları tahrip edip böbrek bozukluklarına sebep olmaktadır.(1).

Krom bileşikleri hemen hemen üç değerli şekilde kullanılırlar."iki ve banyolu "debagatışleminde altı değerli kromun kullanılması artık tarihe karışmıştır.Artık sularda rastlanılan başlıca krom şekli üç değerli kromdur.(3).

Araştırmalar üç değerli kromun bazı balık türleri üzerinde altı değerli kromdan daha fazla zehirleme etkisi olduğunu göstermektedir.(3). Balıkların beslendiği organizmalar ve diğer gelişmemiş türde deniz canlıları ise kroma karşı aşırı duyarlıdırlar.Krom ayrıca yosun ve su bitkilerinin büyümesini de engeller.Bundan dolayı hem altı değerli hemde üç değerli kromların belirli balıklar veya organizmalar üzerinde bütünüyle zararlı olduğu göz önüne alınmalıdır.

Balıkların kroma karşı oldukça toleranslı oldukları görülmektedir.Fakat bazı deniz canlıları oldukça duyarlıdır.Zehirlenme ölçüsü,cinslerine krom oksidasyon durumuna ve PH a bağlı olarak değişir.

Deniz organizmalarındaki krom konsantrasyonunun yosunlarda 1,600,Phytoplanktonlarda 2,300,hayvansal planktonlarda 1,900 ve Molluskan yumuşak çalarda da 440 olduğu bildirilmiştir.(5).

İçerisinde parazit bulunan işlenmemiş artık suların krom kimyası karmaşık mekanizmalardan daha karışıktır.Zira organik maddeler ve karbonat olmasından dolayı çözünme olmaktadır ve bunlar işleme sistemlerinde önceden tahmin edilen davranışlardan sapmalara neden olabilir.Üç değerli krom konsantrasyonu çok yüksek olan çöküntülerin alıcı ortama boşaltılması kontrol edilmesi imkansız toprak doldurulmaları ile ilgili meseleler meydana getirir.Yakma veya benzeri oksidasyon ,imha etme işlemleri belirli bazı şartlar altında üç değerli kromdan önemli ölçüde daha zehirli olan altı değerli krom meydana getirebilir.(3).Yüksek oranda krom çökelti

uygulamasının tatbik edildiği diğer durumlarda, büyümenin engellendiği ve bitki dokusunun bozulduğu bildirilmiştir.(3). Bundan dolayı uzun vadede birikme potansiyeli ve toprak ile bitki örtüsü üzerindeki zehirleyici etkisi göz önüne alınarak debaglayıcı veya çökelti boşaltımı için tarım alanlarının kullanılmaması gerekmektedir.

Alkali sülfürler 8.5-9 PH değerlerinde H_2S gazına dönüşebilirler.Yüksek konsantrasyonda öldürücü olan bu gaz ayrıca temas ettiği yüzeylerde renk açarak maddi zararlara sebep olur.Kanalizasyon şebekelerinde H_2SO_4 dönüşmesi sonucu aşındırıcı etki yapar.

Toplam süspansiyon maddelerin inorganik olanları genellikle yağ,hayvani ve bitkisel yağlar,fabrilier,deri talaşı,kıl,inorganik olanları ise kum,kireçtir.Bunlar kolay ve çabuk bir şekilde çökerek dipte organik ve inorganik karışımı bir çamur tabakası oluştururlar bu çamur tabakası oksijen azalmasına yol açtığı gibi balıkların besin aradıkları dip yüzeyi örterek yararsız hale getirirler.Bu oranda organik çamurun anaerobik ayrışması sonucu H_2S,CO_2,CH_4 gibi gazların meydana gelmesine sebep olurlar

PH değerinde büyük ve özellikle ani değişimler su ürünlerinin,su altı bitki dokusunun değişmelerine veya yok olabilmelerine sebep olabilmektedirler.

Yüksek alkalinite ve krom konsantrasyonu biyolojik tasfiyeye olumsuz etki yapabilmektedir.

8.TÜRKİYE'DE VE BAZI DÜNYA ÜLKELERİNDE DERİ SANAYİ ÇIKIŞ SULARININ DÜKÜ-

LURLEN SINIRLANDIRILMIŞ ZARARLI MADDELER İLE SINIR DEĞERLERİ.

8.1.Su Ortamlarına

Su ürünleri kanununa göre 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu'nda ek tüz. zükle belirtilen miktarlar.

Krom iyonu : 0.05 mg/l

Çözülmüş

Oksijen : 6.00 mg/l

PH : 6.5-8.5

Fosfat : 15.00 mg/l

Sülfür : 0.10 mg/l

Sülfit : 0.50 mg/l

Süspansiyon

Madde. : 30.00 mg/l

8.2.Şehir Kanalına Deşarj Limitleri.

Sanayi artık sularının şehir kanalına verilebilmesi için, literatürde verilen ön limitler tablo.8.de verilmiştir.

8.3.Deri Sanayi Artık Sularının Standartlarla Mukayesesi.

Bu limitler ile deri sanayi artık sularının özellikleri karşılaştırıldığında bu artıkların şehir kanalına veya doğrudan alıcı ortama verilmeden önce bir tasfiyeye tabi tutulması gerektiği görülmektedir.

Şehir kanalına deşarj için çeşitli ülkeler de ortalama 1000 mg/l olarak sınırlandırılan BOI_5 değeri bakımından pek mesele çıkmıyor gibi gözükse de 4.5-10 mg/l arasında sınırlandırılan krom konsantrasyonu genellikle 1000 mg/l civarında sınırlandırılan toplam süspansiyon madde açısından bir tasfiye yapılması gerektiği görülmektedir. Çünkü deri sanayi artık sularında PH değeri 3.2-12.5 arasında değişmekte, Cr^3 konsantrasyonu 225 mg/l ye kadar ve toplam süspansiyon madde konsantrasyonu 5800 mg/l ye kadar çıkabilmektedir. Bu suların alıcı su ortamına doğrudan verilmesi durumunda ise, bütün parametreler bakımından tasfiye edilmeleri gerektiği açıkça görülmektedir.

PARAMATRE	BİRİM	GAZİANTEP	YUNANİSTAN	İTALYA	İNGİTERE	BELÇİKA
PH	-	6-10	6-9	5.5-9.5	6-10	6.8-9.9
SİĞAKLIK	°C	43	35	35	40	45
TOPLAM KATI MADDE	mg/l	1000	500	200	500	500
BOİ	mg/l	1000	-	250	-	-
SÜLFAT	mg/l	1000	1500	1000	1500	300
YAG	mg/l	50	150	10	200	500
Krom	mg/l	5	10	4	5	-
BAKIR	mg/l	5	8	0.4	5	-
KURŞUN	mg/l	5	10	0.3	5	-
NIKEL	mg/l	5	10	4	4	-
ÇİNKO	mg/l	5	10	0.5	10	-
ARSENİK	mg/l	5	-	0.5	5	-
KADMIYUM	mg/l	5	8	0.02	2	-
CİVA	mg/l	1	-	0.005	0.001	-
Fe-Al	mg/l	-	-	4	-	-
SİYANÜR	mg/l	10	5	1	10	-
FENOL	mg/l	10	1	1	-	-
DETERJAN	mg/l	Biyolojik ayrışan.	-	4	-	-

Tablo.8. Bazı Ülke ve Şehirlerdeki Şehir Kanalına Dışarj Limitleri.

PARAMETRE	BİRİM	HON KONG	SİNGAPUR	LOSANGLES	t.s.k.f
PH	-	6-10	6-9	-	-
SICAKLIK	C	43	43	-	40
T.ASKIDA					
KATI MADDE	mg/l	100	400	-	350
BOI	mg/l	250	1000	-	250(BOI 5)
SÜLFAT	mg/l	1000	1600	-	-
YAG	mg/l	50	30	-	50
KROM	mg/l	5	10	10	5(top.)
BAKIR	mg/l	5	5	15	10
KURŞUN	mg/l	5	5	40	3
NİKEL	mg/l	5	10	12	10
ÇİNKO	mg/l	5	10	25	-
ARSENİK	mg/l	5	5	3	3
KADMIYUM	mg/l	5	10	15	5
CİVA	mg/l	1	-	2	1
Fe-AL	mg/l	1	50	-	-
SIYANÜR	mg/l	10	1	10	10
FENOL	mg/l	-	-	-	10
DETERJAN	mg/l	B.Ayrışan	30	-	9
Top.AZOT	mg/l	-	-	-	30
Top.FOSFOR	mg/l	-	-	-	8
GÜMÜŞ	mg/l	-	-	-	10
H ₂ S	mg/l	-	-	-	2
Balık Biyo den. 48 saat töl.lim."		-	-	-	%100

Tablo.8'inde devamı.

BÖLÜM II

DERİ SANAYİNDE KİRLİLİĞİ AZALTICI TEDBİRLER.

I.-TESİS İÇİ TEDBİRLER

I.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler Açısından Yapılacak Düzenleme.

Kirlenmeye karşı mücadele kullanılan kimyasal maddelerin seçimi ile başlamalıdır. Elde edilen ürünün kalitesinin değişmemesi şartıyla bu seçim iyi yapıldığı zaman daha az veya daha kolay ayrışabilen kirlletici maddeler meydana gelebilir.Bu seçim,debagat maddeleri, boyamada kullanılan maddeler ve bütün kimyasal maddeler için yapılabilir.

I.1.1.Kireçleme İşleminin Değişik Şekilleri.

a.-Herfeld'e göre "Dolapta Kireçleme"

Kirlletici maddelerin azalmasına fırsat veren bu metot,yalnızca dolapların içinde uygulanabilir.

Kılların çözülmesi,kireç ve sülfür ihtiva eden sıvının kısa bir süre akışı ile olur.Derinin kabarması ve kirecintesirli olması,bu sıvıya ilave edilen suyun iyi kontrol edilmesi ile daha verimli olur.Tipik bir usul aşağıdaki gibidir.

Kireçleme:(oranlar ham deri ağırlığı cinsindendir)

- %20-30 su

- %1.5-2 sodyum sülfür

- %2 kireç

-1-1.5 saat yavaş devirde dönme

-1-1.5 saat dinlendirme

Deriyi Kabartma:

-%50 su ilave etme

-10 dakika yavaş dönme

-1 saat dinlendirme

- % 50 su ilave etme

- 10 dakika yavaş devirde dönme

- 1 saat dinlendirme

- % 50 su ilave etme

- 1 saat dinlendirme

- saatte bir birkaç dakika dönderme.

İlk su ilavesinden önce, kıllar tamamen çözölmüş olmalıdır.

Bu metotda kullanılan kireç ve sodyum sülfür miktarı, alışılmış işlemde kullanılan miktardan % 50 daha az olmaktadır.

I.1.2. Kimyasal Maddelerin Etkili Kullanılması

Kimyasal maddeler uygun oranlarda kullanılmalıdır. Fakat çoğunlukla emniyetli olmak açısından fazla miktarda kimyasal madde kullanılmaktadır. Mesela kirecin % 80 i, reaksiyona girmeden artık suya karışabilmekte.

Aynı şeyler boyamada kullanılan kimyasal maddeler, boya maddeleri, sıvı katı yağlar ve retenaj da kullanılan maddeler içinde geçerlidir. Kimyasal maddelerin en uygun oranda kullanılması, çevre kirlenmesini azaltacağı gibi, bu maddelerden de tasarruf sağlanarak deri işleme maliyeti azaltılır. Mesela, ham deri ağırlığının % 3-4 ü oranında kullanılan kirecin elde edilen derinin kalitesi değişmeksizin yarı, yarıya azaltılabileceği gösterilmiştir. (2)

I.2. Su Kullanımı Açısından Yapılacak Değişiklik.

Üretimin her kademesinde, kullanılan sudan tasarruf yapmak mümkündür.

Herhangi bir işlemde kullanılan suyu, aynı işlemde tekrar kullanmak mümkün olmayabilir. Fakat bu su, daha düşük su kalitesi isteyen başka bir işlemde kullanılabilir. Durulama, çalkalama işlemlerinde kullanılan su miktarını veya durulama süresini belli bir değerin üstünde tutmak tama-

men faydasızdır. Gerçekten durulama dolabından çıkan suların kirlilikleri nin zamana göre değişimi incelenirse aşağıdaki gibi bir eğri elde edilir

Kıymetli maddelerin en etkili şekilde kullanılmasında, çözeltilerin cinsi ve miktarı tek faktör değildir. Bir çok teknik çalışma, mekanik işlemlerin ne kadar etkili olduğu üzerindeki tesirini de ortaya çıkarmıştır.

Deri işlenmesindeki her bir işlem için, mekanik işlemler ve kullanılan kıymetli maddelerin geçidi ve konsantrasyonu bakımından optimum işletme şartları yapılarak araştırılmaları tesbit edilmiştir.

Bu şartlarda işletme yapılırken, kıymetli maddeler en etkili biçimde kullanılacak, yani artıkları olan en kıymetli madde miktarı minimum olacaktır. Böylece işletmenin verdiği kirlilik miktarı azalarak, tesfiye masrafları düşeceği gibi, kıymetli maddelerde tasarruf olacaktır.

Deri ıslatmadaki her bir işlem için yapılabilecek teknoloji ve araç gereç değişikliği kısaca şöyledir.

Şekil.II.Durulama Suyunun kirliliğinin zamanla değişimi.

2.2.İslatma işlemi

İlk 20 dakika içerisinde, derideki kirli maddelerin giderilmesi oldukça hızlı olmaktadır. 30.dakika dan sonra ise iyice yavaşlamaktadır. Bu dakikadan sonra durulama işlemini sürdürmek ekonomik değildir.

Yıkama işleminin en uygun şekli sürekli durulama yerine, belirli miktardaki su ile fasıllı olarak yıkamaktır. Bu suretle sadece kullanılan su miktarı % 75 oranında azalmaktadır. Yıkama suyunun bu şekilde azaltılması, aynı işlemden sonra birkaç yıkama gerektiği zamanlar yapılabilir. Mesela, kireçlemeden sonra iki yıkama yapılabilir, ikinci yıkama suyu depolanarak, kireçlemeden sonraki ilk yıkamadan sonra tekrar kullanılabilir. Aynı şekilde ıslatma suyu, bir sonra gelen deri gurubunun ön ıslatması için kullanılabilir. Böylece, bütün kireçlik dairesi işlemlerinde, yıkama için

kullanılan sudan % 50 tasarruf sağlanır.

2.TEKNOLOJİ VE TEÇHİZAT DEĞİŞİKLİĞİ.

Kimyasal maddelerin en etkili şekilde kullanılmasında,çözeltilerin cinsi ve miktarı tek faktör değildir.Bir çok teknik çalışma,mekanik işlemlerinreaksiyon kinetigi üzerindeki tesirinide ortaya çıkarmıştır.

Deri işlenmesindeki her bir işlem için,mekanik işlemler ve kullanılan kimyasal maddelerin geçidi ve konsantrasyonu bakımından optimum işletme şartları yapılan araştırmalarla tesbit edilmiştir.

Bu şartlarda işletme yapılırsa,kimyasal maddeler en etkili biçimde kullanılacak,sıvı artıklara karışan kimyasal madde miktarı minimuma inecektir.Böylece işletmenin verdiği kirlilik miktarı azalarak,tasfiye masrafları düşeceği gibi,kimyasal maddedende tasarruf edilecektir.

Deri imalatındaki herbir işlem için yapılabilecek teknoloji ve araç gereç değişikliği kısaca şöyledir.

2.2.İslatma işleminde

Bu işlemi dolaplarda yapmak,tekne ile yapmaktan daha az su gerektirir

Çalkalama hızının düşük olması,işlemin verimini artırır.

İşlemin iki aşamada yapılması,sudan tasarruf sağlar:

-Tuzlu deri ağırlığının % 100-150 si kadar veya kuru ağırlığının %200-250 si kadarçözeltide ön ıslatma,

-Yine aynı miktarda sıvı ile esas ıslatma.

2.2.Kireçleme - Kıl Giderme (Dolapta veya tekne)

Derilerin çalkalanması aralıklı olarak ve yavaş yavaş yapılmalıdır. Sıcaklık ve PH uygun aralıkta olmalıdır.PH:12-13,Sıcaklık:20-30 C,Bu işlemlerde kullanılan çözelti miktarı,tuzlanmış deri ağırlığının % 150-200 üne kadar düşürülebilir.

BÖLÜM III

KROMUN GERİ ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE YAPILAN ARAŞTIRMA VE ÇALIŞMALAR.

I.Genel.

Kromun geri elde edilmesi üzerine çeşitli araştırmalar yapılarak olumlu veya olumsuz yönleri açıklanmıştır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

a) İyon Değiştirme Metodu: İyon değiştirme işlemi kromu yeniden işleyip kullanışlı hale getirmek için krom kaplama endüstrisinde kullanıldığından beri, çalışmalar artık krom debag solüsyonunun özelliğine uyum sağlamak için yapılmaktadır.

Sistemde, krom iyon değişme reçinesinin üzerinde özümlemeyle artık sıvıdan ayrılır. Üzerine su katılmış sülfirik asit çökmeyi ve hareketsizliği önler. (6)

b) Post Artığı Metodu: Bu metotta artık post kırpıntıları kromu artık sıvıdan ayırtırmak için kullanılırlar. Post artıkları krom oksidi içerisine çekerek yakıldıklarında dikromata çevirmekte ve saf debaglama bileşimine indirgemektedir.

Organik maddeyi yakmak için gereken ısı enerjisi miktarı ekonomik olmayan yöntemi göstermektedir. (6)

c) Aktif Karbon Metodu: Artık sıvıdan aktif karbon ile yapılan absorblenmeyle ve sonradan ayrılmayla kromu yeniden ele alma deneyleri başarılı olamamıştır. Karbon, krom solüsyonundan absorbeyi başaramamıştır. (6)

d) Çözücünün Ayrılması Metodu : Su olmayan bir eriticide ki tercih edilen bir çözelti, bunun içerisine çözelti karışmayan cinste olan bir başka çözelti katma yoluyla, sulu bir çözeltiden elde edilen çeşididir. Artık krom sıvısı test edilen, su olmayan eriticilere ilave edildiğinde ortaya çıkan sistem ya homojen yada gelişmiş iki tabaka şeklindedir. Krom ise sulu tabakanın içerisinde kalır, böylece krom, destile yoluyla kromdan çözücü

nün kolayca alınmasını sağlayan düşük kaynama noktalı bir çözücünden ayrılamamaktadır.(6)

•)Krom Sabunu Metodu : Artık kromu sodyum stearat ile alkol ortamında reaksiyona sokarak katı bir madde olan krom sabunu teşekkül eder.

Krom sabununda işlenmiş yüzeylere karşı alkali drenji gibi enteresan bazı özellikleri vardır.Sabunun bazı ticari uygulamaları olduğundan dolayı tek banyolu sıvıda kullanılması uygun değildir.(6).

2.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.I.Çöktürme metoduyla Kromun Geri Eldeedilmesi.

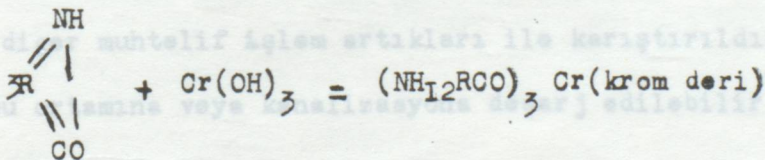
2.I.I.Kireç kullanılarak Kimyasal Çöktürme.

Bu çalışma V.Arımutan tarafından 1976 yılında,Hindistan'da yapılmıştır.(7).

2.I.I.I.Genel.

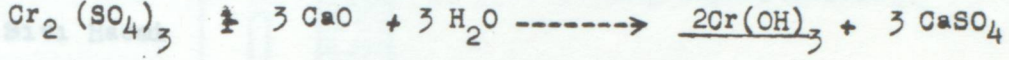
Kromun yeniden elde edilmesi için en ucuz yöntemin,kireç kullanılarak yapılan kimyasal çöktürme olduğu bulunmuştur.Çöktürme için optimum PH:6.6 dır.

Günümüzde kabul edilen bir görüşe göre krom debaglaması;bir kakırdak tutkalının karboksil guruplarının krom kompleksleri içerisine eşgüdüm yapılmasıyla oluşur.Böylece iyonize karboksillerin arasındaki tutkal molekülleri ile krom kompleksleri arasında moleküler bir çapraz bağlantı meydana gelir.Krom sepilemesinde meydana gelen reaksiyonun formülü aşağıdadır.



2.1.1.2. Takip edilen yol.

a- Kireçli krom hidroksidin çöktürülmesi.

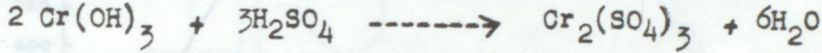


b- Dinlendirme yoluyla çöktürülmüş $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeltisinin ayrılması.

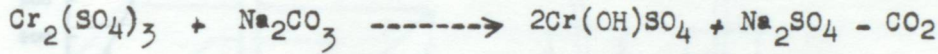
c- Yavaş kum filtresi yoluyla krom hidroksit'in konsantre hale getirilmesi.

d- Konsantre sülfirik asit ile çözülerek konsantre kromhidroksitten krom ürünü elde edilmesi.

Deney için artık hacmi: 2 lt.



e- Sodalı bazik krom ürünü.

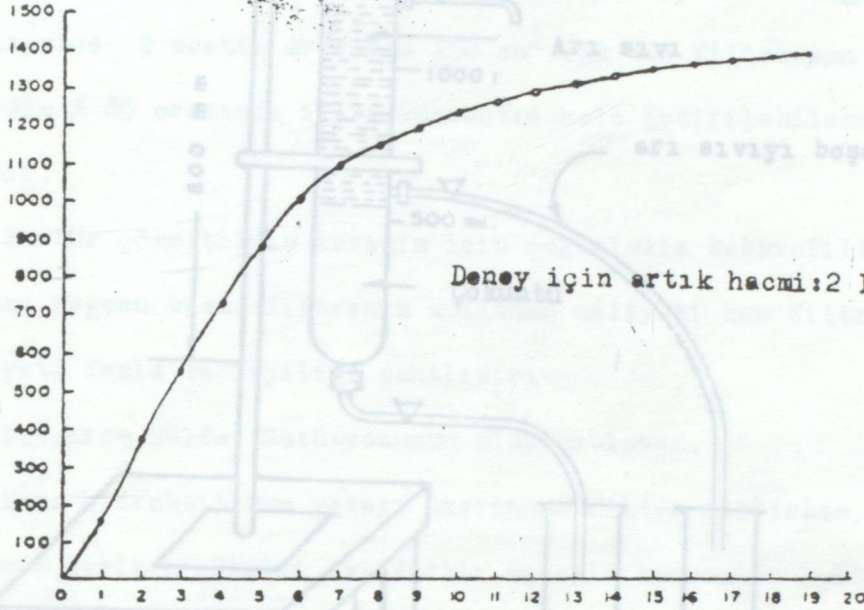


2.1.1.3. Kromhidroksit'in Dinlendirilerek Çöktürülmesi ve Çöktürülmüş kromhidroksit çökeltisinin Ayrılması.

Şekil.12.de dinlendirme yoluyla kromhidroksidin çöktürülmesi zamana göre çizilmiştir. Şekil.13.te de deneysel kuruluş verilmiştir.

Grafikten görüldüğü gibi 12 saatlik bir süreden sonra çökeltinin üstünde yaklaşık % 65 oranında berrak sıvının boşaltılabileceği bulunmuştur. Ayrıca çok az artmış bir PH değerinde bile çökme oranının ters yönde etkilendiği tesbit edilmiştir. Berrak sıvıda kalan tortu krom, Cr^{3+} olarak orjinal konsantrasyonundan %2 sinden azdır. Bu debagat endüstrisinindeki diğer muhtelif işlem artıkları ile karıştırıldıktan sonra, güvenle bir su ortamına veya kanalizasyona deşarj edilebilir.

ARı Sıvı Hacmi

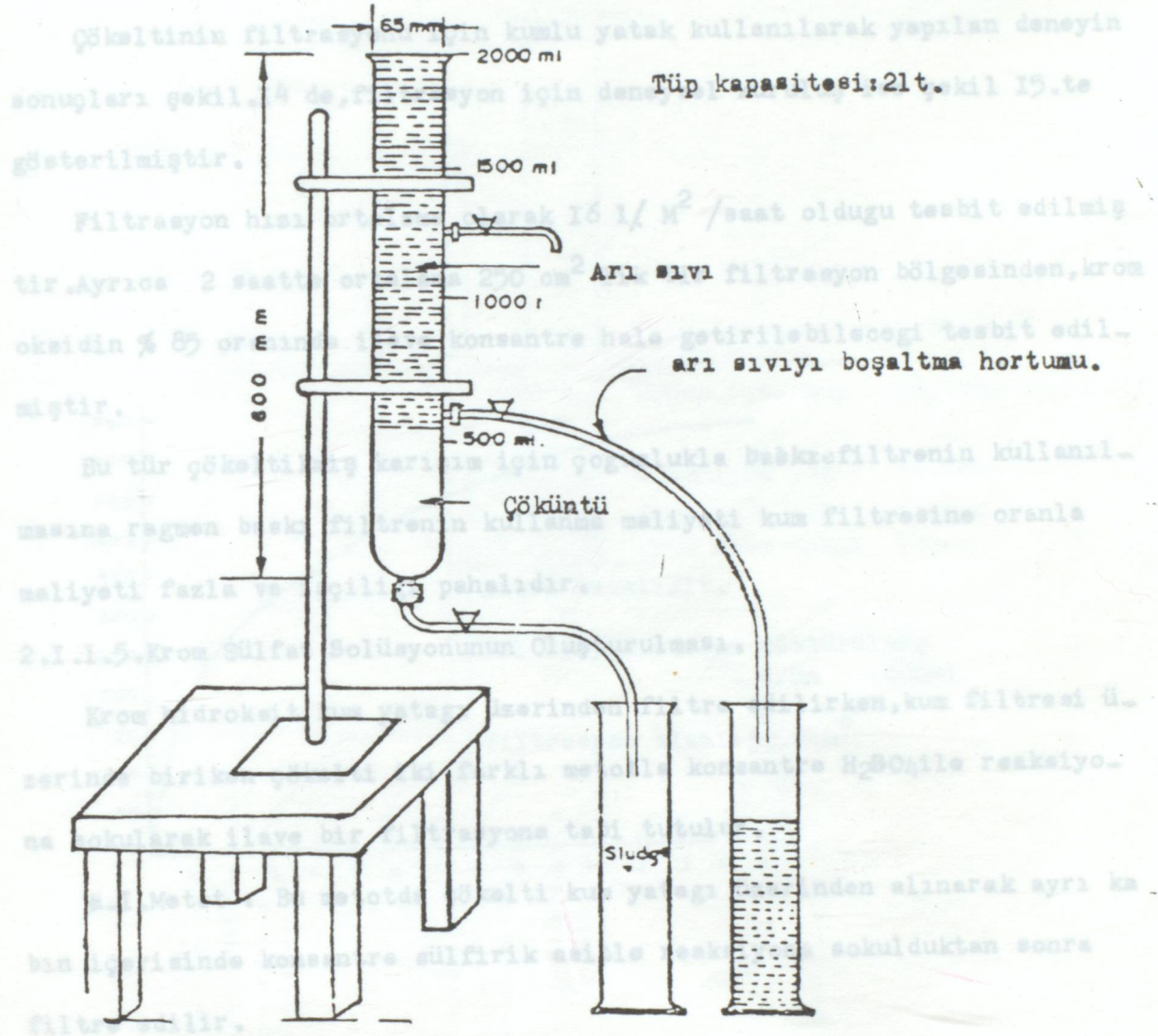


Saat olarak zaman

Şekil.12.Dinlendirme metoduyla Çöktürme.

Şekil.13.Çöktürme işlemi için Deneysel Kuruluş.

2.1.1.4. Xaveş Kum Filtresiyle Kromhidroksidin Konsantre Hale Getirilmesi



Bu durumda ki elde etme oranının % 68 ve filtrasyon hızında $400 \text{ l/m}^2/\text{saat}$ olduğu tesbit edilmiştir. Şekil.16.

B. II. Metot: Bu metot da çökelti doğrudan doğruya aynı yatağın üzerinde konsantre sülfirik asitle reaksiyona sokularak ilave filtrasyon yapılmaktadır. Bu metotda çökelti kum yatağından alınarak ayrı kabın içerisinde konsantre sülfirik asitle reaksiyona sokulduktan sonra filtrasyon yapılır.

Şekil.13. Çöktürme işlemi için DeneySEL Kuruluş.

1. metot da fazladan içilme ve bir kaba ihtiyac vardır ayrıca çökeltiyi filtre yatağından alırken bir miktar çökelti kaybı meydana gelir. 2. metotda düşük filtrasyon hızına rağmen yeniden elde etme işlemi birinci.

metotda düşük filtrasyon hızına rağmen yeniden elde etme işlemi birinci.

2.1.1.4.Yavaş Kum Filtresiyle Kromhidroksidin Konsantre Hale Getirilmesi

Çökeltinin filtrasyonu için kumlu yatak kullanılarak yapılan deneyin sonuçları şekil.14 de,filtrasyon için deneysel kuruluş ise şekil 15.te gösterilmiştir.

Filtrasyon hızı ortalama olarak $16 \text{ l} / \text{M}^2 / \text{saat}$ olduğu tesbit edilmiştir.Ayrıca 2 saatte ortalama 250 cm^2 lik bir filtrasyon bölgesinden,krom oksidin % 85 oranında ilave konsantre hale getirilebileceği tesbit edilmiştir.

Bu tür çökeltilmiş karışım için yoğunlukla bakkrefiltrenin kullanılmasına rağmen baskı filtrenin kullanma maliyeti kum filtresine oranla maliyeti fazla ve işçiliği pahalıdır.

2.1.1.5.Krom Sülfat Solüsyonunun Oluşturulması.

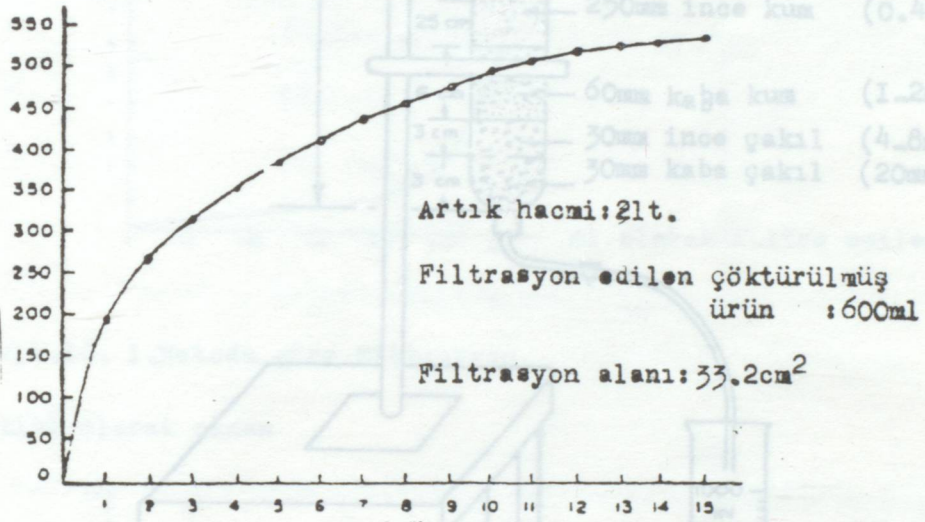
Krom hidroksit kum yatağı üzerinden filtre edilirken,kum filtresi üzerinde biriken çökelti iki farklı metotla konsantre H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak ilave bir filtrasyona tabi tutulur.

a-I.Metot : Bu metotda çökelti kum yatağı üzerinden alınarak ayrı kabın içerisinde konsantre sülfirik asitle reaksiyona sokulduktan sonra filtre edilir.

Bu durumda ki elde etme oranının % 88 ve filtrasyon hızının $400 \text{ l} / \text{m}^2 / \text{saat}$ olduğu tesbit edilmiştir.Şekil.16.

b-II.Metot : Bu metot da çökelti doğrudan doğruya aynı yatağın üzerinde konsantre sülfirik asitle reaksiyona sokularak ilave filtrasyon yapılır.Yeniden elde etmenin % 90 oranında ve filtrasyon hızının da sadece $100 \text{ l} / \text{m}^2 / \text{saat}$ tir.Şekil.17.

I.metot da fazladan işçilige ve bir kaba ihtiyaç vardır ayrıca çökeltiyi filtre yatağından alırken bir miktar çökelti kaybı meydana gelir.2. metotda düşük filtrasyon hızına rağmen yeniden elde etme işlemi birinci-



Şekil.I4. Kum Yatağı Kullanılarak Çöktürülmüş Karışımın Filtrasyonunun zamanla değişimi.

winden çok daha kolay ve ekonomiktir. Bu düşük maliyetle maksimum krom ü
rünü elde etmek için konsantrasyonun her litresi için 200ml konsant
sülfirik asit kullanılmaktadır.

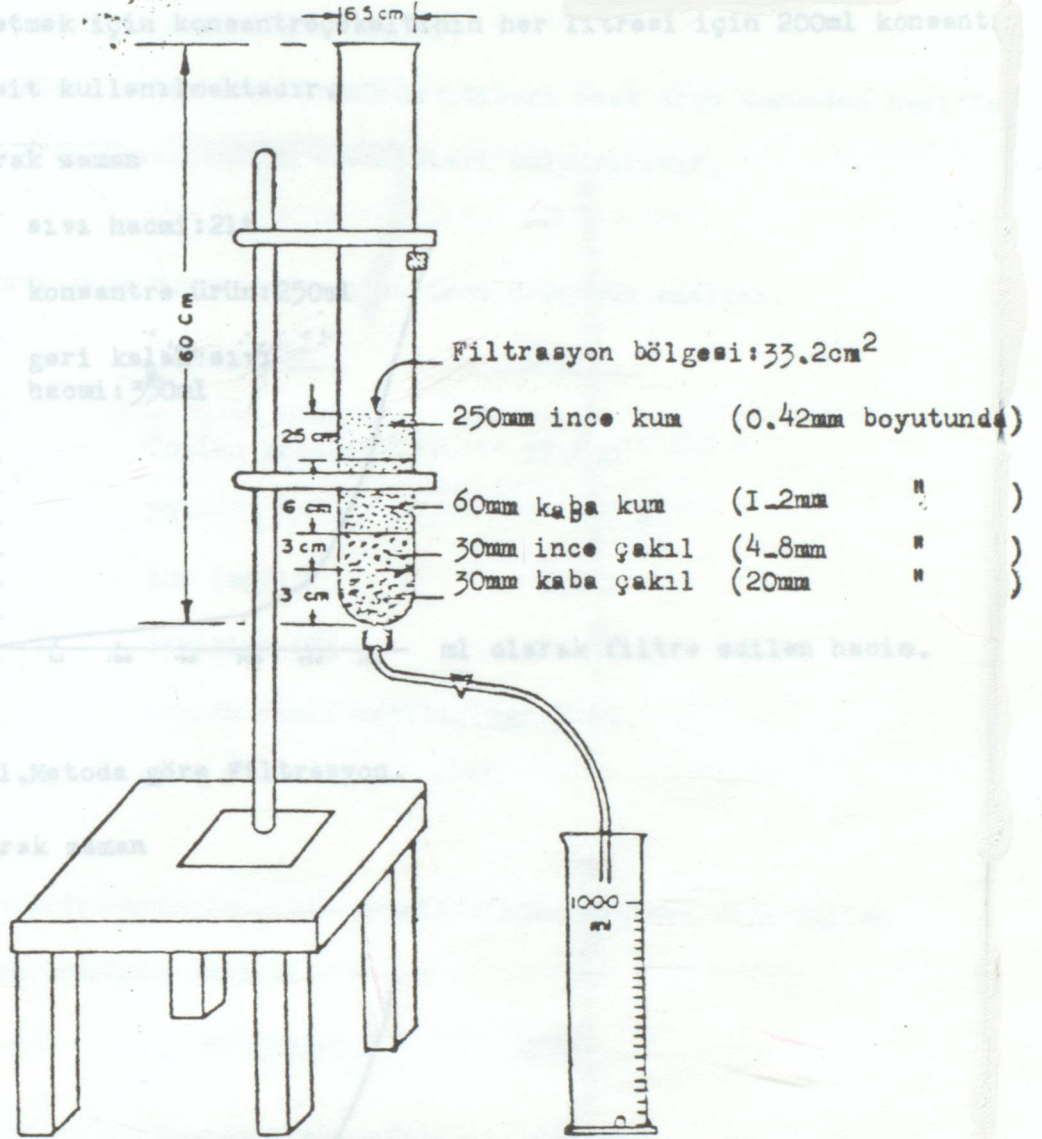
Dakika olarak zaman

sıvı hacmi: 200

konsantrasyon: 300

geri kalma sıvı

hacmi: 300ml



Şekil.16. 1. Metoda göre Filtrasyon.

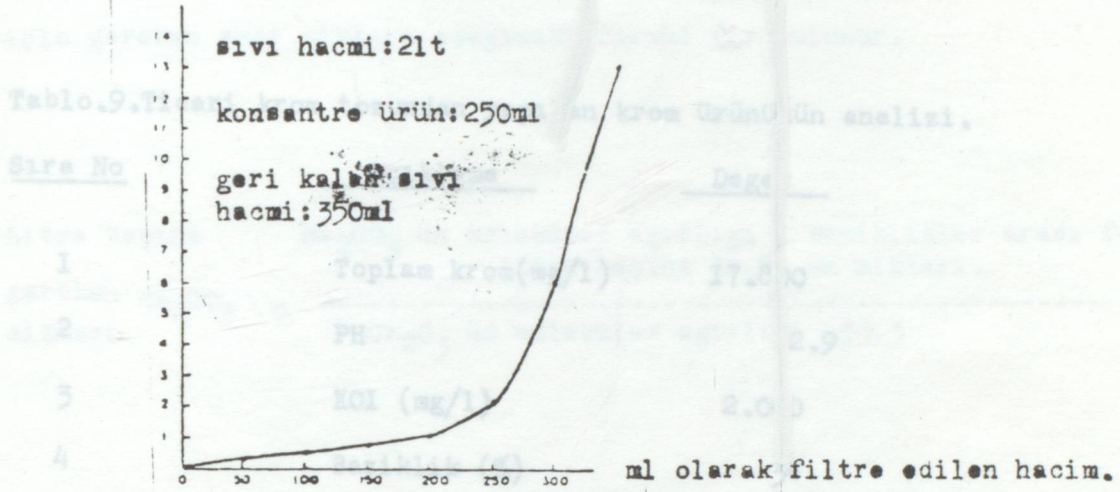
Dakika olarak zaman

Şekil.15. Filtrasyon İçin Deneysel Kuruluş.

Şekil.17. 11. Metoda göre Filtrasyon.

sinden çok daha kolay ve ekonomiktir, En düşük maliyetle maksimum krom ü
rünü elde etmek için konsantre çökeltinin her litresi için 200ml konsantre
sülfirik asit kullanılmaktadır.

Dakika olarak zaman



2.1.1.6.Yeniden Elde Edilen Krom Ürününün Özellikleri ve Ticari

Krom Tozuyla Karşılaştırılması.

Yeniden elde edilen krom ürününde, ticari esas krom tozundan hazırlanan orjinal krom çözeltisinin özellikleri bulunmalıdır.

İçin gereken soda miktarı aşağıdaki formül ile bulunur.

Tablo.9.Ticari krom tozundan yapılan krom ürününün analizi.

Sıra No	Açıklama	Değer
1	Toplam krom(mg/l)	17.800
2	PH	2.9
3	KOI (mg/l)	2.000
4	Baziklik (%)	34
5	Toplam asılı katılar(mg/l)	65

Tablo.10.Konsantre kromhidroksit çökteltisinden yeniden elde edilen Krom ürününün analizi.

Sıra No	Açıklama	Değer
1	Toplam krom(mg/l)	26.000
2	PH	0.5
3	KOI (mg/l)	1.600
4	Baziklik (%)	0
5	Toplam asılı katılar(mg/l)	26.4
6	T.sertlik.CaCO ₃ olarak.	126
7	Klorür Cl (mg/l)	145
8	Amonyum Azotu (mg/l)	8.25

Tablo 9 ve 10 un karşılaştırılmasında yeniden elde edilen üründe Cr^{3+} konsantrasyonu 26.000 mg/l olarak çok yüksek krom konsantrasyonuna sahip olduğu tesbit edilmiştir. Fakat baziklik ve PH değeri çok düşüktür. Baziklik istenen seviyeye soda ile ayarlanır. Baziklığın ayarlanması için gereken soda miktarı aşağıdaki formül ile bulunur.

$$\text{Litre başına gereken } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ miktarı} = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ ün moleküler ağırlığı} \cdot \text{Baziklikler arası fark.} \cdot \text{Litre başına } \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ ün miktarı.}}{\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ ün moleküler ağırlığı} \cdot 33,3}$$

Bu ayarlama yeniden elde edilen kromun her litresi için yaklaşık 20 gr. soda kullanılır. Ayarlanan krom çözeltisinin bazikliği % 34 ve PH değeri 2,7'dir.

Bu yeniden elde edilen krom çözeltisinin özellikleri, ticari krom tozu ile karşılaştırıldığında, krom kullanımındaki ticari değer yaklaşık % 70 ile etkinliğinin aynı olduğu anlaşılmıştır.

Özet olarak; kullanılmış krom debagat solüsyonlarında ki krom iyonları üç değerli şekildedir. Kromun geri elde edilmesi PH ayarlaması ve çöktürme yoluyla yerine getirilir.

Şekil.18.de Kireçle kromun geri elde edilmesinde kromun geri elde edilmesinin PH'la değişimi verilmiştir. Kireç kullanılarak PH:6.6 değerinde % 98 oranında geri elde edilmesi mümkündür. NaOH , Na_2CO_3 , $\text{NH}_4(\text{OH})$ gibi alkaliler kullanılarak hidroksit şeklinde kromun geri elde edilmesi mümkün iken, kromun en ekonomik geri elde edilmesi kireçle olur.

Katı maddeleri; eritme sıvıları içerisinde mevcut olan baziklik ve krom

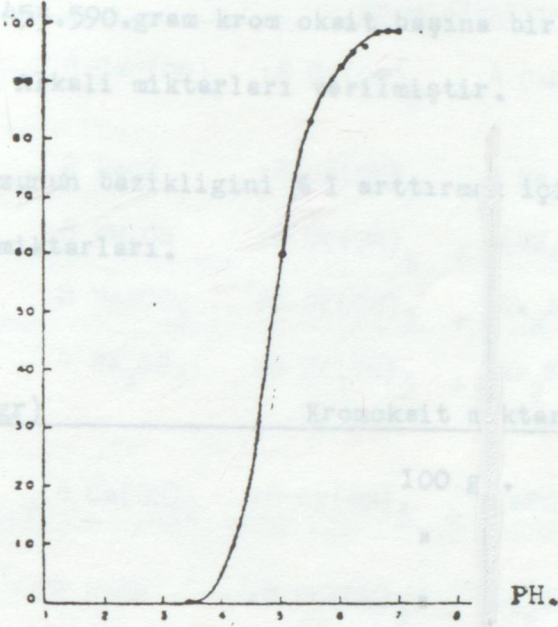
miktarı, kromu çöktürmek için gerekli alkali miktarını belirler. Bu sıvı genellikle % 50 baziklikten fazladır.

2.1.2.2. Baziklikten Giderilen krom oranı

Aşağıda bazikliği 45-590 gram krom oksit başına bir unite tutarında arttırmak için gereken alkali miktarları verilmiştir.

Tablo.II. Bazik krom tuzunun bazikliğini 1 arttırmak için gereken Alkali madde miktarları.

Alkali	Miktarı (gr)	Kromoksit miktarı.
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.50	100 g.
NaOH	1.60	
$\text{NH}_4(\text{OH})(\text{XICO})$	1.40	
NaHCO_3	3.30	
Na_2CO_3	2.10	



Şekil.I8. Kromun geri elde edilmesinin PH la değişimi.

2.1.2. ALKALİ İLAVESİYLE ÇÖKTÜRME

2.1.2.1. Genel

Bu araştırma R.A. Hauck tarafından 1972 yılında yapılmıştır. (6).

Yeniden kullanım için istenilen baziklikte bir üretim hazırlamak için aşağıdaki işlemler yapılır.

Deri kazıntıları gibi bazı kirleticiler, artık sıvıdan eleme, filtreleme veya eriyiği çöktürerek ayrılabilirler.

Katı maddeler; eritme sıvısı içerisinde mevcut olan baziklik ve krom

Tablo.I2.Bazik krom sülfat ve alkaliden krom hidroksitinin orantılı

miktarı,kromu çöktürmek için gerekli alkali miktarını belirler. Bu sıvı genellikle % 50 baziklikten fazladır.

2.1.2.2.Baziklığın artırılması.

Aşağıda bazikliği 453.590.gram krom oksit başına bir ünite tutarında arttırmak için gereken Alkali miktarları verilmiştir.

Tablo.II.Bazik krom tuzunun bazikliğini % I arttırmak için gereken

Alkali madde miktarları.

Alkali	Miktarı (gr)	Kromoksit miktarı.
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1.50	100 gr.
NaOH	1.60	"
$\text{NH}_4(\text{OH})(\%100)$	1.40	"
NaHCO_3	3.30	"
Na_2CO_3	2.10	"

2.1.2.3.Bazik krom sülfat ve Alkaliden Krom hidroksitinin orantılı olarak

teşekkülü.Tablo.I2.

Baziklığın azaltılması ve sıvının krom çöktürülmeden kullanılması istendiğinde,uygun miktarda sülfirik asit ilave edilir.Bu tür bir sistemin bazikliğini % I azaltmak için krom oksidin 453.590.gramı başına 9.5-9.9 kilo asit gerekmektedir.

-Çöktürme oranı.

-Çöktürme hacmi

-PH

8 veya daha az bir PH değerinde krom çöktürme fakat kalıyarak sıvıya

Tablo.12.Bazik krom sülfat ve alkaliden krom hidroksitin orantılı olarak meydana gelen reaksiyon formülleri.

Baziklik	Krom çökeltisi
$\text{Cr}_8(\text{OH})_{16}(\text{SO}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 4 \text{Ca}(\text{OH})_2$ (% 66,66 Baziklikte)	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 4 \text{CaSO}_4$
8 NaOH	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 4 \text{Na}_2\text{SO}_4$
8 NH_4OH	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
8 NaHCO_3	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 - 8\text{CO}_2$
4 Na_2CO_3	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 - 4\text{CO}_2$
$\text{Cr}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 6 \text{Ca}(\text{OH})_2$ (% 50 baziklikte)	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{CaSO}_4$
12 NaOH	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4$
12 NH_4OH	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
12 NaHCO_3	$: 8\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 - 12 \text{CO}_2$
6 Na_2CO_3	$: 8 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 - 6\text{CO}_2$

2.1.2.4.Çöktürücü eklenmesi

Kromu, kromoksit olarak çöktürmek için gerekli çökelticinin seçilmesi aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- Çöktürücünün maliyeti.
- Reaksiyon mamülleri,
- Çöktürme oranı,
- Çökelti hacmi
- PH

8 veya daha az bir PH değerinde krom çöker fakat kalsiyum eriyikte

kalır. 9.5 PH 'ın üzerinde toplam şartlara bağlı olarak krom çöker sonuçta krom eriyebilir tipte olur. Amonyumhidroksit için optimum PH 'ın 9.1 ve Sodyumhidroksit içinde PH 'ın 10 olduğu hakkında kanıtlar vardır.

öktürme şartları

-Alkalinin yavaşça eklenmesi

-Çökme için sürebırakılması

-60-70°C ısı sağlanması.

Filtre;ökelti sıvı fazından ayrılırken katı maddelerin konsantrasyonunu maksimuma çıkarmak için döner kasnaklı bir vakum ünitesi kullanılabılır.

2.1.2.5.Sülfirik asitle çözmek

Nemli çökeltiyi yeniden çözmek için ısı ile çalkalama yapılırken uygun miktarda sülfirik asit ilave edilir. Belirli bir baziklik sağlanması için krom hidroksiyle reaksiyona girecek sülfirik asit miktarı ile ilgili denklem aşağıdadır.

Asit (g/l) 3.4 1.90 3.6 2.9

P₂O₅ (g/l) 0.25

Tablo.I3.Kromoksidin sülfirik asit ile özölmesi.

Kromun geri kazanılması	Baziklik % de
$8 \text{ Cr(OH)}_3 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{SO}_4)_{12} + 24\text{H}_2\text{O}$	0
$8 \text{ Cr(OH)}_3 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_9 + 18\text{H}_2\text{O}$	25
$8 \text{ Cr(OH)}_3 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_8 + 16\text{H}_2\text{O}$	33.33
$8 \text{ Cr(OH)}_3 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_7 + 14\text{H}_2\text{O}$	41.66
$8 \text{ Cr(OH)}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_8(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_6 + 12\text{H}_2\text{O}$	50

İhtiya stakte aynı zamanda artık sıvıdaki her lkg Cr₂O₃'ün bazikliğini % 1.arttırarak için gerekli çökelti ve terkip miktarlarını vermektedir.

2.1.3.ÇEŞİTLİ ARTIK KROM SIVILARINDA BAZI ÇÖKTÜRÜCÜLERİN DENENMESİ

2.1.3.1.Genel

Bu çalışma 1975 yılında Hollanda'da ki TNO dericilik Enistütüsünde J.S.A.Langerwerf, J.C.Dewijs, H.H.A.Pelckmans ve R.C.Koopman tarafından yapılmıştır. (8).

2.1.3.1.1.Takip edilen yol

Krom çökeltme çalışmaları için aşağıda ki değerleri taşıyan artık krom sıvısı kullanılmıştır.

Tablo.14. Artık krom sıvıları ve özellikleri

Sıvının Özellikleri	A	B	C	D	E	F
Cr_2O_3 (g/L)	5.9	7.9	2.53	5.6	10.3	6.2
Baziklik %	45.8	46	54	47.4	49.9	39.1
Formik Asit (g/l)	-	3.4	1.90	-	3.6	2.9
P_2O_5 (g/l)	-	-	0.25	-	-	-
PH	3.5	3.7	4.2	3.5	3.7	3.9

A ve B iki değişik tabakhanenin artık sıvısıdır, C enistütü de yeni den tabaklanan pilot ölçekli artık sıvıdır, D : Yüksek bazlı ticari bir kromsülfat solüsyonudur, E : Enistütü de tabaklanan pilot ölçekli format maskeli sıvıdır, G : Bir tabakhaneeden alınmış format maskeli artık sıvıdır.

Tablo.15 te kromu çökeltmekte kullanılan çökelticilerin listesini ihtiva etmekte aynı zamanda artık sıvıdaki her 1kg Cr_2O_3 'ün bazikliğini % 1.arttırmak için gerekli çökelti ve terkip miktarlarını vermektedir.

on defada eklenir.

Tablo.15.Kullanılan Çökelticiler ve Cr_2O_3 ün 1kg nın bazıklığını % 1.art-tirmek için gerekenler.

kullanılmıştır.

2.1.3.1.4.Çökelticilerin Eklenmesiyle Yapılan Deney.

Çöktürme Vasıtası 50 - 100 Kompozisyon Bazıklık miktarın-
da %1 artması için mik.

Sodyumhidroksit	%1 NaOH çözelti.	16 gr
Kalsiyumhidroksit	%97Ca(OH) ₂	15 gr
Sodyum karbonat	%83 Na ₂ CO ₃	25 gr
Sodyum bi karbonat	%100 NaHCO ₃	33 gr
Kalsiyum karbonat	%99 CaCO ₃	20 gr
Bazik Magnezyum karbonat	%100 Mg(OH) ₂ .4MgCO ₃ .4H ₂ O	18 gr
Magnezyum oksit	%91 MgO	8.8gr

2.1.3.1.5.Sonuçların Sunulması.

2.1.3.1.2. Çökeltici Miktarı.

Çökelticiler iki ayrı miktarda kullanılabilir.

a-Teorik Miktar : Artık sıvıya o denli baz eklenecektir ki baz oranı % 100 e yükseltilecek ve teorik olarak tüm krom,kromhidroksit olarak çö-keltilebilecektir.

b-Aşırı Miktar : Artık sıvıdaki baz oranı %100 e yükseltilecektir,Ar-tık sıvıların çoğunda yaygın olan % 50 lik baz ile uygulanmaya başlandı-ğında bu teorik miktarın iki katı eklenecek durumdadır .

2.1.3.1.3.Çökelticinin İlave yapılması.

Çökeltici iki şekilde yapılır.

a-Hızlı Eklmeler : Tüm çökelti miktarı birdefada eklenir.

b-Yavaş Eklmeler : Çökelti beşer dakikalık aralıklar ile beş veya o

on defada eklenir.

Kural olarak çökteticiler katı halde ve çözelti sürekli hareket halindeyken eklenirler. Sodyum hidroksitte ise farklı olarak % 1. çözelti kullanılmıştır.

2.1.3.1.4. Çökteticilerin Eklenmesiyle Yapılan Deney.

Labaratuvarında 50 - 100 ml artık sıvı geniş bir kaba konur ve eklenen çöktürücüler ile birlikte en az yarım saatlik değişken sürelerde karıştırılırlar. Bu işlemden sonra krom hidroksit süspansiyonu dereceli bir şişeye konarak tortu çökelti seviyesi sabit aralıklarla 24 saat müddetince oluşan kromun mavi rengi kontrol edilir. İlave olunan sıvı bir kenara ayrılarak bir kaç gün müddetle ilave krom hidroksit çökeltilerinde test edilir. Eğer yüzeydeki sıvı renksiz ise ve bu zaman içerisinde hiç çökelti oluşmamışsa kromun işlem sırasında çökteldiği varsayılır.

2.1.3.1.5. Sonuçların Sunulması.

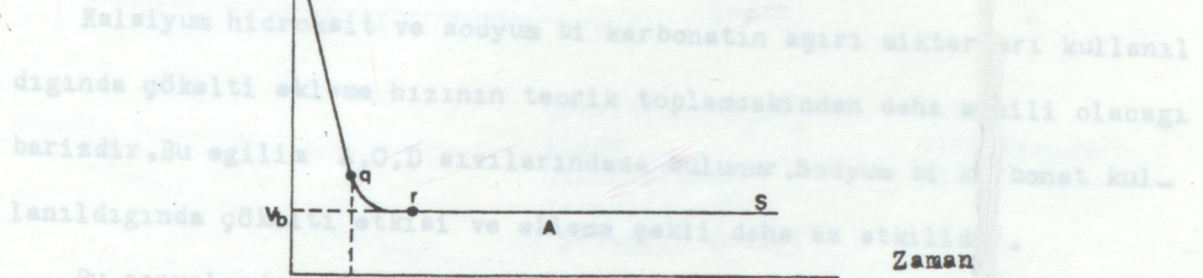
Sınıçlara genellikle çökelti egrileri şeklinde verilir, bu egrilerde oranlama V/V, bazende zamana karşı çökeltme olarak işlenir.

Şekil.19 da bu egrinin bazı ihtimal formları şematik olarak gösterilmiştir. Bu grafikte t_p nin küçük değeri ve p, q noktasının yüksek çökelti hızında ki emişi V_p nin küçük değeri ile krom çöküntüsünün yüksek yoğunlugunu dengeler.

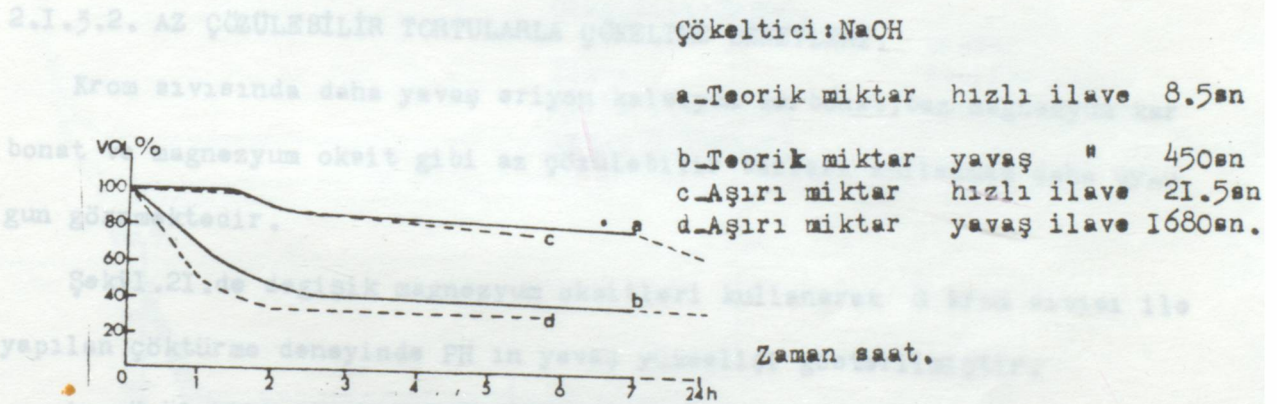
B egrisi alçak yoğunluk ile krom hidroksidin ağır çökeltisini belirtir.

Şekil 20 de ki çökelti egrileri A artık sıvısının % 1 sodyum hidroksit solüsyonu ile işlendiğinde elde edilen çökeltileri belirler. Yavaş yapılan ekleme işleminin bu çökeltide çökeltme hızını ve yoğunlugunu indireceği açıkça gösterilmiştir. (b, a egrileri ile a, c nin karşılaştırılması)

Şekil.21 Hacım % sıvısı 8 nin) kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bi karbonat gibi diğer çöktürücülerle işlendiğinde bulunan karşılaştırılabilir eğrilerin gösterilmesi.



Şekil.19.Çöktürme Egrilerinin Şematik gösterilmesi.



Şekil.20.A artı sıvısının % 1 lik NaOH çöktürmesi ile çöktürülmesi.

Şekil.2I de krom sıvısı B nin kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bi karbonat gibi diğer çökeltilerle işlendiğinde bulunan karşılaştırılabilir sonuçlarını göstermektedir.

Kalsiyum hidroksit ve sodyum bi karbonatın aşırı miktarları kullanıldığında çökelti ekleme hızının teorik toplamdakinden daha etkili olacağı barizdir. Bu eğilim A, C, D sıvılarında da bulunur. Sodyum bi karbonat kullanıldığında çökelti etkisi ve ekleme şekli daha az etkilidir.

Bu sonuçlardan şu nazariye çıkar; eğer işlem sırasında PH in yükselişi bazlarla yavaşlatılırsa krom hidroksidin çökme hızı ve yoğunluğu çoğalır. Bu ifadeye bağlı olarak bazlama hızını kesin olarak yükseltmek ve çözülebilir bazların teorik toplamını kullanmakla çökeltme işlemi için en uygun şartları sağlamak mümkündür.

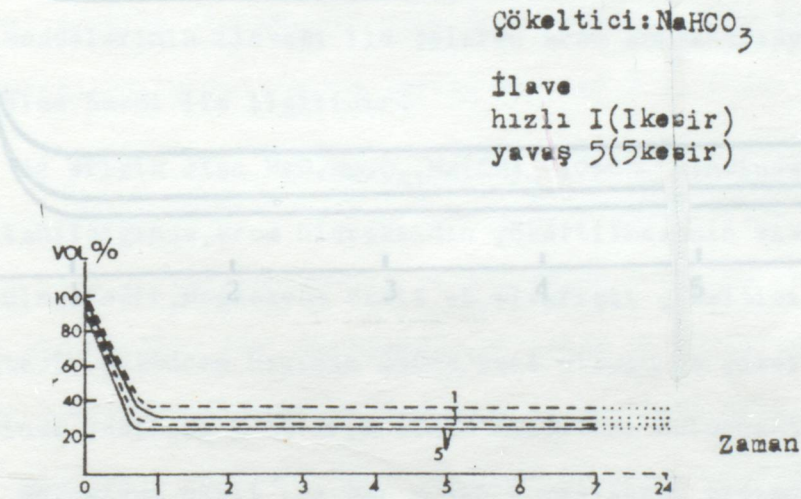
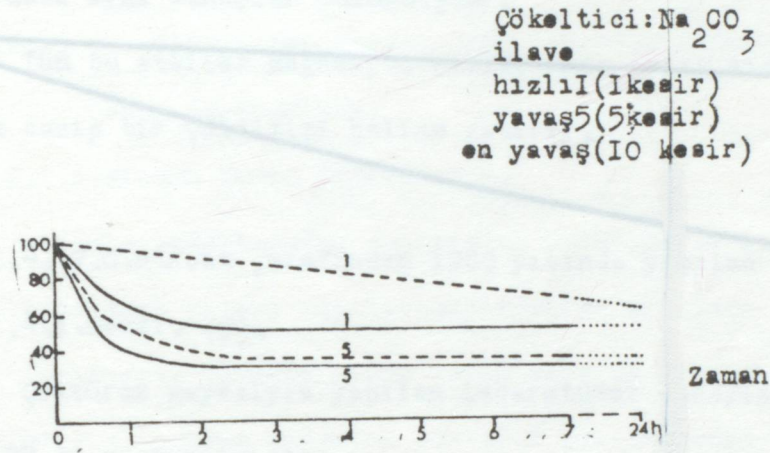
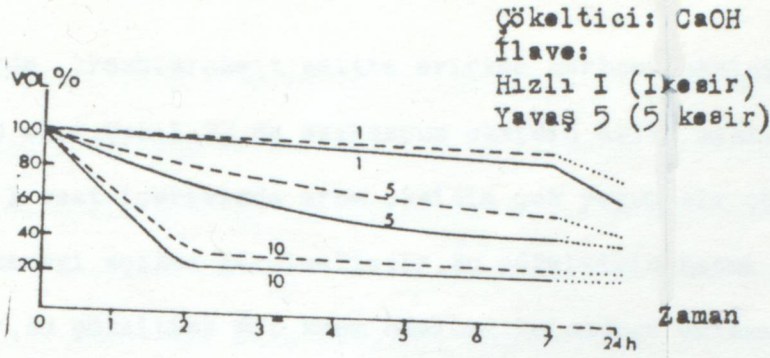
2.1.3.2. AZ ÇÖZÜLEBİLİR TORTULARLA ÇÖKELTME DENEYLERİ.

Krom sıvısında daha yavaş eriyen kalsiyum karbonat, baz magnezyum karbonat ve magnezyum oksit gibi az çözülebilir bazları kullanmak daha uygun görünmektedir.

Şekil.2I.de değişik magnezyum oksitleri kullanarak G krom sıvısı ile yapılan çöktürme deneyinde PH in yavaş yükselişi gösterilmiştir.

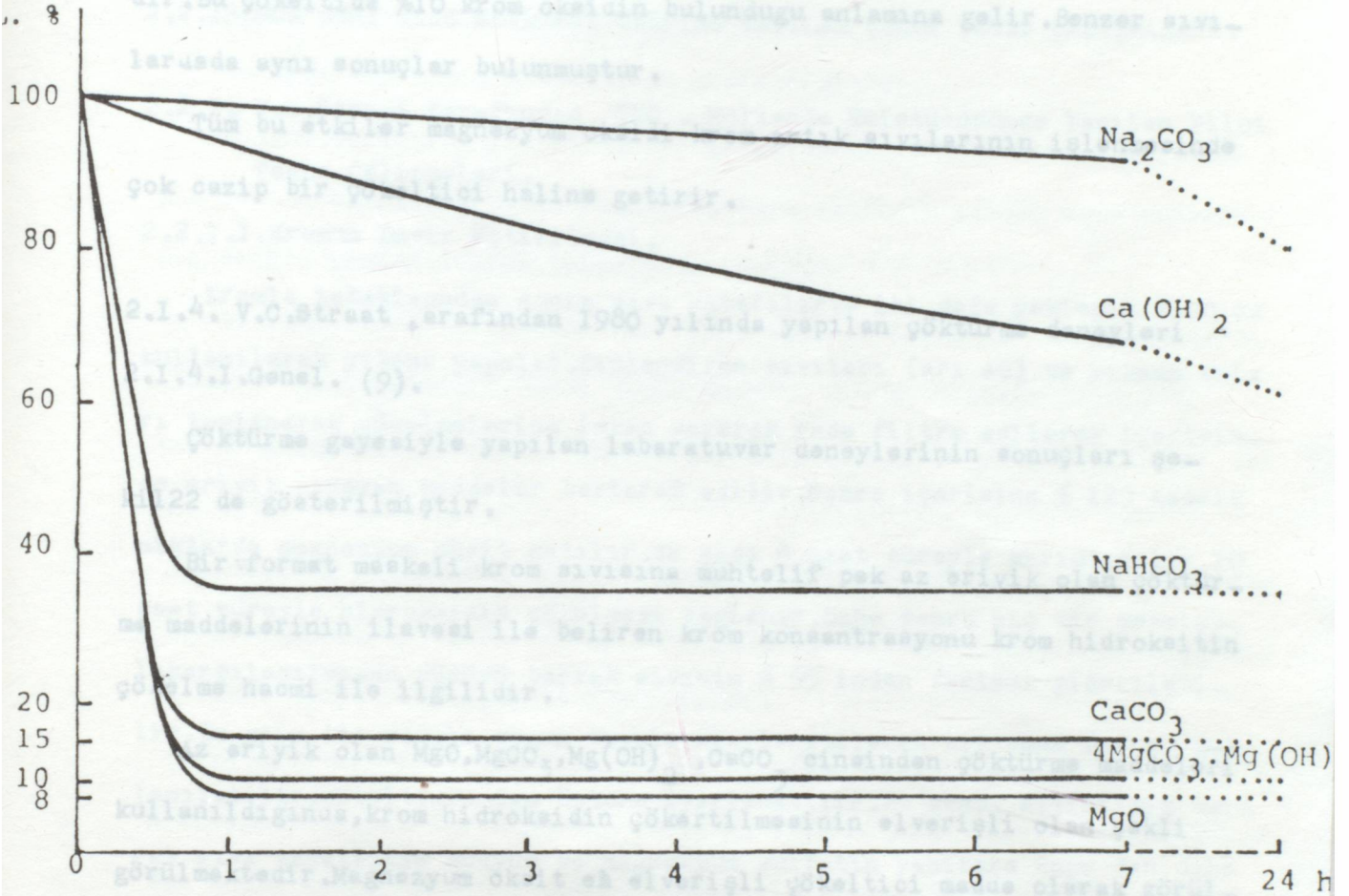
Az çözülebilir bazlar kullanıldığında krom tortularının kesin değişim durumları Şekil.22.de gösterilmiştir.

Bu durumda, B krom sıvısı işleme konulduğunda kalsiyum karbonat kullanılırsa krom çökmesi tamamlanamaz. Şekilde ki maksimum erişilebilir PH değeri çok küçüktür. Magnezyum oksit kullanıldığında, kalsiyum içeren çökeltilerde işlem sırasında ortaya çıkan çözülmeyen sulfatlarda uygulamada problemlerle karşılaşılmadan tablo 20, 2I deki yeterli yüksek olmayan PH değerlerine kolaylıkla erişilebilir. Ayrıca karbonat içeren çökelti



Şekil.21.G Sıvısının Farklı MgO miktarları ile Muamelesi. 8 krom Sıvısı

lerde kromhidroksit asitte erirken karbondioksitinin oluşmasında önlen-
miş olur. Şekil. 22, de magnezyum oksidin aşırı miktarları kullanıldığında
da 1 saat içerisinde krom oksidin çok yoğun bir çökelti halinde dibe
çökeceği açıkça görülmektedir. Bu çökeltinin hacmi toplam hacmin % 10
dır. Bu çökeltide % 10 krom oksidin bulunduğu anlaşılmaktadır. Benzer sıvı-
larda da aynı sonuçlar bulunmuştur.



Şekil. 22. Aşırı Çöktürücülerin Hızla İlave Edilmesi ile B Krom Sıvı-
zularak da sı ile Muamele Edilmesi.

Bu deneylerde gerekli krom miktarının % 50 u devir ettirilen kromla

lerde kromhidroksit asitte erirken karbondioksitin oluşmasında önlenmiş olur.Şekil.22.de magnezyum oksidin aşırı miktarları kullanıldığında I saat içerisinde krom oksidin çok yoğun bir çökelti halinde dibe çökeceği açıkça görülmektedir.Bu çökeltinin hacmi toplam hacmin %8 i dir.Bu çökeltide %10 krom oksidin bulunduğu anlamına gelir.Benzer sıvılarada aynı sonuçlar bulunmuştur.

Tüm bu etkiler magnezyum oksidi krom artık sıvılarının işlenmesinde çok cazip bir çökeltici haline getirir.

2.1.4. V.C.Straat tarafından 1980 yılında yapılan çöktürme deneyleri
2.1.4.1.Genel. (9).

Çöktürme gayesiyle yapılan laboratuvar deneylerinin sonuçları Şekil22 de gösterilmiştir.

Bir vformat maskeli krom sıvısına muhtelif pek az eriyik olan çöktürme maddelerinin ilavesi ile beliren krom konsantrasyonu krom hidroksitin çökelme hacmi ile ilgilidir.

Az eriyik olan MgO , $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ cinsinden çöktürme maddeleri kullanıldığında,krom hidroksidin çökertilmesinin elverişli olan şekli görülmektedir.Magnezyum oksit en elverişli çökeltici madde olarak görülmektedir.Çöktürme hızının 250mm/saat olduğu ve çökertme maddesinin içerisinde yaklaşık % 10 krom oksit muhtevası bulunmaktadır.

Magnezyum oksit ile bir muamele yapılarak ardından da kromhidroksidin çökertilmesi suretiyle kromun tamamen alınması mümkündür.Çöktürmeden sonra arı sıvının dökülmesinden sonra krom sülfirik asit içerisinde çözümlenerek debag işleminde tekrarı kullanılır.

Bu deneylerde gerekli krom miktarının % 30 u devir ettirilen kromla

ikame edilmiş, krom sıvısı bileşiminde değişimler olmadığı gibi taze krom debaglama sıvısı ile bir tabaklamaya kıyasla derinin ne fiziksel nede gözle görülen vasıflarında değişiklikler olmadığı anlaşılmıştır.

2.2.KROMUN GERİ ELDE EDİLMESİ ÜZERİNE YAPILAN PİLOT TESİS ÇALIŞMALARI.

2.2.1. V.C.Straat tarafından TNO - Hollanda Enistütüsünde Yapılan Pilot Tesis Çalışmaları.

2.2.1.1.Kromun Devir Ettirilmesi.

Kromla tabaklamadan sonra sıvı aktarılır ve iki defa yaklaşık %100 su kullanılarak yıkama yapılır. Dinlendirme sıvıları (arı su) ve yıkama suları toplanarak çökelmelerine imkan vererek yada filtre edilerek içerisinde eriyik olmayan maddeler bertaraf edilir. Sonra içerisine % 125 teorik miktarda magnezyum oksit katılır. Ve sıvı 4 saat süreyle karıştırılır 10 saat süreyle hidroksidin çökmesi sağlanır. Daha sonra hiç bir meseleyle karşılaşılmadan yüzücü berrak sıvının % 95 inden fazlası giderilebilir. Bu gaye ile mesela uygun boyuta ayarlanabilecek bir emme borusu kullanılabilir, çökeltinin tam üstüne ayarlanabilir. Bu eksoz ettirilmiş berrak sıvı genellikle sodyum ve magnezyum sülfatın yanısıra 2ppm den daha az krom ihtiva eder. Hesaplanan miktarda ki sülfirik asit in katılmasından sonra kromhidroksidi yaklaşık 15 dakikada erir. Bunun üzerine bir %30 bazlıga haiz yaklaşık beher litrede 50 gr. kromokside haiz krom sıvısı elde edilir.

TNO - Hollanda Devletlik Enistütüsü tarafından beş tabakhanede yapılan onbeş deneyden alınan sonuçlar uygulamada kromun tekrar devir ettirilmesinin mümkün olacağını göstermiş olup, kirli su durumu dikkate alınmasa bile eger krom ikmalinin yaklaşık % 30 u tekrar devir ettirilmiş

kromla muamele edilecek olursa tabakhanelerde yıllık 1000 ton ham deri tabaklanması için ekonomik cazibe teşkil edeceği bildirilmiştir.

şekilde tekrar devir ettirilemez.

2.2.1.2.TNO -Hollanda Dericilik Enüstütü'sü Metodunun Bir Krom Debagat Usulü ile Çalışan Fabrikaya Entegrasyonu.

Bu uygulama şekli şekil.23.te gösterilmiştir.

Yıkama,Kireçleme işlemlerinden gelen sular sülfürlerin giderilmesi için okside edilmekte ve hidro klorik veya sülfirik asidin asit muamelesi ile eriyik proteinlerden temizlenmektedir.

2.2 Bu usule göre derilerin beher tonu için yaklaşık $5M^3$ kirli suyun damıtılması gerekmektedir.Bunun yapılmasıyla $0.4 M^3$ protein çamuru ve $4.6 M^3$ yüzücü madde üretilmektedir.Prensip olarak bu yüzücü maddeler tekrar devir ettirilebilir.

Kirecini alma,kirli suyun damıtılması işlemi suları çok az kirli durumdadır.Bunların tekrar devir ettirilmesi mümkündür.Ayrıca basit şekilde kanalizasyonda deşarj edilebilirler.

Krom debagatın sarf edilmiş suları,magnezyum oksit yardımıyla kromdan temizlenebilirler.Krom hidroksid i,sülfirik asit içerisinde çözdükten sonra debag işleminde tekrar kullanılmaktadır.Bu su çok az kirlenmektedir,sonsuz olarak ya kanalizasyona deşarj edilebilir yahut yeniden devir ettirilebilir.

Tekrar debaglama suları organik madde ihtiva eder bu sivilar bileşimlerine dayanılarak dogrudan dogruya kanalizasyona deşarj edilebilecekleri gibi krom muhtevalarida çökertilebilir.Şayet çok az organik madde bulunuyorsa ve orantılı olarak yüksek miktarda krom varsa bu sivilar krom debagat sivilarıyla birlikte magnezyumoksitle muamele yapılabilirler.

Şekil.23.TMO usulünün Tabakhaneye Uygulanması

Fazla organik kirlenme esnasında ayrı bir krom çökertilmesinin yapılması gereklidir. Bu anda üretilen çamurda mevcut bulunan krom basit şekilde tekrar devir ettirilemez.

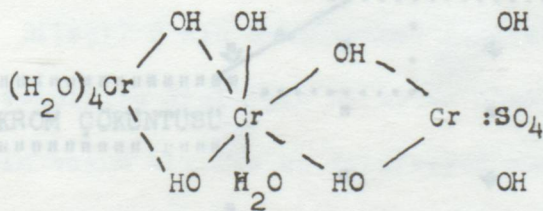
Şekil.23.te bir ton ham deri için yaklaşık 11 M^3 kirli suyun damıtılması gereklidir ve 6 M^3 akışkan tekrar kullanılabilmektedir.

2.2.2.J.W.Robinson,J.W.Howard Tarafından yapılan Çalışma.

2.2.2.1.İşlemin Genel Tanımı.

İşlemden yaklaşık 3-4 PH arasında bir debaglama uygulamasındaki akışkan içerisindeki post parçalarını çıkarmak için elekten geçirilir ve Chroma gın no 1 adı verilen madde ile muamele edilir. Bu son aşamada aşağıda ki yapısal formülde belirtilen aşırı ölçüde erimeyen bazik krom sülfatın oluşumu aşama yoluyla meydana gelmektedir.(diyagram A).

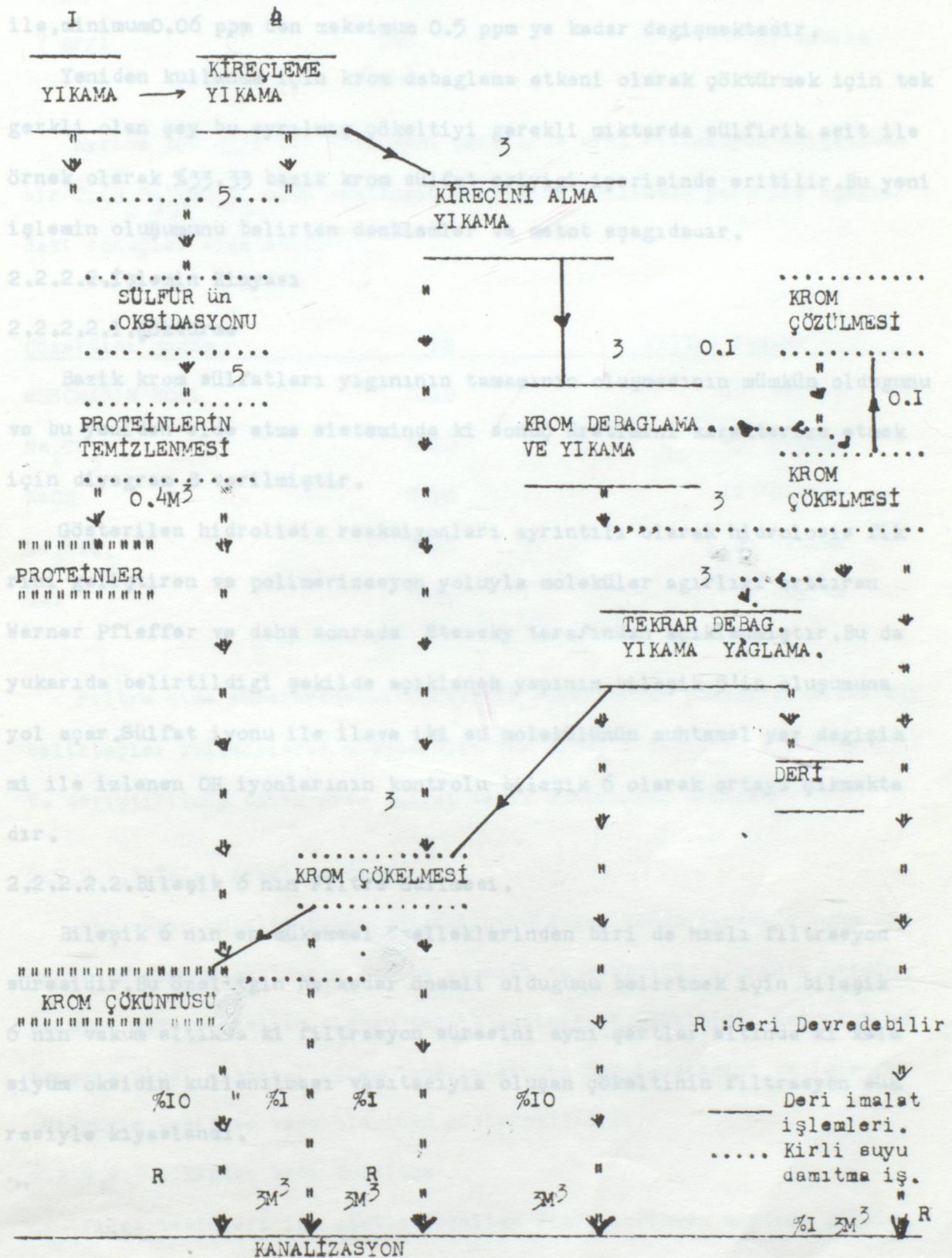
Bu değişmiş bazik krom sülfatı PH'ı altıdan yüksek sulu eriyiklerde kesinlikle erimemektedir. Oldukça yoğun ve tanecikli olup çöker ve 15 dakika içerisinde başlangıç hacminin yaklaşık 1/10'nu alır.



M.A.824 gr.

Diyagram.A

Şekil.23.TNO usulünün Tabakhaneye Uygulanması



Çökeltinin ayrılması basit bir boşaltma, filtre etme vasıtasıyla yapılır. Suyun üzerinde yüzen sıvının krom içeriği yaklaşık 0.1 ppm 'e ortalama değer ile, minimum 0.06 ppm den maksimum 0.5 ppm ye kadar değişmektedir.

Yeniden kullanma için krom bağlama etkeni olarak çöktürmek için tek gerekli olan şey bu ayrılmış çökeltiyi gerekli miktarda sülfirik asit ile örnek olarak %33.33 bazik krom sülfat eriyiği içerisinde eritilir. Bu yeni işlemin oluşumunu belirten denklemler ve metot aşağıdadır.

2.2.2.2. İşlemin Kimyası

2.2.2.2.1. Çöktürme

Bazik krom sülfatları yığınının tamamının oluşmasının mümkün olduğunu ve bu yeniden elde etme sisteminde ki sonuç üretimini karakterize etmek için diyagram B verilmiştir.

Gösterilen hidrolisis reaksiyonları ayrıntılı olarak hidrolisis fikrini geliştiren ve polimerizasyon yoluyla moleküler ağırlığı arttıran Warner Pfeiffer ve daha sonrada Steasky tarafından açıklanmıştır. Bu da yukarıda belirtildiği şekilde açıklanan yapının bileşik 5'in oluşumuna yol açar. Sülfat iyonu ile ilave iki su molekülünün muhtemel yer değişimi ile izlenen OH iyonlarının kontrolü bileşik 6 olarak ortaya çıkmaktadır.

2.2.2.2.2. Bileşik 6'nın Filtre Edilmesi.

Bileşik 6'nın en mükemmel özelliklerinden biri de hızlı filtrasyon süresidir. Bu özelliğin ne kadar önemli olduğunu belirtmek için bileşik 6'nın vakum altında ki filtrasyon süresini aynı şartlar altında ki kalasium oksidin kullanılması vasıtasıyla oluşan çökeltinin filtrasyon süresiyle kıyaslandı.

2.2.2.2.3.1. Kepten kaba boşaltma

Pilot tesisleri iki abatta boşaltma sistemlerinden meydana gelir.

Deşarj Sıvısı	Çökeltici madde	Filtre Süresi
Krom Muhtevası		
7 gr/l	CHROMAGIN NO:I	3 dakika
7 gr/l	CaO	87 dakika

Ayrıca 200 mg/l lik sıvı aynı şartlarda aynı filtrasyon bölgesinde bir $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_3$ olan başlangıç eriyigini kullanmak yolu ile aşağıdaki sonuçlar elde edilir.

Çökeltici Madde	PH	Filtre Zamanı
CHROMAGIN NO:I	8.10	45 saniye
Na_2CO_3	8.10	45 dakika
NaOH	8.10	12 dakika
Na_2SiO_3	8.10	7 dakika
CaO	8.10	9 dakika

Filtre etme sürelerindeki farklılık yukarıda ki yüksek alkaliniteli belirteçler kullanılarak oluşturulan bir çökelti muhtemel bir eriyiktir. Ve değiştirilmiş bazik krom sülfat değil muhtemelen kromoksittir.

2.2.2.2.3.İşlem Araştırmaları

Chromagin çökelti teknolojisini uygularken kromu ayırma için bir kaptan diğerine akıtmanın filtre etmenin ve santrifüj yapmanın hepsinde aynı derecede etkin olduğu tesbit edilmiştir. Çökeltinin yoğunluk ve tanecik cinsi kimyasal işlem taneciklerinin uygulanacağını ve işlemin bütünüyle basit ve sade olduğunu göstermektedir.

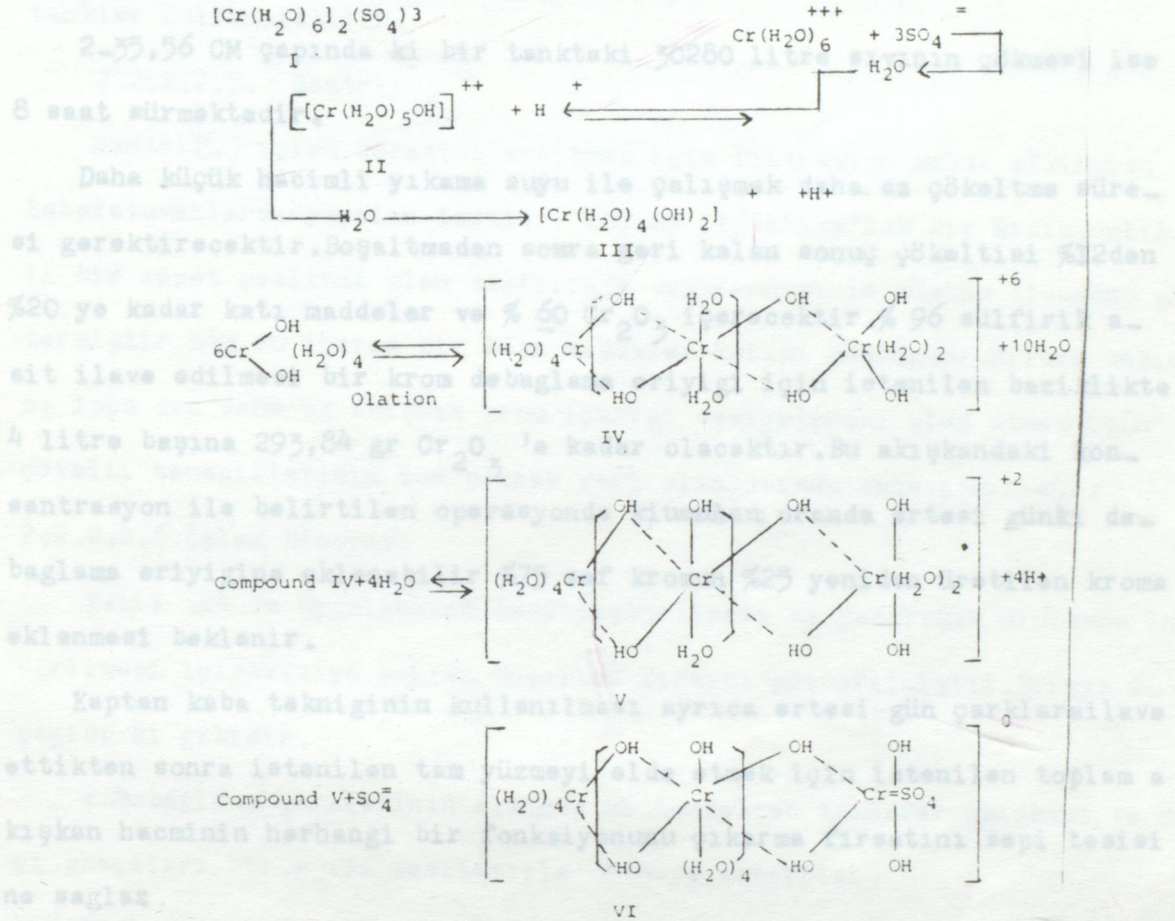
2.2.2.2.3.1.Kaptan kaba Boşaltma

Pilot tesisleri iki ebatta boşaltma sistemlerinden meydana gelmiş.

tir. Biri 757 litre kapasitesinde diğeri 7570 lt.kapasitesindedir.Çö-
keltinin sette bir otuz santimetre oranında orjinal ağırlık hacminin
%10-12 sine ulaştığı tesbit edilmiştir.Bu oranın tipik ebatları aşağı-
dadır.

1-35,56CM.gapında bir tankta ki 13140 lt sıvının gökmesi 4 saat al-
maktadır.

DIAGRAM B



Aşırı tuzlu su ve selenura eriyiği dengeli olarak boşaltılabilir.
Buda eritilen katıların azaltılmasını ve tuzlu su ile sülfirik asit i-
velerinin tasarruf edilmesini sağlar.

2.2.2.2.4.Filtrasyon

Yapılan testler Chromagin gökeltisinin basınçlı filtresi ve 350 su
%50 kafa maddeler içeren bir kalıp kullanılarak yapılan filtrasyonda
kolayca ayrılabilirliğini göstermiştir.Ağırlık gökeltisinin etkin bir

tir. Biri 757 litre kapasitesinde diğeri de 7570 lt.kapasitesindedir.Çö-
189,25 lt/dk.filtrasyon hızı göstermiştir.Buda sızmasıyla 1,3 saat ve 2
keltinin satte bir otuz santimetre oranında orjinal akışkan hacminin
2,6 saat filtre ederek 3789lt/gün lük bir tesiste 4 saat ve 28280 lt/gün
%10-%12 sine ulaştığı tesbit edilmiştir.Bu oranın tipik ebatları aşağı-
lük bir tesiste ise 6 saat olan filtrasyon süresini sağlar.
dadır.

Filtrasyon kullanılması hem yer ihtiyacını hemde işlen süresini
1-35,56CM.çapında bir tankta ki 15140 lt sıvının çökmesi 4 sat al-
azaltacaktır.Çöktürme ve boşaltma için geniş tipli tanklar yerine dikey
maktadır.

2-35,56 CM çapında ki bir tanktaki 30280 litre sıvının çökmesi ise
2.2.2.2.5. Santrifüj
8 saat sürmektedir.

Santrifüj işlen süresini azaltmak için filtrasyon kadar etkindir.
Daha küçük hacimli yıkama suyu ile çalışmak daha az çökeltme süre-
Laboratuvarlarda yapılan testler 189,25 lt/dakika'lık bir hızla
si gerektirecektir.Boşaltmadan sonra geri kalan sonuç çökeltisi %12den
11 bir sepet şeklinde olan santrifüje uygulanmasının mümkün olduğunu gös-
%20 ye kadar katı maddeler ve % 60 Cr_2O_3 içerecektir.% 96 sülfirik a-
tırıştır 942 su içeren bir katı maddeler kalıbi mümkündür.Filtre basın-
sit ilave edilmesi bir krom debaglama eriyiği için istenilen baziklikte
cı 1ppm den daha az akışkan krom içeriği seviyelerini elde etmek için
4 litre başına 293,84 gr Cr_2O_3 'e kadar olacaktır.Bu akışkandaki kon-
çöktelti taneceklerinin tanecikler olarak geri alınmasında daha etkilidir.
santrasyon ile belirtilen operasyonda ki miktar oranda ertesi günki de-
2.2.2.2.6.İşlem Dizaynı.
baglama eriyiğine eklenebilir %75 saf kromun %25 yeniden üretilen kroma
Şekil 24.de uygulananın basitleştirilmesi ve yatırımın minimuma in-
eklenmesi beklenir.

Kaptan kaba tekniginin kullanılması ayrıca ertesi gün çarklara ilave
dirilmesi iğintisiye edilen boşaltma dizaynı gösterilmiştir.Dizayn a-
ettikten sonra istenilen tam yüzmeyi elde etmek için istenilen toplam a
B.2.2.2.2.6.İşlem Dizaynı.
kışkan hacminin herhangi bir fonksiyonunu çıkarma fırsatını sepi tesisi
ri parçaları bir pompa vasıtasıyla depoya aktarılır.
ne sağlar

Aşırı tuzlu su ve salamura eriyiği dengeli olarak boşalt ilabilir.
Buda eritilen katıların azaltılmasını ve tuzlu su ile sülfirik asit i-
c.2.2.2.2.4.Filtrasyon
lavelerinin tasarruf edilmesini sağlar.

2.2.2.2.4.Filtrasyon

Yapılan testler Chromagin çökeltisinin basınçlı filtresi ve %50 su
re aktaran santrifüj pompa.
%50 katı maddeler içeren Bir kalıp kullanılarak yapılan filtrasyonda
ç.Çalkalayıcılar olan ve üstten açılan tipte diğ tipli fiberglas tank.reak-
kolayca ayrılabilceğini göstermiştir.Akışkan çözeltilisinin etkin bir
tür.

189.25 lt/dk.filtrasyon hızı göstermiştir.Buda sırasıyla 1.3 saat ve 2 2.6 saat filtre ederek 3785lt/gün lük bir tesiste 4 saat ve 28280 lt/gün lük bir tesiste ise 6 saat olan filtrasyon süresini sağlar.

Filtrasyon kullanılması hem yer ihtiyaçlarını hemde işlem süresini azaltacaktır.Çöktürme ve boşaltma için geniş tipli tanklar yerine dikey tanklar kullanılabilir.

2.2.2.2.5. Santrifüj

Santrifüj işlem süresini azaltmak için filtrasyon kadar etkindir. Laboratuvarlarda yapılan testler 189.25 lt/dakika'lık bir Hızın,delikli bir sepet şeklinde olan santrifüje uygulanmasının mümkün olduğunu göstermiştir %42 su içeren bir katı maddeler kalıbı mümkündür.Filtre basıncı 1ppm den daha az akışkan krom içerigi seviyelerini elde etmek için çöktürme taneciklerinin tam olarak geri alınmasında daha etkilidir.

2.2.2.2.6.İşlem Dizaynı.

Şekil .24.de uygulamanın basitleştirilmesi ve yatırımın minimuma indirilmesi içintavsiye edilen boşaltma dizaynı gösterilmiştir.Dizayn aşağıda ki gibidir.

a_Debaglama çarklarının altında ki hendekten transfer akışkanı ve deri parçaları bir pompa vasıtasıyla depoya aktarılır.

b_ Deri parçalarını ve büyük katı maddeleri çıkartmak için Bever adı verilen bir araç kullanılır.

c_Günlük akışkan hacminin 1.5 katı kapasiteye sahip fiberglas bir depolama tankı kullanılır.

d_Akışkanı bir işlem miktarı oluşturmak için depolama tankından reaktöre aktaran santrifüj pompa.

e_Çalkalayıcısı olan ve üsten açılan tipte dış tipi fiberglas tank reaktör.

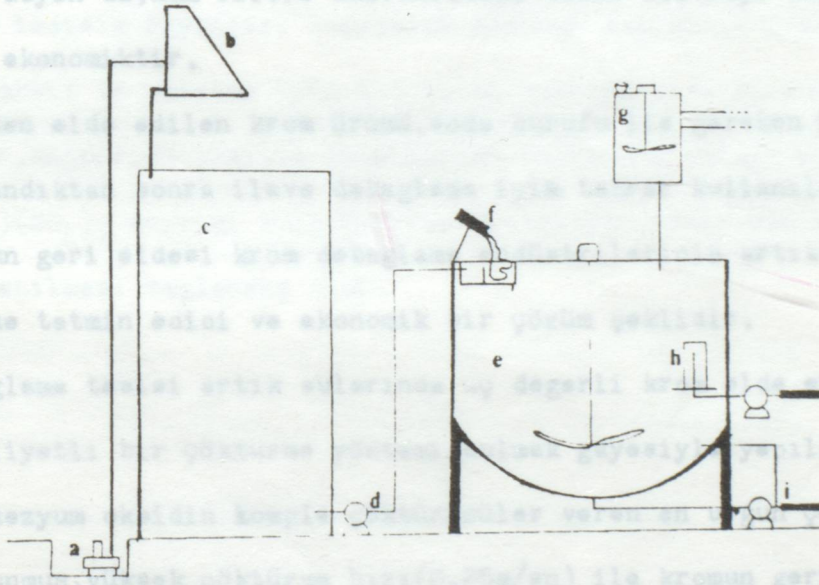
- f-Çökeltme başladıktan sonra ve akışkanın üzerinde 5,04 cm 'e yükseklik-
ta tabaka bırakmak için gerekli olduğu takdirde yağ köpürtücüsü.
g-Çalkalayıcısı olan ve önce Chromagin sonra da sülfirik asit ilave et-
mek için 757-1892,5lt.kapasitesinde karıştırma tankı.
h-Akışkanı istenilen seviyeye veya çökelti seviyesinin üstüne çıkarmak i-
çin ayarlanabilir tipte,pompa ve filtresi olan aktarma çanı.
i- CaSO_4 gibi katı maddeleri ve hazırlanan sıvı ,debaglama eriyiginde kal-
lan ince deri parçalarını çıkartmak için aktarma pompası ve filtre.
Kireç kullanılarak çökeltme işlemi yapılır. Kireçten başka çökeltici olarak
 NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH gibi alkaliler kullanılmalarına rağmen, büyük miktarda
artığı işlemek için kireç kullanmanın daha ekonomik olduğu bulunmuş-
tur.

Filtrasyon da, kireç filtre kullanılması veya filtrasyon kuyusuyla daha
basit ve ekonomiktir.

Yeniden elde edilen krom derisi, kireç kullanılarak 50% bazikli-
ge ayarlandıktan sonra ilave debaglama işi ile kullanılmaktadır.

Kromun geri elde edilmesinde krom derisi kullanılarak elde edilen krom derisi
problemine tetanizasyon ve ekonomik bir çözüm gelmiştir.

Debaglama işlemi artık sülfirik asit değeri düşük krom derisi ile
düşük maliyetli bir yöntemle gerçekleştirilebilir. Bu işlem için gerekli
maddeler, magnezyum oksit ve kireç (CaO) ile kromun geri elde edil-
diği bulunmuştur. Yüksek çökeltme hızı (0,35g/sn) ile kromun geri elde edil-
mesinde filtrasyon yöntemi kullanılmaktadır.



Şekil.24. İşlem Dizaynı.

SONUÇLAR

Ben Türkiye için kromun geri elde edilmesinde aşağıda ki metodu
3. Kromun geri elde edilmesinde; iyon değiştirme, post artığı, aktif karb-
bon metodu, eritici nin ayrılması, krom sabunu ile kromun geri elde edil-
mesi üzerine yapılan çalışmalardan iyi sonuç alınamamıştır.

Kromun geri elde edilmesinde en iyi sonucu, Çöktürme, filtrasyon
Chromagin no 1 ile çöktürülerek, bu asade de dışa bağlanı oluncagından
metodu vermiştir.

Kireç ile kimyasal çöktürmenin PH:6.6 değerinde kromun geri elde et-
tilmesi. Daha sonra çöktürülen bu asade yine mümkün ise filtrasyon çö-
dirmesinde %98 oranında etkinlik sağlar. Kireçten başka çöktürücü olarak
gesinde bir $Cr(NH_4)_2(SO_4)_2$ bağlanğı eriyiği kullanılarak filtrasyon
 $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_4OH gibi alkaliler kullanılmasına rağmen, büyük miktarda
yapılması ve sülfirik asitle çözümlenerek tekrar kullanılmalıdır.
artığı işlemek için kireç kullanmanın daha ekonomik olduğu bulunmuş-
tur. Chromagin no 1'in kullanılmasıdaki gibi çökelme ve filtrasyonun

Filtrasyon da, kum filtre kullanılması başka filtreye kıyasla daha
pıllacak tesisin boyutları küçülerek ekonomi sağlanacağı olacaktır. Mag-
nezyum oksit ve çökelme için iyi sonuç vererek krom süzme çöktürme-
basit ve ekonomiktir.

Yeniden elde edilen krom ürünü, soda curufu ile gereken %34 bazikli-
mektir. Magnezyum oksit ile çökelmeden sonra kum yatağı üzerinde bir
ge ayarlandıktan sonra ilave debaglama için tekrar kullanılabilir.

Kromun geri eldesi krom debaglama endüstrilerinin artık imha etme
yutta yapılması sağlanmış olur.
problemine tatmin edici ve ekonomik bir çözüm şeklidir.

Debaglama tesisi artık sularında uç değerli krom elde etmek için
düşük maliyetli bir çöktürme yöntemi bulmak gayesiyle yapılan araştır-
mada, magnezyum oksidin komple çöktürücüler veren en uygun çöktürücü ol-
duğu bulunmuş, yüksek çöktürme hızı (0.25m/sn) ile kromun geri kalan kon-
sentrasyonu düşüktür.

Ben Türkiye içinkromun geri elde edilmesinde aşağıda ki metodu öneriyorum.

"Deri endüstrisi tesislerinin debaglama kısmından alınan artı sıvı bir yerde toplanarak, eğer mümkün ise patentli kimyasal bileşik olan Chromagin no I ile çöktürülerek, bu madde de dışa bağımlı olunacağından istenmemesi halinde magnezyum oksitle çöktürme yapılarak, artı sıvı akıtılmalı. Daha sonra çökertilen bu madde yine mümkün ise filtrasyon bölgesinde bir $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_3$ başlangıç eriyiği kullanılarak filtrasyon yapılmalı ve sülfirik asitle çözüerek tekrar kullanılmalıdır."

(5) Chromagin no I'in kullanılmasındaki gaye çökeltme ve filtrasyonun çok kısa zamanlarda gerçekleştirmesindedir. Sürenin kısalması ile yapılacak tesisin boyutları küçülerek ekonomi sağlanmış olacaktır. Magnezyum oksit te çökeltme için iyi sonuç vererek kısa sürede çöktürebilmektedir. Magnezyum oksitle çökeltmeden sonra kum yatağı üzerinde bir $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_3$ eriyiği kullanılırsa filtrasyon tesisinin de küçük boyutta yapılması sağlanmış olur.

(8) LANGERWERS, J.S.A. ve diğerleri, Precipitation and Re Use Of Trivalent Chromium, 15. I.T.U. Congress Vol. 4, Barcelona, 1975.

(9) OOSTHRAAT, V. Tannery Waste Water, Sijm Jk, 1980.

(10) ROBINSON, J.W. ve diğerleri, Chromium Recovery and Recycling from Spent Tanning Liquor, Leather Res. J. 1974.

KAYNAKLAR

- (1) KALENDER.A. Doktora Tezi,İ.T.Ü.İnşaat Fak.,1981
- (2) AKÇA.L. Master Tezi,İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,1983
- (3)SCHASSER.R.B. ve diğerleri.Effulent Udelines Division Office of Water and Rest Waste Managment,"EPA",116-117 , 130-142 ,Washigton 1979
- (4) KOR.N.Deri Sanayinde Kullanılmış Suların Zararlı Etkileri ve Tasfiyesi.İ.T.Ü.Dergisi.1975.
- (5),(7),ARUMUGAM.V.Recovery of Chromium From Spent Chrome Tan Liquor by Chemical Precipitation.Indian J.Environ Hlth.Vol,18,No 1. 47-57,1976
- (6)HAUCK.R.A. Report on Methods Of Chromium Recovery and Reuse From Spent Chrome Tan Liquor.The J.of the American Leather Chemists association.Vol.67,422-430,1972.
- (8)LANGERWERF.J.S.A. ve diğerleri.Precipitation and Re Use Of Trivalent Chromium,14 I.U.L.T.C.S. Congress Vol,4,Barcelona,1975.
- (9)COOTHSTRAAT.V. Tannery waste water,Walwijk,1980.
- (10)ROBINSON.J.W. ve diğerleri.Chromium Recovery and Recycling from SpentTanning Liquor,Leather Man.Vol,93 No.8,1976.

ÖZGEÇMİŞ

1960 senesinde Erzurum'da doğdum. İlk öğrenimimi Erzurum İnönü İlk Okulunda, Orta öğrenimimi İstanbul Etiler Lisesi'nde tamamladım. 1978 Senesinde Sakarya Devlet Mimarlık Mühendislik Akademisi'nin İnşaat bölümüne girerek 1982 yılı haziran döneminde İ.T.Ü.S.M.F. 'si İnşaat bölümünü bitirdim.

Aynı sene Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı İnşaat Mühendisliği - Su Çevre Anabilim dalına yüksek lisans için girmiş bulunmaktayım.

