

DERİ SANAYİNDE KROMUN GERİ KAZANILMASI VE ÜRETİMDE TEKRAR KULLANILMASI

Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK
Müsteşar
Çevre ve Şehircilik Bakanlığı
(mustafa.ozturk@csb.gov.tr)

1. DERİ SANAYİSİ VE TABAKLAMA ATIK SUYU

Deri sanayisi suyun en fazla kullanıldığı sanayi kollarından biridir. Türkiye'deki deri sanayiinde günde ortalama 600 ton deri işlenmektedir. Bir ton ham deriyi işlemek için yaklaşık olarak 20-80 m³ suya ihtiyaç vardır. Türkiye'deki deri sanayinde ham deriyi işlemek için gerekli su miktarı 50-65 tondur. Dolayısıyla deri sanayi suyun bol olduğu bölgelerde kurulmalıdır. Deri sanayiinde 1 kg. ham derinin işlenmesi sonucu 30-50 litre atık su oluşur. Deri sanayiinde oluşan atık sular yüksek miktarda kirleticiler içerir. Dolayısıyla bu suların mutlaka arıtılması gereklidir.

Tabaklama işlemi sonucu oluşan atık su miktarı deri sanayinde kullanılan toplam atık suyun takriben % 8-10'nunu oluşturmaktadır.

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

Çin'de deri sanayiinden yılda bir milyar dolar ihracat yapılmaktadır. Deri sanayiinde yıllık büyüme hızı % 6.8 dir. Ülkedeki ham derilerin % 85'i krom ile işlenmektedir.

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

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

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

1 ton ham deri için tabaklama işleminde ortalama 50 kg krom tuzu (Cr₂(SO₄)18H₂O) kullanılmaktadır. Ham deri ağırlığının yaklaşık olarak % 5-8 oranında ortama krom bileşiği ilave edilir.

Tabaklama ünitesinden çıkan atık suyun pH, yaklaşık olarak 3-4.5 ve krom konsantrasyonu 3000-6000 mg/l arasında değişmektedir.

Tabaklama ünitesindeki krom geri kazanılmazsa atık suyun artırılması sonucu elde edilen çamur tehlikeli atık sınıfına girer. Çünkü kromu geri kazanılmamış arıtma çamurunda krom miktarı fevkalade yüksektir. Yani kromu geri kazanılmamış deri sanayindeki atık su arıtma tesisinde oluşan çamur kontrolsüz olarak bertaraf edilirse ciddi çevre problemi oluşur.

2. TABAKLAMA ÜNİTESİNDE OLUŞAN KROMUN GERİ KAZANILMASI

Büyükbaş hayvan derisi işleme tesislerinde bir ton ham derinin tabaklanması esnasında 50 kg krom bileşiği kullanılmaktadır. Ham deri ağırlığının yaklaşık olarak %5-8 oranında krom tuzu tabaklama amacı ile kullanılmaktadır.

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

Krom tabaklama ünitesindeki atık sudaki organik madde konsantrasyonu ve askıda katı madde miktarı nispeten düşüktür. Tabaklama ünitesindeki Cr' u geri kazanmada en etkili, basit ve verimli olarak uygulanan metot çöktürme metodudur. Krom hidroksitinin çözünürlüğü ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) 6.310^{-31} dir. Buna göre Cr(3)'ü atık sudan çöktürerek geri kazanmak mümkündür. Tabaklama ünitesinden çıkan atık sudaki kromu çöktürmek için kullanılan kimyasallar, NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , MgO ve CaO'dır. Alkali katkısı ile tabaklama atık suyunun pH, 8-8.5 çıkarılabilir. pH 8-8.5'e çıkarıldığında krom hidroksit oluşur. Krom hidroksitinin sudaki çözünürlüğü fevkalade düşük olduğu için çöker. NaOH, NaHCO_3 ve Na_2CO_3 ile nötralizasyon işlemi yapıldığında oluşan çamur daha gevşek ve hacimlidir. Daha fazla miktarda NaOH, NaHCO_3 , Na_2CO_3 kullanmak gerekir.

Çin'de toplam krom miktarı 5.4 g/lt, toplam KOI, 8050 mg/lt, pH 3.63, BOI_5 4400 ve askıda katı maddesi 4900 mg/lt olan tabaklama atık suyunda, çeşitli alkaliler kullanılarak yapılan bir çalışmada çöktürme sonucu elde edilen değerler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1.Beş Tür Alkali İle Tabaklama Atık Suyundaki Kromu Çöktürme

| Kimyasallar | | NaOH | NaHCO_3 | Na_2CO_3 | MgO | CaO |
|---------------------------------------|--------------------|-------|------------------|--------------------------|-------|-------|
| Dozaj | Gerçek | 2.00 | 13.00 | 5.40 | 2.00 | 3.00 |
| | Stokiyometrik | 3.05 | 6.44 | 4.01 | 1.54 | 2.11 |
| pH | Başlangıç | 8.4 | 7.88 | 8.42 | 8.5 | 9.12 |
| | Nihai | 7.38 | 8.18 | 7.66 | 8.42 | 8.88 |
| Cr(3) (mg/l) | Nihai | 15.75 | 52.6 | 35.5 | 14.25 | 23.68 |
| | Bertaraf (%) | 99.7 | 99 | 99.3 | 99.9 | 99.7 |
| Çamur Hamcı (ml) Üç Saat Çökelme Sonu | | 242 | 220 | 240 | 49 | 80 |
| | Mek. Susuzlaştırma | 68 | 85 | 98 | 30 | 50 |
| Çamur Saflığı (%) | | 16.12 | 11.32 | 10.83 | 21.5 | 14.86 |
| Cr Geri Kazanma (%) | | 58.2 | 60.3 | 62 | 66.1 | 47.9 |

Tablo 1'de de görüldüğü gibi NaOH, NaHCO_3 ve Na_2CO_3 ile çöktürme sonucu çamur hacmi yüksek olurken; MgO ile çöktürmede çamur hacmi fevkalade düşük olmaktadır. NaOH,

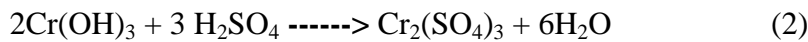
NaHCO₃ ve Na₂CO₃ için fazla teorik değerlerden çok daha fazla miktarda dozlama gereklidir. NaHCO₃ gerçek dozlama değeri stokyometrik değerinin iki katıdır. MgO ve CaO ile daha az miktarda dozlama gerekmekte ve daha az miktarda çamur oluşmaktadır. Çin’de MgO çok pahalıdır. CaO, MgO’ye göre çok daha ucuzdur. CaO ile MgO belli oranlarda karıştırılarak beraber kullanılırsa, ekonomik ve verimlilik açısından daha iyi bir sonuca ulaşmak mümkündür. Bazı çalışmalar göstermiştir ki bu oran CaO/MgO:4/1’dir.

MgO (bedeli 1 dolar/kg) ile krom geri kazanmada işletme maliyetinin %50-60’sini MgO ve sülfürik asit oluşturmaktadır. Türkiye’de MgO’in bedeli yaklaşık olarak 0.250-0.300 dolar/kg arasında değişmektedir.

Magnezit (MgCO₃), Türkiye’de bol olarak bulunan bir cevherdir. Türkiye’deki magnezitten genel olarak sintine magnezit (MgO) üretilmektedir. Sintine magnezit genel olarak kararlı bir üründür. Deri sanayiinde kullanılması mümkün değildir. Kalsine magnezite (MgO) talep olmadığı için Türkiye’de üretimi yapılmamaktadır. Magnezit işleticisi firmalar kalsine magnezit için yeterli talep olursa üretilebileceğini ifade edilmektedirler. Kalsine magnezitin iki kalitesi vardır. Yurt dışından gelen düşük kaliteli kalsine magnezit (% 90 MgO ve % 4-5 SiO₂) 200-250 dolar/ton, kaliteli kalsine magnezit (% 98 MgO ve %1 SiO₂) ise 250-300 dolar/ton’dur. Bir m³ ticari sülfürik asit ise 0.15-0.30 dolar arasında değişmektedir.

3. KROMUN MANEZYUN OKSİTLE GERİ KAZANILMASI

Tabaklama işleminden alınan atık su, paslanmaz çelikten yapılmış sepet tipi bir ızgaradan geçirilerek atık su içinde bulunan kaba tanecikler, katı maddeler ve fiberler filtre edilir. Filtre edilen atık su reaksiyon tankına pompalanır. Ortama MgO çözeltisi ilave edilip karıştırılarak ortamın pH’ı en az 8’e çıkarılır. MgO çözeltisinin konsantrasyonu genelde %10’dur. MgO çözeltisi günlük olarak hazırlanmalıdır. Ortamın pH’ı kararlı hale ulaşıldıktan sonra karıştırma durdurulur ve kromun çökmesi sağlanır. Reaktör tankı tabanında Cr(OH)₃ çökmesi oluşur (Formül 1). Bir kaç saat içinde tabanda çok sıkı çamur oluşur. Üsten duru faz alınır. Geriye kalan çamura H₂SO₄ ilave edilerek Cr’ın çözülmesi sağlanır (Formül 2). Bu esnada ortamın pH’ı 2.5-3.5’a ulaşır. Elde edilen krom çözeltisi tekrar tabaklama işleminde kullanılır.



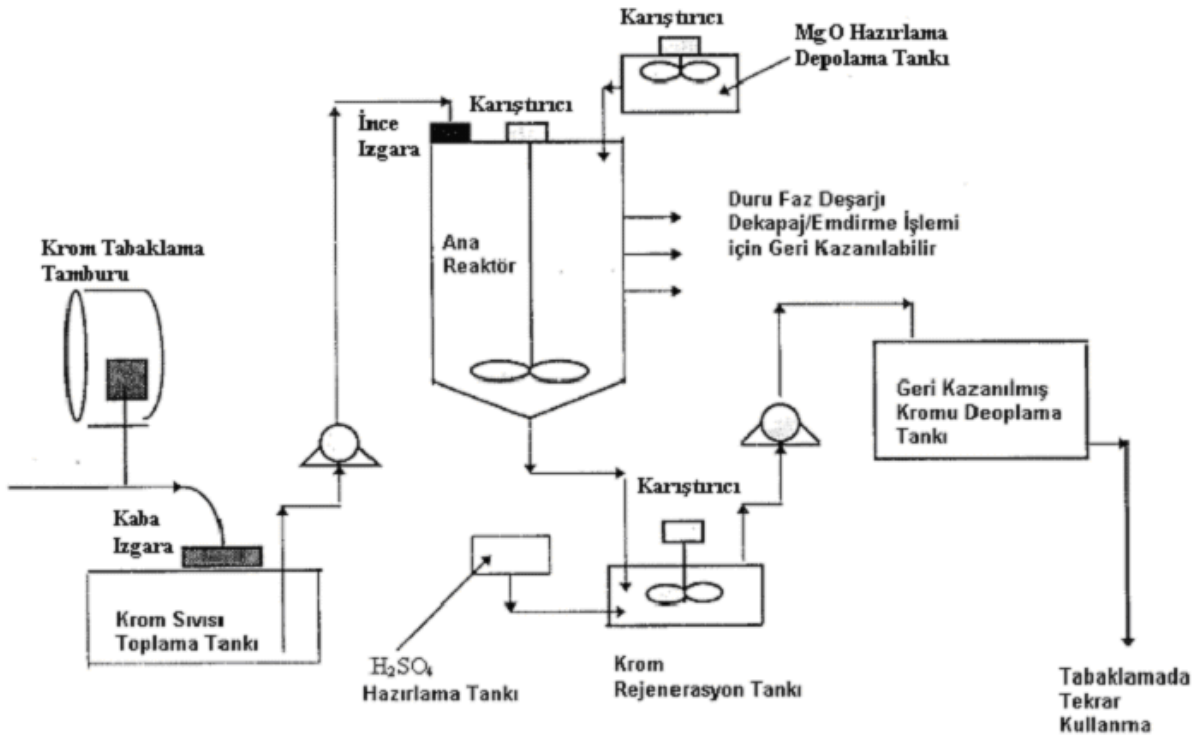
Bu işlem sonucu atık su içinde bulunan Cr in % 95-98’i geri kazanılır.

9 m³ tabaklama atık suyundaki kromu çöktürmek için gerekli MgO miktarı 20-35 kg’dır. 7 m³ kromlu çamuru çözmek için gerekli H₂SO₄ miktarı (%98’lik) 30-50 litredir. Atık su içindeki bakiye 1 kg. Cr₂O₃ çöktürmek için atık suyun pH’na bağlı olarak yaklaşık olarak 0.25-0.4 kg MgO ve çökeleği çözmek için ise yaklaşık olarak 1.5-1.9 litre sülfürik aside (%98’lik) ihtiyaç vardır. MgO’la kromu geri kazanmanın en önemli avantajı kromun geri kazanılması esnasında pH’ın 10’a kadar çıkarılmasının önlenmesidir. Çünkü pH 8.5’in üzerine çıktığında yani 10’a yaklaştığında Cr tekrar çözünür faza geçer. MgO ile çöktürme işlemi 3-4 saat sürer. Cr(OH)₃ çökeleğinin H₂SO₄ ile karıştırılarak çözünür hale dönüştürülmesi 1-2 saat sürebilir.

Krom geri kazanma ünitesi kromla tabaklama ünitesine yakın olmalıdır. Çeşitli ülkelerde uygulanan krom geri kazanmaya ilişkin örnek bir uygulama Şekil 1’de verilmiştir.

Günde 6 ton ham derinin işlendiği bir deri sanayiinde tabaklama için gerekli tabaklama ajansı 300-420 kg/gündür. Tabaklama ünitesindeki kromun %30-35 geri kazanılıyorsa (yani 126-147 kg krom geri kazanılıyor demektir) 420-126 veya 420-147 kg yeni tabaklama ajansına ihtiyaç vardır. Böyle bir tesis yılda 250 gün çalışıyorsa tabaklama ünitesindeki krom geri kazanılarak 31.500-36.750 kg. krom bileşiği geri kazanılıp üretime tekrar katılabilir.

MgO ile minimum çamur üretilmektedir. Bu kimyasallar ile en yüksek oranda krom geri kazanılabilmektedir. Geri kazanma tesisinin işletme ve bakım maliyeti basittir. Deri kalitesine negatif etkisi söz konusu değildir. Yüksek oranda krom geri kazanma söz konusudur.



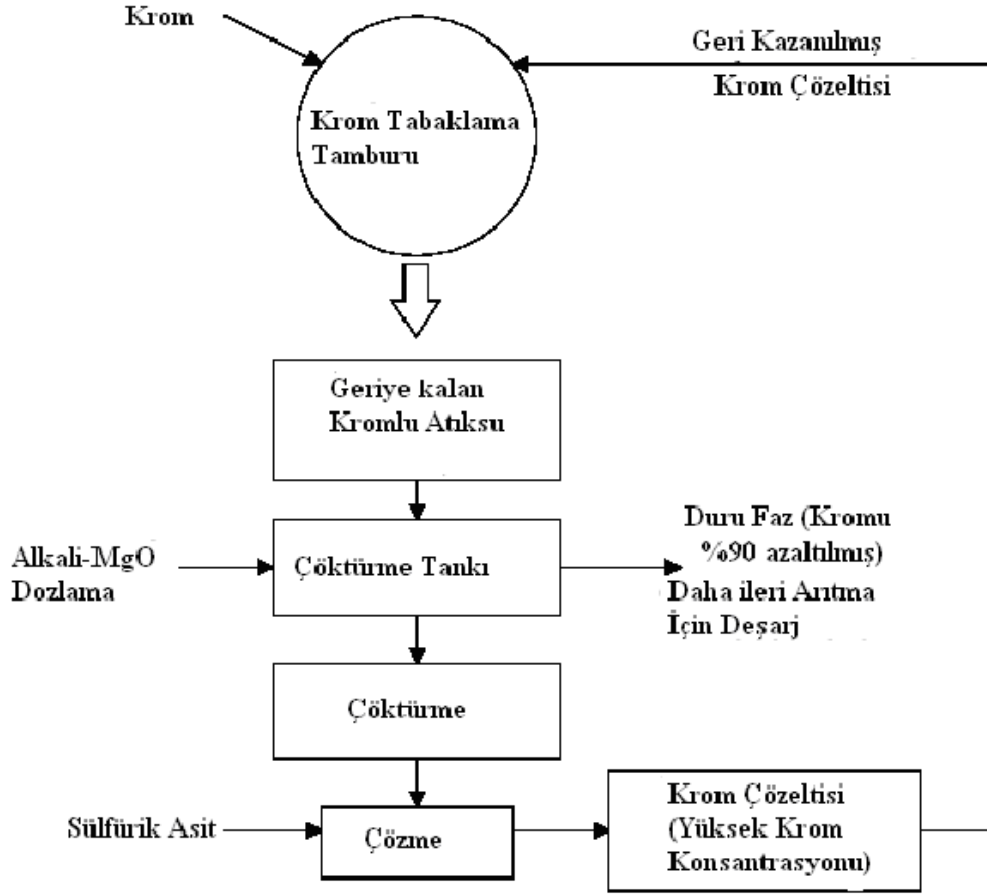
Şekil 1. Krom Tabaklama- Krom Geri Kazanma Sistemi

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

Ana reaktör üzerindeki duru fazı deşarj etmek için vanalar uygun ve istenen yerde olması gereklidir. Reaktör tabanında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeleğini boşaltmak için uygun bir vana olmalıdır.

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

% 30-35 oranında geri kazanılan krom çözeltilisine % 65-70 oranında taze Cr çözeltilisi ilave edilerek elde edilen çözelti tekrar tabaklama işleminde kullanılır. Tabaklama endüstrisinde kromu geri kazanma kademeleri ve kazanılanın tekrar kullanılması ile ilgili diyagram Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Deri Tabaklama Endüstrisinde Kromu Geri Kazanmak için Şematik Akım Diyagramı

Tabaklama işleminde kromun geri kazanılması ile bu ünite atık suyundaki krom miktarı 45 mg/lit indirilebilmektedir. Tabaklama ünitesinde krom geri kazanılırsa, atık su arıtma tesisinde krom arıtma ünitesinin kurulmasına gerek yoktur. Eğer krom tabaklama ünitesinde geri kazanılırsa; deri sanayiinde deşarj edilecek atık su içindeki krom miktarı $40-45 \text{ mg/lit} * 0.9$ (tabaklama atık suyu toplama atık suyun %10'nunu oluşturmaktadır.) = $0.4-0.5 \text{ mg/lit}$ 'ye düşer. Deri işlemedeki diğer işlemlerle birlikte atık sudaki Cr miktarı 2 mg/lit altına düşer. Çoğu ülkelerde deşarj edilecek atık su içindeki krom miktarı 2 mg/lit geçmemelidir.

Tabaklama ünitesinde krom geri kazanılmazsa atık su içindeki toplam krom miktarı 125-150 mg/lit. arasında değişir. Bu durumda atık su içindeki kromu ayrıca arıtmak gereklidir. Deri sanayi atık suyu, arıtıldıktan sonra elde edilen çamur tehlikeli atık sınıfına girer. Çünkü kuru arıtma çamurundaki toplam krom miktarı en az 1000 ppm dir. Bu tür çamurları özel olarak bertaraf etmek gereklidir. Yüksek miktarda krom içeren atık suyun arıtımı maliyetlidir. Bu durumda arıtma çamuru tehlikeli atık sınıfına girer. Arıtma çamurunda, kromun limitlerin üzerinde olması, arıtma çamurunun tarımda kullanılmasını kısıtlar.

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

Türkiye’de bir kilogram krom bileşiminin satış bedeli bir dolardır. Kalsine magnezitin bedeli ise 200-300 dolar/ton arasında değişmektedir. Bir kg kromu çöktürüp geri kazanmak için 0.24-0.4 kg kalsine magnezite ihtiyaç vardır. Çökelen krom hidroksiti çözmek için de yaklaşık olarak 1.5-1.9 litre konsantr ticari sülfürik aside ihtiyaç vardır. Tabaklama ünitesinden çıkan atık sudaki kromu geri kazanmak amacı ile kurulan tesisi, kullanılan malzemenin özelliğine bağlı olarak, 1-3 yılda yatırım bedelini geri sağlamak mümkündür. Böyle bir tesis hem ekonomik olarak hem de çevre açısından fevkalade avantajlıdır. Krom geri kazanma tesisinin işletmesi ve kontrolü basittir. Almanya’da dericiler tarafından yapılan çalışmaya göre geri kazanılan krom, suyun deri üzerindeki olumsuz etkisi gözlenmemiştir.

Sonuç olarak deri sanayicileri tabaklama atık suyunda bulunan kromu ayrı ayrı veya müşterek geri kazanarak üretimde kullanabilirler. Tabaklama atık suyundaki krom %30-35 oranında geri kazanılarak üretimde kullanılabilir. Böylece üretimde krom kullanımı %30-35 oranında azaltılabilir. Bu tür krom geri kazanma tesisleri 1-3 yıl içinde amorti edilebilmektedir. Tabaklama atık suyundaki krom geri kazanılmaz ise kromu bertaraf etmek için ilave arıtma tesisine ihtiyaç vardır. Ayrıca arıtma sonucu oluşan çamur tehlikeli atık sınıfına girdiği için özel olarak bertaraf edilmesi gereklidir. Tehlikeli atıkların özel olarak bertarafı ilave ek bedel demektir.

4. KAYNAKLAR

1. Rajamani S., ‘A System for Recovery and Reuse of Chromium From Spent Tanning Liquor Using Magnesium Oxide and Sulphuric Acid’, Techpack/UNIDO/RePO/1,
2. Landgrave Julio, ‘A Pilot Plant for Removing Chromium from Residual Water of Tanneries’, Environmental Health, 103, 1995.
3. Zhen-Ren Guo ve Arkadaşları ‘Enhanced Chromium Recovery From Tanning Wastewater’, Journal of Cleaner Production, 2005.
4. C.Fabiani ve Arkadaşları ‘Chromium Salt Recovery Process From Tannery Wastewater, Desalination, 108, 1996.
5. J. Ludvik, ‘The Scope for Decreasing Pollution Load In Leather Processing’, UNIDO, 9 August 2000.
6. ‘Chrome Recovery and Reuse’, ICTP
7. ‘Environmental Management Guideline For the Tanning and Finishing Industry’, gtz, Thailand, 1997.