

**UKOSB'NİN KATI ATIK GERİ KAZANIM
BERTARAFYÖNTEMLERİNİN BELİRLENMESİNE
YÖNELİK FİZİBİLİTE ÇALIŞMASI**



İÇİNDEKİLER

UKOSB'NİN KATI ATIK GERİ KAZANIM/BERTARAF YÖNTEMLERİNİN BELİRLENMESİNE YÖNELİK FİZİBİLİTE ÇALIŞMASI.....	iii
1. GİRİŞ.....	iii
2. UKOSB'DE OLUŞAN KATI ATIKLAR.....	iv
<i>Tablo1 : UKOSB'de oluşan katı atıkların özellikleri</i>	<i>iv</i>
3. KATI ATIK GERİ KAZANIM/BERTARAF YÖNTEMLERİ.....	1
3.1. Düzenli Depolama:	1
3.2. Yakma:	1
3.3. Gazlaştırma.....	1
Şekil 1: Sabit Yataklı Gazlaştırıcı Akış Şeması.....	2
Şekil 2: Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı Akış Şeması.....	2
3.3.1. PyroArc gazlaştırma prosesi.....	3
Şekil 3: Püskürtmeli Yataklı Gazlaştırıcı Akış Şeması.....	3
Şekil 4: PyroArc Gazlaştırıcı Akış Şeması.....	4
3.3.2. PyroArc gazlaştırma prosenin avantajları.....	4
Şekil 5: Şaft Tipi Gazlaştırıcı.....	5
Şekil 6: Plazma Jeneratörü.....	5
Şekil 7: Parçalama Reaktörü.....	6
Şekil 8: PyroArc Prosesinde Enerji Geri Kazanımı.....	6
Tablo 2: PyroArc Prosesi Curuflarının Liç (Çözündürme) Sonuçları:.....	7
4. TABAKHANE ATIKLARINDAN KROMUN GİDERİLMESİ.....	7
4.1. Çöktürme.....	7

4.2. Nanofiltrasyon.....	8
<i>Şekil 10: Nanofiltrasyonla Atıksulardan Krom Giderme(Polonya): (a) Permeat geri beslemesiz, (b) Permeat kısmen geri beslemeli (1:nanofiltrasyon modülü; 2 ve 3: dengeleme tankı).....</i>	
	9
4.3. Entegre UF/NF(Ultrafiltrasyon/Nanofiltrasyon) Yöntemiyle Krom Gidermek.....	10
<i>Şekil 11: Laboratuar tipi UF/NF süzme tesisi şeması (1: Besleme tankı; 2: besleme pompası; 3: kartuş filtre; 4: basınç pompası; 5: membran modülü; 6: ısı değiştiricisi; 7: permeat tankı; F: debi ölçer; M: manometre; T: termometre).....</i>	
	10
4.3. NF Yöntemiyle Sülfat Giderme.....	11
4.4. Endüstriyel Uygulamalar.....	11
4.5. Kromlu deri traşlama atığından kolajen hidrolizatı ve krom elde edilmesi.....	12
4.6. Kromlu Deri Traşlama Atığından Kromlu Pigment Üretimi.....	13
4.7. İyon Değişimiyle Atıksudan Krom Giderme.....	13
4.8. Bitkisel yüzey aktif maddelerle ve oksidatif işleme atık çamurdan krom geri kazanımı.....	13
4.9. Biyoliçle atık çamurdan krom giderme	14
4.10. Çözeltideki kromun adsorpsiyonla (lignoselülozik malzemelerle ve yumurta kabuğuyla) uzaklaştırılması.....	14
5. KROMLU DERİ TRAŞLAMA ATIĞININ TERMAL STABİLİZASYONU.	14
6. ATIKLARDAN BIYOGAZ ÜRETİMİ.....	15
<i>Şekil 13: Krom İçermeyen Atıklar İçin Giderme Yöntemleri.....</i>	
	16
<i>Şekil 14: Krom İçermeyen Atıklar İçin Giderme Yöntemleri.....</i>	
	17
7. SONUÇ.....	18

UKOSB'NİN KATI ATIK GERİ KAZANIM/BERTARAF YÖNTEMLERİNİN BELİRLENMESİNE YÖNELİK FİZİBİLİTE ÇALIŞMASI

1. GİRİŞ

TR 33 Bölgesi sanayisi ve paralelinde gelişen ekonomisi ile Türkiye'nin öncü bölgeleri arasında yer almaktadır. TR 33 Bölgesinde yer alan ve bu bölgedeki aktif organize sanayi bölgelerinden biri olan Uşak Deri (Karma) Organize Sanayi Bölgesi'nde deri, tekstil ve plastik geri dönüşüm tesisleri üretim gerçekleştirmektedir. Bu tesislerde gerçekleşen üretim sonucu her gün 70 ton kadar atıksu arıtma çamuru, 60 ton kadar da deri, tekstil ve plastik geri dönüşüm endüstrisi atığı olmak üzere toplamda 130 ton katı atık oluşmaktadır. UKOSB'de hem tehlikeli atık hem de tehlikesiz atık vasfındaki bu katı atıklar sürekli artan bir şekilde devam etmekte olup, gerekli önlemler alınmadığı takdirde çöp deponi alanı 2 yıl içerisinde iş göremez hale gelecek ve yakın bir gelecekte bölge ve sanayiciler için büyük bir riskle karşı karşıya kalınacaktır. Zira bu atıklar mevcut durumda vahşi depolama yöntemiyle depolanmaktadır. Bu atıklardan tekstil elyaf atığı, pet-plastik geri dönüşüm atığı, deri traslaşma atıklarına ait kalorifik değerlerin oldukça yüksek olduğu ve yakıt değerinin olduğu belirlenmiştir. Yakıt değeri olan bu atıkların hangi yöntemlerle geri kazanılması gerektiğine yönelik yöntem ve maliyet analizini kapsayan yatırım ve fizibilite çalışmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca deri traslaşma atıkları, içerdiği kromdan arındırılması halinde farklı amaçlarla kullanılması mümkündür. Bunun için de kromdan arıtma ile ilgili yöntem ve yatırım maliyetlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu fizibilite çalışmasında bu sorulara cevap verilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada önerilen birinci kademe önlemlerin alınmasını takiben, UKOSB'de oluşan katı atıklarla ilgili olarak firmalara kaynağında ayrıştırma, atık miktarını azaltma vb. çalışmaları içeren konularda yol göstermek gerekmektedir. Bu sayede hem atıklar kaynağında geri dönüştürülerek çevreye yapacakları tehdit azaltılacak, hem de firmaların kullandıkları su, enerji ve kimyasalların azaltılması suretiyle ekonomik kazanç elde edebileceklerdir. Böylece çalışanlar daha sağlıklı bir ortamda faaliyet gösterme imkânı bulacaklar, ayrıca çevre sorunları çözülmüş UKOSB gelecekte daha fazla rekabet edebilme ve daha fazla yatırımcı çekebilme imkânına kavuşacaktır. Nihai amaç UKOSB'nin kendi imkânları ile işletilebilir bir tesis kurarak Bölge'nin yaşam kalitesinin arttırmaktır.

Prof. Dr. Zafer AYVAZ

Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Bornova-İZMİR

2. UKOSB'DE OLUŞAN KATI ATIKLAR

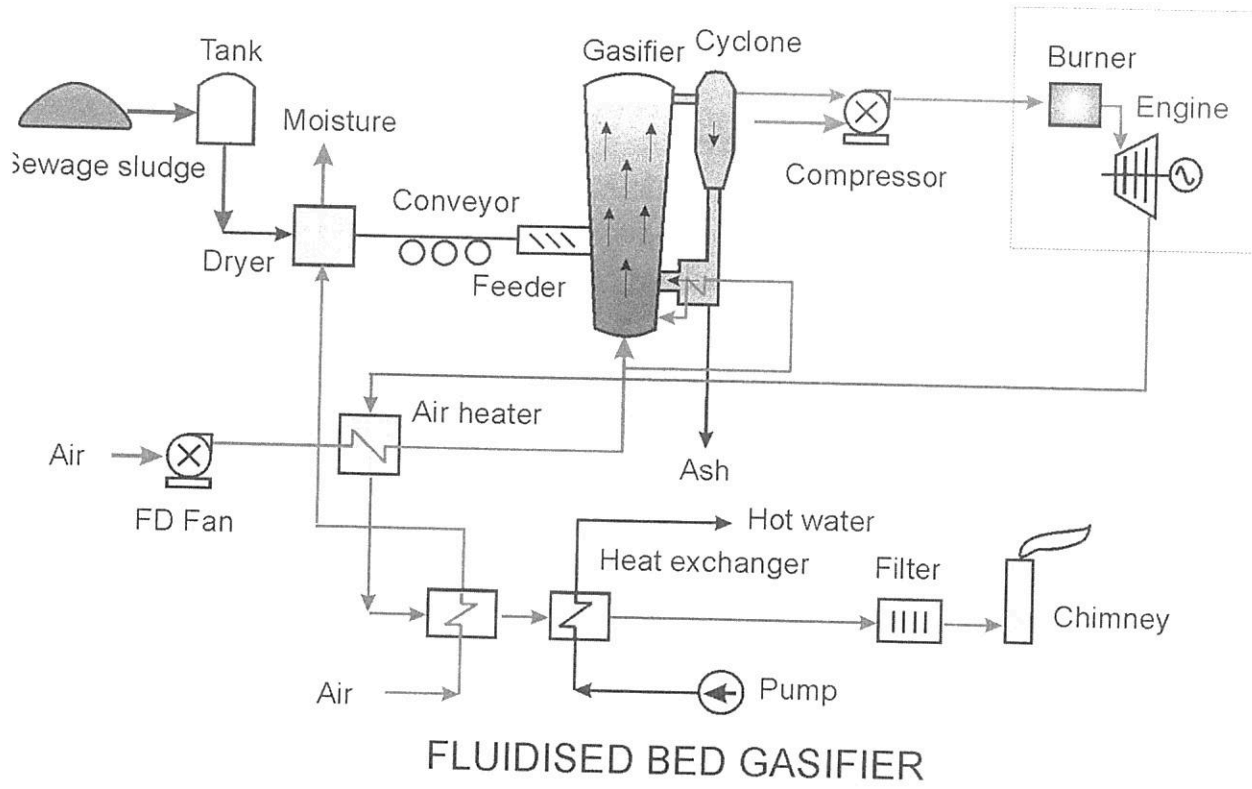
Deri sanayisinde çok fazla miktarda katı atık üretilir. Derinin işlenmesi esnasında 1000 kg ham "deriden yaklaşık 850 kg katı atık meydana gelir. Bunun ancak 150 kg kadarı mamul deri haline dönüşür. 99 deri firması ve 33 tekstil firmasının ağırlıklı olarak faaliyet gösterdiği UKOSB'de her gün evsel-endüstriyel atıksu arıtma tesisi kimyasal-biyolojik arıtma çamuru ile endüstriyel atıklardan (tekstil elyaf atığı, pet-plastik geri dönüşüm atığı ve deri tıraşlama atığı) kaynaklanan 130 ton/gün atık oluşmaktadır. Bunun 42,9 tonu deri tıraşlama atığı, 15,4 tonu çökeltim havuzu atığı, 1,8 tonu pet geri dönüşüm atığı, 0,4 tonu tekstil atığı ve 70 tonu bölge atıksu arıtma tesisinden gelen arıtma çamurudur. Tabloda atık türleri, içerikleri ve ısı değerleri görülmektedir.

Tablo1 : UKOSB'de oluşan katı atıkların özellikleri

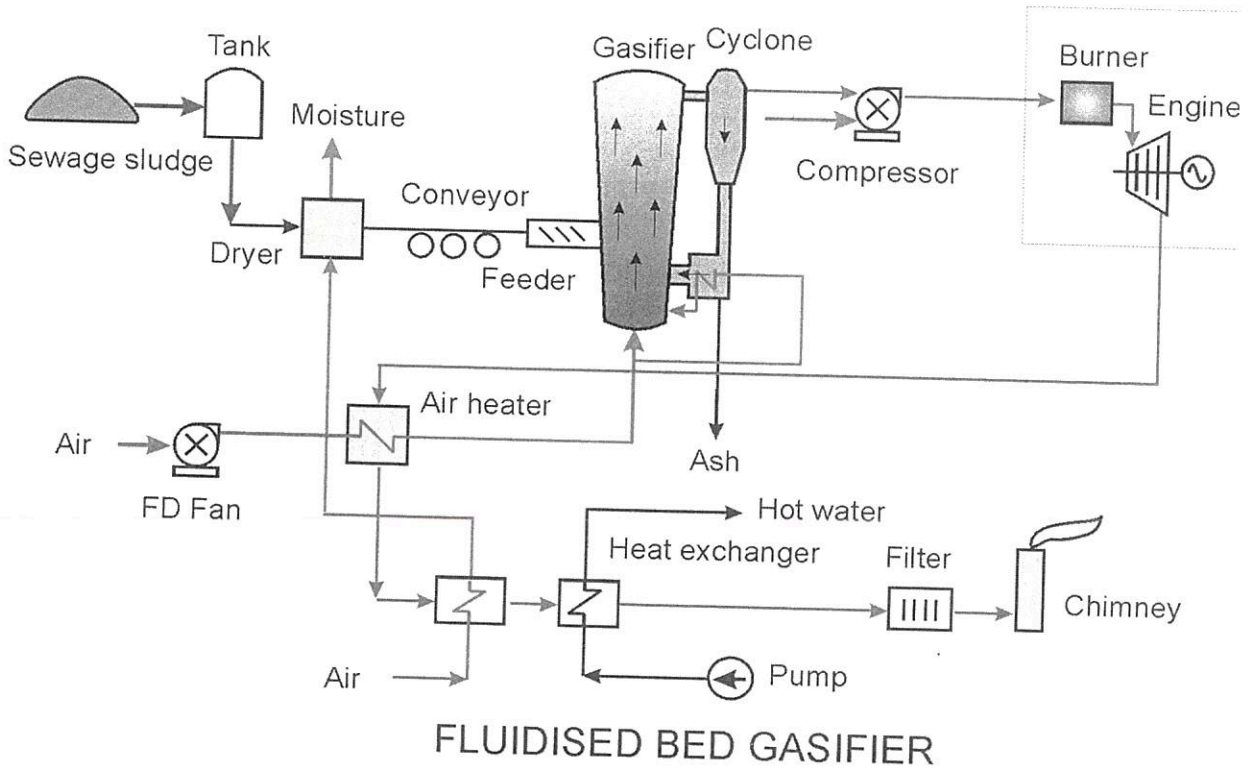
ATIK TÜRÜ	MİKTAR (TON/GÜN)	KURU MADDE (%)	ORGANİK MADDE (%w)	İNORGANİK MADDE (%w)	ALT ISIL DEĞER (kJ/kg)(KURU BAZDA)
Atıksu arıtma çamuru	70	20	2,6	17,4	
Ön çökeltim havuzu atığı	15,4	28,35	11,93	16,42	10285
Deri tıraşlama atığı	42,9	55,19	48,10	7,09	16374
Pet geri dönüşüm atığı	1,8	97,26	81,95	15,31	21928
Tekstil atığı	0,4	97,98	96,64	1,32	20787

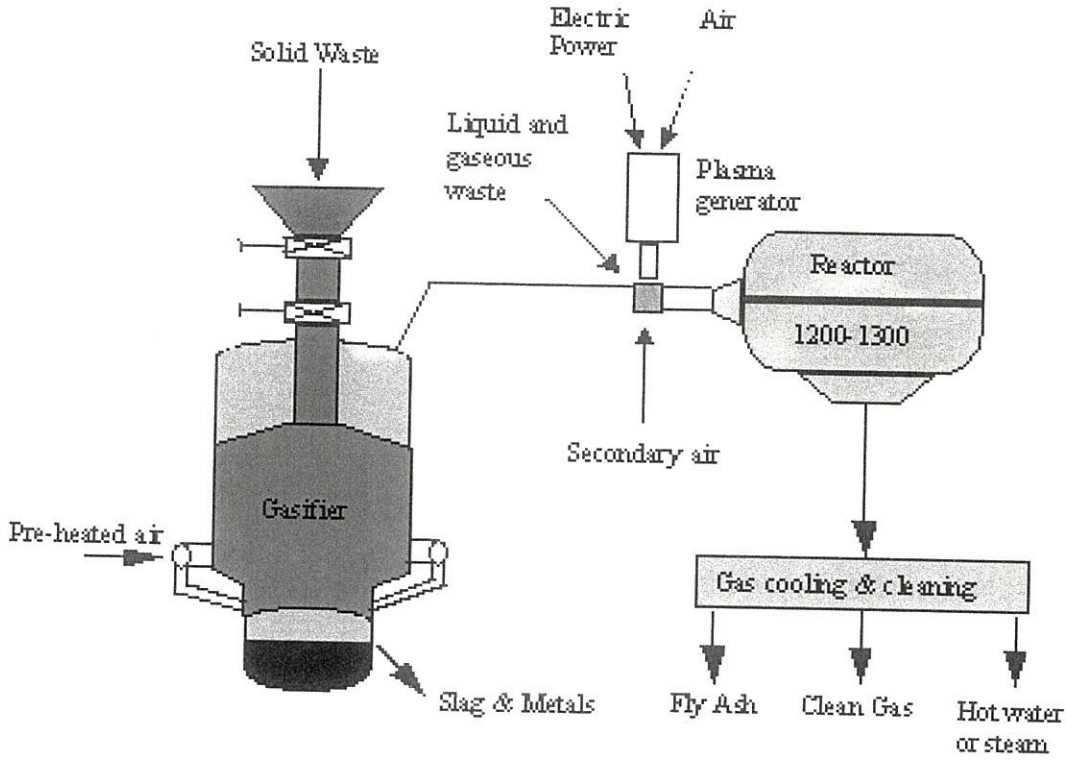
TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre Enstitüsü tarafından yapılan analize göre; ön çökeltim havuzu atığının, arıtma çamuru'nun, tekstil elyaf atığının ve deri tıraşlama atığının 'Tehlikeli Atık' olduğu, pet-plastik geri dönüşüm atığının da 'Tehlikesiz Atık', olduğu belirlenmiştir.

Şekil 1: Sabit Yataklı Gazlaştırıcı Akış Şeması



Şekil 2: Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı Akış Şeması

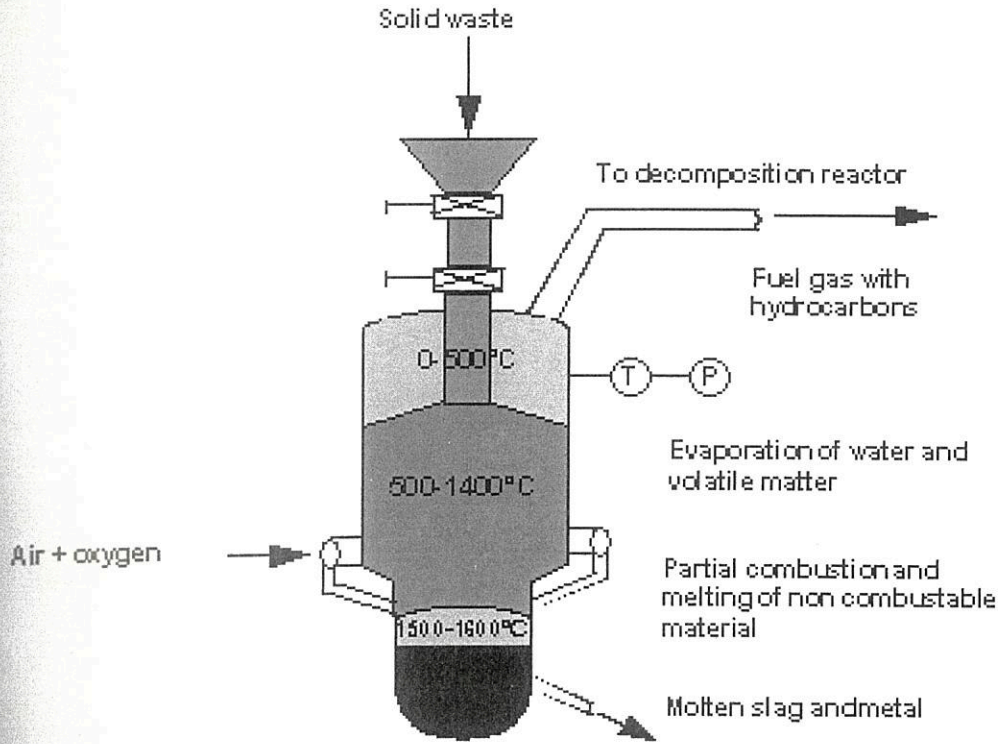




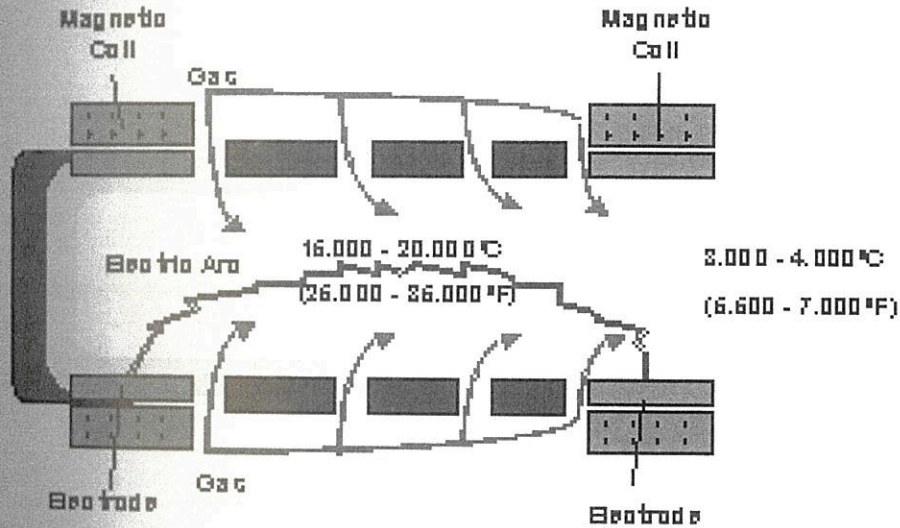
Şekil 4: PyroArc Gazlaştırıcı Akış Şeması

3.3.2. PyroArc gazlaştırma prosesinin avantajları

PyroArc gazlaştırma prosesinin, klasik yakma ve gazlaştırma tesislerine göre bazı avantajları vardır. Klasik tesisler yılda en az 30 bin ton atık işleyecek büyüklükte kurulur ve buraya beslenecek atıkların ön işlem görmesi veya sınıflandırılması gerekir. Ayrıca bunların çok iyi atık gaz temizleme üniteleriyle donatılmaları lazımdır. Diğer mahzurları arasında, uçucu kül ve taban külündeki maddelerin çözünemesi, NO_x oluşumu ve dioxin gibi halojenli hidrokarbonların tamamen parçalanmamasıdır. %70-75 gibi bir hacim azalması sağlansa da, hala %25-30 gibi bir kalıntı bulunmaktadır. Bunun depolamaya gitmesi gerekir. Yakma sonucu oluşan uçucu külün, taban külünün ve curufun içinde dioxin, halojenli hidrokarbonlar ve ağır metaller bulunduğu için tehlikeli atık sınıfındadır. Bunların vitrifikasyon işlemiyle inert hale getirilmesi için ilave enerjiye ihtiyaç duyulur. Akışkan yatak teknolojisinde yakma işlemi daha iyi olmakla birlikte kül miktarı, kontamine olmuş kumdan dolayı artış gösterebilir. PyroArc teknolojisinde ise eritme, vitrifikasyon ve piroliz işlemleri tek bir ünite de gerçekleştirilmektedir. Gazlaştırma ile kombinasyon halinde, piroliz ürünlerini parçalamak için plazma teknolojisini kullanan tek proses PyroArc'tır.

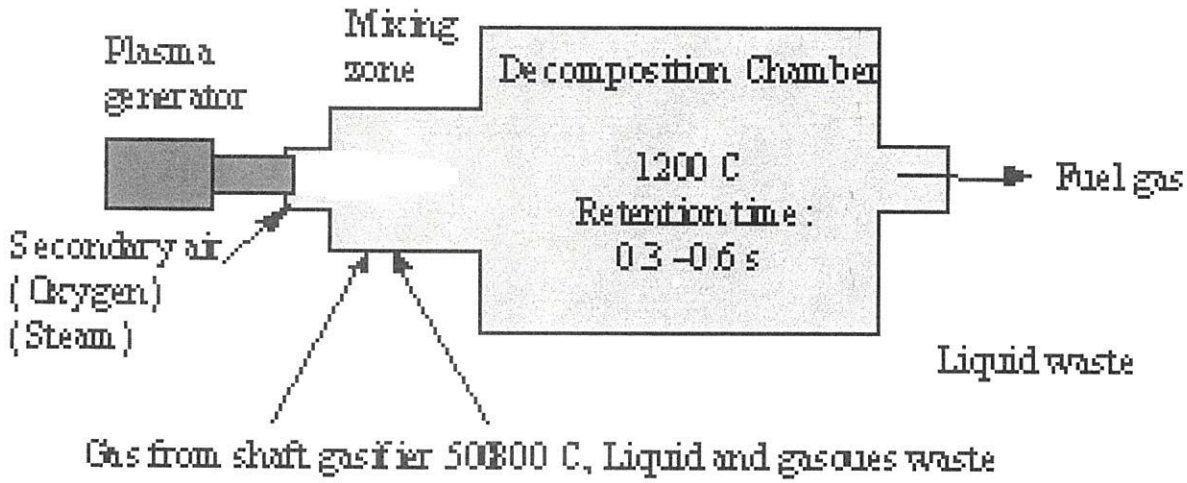


Şekil 5: Şaft Tipi Gazlaştırıcı



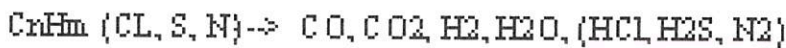
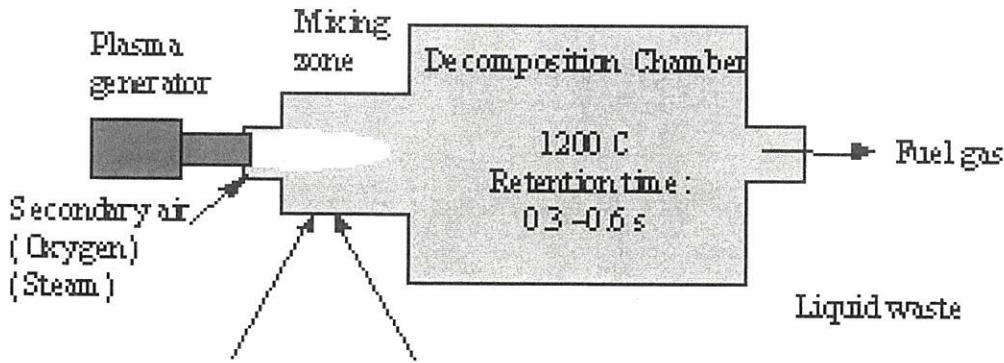
Şekil 6:Plazma Jeneratörü

Şekil 7:Parçalama Reaktörü



$$\text{Oxidation ratio: } 0.2 < C O_2 / (CO + C O_2) < 0.4$$

Şekil 8: PyroArc Prosesinde Enerji Geri Kazanımı



$$\text{Oxidation ratio: } 0.2 < C O_2 / (CO + C O_2) < 0.4$$

Hollanda'daki bir laboratuarda yapılan analizlere göre PyroArc Prosesi curuflarının liç(çözündürme) direnci yüksektir ve tehlikesizdir(Tablo 2). Atık içindeki silisyum miktarının yetersiz olması durumunda camlaştırmayı kolaylaştırmak için gazlaştırmaya bir miktar kum ilave edilebilir.

Tablo 2:PyroArc Prosesi Curuflarının Liç(Çözündürme) Sonuçları:

Technology Elements	PyroArc MSW mg/kg	Dutch U1 limits mg/kg
As	<0.01	0.3
Ba	0.017	4
Cd	<0.0007	0.1
Co	0.0014	0.2
Cr	0.75	1
Cu	0.071	0.35
Hg	N/A	0.005
Ni	0.19	0.35
Pb	0.01	0.8
V	<0.1	0.7
Zn	0.08	1.4

According to Dutch U1-standard (CEN TC 292)

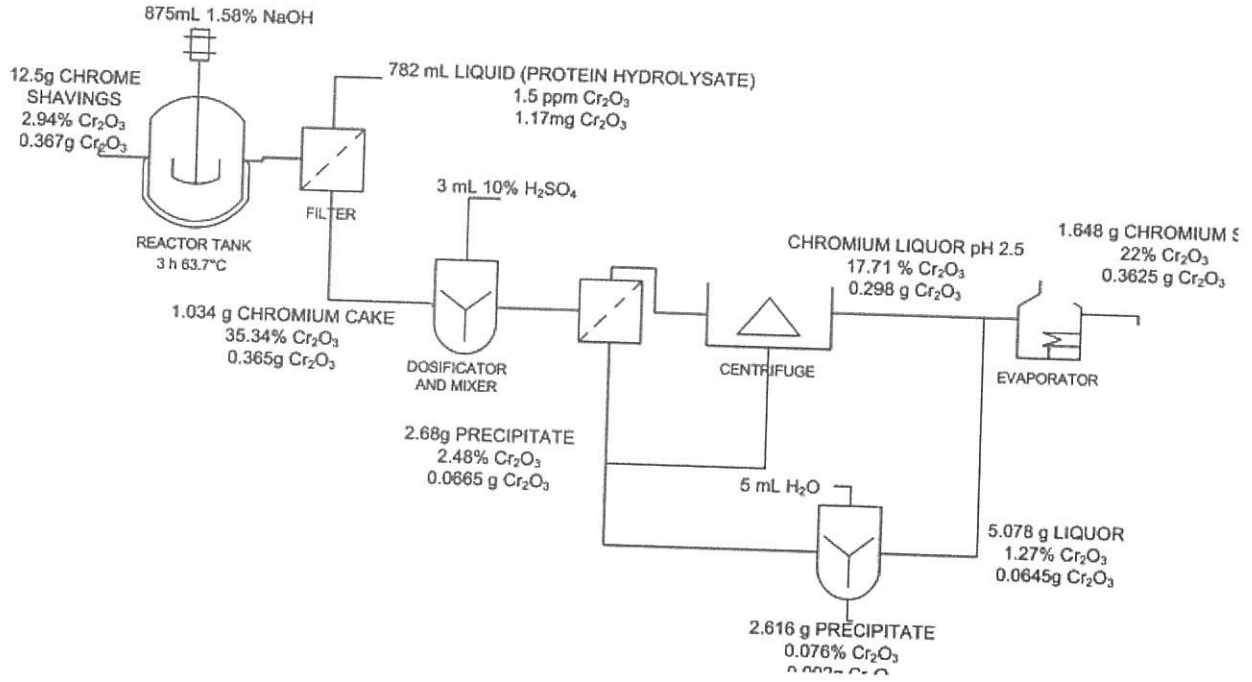
4. TABAKHANE ATIKLARINDAN KROMUN GİDERİLMESİ

Deri sanayi katı atıkları içinde çok değişik materyaller bulunmaktadır. Bunlar arasında kıllar, deri parçaları, et, yağ, kan, hayvan gübresi, kir, tuz, kireç, proteinler, sülfürlü bileşikler, aminler, krom tuzları, tanenler, soda külü, şeker, nişasta, yüzey aktif maddeler, mineral asitler, boyalar ve çözücüler bulunur.

4.1. Çöktürme

Kromla tabaklama işleminde krom(III) sülfat hidrat kullanılır. Bu işlemde pH 3,5 veya daha düşük bir değerden başlar işlem sonunda 4'e gelir. Banyodaki kromun %60 ila %80'i derideki kollagen molekülleriyle çapraz bağlar oluşturarak kullanılır. Geri kalan çözeltinin litresinde yaklaşık 6 gram krom bulunur ki bu da başlangıçtaki krom miktarın % 20-40'ı kadardır. Baziklik derecesinin ve sıcaklığın yükseltilmesi ve sürenin uzatılması ile kromun deriye bağlanması (fiksasyon) artırılabilir. Fakat ne önlem alınırsa alınsın arıtma çamurunda krom bulunacaktır. Bunu önlemenin yolu tabaklama sıvısı içinde kalan kromu gidermektir. Bunun için önce çözeltiliye bazik madde ilave edilir. pH yükselir ve krom çöker. Daha sonra bu çözeltiliye sülfürik asit ilavesiyle krom çözündürülür ve tekrar tabaklama işleminde kullanılabilir. Kromu giderilmiş atıklar III. Sınıf düzenli depolama tesislerinde depolanabilecek özellik kazanır. Atık içinde krom(III) bulunması durumunda bunun krom(VI)'ya yükseltgenmesiyle toksik etki ortaya çıkar. Dolayısıyla krom giderme hem ekonomik, hem de çevresel öneme sahip bir işlemdir.

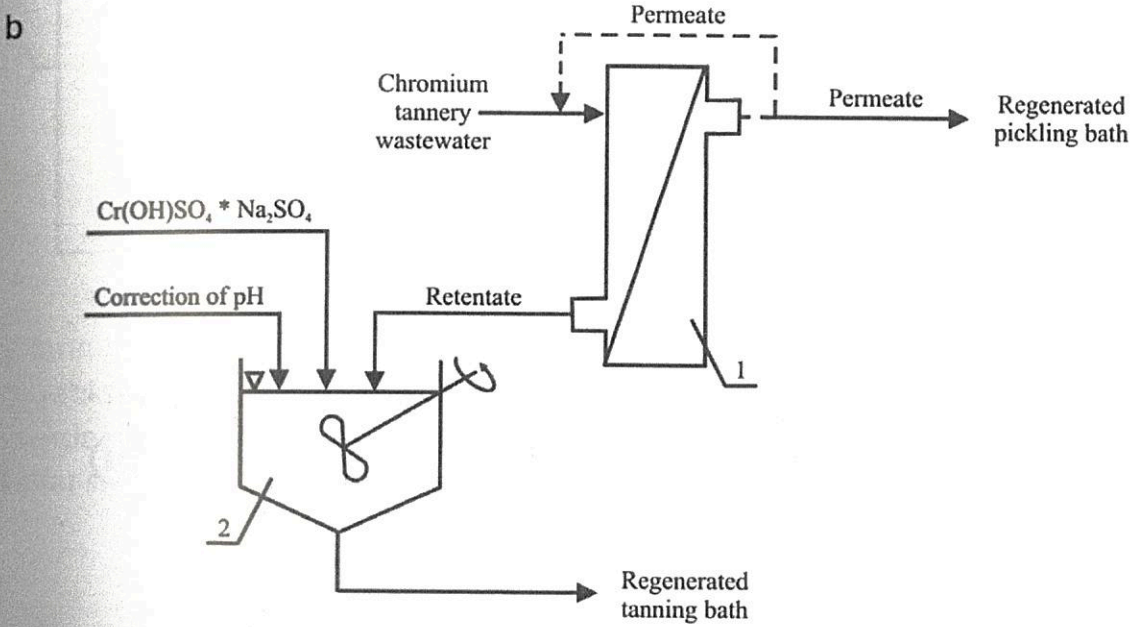
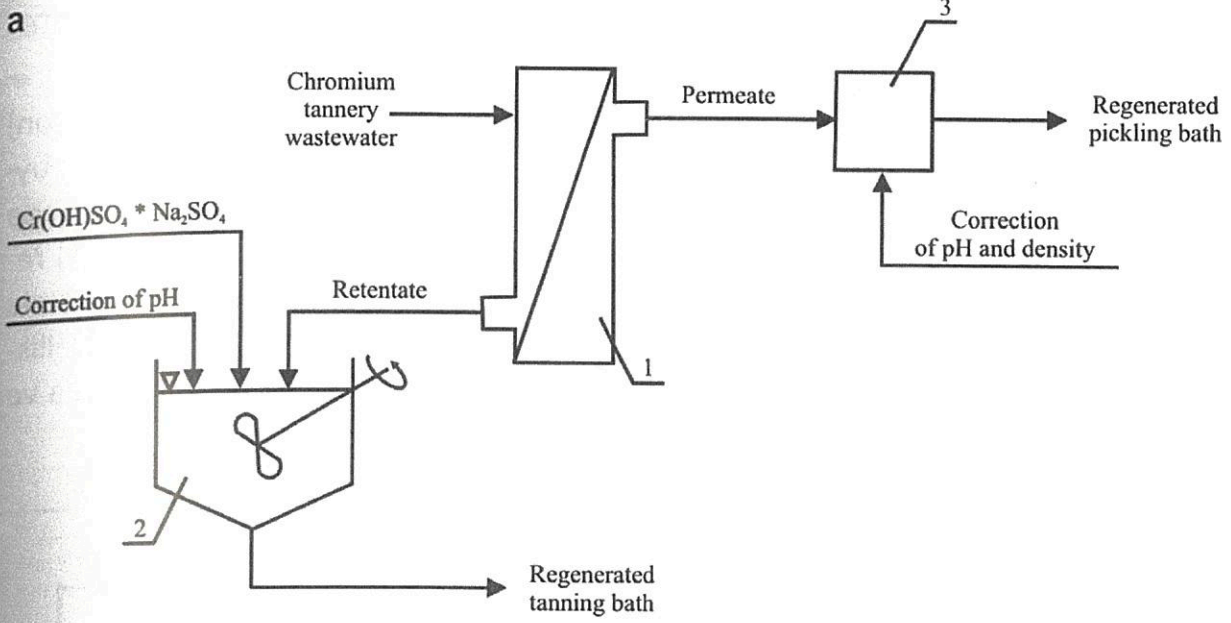
Evsel atıksu arıtma çamurunda olduğunun aksine tabakhane çamuru fazla miktarda Cr(III), az miktarda organik madde içerir. Bu kromun da %80-90'ı inorganik formda iken %10-20'si organik ligandlara bağlı haldedir. Cr(III) ayrıca, bakteri, mantar ve odun talaşı gibi biyokütleler tarafından da çok iyi absorbe edilen bir metaldir. Bu nedenlerle organik maddenin mevcudiyeti, Cr(III)'ün çamurdan ayrılmasını ve daha sonraki aşamada santrifüjleme veya filtrasyonla yapılacak olan katı-sıvı ayırımını güçleştirir.



Şekil 9: Deri sanayi atıklarından bazik hidroliz yöntemiyle laboratuvar ölçeğinde krom geri kazanımının akış şeması (Meksika)

4.2. Nanofiltrasyon

Kimyasal çöktürme dışında diğer bir krom giderme yöntemi nanofiltrasyondur. Bu metotla krom %97-99 oranında geri kazanılır ve tekrar tabaklamada kullanılabilir. Bu sonuç, 14 bar basınç ve 25°C sıcaklıkta, 3 saatlik süzme işlemiyle elde edilmiştir. İşlemin akım şeması aşağıda görülmektedir.



Şekil 10: Nanofiltrasyonla Atıksulardan Krom Giderme(Polonya): (a) Permeat geri beslemesiz, (b) Permeat kısmen geri beslemeli (1:nanofiltrasyon modülü; 2 ve 3: dengeleme tankı)

Kasur(Pakistan)'da 200'ün üzerinde tabakhane bulunmaktadır. Tabakhanelerden oluşan günlük 9 bin m³ atıksu ve 150 ton katı atığın neden olduğu kirliliğin önlenmesi amacıyla BM Kalkınma Programı UNDP'nin 2,5 milyon dolarlık katkısıyla 1996 yılında 6,5 milyon dolarlık bir proje başlatılmıştır. Bu proje sonunda 13 bin m³/gün kapasiteli bir atıksu arıtma tesisi devreye alınmış, katı atık düzenli depolama tesisi ve bir de pilot ölçekli krom geri kazanım tesisi kurulmuştur.

Geri kazanılmış kromun yeni bir banyoda kullanılabilecek maksimum oranı % 15'tir. % 85 oranında yeni krom kullanılmalıdır. Aksi takdirde kalite kaybı meydana gelmektedir. Bu durumda Cr geri kazanım tesisi 5-6 yıl içinde kendini amorti etmektedir.

Banyoda kalan krom miktarını azaltmanın bir yolu da bazifikasyon için soda yerine enzimler ve magnezyum oksit kullanmaktır. Bu sayede krom kullanımını % 40'lardan %80-85'lere yükseltilebilir. Bu yöntem UNIDO tarafından Kanpur(Hindistan)'daki orta ve büyük ölçekli 6 tabakhane de uygulanmıştır.

4.5. Kromlu deri traşlama atığından kolajen hidrolizati ve krom elde edilmesi

Krom içeren deri traşlama atığındaki proteinleri jelatin ve kolajen hidrolizati şeklinde ayırmak ve kromu geri kazanmak mümkündür. Bunun için krom oksit cinsinden %3-4 krom içeren traşlama atıklarından önce jelatin izole edilir. Bu maksatla 1 kg atığa 5 kg su, %0,1 iyonik olmayan surfaktant ve pH'yı 8-9 değerine getirmek için % 6 MgO ilave edildikten sonra sıcaklık 72°C'a ayarlanır ve dakikada 16 devir yapan tambur içinde 6 saat döndürülür. Çözeltiye geçen jelatin, filtre edilerek kromlu çamurdan ayrılır. Bu yolla 6 kg başlangıç karışımından 3 kg jelatin bulamacı elde edilir. İkinci adım kolajen hidrolizatının kazanılmasıdır. Bunun için krom çamuruna %200 su, %0,1 surfaktant, %2 MgO ve %0,0125 alkalin proteaz enzimi eklendikten sonra sıcaklık yine 72°C'a ayarlanır ve dakikada 16 devir yapan tambur içinde 1,5 saat döndürülür. Bütün işlem boyunca kromun çözünmesini engellemek ve enzimin aktivitesini sağlamak için pH değeri 9,0'da sabit tutulmalıdır. İşlem sonunda kolajen hidrolizati filtrepreste süzülerek krom kekinden ayrılır. Üçüncü kademe krom kekinden Cr₂O₃ elde edilmesidir. Bunun için krom keki pH değeri 1-1,2 olacak şekilde %98'lik konsantre sülfürik asitle çözülür. Bu maksatla başlangıçtaki traşlama atığının %23'ü kadar asit kullanılır. Daha sonra %50'lik(w/w) NaOH kullanarak pH değeri 1,9-2,1 aralığına getirilir, 30 dakika süreyle 60°C'ta ısıtılır. Gece boyu oda sıcaklığında bekletilerek kromun tamamen çözünmesi sağlanır. Çöken organik malmeye süzöldükten sonra çözeltideki kromun çöktürülmesi için filtratın pH değeri, başlangıçtaki traşlama atığının %7,5'i miktarında %50'lik(w/w) NaOH kullanarak 9,0'a ayarlanır. 70°C'ta 2 saat ısıtıldıktan sonra, 2-3 saat çökelmeye bırakılır. Çöken krom(III) oksit filtrepreste sıvıdan ayrılır ve suyla yıkanarak temizlenir.

Bu işlemde elde edilen en değerli ürün jelatindir. 24 saat çalışan bir geri kazanım

tesisinde 9 ton deri traşlama atığından 1 günde 900 kg jelatin elde edilir. Kısmen buharlaştırılmış jelatinin 1 kg'ı 0,52 dolara mal olmaktadır. Düşük kaliteli jelatinin(100 g Bloom) piyasa fiyatı ise 3,2 dolar/kg'dır. Kolajen hidrolizatı ve krom ise piyasa fiyatına eşit maliyetle üretilebilmektedir.

4.6. Kromlu Deri Traşlama Atığından Kromlu Pigment Üretimi

Krom içeren deri traşlama atığındaki proteinleri ayırdıktan sonra geriye kalan krom kekinden "kobalt kromit yeşili" ve "krom kalay pembesi" pigmentleri üretmek mümkündür. Bazik hidroliz için pH değeri NaOH, CaO veya MgO ile 9,5-10'a ayarlanan karışım önce 90-95°C'ta 6 saat süreyle karıştırılır. Daha sonra 75-80°C'a soğutulup enzim ilavesiyle 5 saat daha karıştırılır. Hidrolizlenen proteinler süzöldükten sonra geriye kalan krom keki kurutulup öğütöldükten sonra yeşil kobalt kromit(CoCr_2O_4) pigmenti elde etmek için stokiyometrik oranda Co_3O_4 ile karıştırılıp mineralizasyon için B_2O_3 , CaF_2 veya NaF eklenerek 1000-1400°C'ta 2 saat süreyle kalsinasyona tabi tutulur. Bu yüksek sıcaklıkta oluşan inorganik kristal yapı içinde krom(III) stabilize olduğu için zehirli krom(VI)'ya oksitlenmesinin önüne geçilmiş olur. Ayrıca kalsinasyon esnasında bütün organik bileşikler elimine edilir. Krom-kalay pembe pigmenti ($\text{CaSnSiO}_5 \cdot x\text{Cr}_2\text{O}_3$) elde etmek için kurutulup öğütölmüş krom kekine stokiyometrik oranda SnO_2 , CaCO_3 ve SiO_2 eklenerek 1400°C'ta 2 saat süreyle kalsinasyon yapılır.

4.7. İyon Değişimiyle Atıksudan Krom Giderme

Makro gözenekli karboksilik reçine(örneğin Purolite C106) yardımıyla tabakhane atıksularındaki krom, demir ve alüminyum tutulur. Birinci rejenerasyon adımında bazik ortamda (pH 12) H_2O_2 kullanarak katyonik reçineden kromat ve alüminatlar uzaklaştırılır. İkinci adımda 1 M sülfürik asitle demir bileşikleri ayrılır. Demir ve alüminyum sülfat çözeltilerinden flokülasyon maddesi elde edilir. Kromat çözeltisi ise ya krom kaplama sanayinde ya da tekrar krom(III)'e indirgenerek tabaklamada kullanılabilir.

4.8. Bitkisel yüzey aktif maddelerle ve oksidatif işleme atık çamurdan krom geri kazanımı

Şili'ye endemik Quillaja saponaria Molina ağacının kabuğu %5 oranında bir yüzey aktif madde olan saponin içerir. Bu madde krom içeren çamurdan kromun geri kazanılması için kullanılabilir. 33°C'ta, pH 2'de, 6 saat saponinle yıkanan çamurdaki kromun ancak %24'ü ekstrakte olmuştur. Oksidatif işleme tabi tutulan çamurdaki Cr(III), H_2O_2 ile Cr(VI)'ya yükseltgendikten sonra oda sıcaklığında (21°C), pH 2'de, 4 saat sülfürik asitle muamele edildiğinde ise kromun %70'i kazanılabilir.

Bu sonuçlar çamurdan krom geri kazanımı için oksidatif işlemin uygun, saponin kullanımının uygun olmadığını göstermektedir.

4.9. Biyoliçle atık çamurdan krom giderme

Atık çamurlardan kimyasal metotlar dışında mikrobiyolojik yöntemlerle de krom gidermek mümkündür. Asidofilik kükürt oksitleyici *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterileri bu iş için uygundur. Katı atıklardaki metallerin bakteriyel yöntemle biyoliçlenerek uzaklaştırılması, kimyasal yöntemlere göre %80 daha ucuzdur. Çünkü asit ve kireç gereksinimi çok daha azdır. Ancak bakterilerin sülfürik asit oluşturabilmesi için ortama elementel kükürt ilave edilmesi gereklidir. Yöntemin dezavantajı uzun zamana ihtiyaç duyulmasıdır(8-25 gün). Zhejiang Teknoloji Üniversitesinde(Çin) kabarcıklı kolon reaktörüyle yapılan bir deneysel çalışmada *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterilerinin pH derecesini 4 gün içinde 2'ye indirdikleri, 30°C ve 160 devir/dakika işletme koşullarında sallamalı şişe reaktörde, 6 gün sonra tabakhane atık çamurundaki kromu %99 oranında çözdükleri tespit edilmiştir. 2-1 kabarcıklı kolon reaktörle yapılan çalışmada ise 30°C'ta ve 0,5 vvm havalandırma miktarıyla 5 günde çamurdaki kromun %97,7'si çözülmüştür. Her iki çalışmada ortama eklenen kükürt miktarı 2 g/l dir. Quebec Üniversitesinde(Kanada) yapılan bir çalışmada kükürt oksitleyen bakterilerin pH 1,5'ta ve 5,93 mg/l gibi yüksek krom(III) konsantrasyonunda bile hayatta kaldıkları tespit edilmiştir.

4.10. Çözeltideki kromun adsorpsiyonla (lignoselülozik malzemelerle ve yumurta kabuğuyla) uzaklaştırılması

Ucuz oluşu ve bol miktarda bulunuşu nedeniyle biyosorbentler atıksulardaki Cr(III) veya Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması için tercih edilmektedir. Bunlara odun talaşı, mısır koçanı, buğday veya pirinç kepeği örnek olarak verilebilir. Her bir malzeme için optimum giderme verimi; reaksiyon süresi, pH ve başlangıçtaki Cr konsantrasyonu gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Madras Üniversitesinde(Hindistan) yapılan bir çalışmada yumurta kabuklarının atık sudan Cr(VI) iyonlarını %49 oranında giderdiği tespit edilmiştir.

5.KROMLU DERİ TRAŞLAMA ATIĞININ TERMAL

STABİLİZASYONU

Tabakhane atıkları içinde en fazla krom içeren kısım deri traşlama atıklarıdır. Deri traşlama atığında ıslak bazda %2-3 oranında krom bulunur. Bu atığın içeriğindeki kromun liçlenerek doğaya karışmasının önüne geçmek için sabitlenmesi(immobilizasyonu) gerekir. Fırat Üniversitesinde yapılan bir çalışmada, kromlu traşlama atıkları karbondioksit atmosferinde 350°C'ta 60 dakika termal

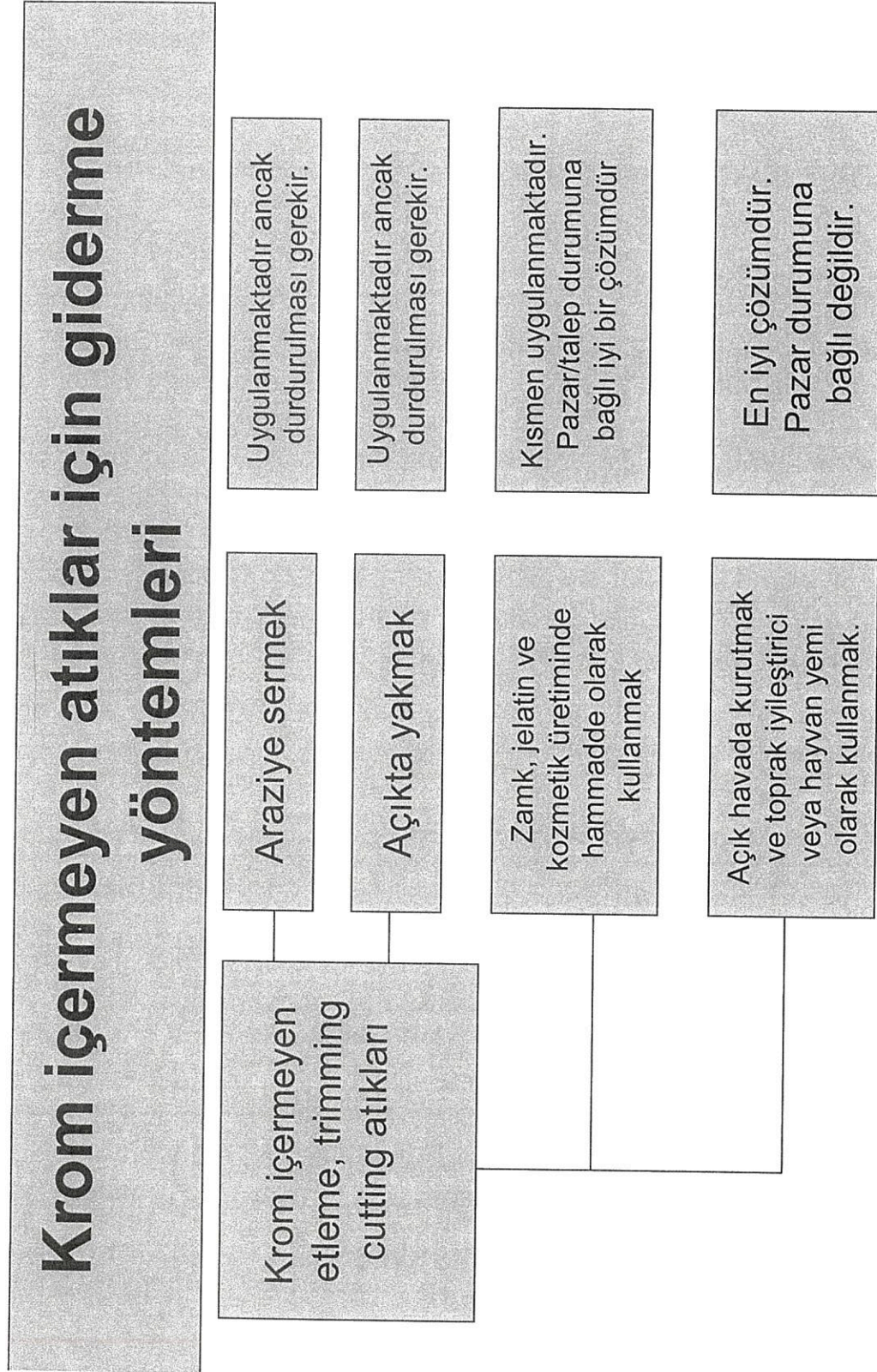
stabilizasyonuna tabi tutulmuştur. Stabilize edilen atıklara daha sonra liçleme yapılmış ve çözünen Cr miktarının USEPA limit değeri olan 5 mg/l'den düşük olduğu görülmüştür. Stabilize edilmemiş kromlu traşlama atıklarından liçlenen Cr miktarı ise USEPA limit değerinden 30 kat fazla bulunmuştur.

6. ATIKLARDAN BIYOGAZ ÜRETİMİ

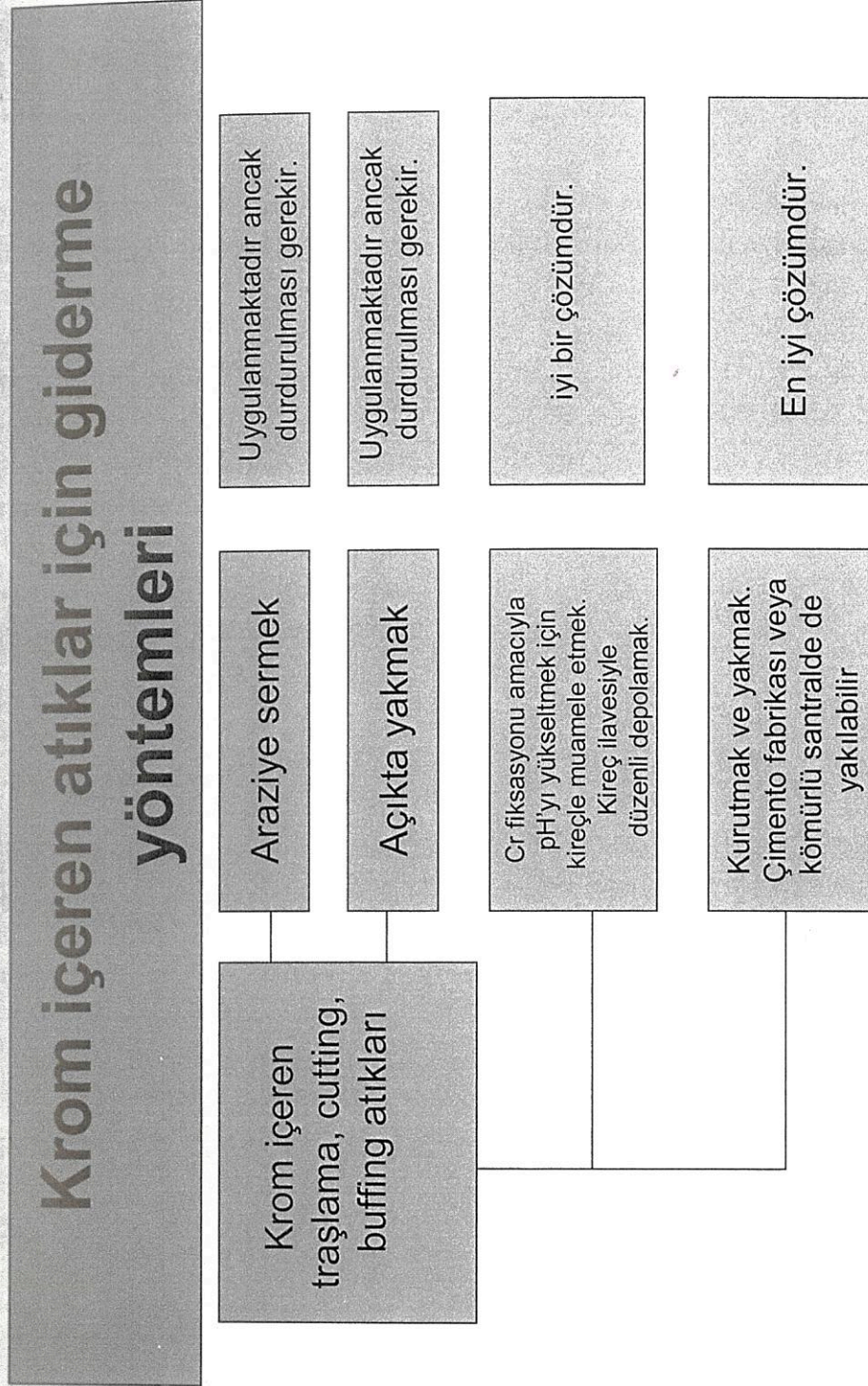
Havasız(anaerobik) şartlarda organik içerikli atıkların mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak(digestion= çürütme) metan ve karbondioksit'e dönüştürülmesiyle oluşan gaz biyogaz adı verilir. Gazlaştırılmadan geri kalan atık stabilize haldedir ve gübre olarak kullanılabilir. Tabakhane atıklarının krom içeriğinin yüksek olması, parçalamada rol alan mikroorganizmalar için toksik etki yaptığından, bunlar evsel atıksu arıtma çamurlarıyla karıştırılarak Cr konsantrasyonu düşürülür ve birlikte "anaerobik co-digestion" işlemine tabi tutulur. Oluşan biyogazdaki metan(CH_4) oranı %50-70, karbondioksit(CO_2) oranı ise %30-50'dir. Bunlar dışında az miktarda hidrojen, karbon monoksit, azot, oksijen ve hidrojen sülfür(H_2S) gazları içerir. 1 m³ biyogazın kombine ısı-elektrik sistemlerinde kullanılmasıyla 1,7 kWh elektrik ve 2,5 kWh ısı enerjisi elde edilir. Bu yöntemle atık miktarı azaltılmış, ısı ve elektrik enerjisi üretilmiş ve geri kalan atıklardan da gübre olarak yararlanılmış olur.

Tablo3: Tabakhane atıklarına uygulanabilecek işlemler

Atık	İşlem/Geri Kazanım	Etkiler
Kullanılmış kromlu tabaklama çözeltisi	Toplama ve geri kazanım tesisinde Cr(III) bileşiği elde etme. Büyük işletmeler kendi geri kazanım ünitesini kurabilir.	Katı atıklardaki Cr miktarında azalma. İşletme için ayda en az 1000 dolarlık maddi kazanç
Kullanılmış sülfürlü kıl giderme banyosu çözeltisi	Tesiste toplama ve oksidasyon veya banyoyu tekrar kullanmak ve sonunda geri kazanmak	Atıktan sülfürün geri kazanımı.
Diğerleri	Orta ölçekli tabakhaneler: Nötralizasyon ve tesiste ön çöktürme, daha sonra kanalizasyona verme.	BOI ve KOI değerlerinde azalma



Şekil 13: Krom İçermeyen Atıklar İçin Giderme Yöntemleri



Şekil 14: Krom İçermeyen Atıklar İçin Giderme Yöntemleri

7. SONUÇ

Yukarıda ayrıntısı verilen katı atık geri kazanım/bertaraf yöntemlerinden bir kısmı atığı ayrıştırmadan topluca uygulanabilir. Diğerlerinin uygulanması için atıkların ayrıştırılması gerekmektedir. Mevcut durumda atıkları ayrıştırma uygulanabilir görülmemektedir. Ancak projenin ileriki aşamalarında ele alınması mümkündür.

Toplu bertaraf yöntemleri içinde en uygun olanı atıkların gazlaştırılmasıdır. Bu işlem sonunda gazlaşan kısım yakılarak ısı ve elektrik enerjisi elde edilir. Isı enerjisiyle sıcak su veya buhar üretilerek proseslerde veya ısınma amaçlı yararlanılabilir. Yenilenebilir kaynaklara dayalı elektrik üretiminin teşvikini amaçlayan yasa hükümleri gereği biyokütleyle dayalı üretim tesisi için, (çöp gazı dahil) üretilen elektriğe 13.3 dolar sent/kWh alım garantisi getirilmiştir. 31 Aralık 2015 tarihine kadar işletmeye girmiş ya da girecek YEK destekleme mekanizmasına tabi üretim lisansı sahipleri için bu fiyat 10 yıl süreyle uygulanacaktır. Gazlaştırma prosesi uygulandığında, kül ve curuf içindeki krom stabil hale getirilerek, kimyasal kirlilik oluşturmasının önüne geçilmelidir. Bunun için en uygun teknoloji PyroArc gazlaştırma prosesi olup, atıktaki tehlikeli kimyasallar vitrifikasyon işlemiyle inert hale getirilir.

Sonuç olarak uzun vadeli atık yönetimi planlamasında

1. Aşamada gazlaştırma yöntemiyle katı atıklar topluca bertaraf edilmeli,
2. Aşamada katı atığı oluşturan bileşenlerin ayrı ayrı değerlendirme imkanları için ayrıntılı çalışma yapılmalı,
3. Aşamada ise tabakhane atıklarının her bir tesis bünyesinde en aza indirilmesi ve geri kazanımına yönelik ayrıntılı çalışma yapılmalıdır. Bunlara
 - a. Proses suyu kullanımının azaltılması,
 - b. İşlemlerin birleştirilmesi,
 - c. Sıcaklık, pH, işlem süresi, reaktif konsantrasyonu gibi proses parametrelerinin optimizasyonu,
 - d. İşletmede tuz, sülfat ve krom miktarının azaltılması örnek olarak verilebilir.