

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Deri Endüstrisi Atık Sularındaki
Sulfürün Giderilmesi

Bulent Şengörür

Yüksek Lisans Tezi

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

DERİ ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDAKİ SÜLFÜRÜN GİDERİLMESİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

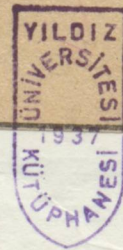
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZİ YÖNETEN : DOÇ. DR. HALİT GÖKNİL
TEZİ HAZIRLAYAN: İNŞ. MÜH. BÜLENT ŞENGÖRÜR

İSTANBUL - 1984

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 150
Alındığı Yer : Fen Bil. Ens. 82
Tarih : 8.12.1986
Fatura :
Fiatı : 1000 TL
Ayniyat No : 1/32
Kayıt No : 44636
UDC :
Ek :



İÇİNDEKİLER

KISIM I

GENEL BİLGİLER

1. Bölüm	1
2. Bölüm	2
3. Bölüm	1
4. Bölüm	3
5. Bölüm	3
6. Bölüm	4
7. Bölüm	4

Bu tezin hazırlanmasında yakın ilgi ve yardımını gördüğüm, Sayın Hocam Doç.Dr.Halit Göknil'e en derin şükranlarımı arz ederim.

İÇİNDEKİLER

1. Bölüm	1
2. Bölüm	2
3. Bölüm	1
4. Bölüm	3
5. Bölüm	3
6. Bölüm	4
7. Bölüm	4
8. Bölüm	5
9. Bölüm	6
10. Bölüm	7
11. Bölüm	8
12. Bölüm	9
13. Bölüm	10
14. Bölüm	11
15. Bölüm	12
16. Bölüm	13
17. Bölüm	14
18. Bölüm	15
19. Bölüm	16
20. Bölüm	17
21. Bölüm	18
22. Bölüm	19
23. Bölüm	20
24. Bölüm	21
25. Bölüm	22
26. Bölüm	23
27. Bölüm	24
28. Bölüm	25
29. Bölüm	26
30. Bölüm	27
31. Bölüm	28
32. Bölüm	29
33. Bölüm	30
34. Bölüm	31
35. Bölüm	32
36. Bölüm	33
37. Bölüm	34
38. Bölüm	35
39. Bölüm	36
40. Bölüm	37
41. Bölüm	38
42. Bölüm	39
43. Bölüm	40
44. Bölüm	41
45. Bölüm	42
46. Bölüm	43
47. Bölüm	44
48. Bölüm	45
49. Bölüm	46
50. Bölüm	47
51. Bölüm	48
52. Bölüm	49
53. Bölüm	50
54. Bölüm	51
55. Bölüm	52
56. Bölüm	53
57. Bölüm	54
58. Bölüm	55
59. Bölüm	56
60. Bölüm	57
61. Bölüm	58
62. Bölüm	59
63. Bölüm	60
64. Bölüm	61
65. Bölüm	62
66. Bölüm	63
67. Bölüm	64
68. Bölüm	65
69. Bölüm	66
70. Bölüm	67
71. Bölüm	68
72. Bölüm	69
73. Bölüm	70
74. Bölüm	71
75. Bölüm	72
76. Bölüm	73
77. Bölüm	74
78. Bölüm	75
79. Bölüm	76
80. Bölüm	77
81. Bölüm	78
82. Bölüm	79
83. Bölüm	80
84. Bölüm	81
85. Bölüm	82
86. Bölüm	83
87. Bölüm	84
88. Bölüm	85
89. Bölüm	86
90. Bölüm	87
91. Bölüm	88
92. Bölüm	89
93. Bölüm	90
94. Bölüm	91
95. Bölüm	92
96. Bölüm	93
97. Bölüm	94
98. Bölüm	95
99. Bölüm	96
100. Bölüm	97

İÇİNDEKİLER

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I

DERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKLARI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1. GİRİŞ.....	1
2. ÜRETİM METODLARI.....	1
2.1. Genel.....	1
2.1.1. Kireçleme kısmı.....	3
2.1.2. Tabaklama kısmı.....	3
2.1.3. Retanaj, boyama, yağlama kısmı.....	4
2.1.4. Bitirme kısmı.....	4
2.2. Vidala üretimi.....	5
2.3. Napa üretimi.....	6
3. SU KULLANIMI.....	8
3.1. Genel.....	8
3.2. Deri işlemede kullanılacak sularda aranan özellikler.....	8
3.3. Deri işlemede kullanılan su miktarları.....	9
3.3.1. Vidala tipi deri üretiminde kullanılan su miktarları.....	9
3.3.2. Koyun derisi işlenmesinde kullanılan su miktarları.....	10
4. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKLARI VE ÖZELLİKLERİ.....	12
4.1. Meydana gelen atık cinsleri ve çıkış yerleri.....	12
4.2. Sıvı atıklar.....	12
4.2.1. Kirletici madde cinsleri.....	12
4.2.2. Kirlilik parametreleri ve değerleri.....	14
4.3. Katı atıklar.....	18
5. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKLARININ ÇEVREYE TESİRLERİ.....	20
5.1. Genel.....	20
5.2. Deri endüstrisi atıklarının sudaki canlı hayatına tesirleri.....	21
5.3. Deri endüstrisi atık sularında uygulanabilecek limitler.....	22

BÖLÜM II

DERİ ENDÜSTRİSİ SÜLFÜRLÜ ATIK SULARI VE GİDERİLMESİ

1. GENEL.....	23
2. SÜLFÜR YÜKÜ VE ATIK SU HACMİNİ AZALTICI TEDBİRLER....	24
2.1. Genel.....	24
2.2. Üretim işlemlerinde yapılacak değişiklikler.....	24
2.2.1. Kullanılan kimyasal maddeler açısından yapılacak düzenleme.....	24
2.2.1.1. Kireçleme işleminin değişik şekilleri...	25
2.2.1.2. Kıl giderme işlemlerinin karşılaştırıl- ması.....	27
2.2.1.3. Kimyasal maddelerin etkili kullanılması.	27
2.2.2. Su kullanımı açısından yapılacak değişiklik	28
2.3. Teknoloji ve teçhizat değişikliği.....	28
2.3.1. Islatmada.....	29
2.3.2. Kireçleme-kıl gidermede.....	29
3. SÜLFÜR GİDERME METODLARI.....	30
3.1. Kimyasal oksidasyonla sülfür giderimi.....	30
3.1.1. Amonyum persülfatla kimyasal oksidasyon.....	30
3.1.2. Ozonla kimyasal oksidasyon.....	30
3.1.3. Peroksitlerle kimyasal tasfiye.....	30
3.1.4. Baca gazlarıyla sülfür oksidasyonu.....	31
3.1.5. Klorla kimyasal oksidasyon.....	33
3.1.6. Demir tuzlarıyla kimyasal oksidasyon.....	33
3.2. Hava oksidasyonu ile sülfür giderme.....	33
3.2.1. Sülfürün atmosfere açık çözeltilerde oksit- lenmesi üzerine bir laboratuvar araştırması.	33
3.2.2. Sülfürün, difüzoörlü havayla oksitlenmesi üzerine bir laboratuvar araştırması.....	35
3.3. Katalizörlü hava oksidasyonu ile sülfürün gide- rilmesi.....	37
3.3.1. Katalizörlü hava oksidasyonu ile sülfür gide- rilmesi üzerine yapılan laboratuvar çalış- maları.....	37

3.3.2. Katalizörlü hava oksidasyonu ile sülfür
giderilmesi üzerine yapılan pilot tesis
denemeleri..... 60

3.3.2.1. Doldur-boşalt sistemiyle çalışan
pilot tesisler..... 60

3.3.2.2. Sürekli akış işlemi için yapılan
pilot tesis denemeleri..... 65

BÖLÜM III

1. SONUÇLAR..... 66

ÖZET

Deri endüstrisi atık sularındaki sülfürün giderilmesi imkanlarının araştırıldığı bu tezin ilk bölümünde deri işleme teknolojisi hakkında bilgi verildikten sonra, su kullanımı, atıkların özellikleri, atıkların çevreye tesirleri incelenmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, deri endüstrisi sülfürlü atıkları ve giderilmesi incelendi. Bunun için önce, deri üretim işlemlerindeki sülfür yükünün ve atık su hacmini azaltıcı tedbirler incelendi. Sülfürün kimyasal oksidasyonla hava oksidasyonu ve katalizörlü hava oksidasyonu ile giderilmesi metodları üzerinde duruldu.

Üçüncü ve son bölümde bu metodlardan en uygun olanının katalizörlü hava oksidasyonu ile sülfür giderilmesi olduğu ve katalizör olarak mangan katalizörlerinin iyi arıtım sağladığı sonucuna varıldı.

BÖLÜM 1.

DERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKLARI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1. GİRİŞ

Endüstri kuruluşlarının çoğu, uyguladıkları işlemler sonucu dışarıya kullanılmaya su atmaktadır. Bu kullanılmaya su ların hiç bir muameleye tâbi tutulmadan doğrudan doğruya alıcı ortama verilmesi SUMMARY

The subject of this thesis is to seek the possibilities of sulfide removal from the waste water of leather industry.

In the first chapter of this study some process in formation have been given for the leather tanning and finishing industry. Also, the characteristics of the waste and the effect of these wastes to the environment were covered in this chapter.

In the second chapter, the treatment of waste containing sulfide have been investigated. Before this process, the possibilities of reducing sulfide load and the amount of waste water were examined. The methods of sulfide reduction were considered in three alternatives as chemical oxidation, oxidation by air and air oxidation by catalyst.

In the third chapter the most suitable oxidation of sulfide for the removal was given as air oxidation by catalyst and the manganese was considered as a good catalyst.

BÖLÜM 1.

DERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKLARI HAKKINDA GENEL BİLGİLER

1. GİRİŞ

Endüstri kuruluşlarının çoğu, uyguladıkları işlemler sonucu dışarıya kullanılmış su atmaktadır. Bu kullanılmış suların hiç bir muâmeleye tâbi tutulmadan doğrudan doğruya alıcı ortama verilmesi insan sağlığını etkilediği gibi, bu ortamdan faydalanmayı imkânsız kılarak, sudaki canlı hayata da çeşitli zararlar vermektedir.

Diğer yandan, endüstriyel sıvı atıkları şehir kanalizasyon sistemine olan zararlı tesirleri giderilmeden doğrudan doğruya verilmesi kanalları tıkamakta, aşındırmakta ve şehir tasfiye tesisinin aşırı yüklenmesine yol açmaktadır.

Çevrenin tabii dengesini tehdit eden endüstriyel kirleticiler kaynağın kontrol altına alınması, bu kaynaklardan çıkan sıvı atıkların insan sağlığını tehlikeye sokmayacak, sudaki hayata zarar vermeyecek şekilde tasfiye edilmesi gerekir.

Deri endüstrisinde işlenen ham deriler, genel olarak büyükbaş hayvan derileri ve küçükbaş hayvan derileri olmak üzere iki gruba ayrılır. Birinci gruba girenlerden vidala, rügan gibi genellikle ayakkabı yüzünde kullanılan deriler ve kösele, ikinci gruptakilerden napa gibi konfeksiyonda kullanılan deriler elde edilir.

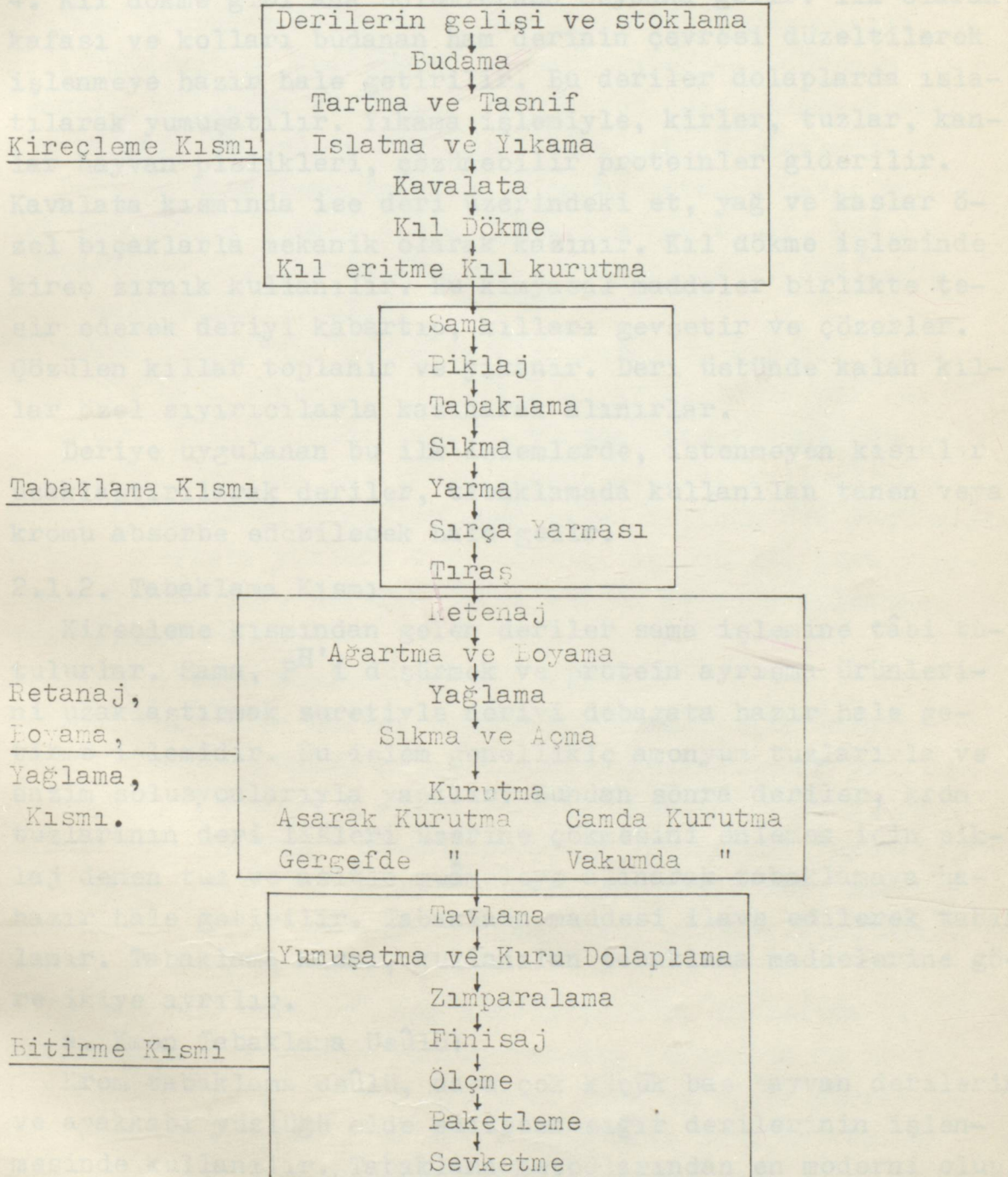
Deri endüstrisinde çok büyük hacimde su kullanılmakta ve bu su endüstriyel atık suların en kirleticileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri kolunda çok çeşitli kimyasal maddelerin kullanılması da bize bu endüstri atık sularının kirliliği hakkında bilgi vermektedir.

2. ÜRETİM METODLARI

2.1. Genel

Hamderinin işlenmesinden maksat; deriye, sudan etkilenmeyen, mikroorganizmaların tesiriyle çürüyüp kokmayan ve kullanma amacına göre istenen çeşitli özellikler vermektir. İşlemeden sonra yumuşak, esnek, elastik, sağlam ve kullanışlı yerlerine göre çeşitli renk, kalınlık ve evsafa deri elde edilir.

Deri fabrikalarında uygulanan işlemler, derinin kullanılacağı yere ve hayvan derisinin türüne göre farklılıklar göstermektedir. Bir deri fabrikasında üretim genel şeması şekil 1'deki gibidir(1).



Şekil 1. Bir deri fabrikasında üretim genel şeması.

2.1.1. Kireçleme Kısmı

Ham deri işlenmesinde ilk kısım şekilde görüldüğü gibi kireçleme kısmıdır. Bu kısımdaki işlemler: 1. Budama, 2. Islatma ve yıkama, 3. Kavalata, (Derideki etlerin kazınması) 4. Kıl dökme gibi ana bölümlerden meydana gelir. İlk olarak kafası ve kolları budanan ham derinin çevresi düzeltilerek işlenmeye hazır hale getirilir. Bu deriler dolaplarda ısıtılarak yumuşatılır. Yıkama işlemiyle, kirler, tuzlar, kanlar hayvan pislikleri, çözünabilir proteinler giderilir. Kavalata kısmında ise deri üzerindeki et, yağ ve kaslar özel bıçaklarla mekanik olarak kazınır. Kıl dökme işleminde kireç zırnık kullanılır. Bu kimyasal maddeler birlikte tesir ederek deriyi kabartıp, kılları gevşetir ve çözerler. Çözülen kıllar toplanır ve yıkanır. Deri üstünde kalan kıllar özel sıyrıcılarla kazınarak alınır.

Deriye uygulanan bu ilk işlemlerde, istenmeyen kısımlar uzaklaştırılarak deriler, tabaklamada kullanılan tanen veya kromu absorbe edebilecek hale gelir.

2.1.2. Tabaklama Kısmı

Kireçleme kısmından gelen deriler sama işlemine tâbi tutulurlar. Sama, P^H 'i düşürmek ve protein ayrışma ürünlerini uzaklaştırmak suretiyle deriyi debagata hazır hale getirme işlemidir. Bu işlem genellikle amonyum tuzlarıyla ve enzim solusyonlarıyla yapılır. Bundan sonra deriler, krom tuzlarının deri lifleri üzerine çökmesini önlemek için pik-laj denen tuz ve asitle muâmeleye alınarak tabaklamaya hazır hale getirilir. Tabaklama maddesi ilave edilerek tabaklanılır. Tabaklama kısmı, kullanılan tabaklama maddelerine göre ikiye ayrılır.

a. Kron Tabaklama Usûlü:

Krom tabaklama usûlü, daha çok küçük baş hayvan derilerinin ve ayakkabı yüzlüğü elde edilecek sığır derilerinin işlenmesinde kullanılır. Tabaklama metodlarından en modernini olup, nebati tabaklamaya göre daha az işlem süresi gerektirmektedir. Bu usûlde krom tuzları kullanılır.

b. Nebatî Tabaklama Usûlü:

Nebati tabaklama çeşitle bitkilerden elde edilen maddelerin tanen olarak kullanılmasıyla yapılır. Bugün en çok tabanlık köselelerin imâlinde kullanılır.

Krom tabaklamada yer alan ana işlemlerin çoğu nebatî tabaklama usûlünde de vardır. Bazı işlemler biraz farklı, bazılarının sırası değişiktir. Nebati tabaklama derinin işlenmesi, kılların sökülmesi için kireç çözeltisine konması ile başlar. Bu usûlde finisaj işlemi pek kullanılmaz.

Deriler tabaklama işleminden sonra yarmaya hazırlanmak için fazla suları sıkma işlemiyle giderilir. Böylece, proteolitik enzimlerin ayrışması durdurularak, derilerin kokuşması önlenmiş olur.

Sıkma işleminden sonra deriler yarma ve sırçalı yarma işlemine tâbi tutulur. Özellikle sığır derileri bir çok maksatlar için kalındırlar. Bu yüzden, tabaklanmış deriler, yatay şeritli testereye benzer aletler kullanılarak yarma işlemine alınır. Yarmadan çıkan derinin dış yüzü elbise, ayakkabı yüzlüğü v.s. olarak, içyüzü ise süet yapımında kullanılır. Deriler tıraşlanarak retanaj işlemine hazırlanır.

2.1.3. Retanaj, Boyama, Yağlama kısmı

Retanaj daha kısa süreli ikinci bir tabaklama işlemidir. Normal olarak kromdan başka tanenler kullanılarak yapılır.

Retanaj işleminden sonra deriler boyanır. Daha sonra içinde yağ çözeltisi olan dolaplarda yağlanarak yumuşak bir yapı kazanırlar. Bu işlemden sonra derilerin suyu sıkılır. Deriler asılarak, gergefde, camda veya vakumda kurutulur.

2.1.4. Bitirme Kısmı

Bu kısımda deriler önce nemlendirilir. Yumuşatma ve zımparalama işleminden sonra, gerekli parlaklık ve geçirimsizliği vermek için püskürtmek veya sürülmek sûretiyle bir veya birkaç kat cilâlanır. Cilâlanan deriler tekrar kurutulur, ölçülür ve paketlenir.

c. Tanenleşme : Yapay (katekin, katekin, glutardialdehid) ve tabii (valerik, minkoz, ginseng) tanenleştiriciler kullanılır.

2.2. Vidala Üretimi

Deriler, ayakkabı derisi olarak kullanılacaksa meydana gelen ürüne vidalı ismi verilir. Büyükbaş hayvan derileri vidalı üretimine girmektedir.

Günde 15 ton büyükbaş hayvan derisi işleyen Kazlı Deri fabrikasında üretim şu işlemlerden oluşmaktadır (2).

1. Yıkama : Deriler yumuşatılmak için yıkama işlemine alınır.

2. Kireçleme : Bu işlem deriyi şişirmek ve derideki kılları dökmek için uygulanır. Kireçleme işleminde kullanılan başlıca kimyasal maddeler; kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), zırnık (Na_2S), tuz (NaCl), emülgatör ve antiseptiklerdir. (fenol v.b.)

Kireçleme işleminde çıkan atık sular $\text{S}^{=}$, Ca^{++} , NH_4^+ tuzları ve bozulmuş proteinli ürünler içerirler. Kuvvetli alkalidirler. İşlem döner dolaplarda gerçekleştirilir.

3. Krom Tabaklama : Deriyi 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. enzimler kullanılarak deriye yumuşaklık kazandırılır.

d. Piklaj : Deriye asidik karakter kazandırarak, krom tabaklamaya hazırlayan bu işleminde başlıca sülfürik asit, formik asit ve tuz kullanılır.

e. Krom tabaklama : İşlem döner dolaplarda yapılmakta, krom tuzları (Cr_2O_3), tuz, şap ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ve soda kullanılmaktadır.

4. Retanaj ve boyama : Daha çok bitkisel tabaklayıcılar kullanılarak tabaklanmış deriye yeni özellikler kazandırılır.

Döner dolaplarda gerçekleştirilen retanaj ve boyama aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

a. Yıkama

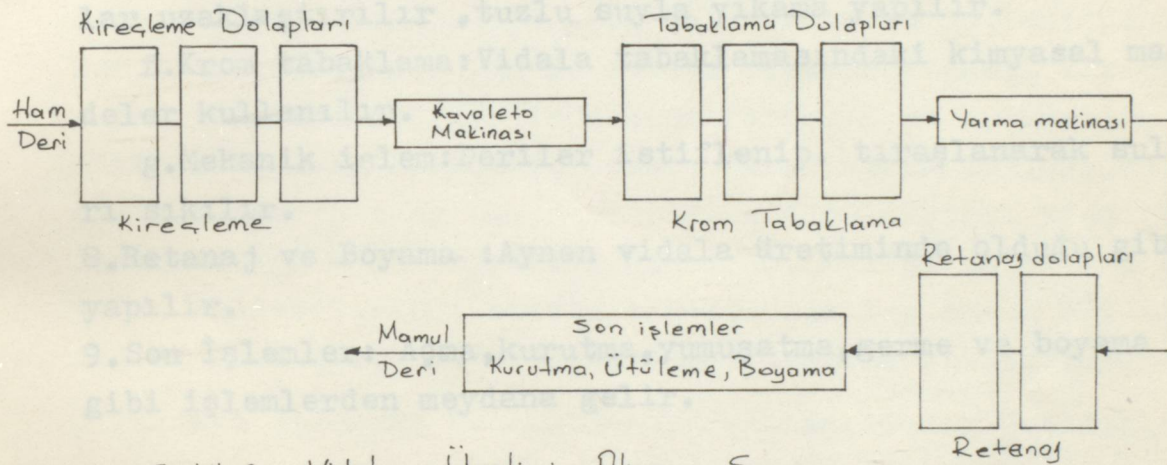
b. Nötralizasyon : Sodyum bikarbonat, sodyum formiyat, sodyum tiyosülfat, polifosfat kompleksleri kullanılarak derinin pH i 6 civarına yükseltilir.

c. Tanenleme : Yapay (reçine bazlı, fenolbazlı, glutal-dialdehit) ve tabii (valeks, mimoza, sumak) tanenleyiciler kullanılır.

d. Yağlama

e. Boyama

5. Son İşlemler: Genellikle sıkma, kurutma, yumuşatma, ger-geflerde germe ve boyama gibi işlemler uygulanarak derinin üretimi bitirilir. Vidala üretimi şekil 2'de basit olarak gösterilmiştir.



Şekil:2- Vidala Üretimi Akım Şeması

2.3. Napa Üretimi

Deriler elbise v.b. giyim esyası yapımında kullanılacaksa meydana gelen ürüne napa ismi verilir. Küçükbaş hayvan postları napa üretimine girmektedir. Napa Üretimi şekil 3'de basit olarak gösterilmiştir.

Günde ortalama 1500 adet küçükbaş hayvan postu işleyen Kazlı Deri fabrikasında üretim şu işlemlerden oluşmaktadır(2).

1. Havuz Yumuşatma
2. Kavalata: Deri üzerindeki etlerin kazınması
3. Badanalama: Kireç, zırnık ve emülgatör karışımından oluşan badana çözeltisiyle özel makinalarda yapılır.
4. Yün Yolma: Yün tabakasının mekanik olarak yolunması
5. İkinci Kireçleme: Kireç ve zırnık karışımı dolu pervanelerde, kıl tabakasını dökmek için uygulanır.
6. Kavalata: Postun dökülen kıl tabakası kazanır.

7.Krom Tabaklama:Vidala üretimindeki işlemler ve kimyasal maddeler kullanılarak döner dalaplarda aşağıdaki aşamalarda gerçekleştirilmektedir.

a.Yıkama

b.Kireç çıkartma:Amonyum tuzları kullanılır.

c.Enzimleme:Sama enzimi ve amonyum sülfat kullanılır.

d.Piklaj:Tuz,sülfürik asit,antiseptik kullanılır.

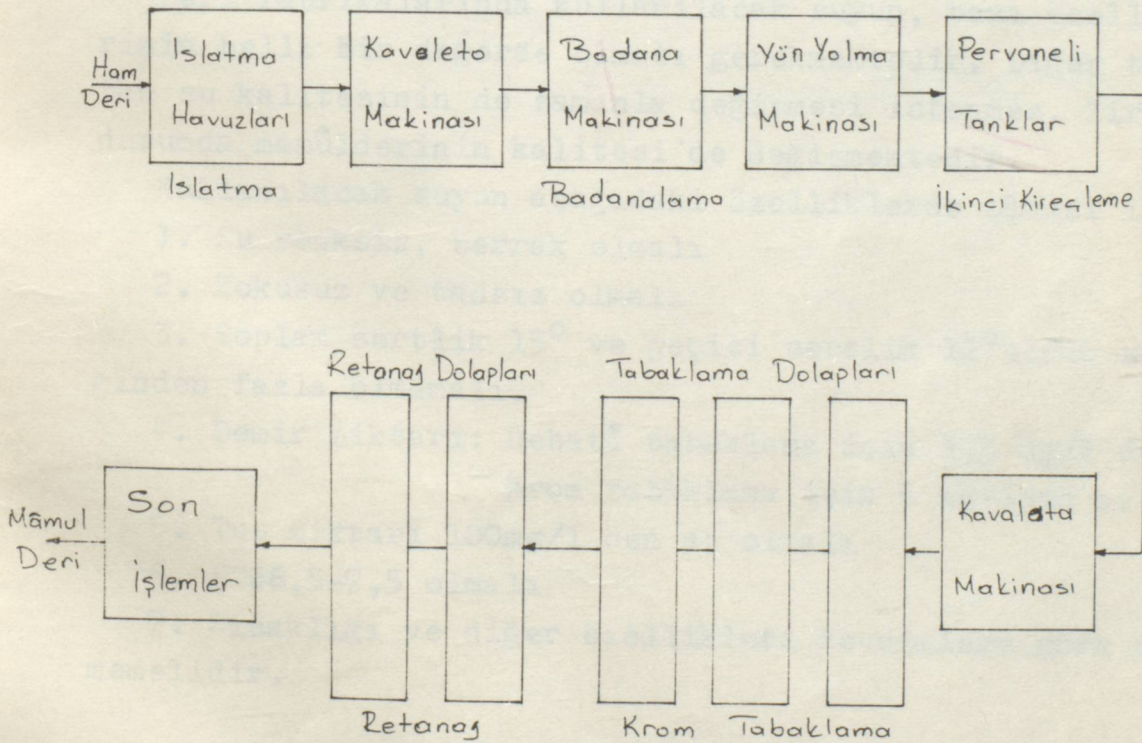
e.Yağ çıkartma:Gaz yağı ve emülgatör kullanılarak yağlar uzaklaştırılır ,tuzlu suyla yıkama yapılır.

f.Krom tabaklama:Vidala tabaklamasındaki kimyasal maddeler kullanılır.

g.Mekanik işlem:Deriler istiflenip, tıraşlanarak suları sıkılır.

8.Retanaj ve Boyama :Aynen vidala üretiminde olduğu gibi yapılır.

9.Son İşlemler: Açma,kurutma,yumuşatma,germe ve boyama gibi işlemlerden meydana gelir.



Şekil:3- Napa Üretimi Akım Şeması

3. SU KULLANIMI

3.1. Genel

Deri işleme, ençok su kullanımı gerektiren endüstri kollarından biridir. Bütün deri işleme metodları gözönüne alınarak bir ton ham derinin işlenmesi için gerekli su miktarı 53- 65 m³ olarak verilmiştir(3).

Bununla birlikte, genel olarak krom tabaklama ile işleme, nebati tabaklamaya göre daha fazla su kullanılmaktadır. Hem krom tabaklama, hem de nebati tabaklama usulü ile üretim yapan bir deri fabrikasında krom tabaklamada kullanılan su miktarı 60 l/kg ham deri, nebati tabaklamada kullanılan su miktarı ise 35 l/kg ham deri olarak ölçülmüştür. Krom tabaklamada suyun %58'i kireçlik kısmında, %42'si tabaklama kısmında kullanılırken; nebati tabaklamada ise suyun %78'i kireçlik kısmında, %22'si tabaklama kısmında kullanılmaktadır(4).

3.2. Deri İşlemede Kullanılacak Sularda Aranacak Özellikler

Deri fabrikalarında kullanılacak suyun, bazı özelliklerinin belli bir değerde olması gerekmektedir. Diğer taraftan su kalitesinin de zamanla değişmesi istenmez. Zira bu durumda mamûllerinin kalitesi de değişmektedir.

Kullanılacak suyun aşağıdaki özelliklerde olması istenir(5).

1. Su renksiz, berrak olmalı
2. Kokusuz ve tatsız olmalı
3. Toplam sertlik 15° ve geçici sertlik 12° Alman sertliğinden fazla olmamalı.
4. Demir miktarı: Nebatî tabaklama için 3,5 mg/l den az, krom tabaklama için 6 mg/l den az olmalı
5. Tuz miktarı 100mg/l den az olmalı
6. $P^H \approx 6,5-7,5$ olmalı
7. Sıcaklığı ve diğer özellikleri mevsimlere göre değişmemelidir.

3.3. Deri İşleminde Kullanılan Su Miktarları

Çeşitli tipte deri imalatında kullanılan su miktarları az çok değişmekle beraber, aşağıda verilen iki tip karakteristiktir.(5).

3.3.1. Vidala Tipi Deri Üretiminde Kullanılan Su Miktarları

Burada verilen değerler, tuzlu ağırlığı 100 kg olan ve herbiri yaklaşık 17 kg gelen 6 adet sığır derisi için olup, deri ağırlığının %si cinsinden ve miktar olarak gösterilmiştir.

KİREÇLİK DAİRESİ

<u>Islatma</u>	%200 = 200 lt.
Suyun değışt irilmesi	%200 = 200 lt.
5 dk. durulama	%100 = 100 lt.
<u>Kireçleme</u>	%200 = 200 lt.
30 dk. durulama	%600 = 600 lt.
2.nci kireçleme	%150 = 150 lt.
45 dk. durulama	%900 = 900 lt.
<u>Kavalata</u>	%30 = 30 lt.
Kireçlik toplam:2380lt.	

TABAKLAMA DAİRESİ

20 dk. durulama	%400 = 400 lt.
Kireç giderme, Sama	%150 = 150 lt.
10 dk. durulama	%200 = 200 lt.
Salamura	%80 = 80 lt.
Krom tabaklama	%80 = 80 lt.
Kromlamadan sonra ilave edilen	%150 = 150 lt.
Kimyasal maddeleri eritme ve krom indirgemesinde kullanılan su	%40 = 40 lt.

Tabaklama toplam:1100 lt.

BOYA DAİRESİ

100 kg. tuzlu ağırlık 50 kg traşlanmış ağırlık verir.

10 dk. durulama	% 200	100 lt.
% 100 suda natralizasyon		50 lt.
5 dk. durulama	% 100	50 lt.
<u>Retanaj</u>	% 200	100 lt.
10 dk. durulama	% 200	100 lt.
% 100 suda boyama ve yağlama		50 lt.
% 100 su ile soğutma		50 lt.
Boya ve diğer maddelerin sulandırılması		30 lt.

Boya dairesi toplam : 530 lt.

Mekanik işlemler ve finisaj :

Finisaj		30 lt.
Talaşın rutubetlendirilmesi, buhar kazan- larına giden su, bu dairenin temizliği, boya kapları ve aletlerin temizliği, lavoba ve tuvaletler için kullanılan suyun % 20 si kadar olmaktadır.		
Buna göre,		
Kireçlik	2380 lt.	
Tabaklama dairesi	1100 lt.	
Boya dairesi	530 lt.	
Finisaj dairesi	30 lt.	

Toplam : 4040 lt.

Bunun %20 si 808 lt. dir. O halde toplam su 4848 lt. dir.
Sonuç olarak sığır derisinden vidala imali için gerekli bu
miktarı, derinin tuzlu ağırlığının yaklaşık 50 katıdır. Bu
miktar, alınacak bazı tedbirlerle azaltılabilir.

3.3.2. Koyun derisi işlenmesinde kullanılan su miktarları

Burada verilen değerler, herbirinin kuru ağırlığı 1.5 kg
tola ağırlığı 3.5 kg, traşlanmış ağırlığı 2 kg olan, hava ku-
rusu 100 adet koyun derisi içindir.

KİREÇLİK :

Ön ıslatma		%1000 = 1500 lt.
Islatma		%1000 = 1500 lt.
Kireç badanası		% 33 = 50 lt.
Kireçleme		% 200 = 350 lt.
30 dk. durulama		50 lt/dk = 1500 lt.
2.nci kireçleme	% 200 suda	300 lt.
40 dk. durulama	500 lt/10 dk.	2000 lt.
Maddelerin sulandırılması ve kireç söndürme		150 lt.
Toplam :		7300 lt.

TABAKLAMA DAİRESİ (Tola Ağırlığı 3.5 kg)

30 dk. durulama	500 lt/dk.	1500 lt.
Kireç giderme, Sama	%150 suda	475 lt.
Durulama 10 dk.		500 lt.
Yağ giderme	% 50 Suda	175 lt.
60 dk. durulama	500 lt/10 dk.	3000 lt.
Salamura	% 100 suda	350 lt.
Krom tabaklama	%100 suda	350 lt.
Krom tabaklama sonunda ilave edilen %150 su		525 lt.
Krom indirgemesi ve diğer maddelerin sulandırılması		225 lt.
Toplam :		7000 lt.

BOYA DAİRESİ (Traşlanmış Ağırlığı 2 kg)

10 dk. durulama	% 200 su ile	400 lt.
Nötralizasyon	% 150 su ile	300 lt.
5.dk. durulama		200 lt.
Retenaj	% 200 suda	400 lt.
10 dk. durulama		400 lt.
Boyama	% 200 suda	400 lt.
Yağlama	% 100 suda	200 lt.
Soğutma	% 100 su ile	200 lt.
Boya ve diğer kimyasal maddelerin eritilmesi		100 lt.

Toplam : 2600 lt.

Finisaj, talaşlama v.b. 100 lt.

Genel toplam :	7300
	7000
	2600
	100
	17 000 lt.

Ayrıca, temizlik, buhar kazanları ve diğer maksatlar için bu miktarın %30'u kadar yani 5100 ltsuya daha ihtiyaç vardır. Toplam su miktarı 22 100 lt.olur.

sonuç olarak, hava kurusu koyun derilerinin işlenmesi için gerekli sumiktarı, kuru ağırlığın 150 katı, toplam ağırlığının ise 65 katı kadar olmaktadır.

4. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKLARI VE ÖZELLİKLERİ

4.1. Meydana gelen Atık Cinsleri ve Çıkış Yerleri

Deri işlenmesinden meydana gelen atık suların içerisinde bulunan kirletici maddelerin cinsleri, uygulanan üretim metoduna, işlemtide kullanılan kimyasal maddelerin cinsine göre değişmektedir. Hangi işlemlerde ne tür kimyasal madde kullanıldığı ve çıkıştaki atık özellikleri şekil 4'de gösterilmiştir(1).

4.2. Sıvı Atıklar

4.2.1. Kirletici Madde Cinsleri

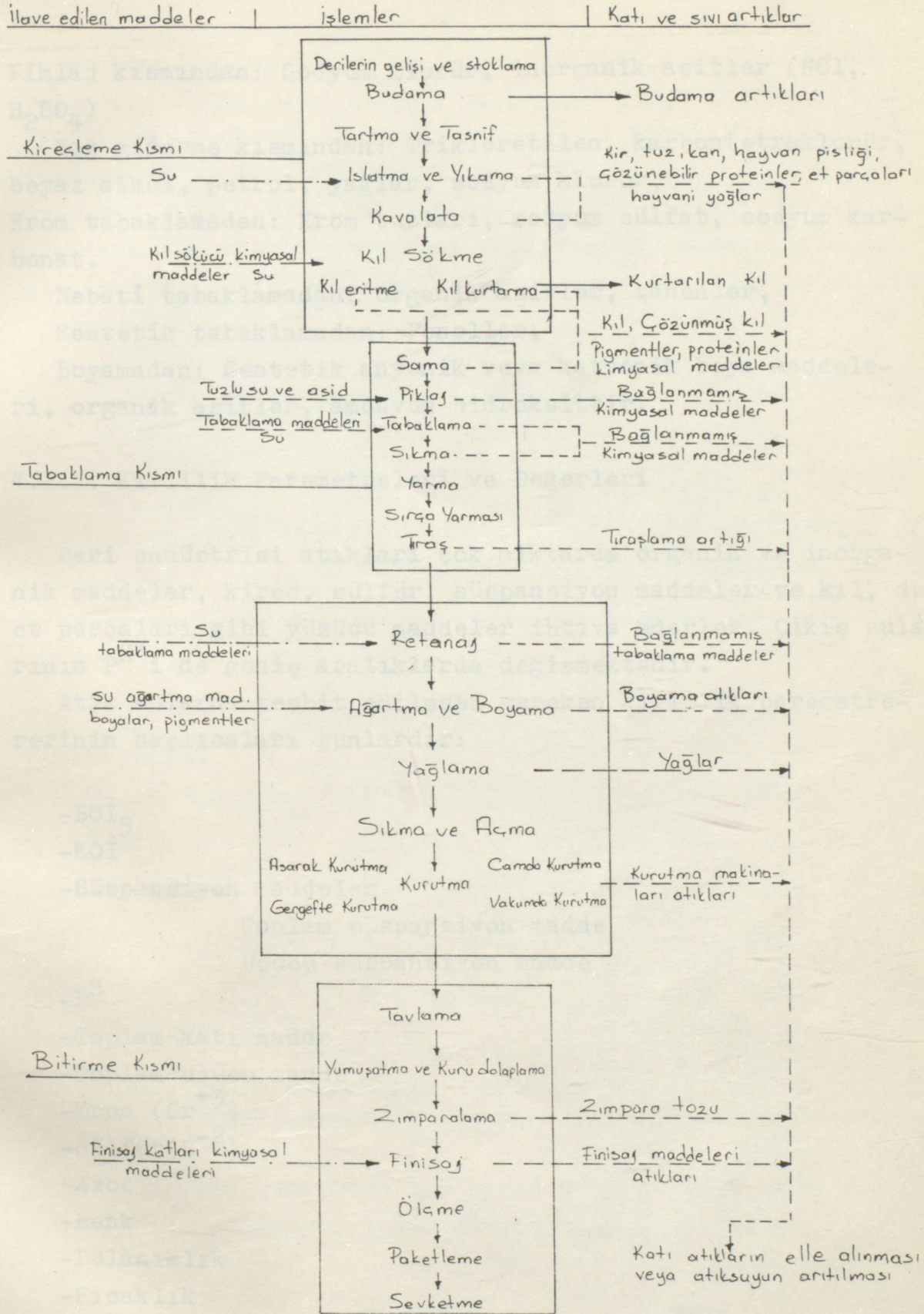
Deri işleme tesislerinin çeşitli kısımlarından gelen sıvı atıkların içinde çok çeşitli kirletici maddeler bulunmaktadır.

Bunların başlıcaları,

İslatma kısmından: Kan, çözünebilir proteinler, sodyum klorür, sodyum karbonat, naftalin,

Kireçleme kısmından: Çözünmüş kireç, sodyum sülfür, sodyum hidroksit, keratinik proteinler, kıllar,

Kireç giderme-Sama kısmından: Sodyum sülfür, amonyum tuzları, inorganik asitler (HCl), organik asitler (laktik asit, formik asit),enzimler.



Şekil:4 - Deri tabaklama fabrikasında ilave edilen maddeler ve meydana gelen katı ve sıvı atıkları gösteren şema

Piklaj kısmından: Sodyum klorür, inorganik asitler (NaCl , H_2SO_4)

Yağ giderme kısmından: Trikloretilen, karbontetraklorür, beyaz alkol, petrol, yağlar, sodyum klorür,

Krom tabaklamadan: Krom tuzları, sodyum sülfat, sodyum karbonat,

Nebati tabaklamadan: Organik asitler, tanenler,

Sentetik tabaklamadan: Fenoller,

Boyamadan: Sentetik anyonik veya katyonik boya maddeleri, organik asitler, amonyum hidroksittir.

4.2.2. Kirlilik Parametreleri ve Değerleri

Deri endüstrisi atıkları çok miktarda organik ve inorganik maddeler, kiréç, sülfür, süspansiyon maddeler ve kıl, deri, et parçaları gibi yüzücü maddeler ihtiva ederler. Çıkış sularının pH 'i de geniş aralıklarda değişmektedir.

Atık sularda tesbit edilmesi gereken kirlilik parametrelerinin başlıcaları şunlardır:

- BOI_5

- KOI

-Süspansiyon maddeler

Toplam süspansiyon madde

Uçucu süspansiyon madde

- pH

-Toplam katı madde

-Toplam uçucu madde

-Krom (Cr^{+3})

-Sülfür(S^{-2})

-Azot

-Renk

-Bulanıklık

-Sıcaklık

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

Tablo 1'de, işlenen ham derinin tonu başına isabet eden kirlilik yüklerinin değerleri verilmiştir. Bu değerler, sıgır derisi işleyen ve geri devir olmayan tesisler içindir(5).

Tablo 1. Çeşitli Kirlilik Yüklerinin (kg/ton-ham deri) Cinsinden değerleri.

	C.T.C. (CENTRE TECHNIQUE DU CUIR-FRANSA)	E.P.A. (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY A.B.D)
BOİ ₅	75-90	95
KOİ	200-220	260
Süspansiyon		
Madde	140	140
Tuzluluk	250-350	-
Zehirlielik	2,5	-
Sülfürler	9	8,5
Krom	6	4,3
Su hacmi (m ³ /ton)	65	53

Beykoz Deri Fabrikası ana kanal atık suyunun uzun süreli analiz değerleri tablo.2'de verilmiştir (4).

Tablo.2. Beykoz Deri Fabrikası Ana Kanal Atık Suyunun Uzun Süreli Analiz Değerleri.

ANALİZLER	En Düşük	Ortalama	En Yüksek
pH	5	7 - 11	12
Sıcaklık (°C)	12 (.)	13 - 17	21
	14 (:))	20 - 22	23.5
BOİ 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
GM (mg/L)	290	1500 - 2500	5730
GM (ml/L)	5	150 - 225	820
TSM (mg/L)	365	1000 - 3000	580
Renk (ppm)	50	650 - 1400	1800
Bulanıklık (FTU)	7	80 - 130	270

(.) Sonbahar, (:) Yaz

Kirlilik yükünün çeşitli imalat kısımlarına göre dağılımı ise tablo. 3'deki gibidir (5).

Tablo.3. Kirlenme Yüklerinin İmâlât Kısımlarına Göre Dağılımı.

Kirlilik Parametreleri	İslatma	Kireçleme	Kireç giderme Sma	Pikloş Debagat	Finisaj	Toplam
BOİ ₅ (kg/ton)	7.5-9.0	52-63	2.5	1	11.5-14.5	75-90
Toplamin %'si	10	70	3	1.2	15	100
KOI (kg/ton)	30-33	110-120	6	2	50-58	200-280
Toplamin %'si	15	55	3	1	25	100
Süspansiyon M	7	77			56	140
Toplamin %'si	5	55			40	100
Tuzluluk (kg/ton)	150-240		20-30	60-90	17-25	250-350
Toplamin %'si	60		8	25	7	100
Zehirlilik (kg/ton)		1.9		0.6		2.5
Toplamin %'si		76		24		100

Tablo 4-5'de ise kireçleme ve tabaklama atık sularındaki kirlilik yükü verilmiştir.(2)

Tablo 4. Kireçleme Atık Sularının Kirlilik Yükü

		pH	Toplam Sülfür (S^{-2}) (mg/l)	Toplam A-sılı Katı (mg/l)	Alkalinite (mgCaCO ₃ /l)	KOI (mg/l)	BOI (mg/l)
Konsantre Kireçleme Atık Sularında	En az	11.92	923	1000	3060	8110	1860
	En çok	13.85	4359	3500	9180	46370	18150
	Ortalama	12.72	2430	2600	5270	31530	8240
Bütün Kireçleme Atık Sularında	En az	11.50	350	400	1200	3200	750
	En çok	13.50	1750	1400	3700	18600	7300
	Ortalama	12.00	1000	1000	2100	12600	3300

Tablo 5. Tabaklama Atık Sularının Kirlilik Yükü.

		pH	Toplam Krom (Cr^{+3})	Toplam A-sılı Katı	KOI (mg/l)	BOI (mg/l)
Konsantre Tabaklama Atık Sularında	En az	2.91	1000	1000	3370	460
	En çok	4.30	6900	2500	16020	2370
	Ortalama	3.77	3940	1700	7180	1120
Bütün Tabaklama Atık sularında	En az	3.50	200	200	600	80
	En çok	5.00	1200	400	2700	400
	Ortalama	4.50	700	300	1200	200

Görüldüğü gibi kirlilik en fazla kireçleme işleminden gelmektedir. Kireçleme ve zırnıklama BOİ ve KOİ'nin kaynağı olup, özellikle BOİ'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. Zehirliliğin %76'sı yine bu kısımda meydana gelmektedir. Bu atık sular bazik karakterdedir. ($P^H > 12$). Kirlenme yükü açısından bu kısmı finisaj, ıslatma, kireç giderme ve tabaklama işlemleri takip etmektedir.

Deri fabrikalarındaki çıkış suyunda da kirlilik konsantrasyonlarının genel değerlerinin tesbiti için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu değerler, işlenen ham derinin ve üretilen mamûl derinin cinsine göre, üretimde kullanılan metod ve teknolojiye göre tesisten tesise değiştiği gibi bir fabrikada günün değişik saatlerinde oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Deri üretiminde atık su deşarjı kesikli olduğu için, dolapların boşaltma zamanında hem atık su debisi, hem bu sudaki kirletici konsantrasyonu büyük olmaktadır. Bundan dolayı kirletici konsantrasyonları hakkında tek ve kesin değerler vermek zordur. İncelenecek olan fabrikadan alınacak olan atık su numunesi analiz edilerek tesisin verdiği kirlilik hakkında sağlıklı bir bilgi edinmek gerekmektedir.

4.3. Katı Atıklar

Deri endüstrisinde, kirliliğin bir kısmı da katı atıklardan meydana gelmektedir. Bu atıkların başlıcaları kıl giderme işleminde ortaya çıkan kıllar, kavalata işleminde ve diğer işlemlerden ortaya çıkan deri, et parçaları ve kirpintilerdir. Bunların, ıslak ham deri ağırlığının %'si cinsinden en kabaca miktarları tablo.6'da görüldüğü gibidir.

Tablo 6. Ham Deri Ağırlığına Oranla Katı Atık Miktarları

	Islanmış ham derinin % ağırlığı cinsinden miktarı
Katı Atığın Türü	
Kıl	% 5-10
Kazıntı leşler	% 15
Kirpinti deri parçaları	% 15

Bunlar tabaklama işleminden önce çıkan atıklar olduğu için bozularak kokmakta ve sıvı atıklarla birlikte uzaklaştırıldığı zaman organik kirlilik yükünü önemli ölçüde arttırmaktadırlar. Tablo 7'de katı atıkların kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 7. Katı Atıkların Kimyasal Yapısı

Atık cinsi Kimyasal bileşimi	Kıl Kazıntı etler Kırpıntılar Kıymıklar			
Su muhtevası(%)	62	80	75	75
Yağlar(%)	13,5	7	0,3	1
İnorganik madde(%)	1	3	2.2	3
Proteinler(%)	23,5	10	22.5	21
Katı Madde(%)	100	100	100	100
Protein(%)	61.6	50	90	84
Yağ(%)	36	35	1.2	4
İnorganik Madde(%)	2.4	15	0.8	12

Katı atıklar, sıvı atıklarla beraber uzaklaştırılmayıp, ayrılırsa hem ekonomik olarak değerlendirme imkanı doğmakta, hemde sıvı atıkların kirlilik yükü azalmaktadır.

Kıllar, ince izgara veya eleklelerle tutularak veya hava ile yüzdürülerek sudan ayrılabilirler. Ayrılan kıllar temizlenerek fırça imâlinde v.s, kullanılabilir. maktadır.

Tabaklamadan önce, çeşitli işlemlerde ortaya çıkan deri parçaları ve etler, kireçle nötralizasyondan sonra sıvı atıklardan ayrılarak, ahır gübresi ile beraber kompost edilip, gübre olarak kullanılabilir. maktadır. Ayrıca bu atıkların tutkal ve jelatin endüstrisinde kullanılma imkânları vardır.

Tabaklamadan sonra ortaya çıkan tabaklanmış kırpıntılar ise, suni deri imâlinde kullanılabilir. maktadır.

5. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKLARININ ÇEVREYE TESİRLERİ

5.1. Genel

Deri endüstrisi sıvı atıkları tasfiye edilmeden alıcı ortama veya şehir kanalizasyonuna verilmesi, ciddi problemlere yol açmaktadır.

Deri endüstrisi kullanılmış suları kireç, krom, sülfür gibi zehirleyici tesiri olan maddeler ihtiva ettiğinden alıcı ortamda, özellikle küçük alıcı ortamlarda oksijen kaybının büyüklüğü, zehirli tuzların ve P^H değerinin kuvvetli etkisiyle balıkların ölmesine sebep olur. Kromun su ürünlerine etkisi, sıcaklık, P^H ve kromun valans değerine göre değişmektedir. Özellikle altı değerlikli krom insan sağlığı için de tehlikelidir. Çeşitli yollarla vücuda girmesi ciğerlerde ve deride aşırı hassasiyete yolaçar, yüksek dozlarda bağırsakları tahrip edip böbrek bozukluklarına sebep olur.

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

kolloidal maddeler çok fazla köpük teşekkülüne yol açarak gölet, baraj gibi tesislerde kötü görünüş ve kokuya sebep olurlar.

Diğer taraftan asidik nebatî debagat atık sularıyla, demir ihtiva eden alıcı suyun reaksiyonları sonucu mürekkep mavisine benzer kalıcı bir renklenme meydana gelir.

Tasfiye edilmemiş deri endüstrisi atıkları, büyük alıcı ortamlara da zarar verirler. Yavaş akan büyük nehirlerde deri parçaları, kıllar, yüzeabilen diğer maddeler kıyılarda toplanarak görünüş ve koku bakımından rahatsız edici durumlar meydana getirdiklerigibi fare, sinekgibi hasaratın çoğalmasına da sebep olurlar.

Atıksularda bulunan alkali sülfürler 8,5-9 P^H değerlerinde H_2S gazına dönüşebilirler. Bu gaz yüksek konsantrasyonlarda öldürücü olduğu gibi temas ettiği yüzeylerde renk açarak maddi zararlara sebep olur.

Ayrıca, kanalizasyon şebekelerinde H_2SO_4 'a dönüşerek korrozyon meydana getirir ve boruları aşındırır.

Toplam süspansiyon maddelerin organik olanları genellikle kum, kireç, organik olanları ise yağ, lifler, katran, hayvanî bitkisel yağlar, deri talaşı, kıl gibi maddelerdir. Bunlar kolayca çökerek su dibinde organik ve inorganik karkarışımı bir çamur tabakası oluştururlar. Bu ise balıkların besin aradığı dip yüzeyini örterek faydalanılamaz hale getirir. Bu arada organik çamurun anaerobik olarak ayrışması sonucu H_2S , CH_4 , CO_2 gibi gazların meydana gelişi kötü bir kokuya sebep olur.

P^H değerinde büyük ve özellikle anî değışmeler su ürünlerinin, su altı bitki örtüsünün zarar görmesine sebep olmaktadır. Bazı maddelerin su ürünlerine olan zehirleyici tesirleri P^H değerindeki küçük değışmelerle defalarca artabilmektedir.

5.2. Deri Endüstrisi Atıklarının Sudaki Canlı Hayatına Tesirleri

Deri endüstrisi sıvı atıkları içersinde bulunan çeşitli ağır metaller ve toksik tesir gösteren diğer maddeler, verdikleri alıcı su ortamındaki canlı hayatı üzerine tesir ederler. Bu maddeler belirli konsantrasyonların üzerinde, balık hayatını tehdit ederler.

Amonyak balıklar için ağır bir zehirdir. Amonyakın 0.2-0,4mg/l lik konsantrasyonu yavru balıklara, 0.6 mg/l si küçük balıklara toksik tesir yapar. 1 mg/l konsantrasyonunda alabalık için öldürücüdür. 1.2 mg/l üzerindeki amonyaka pek az balık dayanabilir(5).

Sülfürlerin zehirli tesiri, P^H düştükçe artmaktadır. 3.2 ppm Na_2S ala balıkları $P^H=9$ iken 24saatte, $P^H=7.8$ iken 10 dakikada, $P^H=6$ iken 5 dakikada öldürmektedir(5).

Krom tuzlarının zehirli etkisi P^H değerine ve sıcaklığa göre değişmektedir.

Diğer taraftan sudaki canlı hayata tesir eden bu maddeler, sudaki mikrobiyolojik hayatada olumsuz yönde etki yaparlar. Mikro organizmaların ölmesi sonucu, atık suyun biyolojik tasfiyesi güçleşir.

5.3. Deri Endüstrisi Atık Sularında Uygulanabilecek Limitler

Ülkemizde çevre kirliliği, 9.8.1983 tarihinde kabul edilen 2872 nolu çevre kanunuyla yeni boyutlar almıştır. Bu kanunun 13'üncü maddesinde zararlı kimyasal maddelerle ilgili olarak şu hükümler yer almıştır, MADE 13.- Havada, suda veya toprakta kalıcı özellik gösteren ve ekolojik dengeyi bozan kimyasal maddelerin üretim, ithal, taşıma, depolama ve kullanımına ilişkin sınırlamalar yönetmeliklerle belirlenir.

Kanunun yönetmelikleri henüz açıklanmamakla birlikte, deri endüstrisi atıklarının şehir kanalizasyonuna veya alıcı ortama verilmesi halinde yönetmeliklerdeki parametrelere uymak gerekecektir. Bu da beraberinde bazen tesis maliyetine esdeğerde tasfiye tesisi gerektirecektir. Bundan dolayı kullandırılmış suyun özellikleri çok iyi tesbit edilerek uygun bir tasfiyeye gidilmelidir.

Ülkemizde, 1380 sayılı Su Ürünleri Kanununa ek tüzükte belirtilen ve deri sanayiî çıkış sularının döküldüğü su ortamlarına uygulanacak değerler aşağıda görülmektedir:

Krom iyonu	0.05 mg/l
Çözünmüş oksijen	6 mg/l
P^H	6.5-8.5
Fosfat	15 mg/l
Sülfür	0.1 mg/l
Sülfit	0.5 mg/l
Süspansiyon madde	30 mg/l

DERİ ENDÜSTRİSİ SÜLFÜRLÜ ATIK SULARI VE GİDERİLMESİ

1. GENEL

Sülfür, deri endüstrisi atık sularında sodyum sülfürün kullanılması dolayısıyla meydana gelmektedir. Sodyum sülfür (Na_2S) kireçleme kısmında kıl dökmek için kullanılır. 1 kg ham deri için %100 saflıkta %2-3 Na_2S kullanılır. Fakat zırnık işlemlerde %100 saflıkta kullanılamaz. Kireçleme kısmı başlıca ıslatma ve yıkama, kavalata ve kıl dökme işlemlerinden meydana gelir. Kıl dökmede genellikle kireç, zırnık gibi kimyasal maddeler kullanılır. Yıkama, kıl dökme, kireçleme ayrı dolaplarda yapılabilir. Böylece yıkama ve kıl dökme sıvılarının alkalinitesi yükselmeden sülfür giderilebilir. Kıl dökme işlemi genellikle kireç-sülfür çözeltilerinde gerçekleşmektedir. Kireç ve sodyum sülfür derideki kıllara birlikte tesir ederek deriyi kabartır ve kılları dökerler. Bu şekilde oluşan kıl dökme atık suları 10-5000 mg/l arasında değişen sülfür ihtiva edebilirler.

Krom tabaklama işleminin kireçlik kısmında toplam su sarfiyatının %58'i, nebati tabaklama işleminin kireçlik kısmında ise toplam su sarfiyatının %78'i olmaktadır (4).

(5) Vidala tipi deri üretiminde kullanılan 4848 lt. toplam suyun 2380 lt'si kireçlik kısmında kullanılmıştır. Napa tipi deri üretiminde kullanılan 22100 lt. toplam suyun 7300 lt'si kireçlik kısmında kullanılmıştır (5).

Beykoz Deri Fabrikası genel çıkışında sülfür miktarı en düşük 0,8 mg/lt, en yüksek 560 mg/lt. bulunmuştur (4).

Kazlı Deri Fabrikası genel çıkışında sülfür miktarı ortalama 1000 mg/l ölçülmüştür (2).

C.T.C'nin yaptığı araştırmalarda sülfür kirlilik yükü 9 kg/ton ham deri

E.P.A'nin yaptığı araştırmalarda sülfür kirlilik yükü 8.5 kg/ton ham deri bulunmuştur (5).

Kireçlik kısmında; kılların alınması, derideki et kalınlıklarının giderilmesi, kan, kir, kullanılan kireç ve diğer maddeler büyük bir kirlenmeye sebep olmaktadır. Kireçlik kısmı çıkış suları koyu, kirli bejdir.

Zehirliliğin %76'sı, BOİ'i %70'i kireçlik kısmında meydana gelmiştir (5). Sülfürlerin zehirli tesiri, P^{H} düştükçe

Sülfür içeren kireçleme atık suları bazik karakterdedir. Bu suların asidik atıkları ile karışarak P^H değerinin 8'in altına düşmesi kötü kokulu H_2S gazının çıkmasına ve H_2S , kanalizasyon şebekesinde H_2SO_4 'a dönüşerek korozyona sebep olur. Bu gaz ayrıca kanalizasyon işçilerinde zarar verebilir. H_2S zehirli olup, su ile birleşerek beton ve çeliğe zarar verir. Ayrıca çinko veya kurşun boyalarla boyanmış yüzeylerin rengini karartır. Demir içeren su, sülfür içeren atıklarla temas ederse siyaha döner.

Kireçli çamur ve killar borunun iç çeperlerinde çok katı ve zor çözünür birikmeler yaparak boru kesitinin daralmasına sebep olurlar.

Sülfürün meydana getirdiği bütün bu istenmeyen durumlar arıtma öncesi bir işlem olarak sülfürün, atık sulardan ayrılması gerektiğine işaret etmektedir.

2. SÜLFÜR YÜKÜ VE ATIK SU HACMİNİ AZALTICI TEDBİRLER

2.1. Genel

Sülfürün tasfiyesinden önce, tasfiye maliyetini etkileyecek kirliliği azaltıcı tedbirleri araştırmak gerekir. Bunun için işlemlerde bir takım değişiklikler yapılmıştır (5).

2.2. Üretim işlemlerinde Yapılacak Değişiklikler

Kirletici maddeler; deri, su ve üretimde kullanılan kimyasal maddelerin karşılıklı etkisinden meydana gelmektedir. Derinin yapısını değiştirmek mümkün değildir. Fakat alınacak tedbirlerle atık suyun karakteri değiştirilebilir.

2.2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler Açısından yapılacak Düzenleme

Kirlenmeye karşı mücadele, kullanılan kimyasal maddelerin seçimi ile başlamalıdır. Elde edilen ürünün kalitesinin değişmemesi şartı ile bu seçim iyi yapıldığı zaman daha az veya daha kolay ayrısablen kirletici maddeler meydana gelir.

Bu seçim tabaklama maddeleri, boyamada kullanılan maddeler ve bütün kimyasal maddeler için yapılabilir. Kireçleme ile kıl giderme metodu, kirliliğin, meydana gelmeden önce azaltıcı tedbirlere bir örnektir.

2.2.1.1. Kireçleme İşleminin Değişik Şekilleri

a) Herfeld'e göre "Dolapta Kireçleme":

Kirletici maddelerin azalmasına fırsat veren bu metod, yalnızca dolapların içinde uygulanabilir.

Kılların çözülmesi, kireç ve sülfür ihtiva eden sıvının kısa bir süre akışı ile olur. Derinin kabarması ve kirecin tesirli olması, bu sıvıya ilave edilen suyun iyi kontrol edilmesi ile daha verimli olur. Tipik bir usûl, aşağıdaki gibi verilebilir.

Kireçleme:

-%20-30 su

-%.5-2 sodyum sülfür

-%2 kireç

(oranlar tuzlanmış derinin ağırlığı cinsindendir).

-1-1.5 saat yavaş dönme

-1-1.5 saat dinlendirme.

Deriyi kabartma:

-%50 su ilaveetme (1. ilave)

-10 dk.yavaş dönme

1 saat dinlendirme

-%50 su ilave etme (2. ilave)

10 dk. yavaş dönme

1 saat dinlendirme

-%50 su ilave etme

1 saat dinlendirme

Saatte bir birkaç dakika döndürme

İlk su ilavesinden önce, kıllar tamamen çözülmüş olmalıdır.

Bu metodda kullanılan kireç ve sodyum sülfür miktarı, alınılmış işlemde kullanılanlardan %50 daha az olmaktadır.

b) "Van Meer"e Göre: Ayrı ayrı sıvılar içinde kıl giderme ve kireçleme :

Bu metodun üstünlüğü kireçleme işleminden gelen sıvılar karışmaksızın ıslatma ve kıl giderme atıklarını beraber toplayarak, alkalinitesi yükselmeden tasfiye edebilmektir.

Bu usûlün esasları şöyledir:

Islatma:

1 nci Yıkama:

%250 su

Fasılalı olarak 2 saat dolapta döndürme

Boşaltma

2 nci Yıkama:

%250 su

2 saat fasılalı döndürme

Boşaltma

3 nci Yıkama:

%250 su

2 saat döndürme, gece dinlendirme

Ertesi gün boşaltma

(Oranlar tuzlanmış deri ağırlığı cinsindendir).

Kıl giderme:

% 100 su

%3 Sodyum sülfür (%60-62 lik)

3 saat fasılalı döndürme

%150 su (25°C de)

2 saat fasılalı döndürme

Boşaltma

%100 su ile 10 dk. yıkama

Boşaltma

Kireçleme:

%200 su

%4 kireç

2 saat süre ile fasılalı döndürme, gece dinlendirme

Ertesi gün boşaltma

Bu suretle, kireç ihtiva etmeyen, dolayısıyla alkalinitesi düşük olan (ıslatma + kıl giderme) atık suları beraber toplanabilir. Eğer sülfür oksitlenirse, asidifakasyon yoluyla protein ayrılması çok az asit kullanılarak gerçekleştirilebilir ve elde edilen protein çamuru kolayca çökebilir.

Kireç çözeltisi, takviye edilmek suretiyle birkaç defa kullanılabilir.

2.2.1.2. Kıl Giderme İşlemlerinin Karşılaştırılması

Sodyum sülfür ve çözünmüş proteinler, deri endüstrisindeki kirleticilerden başlıcalarıdır. Araştırmalar sodyum sülfürün yerini alacak ve daha az toksik atık verecek kimyasal maddeler üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Ayrıntılı araştırmalara rağmen kıl giderme için kabul edilebilir bir alternatif bu güne kadar bulunamamıştır.

Denenen çeşitli işlemlerden bazıları şunlardır:

- Dimetilamin sülfürle kıl giderme
- Klordioksitle okside edilerek kıl giderme
- Merkaptanlarla kıl giderme
- Enzimlerle kıl giderme

ClO_2 ile oksidasyon metodu, fabrikaların emniyeti açısından mahzurlu olduğundan çok az kullanılır.

Keratinden özel enzimler geliştirilmesi uzun zaman almıştır. Merkaptanların kullanılması kirliliği azaltıcı görünmektedir.

Fakat bu metodlar teknoloji yetersizliği ve ekonomik olmayan maliyetleri, verdiği kirlilik yükleri bakımından henüz sodyum sülfürün alternatifi olmamıştır.

2.2.1.3. Kimyasal Maddelerin Etkili Kullanılması

Hepsinden önemlisi, kimyasal maddeler uygun oranlarda kullanılmalıdır. Fakat çoğunlukla emniyetli olmak açısından fazla miktarda kimyasal madde kullanılmaktadır. Mesela kirecin % 80'i reaksiyona girmeden atık suya karışabilmektedir.

Kimyasal maddelerin en uygun oranlarda kullanılması, çevre kirlenmesini azaltacağı gibi, bu maddelerden 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.

2.2.2. Su Kullanımı Açısından Yapılacak Değişiklik

Üretimin her kademesinde, kullanılan sudan tasarruf yapmak mümkündür.

Herhangi bir işlemde kullanılan suyu, aynı işlemde tekrar kullanmak belki mümkün değildir. Fakat bu su, daha düşük su kalitesi isteyen başka bir işlemde tekrar kullanılabilir.

Durulama, çalkalama işlemlerinde, kullanılan su miktarını veya durulama süresini belli bir değerin üstünde tutmak tamamen faydasızdır. 30'uncu dakikadan sonra durulama işlemini sürdürmek ekonomik değildir.

Yıkama işleminin en uygun şekli sürekli durulama yerine, belirli miktarlardaki suyla fasılalı olarak yıkamaktır. 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 sağlanabilir.

Yıkama suyunun tekrar kullanılması, kireç çözeltisi sıvılarının geri devri gibi değişikliklerle, büyük miktarlarda sudan tasarruf edilmesi yanında kireç ve sülfür azalması sağlanmıştır.

Klasik sistemde toplam $63.3 \text{ m}^3/\text{ton}$ su kullanırken, geri devirli sistemde $18.5 \text{ m}^3/\text{ton}$ su kullanılarak sudan % 75 tasarruf sağlanmıştır. Klasik sistem kireçlik kısmında $34.8 \text{ m}^3/\text{ton}$ geri devirli sistemde $6.7 \text{ m}^3/\text{ton}$ su kullanılarak sudan % 81 tasarruf sağlanmıştır.

2.3. Teknoloji ve Teçhizat Değişikliği

Kimyasal maddelerin en etkili şekilde kullanılmasında, çözeltilerin cinsi ve miktarı tek faktör değildir. Bunun için pek çok teknik çalışma yapılmıştır.

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

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

Deri endüstrisi kireçleme kısmında yapılabilecek teknoloji ve araç-gereç değişikliği kısaca şöyledir.

2.3.1. Islatmada

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.

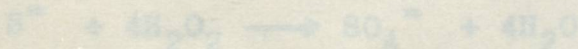
- Tuzlu deri ağırlığının % 100-150'si kadar veya kuru ağırlığının %200-250'si kadar çözeltide ön ıslatma,

- Yine aynı miktarda sıvıyla esas ıslatma

2.3.2. Kireçleme-Kıl Gidermede

Derilerin çalkalanması aralıklı olarak ve yavaş yavaş yapılmalıdır. Sıcaklık ve p^H uygun aralıkta olmalıdır. (p^H = 12-13, sıcaklık 20-30°C arasında olmalı). Bu işlemlerde kullanılan çözelti miktarı, tuzlanmış deri ağırlığının % 150-200'üne kadar düşürülebilir.

M. Aloy ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalarda şu sonuçlar elde edilmiştir(3). Bunun için genellikle hidrojen peroksit kullanılır. Sülfümlü sülfate oksitlenmesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar şöyledir.



3. SÜLFÜR GİDERME METODLARI

3.1. Kimyasal Oksidasyonla Sülfür Giderimi

Deri endüstrisi atık sularındaki sülfürün giderilmesi için amonyum persülfat, ozon, peroksitler, baca gazları, klor, demir tuzları gibi kimyasal oksidasyon metodları kullanılmıştır.

3.1.1. Amonyum Persülfatla Kimyasal Oksidasyon

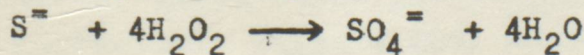
Amonyum persülfatla doğrudan kimyasal oksidasyon, düşük miktarda giderim sağlamıştır. 100 mg/l amonyum persülfat kullanılarak, başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l sülfür 3840 saniyede 54 mg/l sülfüre düşmüştür(6).

3.1.2. Ozonla Kimyasal Oksidasyon

Eye ve Clement tarafından yapılan çalışmalarda şu neticeler elde edilmiştir(6). Ozon, sülfürü hızla okside etmiş, fakat konsantrasyonu ölçülmemiştir. Reaksiyon çözeltisinin yüzeyindeki kokudan anlaşıldığı üzere fazla miktarda ozon kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/sülfür 220 saniyede tamamen giderilmiştir. Ozon debisinin %50 arttırılmasıyla 100 mg/l sülfürün tamamen gidermek için 180 sn. gerektirmiştir. Görüldüğü gibi ozon debisinin arttırılması temas süresinde fazla bir artış meydana getirmemiştir. Ozon, suda çok az çözünür. Uygun okside edici bu maddenin verimli bir şekilde tatbikinde karşılaşılan teknik problemler, daha ileri çalışmaları engellemiştir. Arıtma yerinin sınırlı olduğu uygulamalarda, verimli bir temas süresi, ozonu elverişli bir reaktif yapar. Ozon üreten cihazlar pahalı olup, kullanımı konusunda değerlendirme dikkatle yapılmalıdır.

3.1.3. Peroksitlerle Kimyasal Tasfiye

M. Aloy ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalarda şu sonuçlar elde edilmiştir(3). Bunun için çoğunlukla hidrojen peroksit kullanılır. Sülfürün sülfata oksitlenmesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar şöyledir.

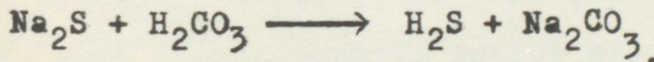
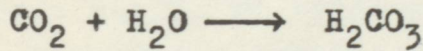


1 kg S⁼ oksitlenmesi için 4.25 kg %100 hidrojen peroksit gereklidir. Saf hidrojen peroksit pek kararlı olmadığı için %35'lik çözeltisini kullanmak daha emniyetlidir.

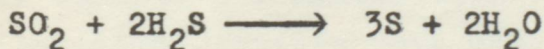
Hidrojen peroksitin tasfiye edilecek atık ile basitçe karıştırılmasından 1-2 saat sonra, sülfürler tamamen giderilir. Bu reaksiyonlar sırasında KOİ^ada %20 oranında giderilir. Bununla birlikte hidrojen peroksitin tamamen kullanılamayışı yani bir kısmının reaksiyona girmeden kalması ve bu sistemin katalitik oksidasyon metodundan 7-8 kat daha pahalı olması bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bazı özel durumlar dışında uygulanması sınırlıdır.

3.1.4. Baca Gazlarıyla Sülfür Oksidasyonu (Scholz Projesi)

Bu tasfiye metodunda, soğutulmuş baca gazları sülfür ihtiva eden atık suya verilir(3). Baca gazıyla sülfürlü atık arasındaki reaksiyonların başlıcaları şunlardır.



H₂S ile baca gazında bulunan SO₂'in reaksiyonu neticesi kolloidal sülfür meydana gelir.



Bu suretle kullanılmış sudaki sülfür %65-70 arasında giderilebilir. Fakat korrozyon probleminden dolayı oldukça pahalı teçhizat ve çok dikkatli bir işletme gerektirdiğinden pek tercih edilmez.

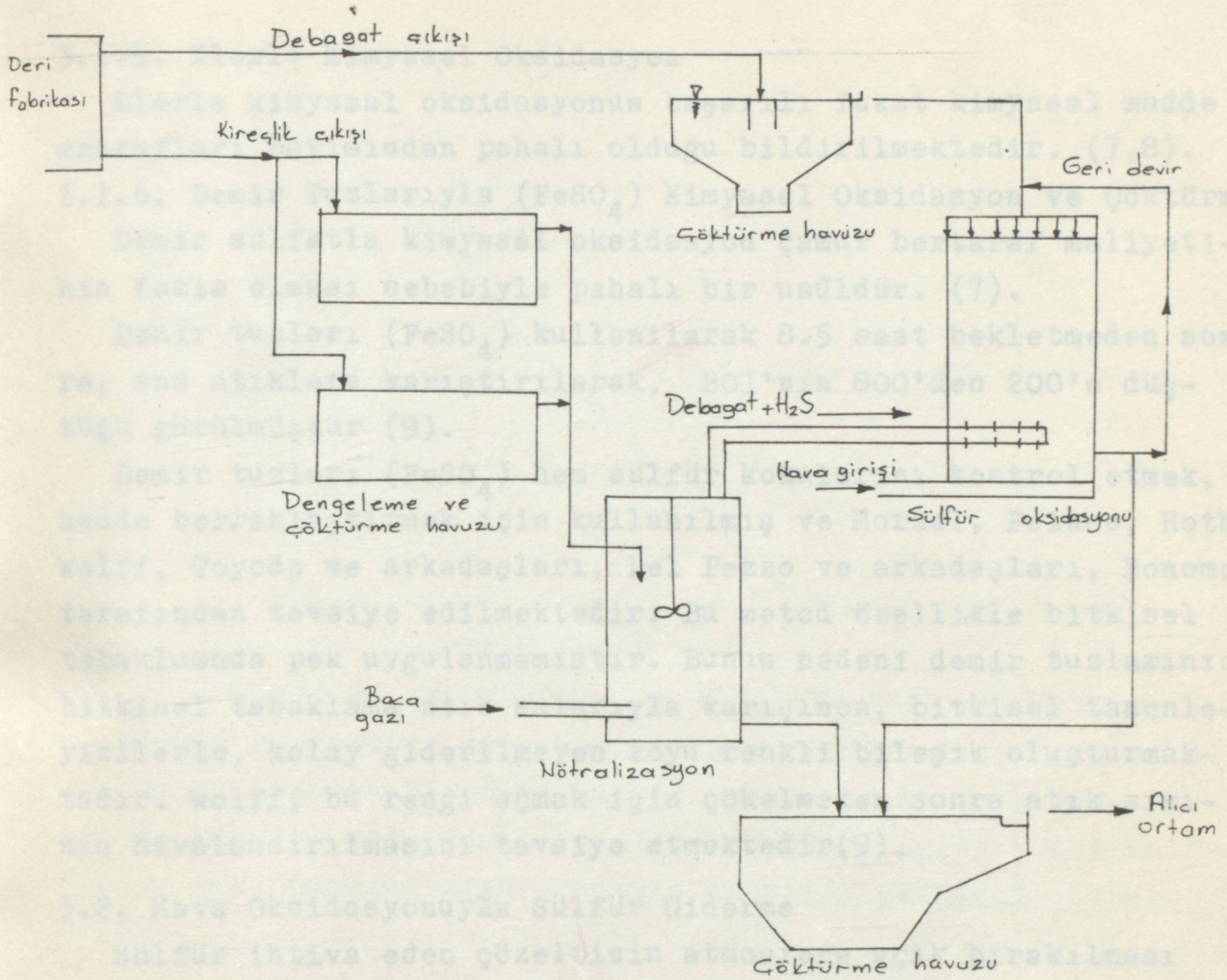
Fabrika bacalarından çıkan gazın tasfiye işleminde kullanıldığı böyle bir tesis şekil 5'de görülmektedir.

Deri fabrikasından, kireçlik ve tabaklama suları ayrı ayrı gelmektedir. Kireçlikten gelen sülfür ihtiva eden kullanılmış su, önce dengeleme havuzlarına alınarak dengeleme ve ilk çöktürme yapılmaktadır. Dengeleme havuzundan sonra, atık su baca gazıyla muâmele edilmektedir.

Bu bir kısmı suyla gider.

Kullanılmış su, baca gası muamelesinden sonra çöktürülebilir.

Bu çöktürme yardımcı maddelerde kullanılabilir.



Şekil 5. Baca gazlarıyla sülfür tasfiyesi.

Baca gazı verilmesiyle meydana gelen reaksiyonlar neticesi burada H_2S açığa çıkar ve P^H düşer P^H 'in düşmesi sonucu, bir sonraki çöktürme havuzunda deri maddesi-albumin kompleksi yumaklarının teşekkülü kolaylaşır. Meydana gelen H_2S ve baca gazı karışımı, kok kömürü ile teşkil edilmiş olan damlatmalı filtreye gönderilir. Filtreye tabaklama kısmından çıkan kullanılmış sular verilmekte ve alttan ayrıca havalandırılmaktadır. Burada, sülfür biyokimyasal olarak oksitlenir. Oksidasyon ürünlerinin bir kısmı kükürt olarak kok üstünde kalır, bir kısmı suyla gider.

Kullanılmış su, baca gazı muamelesinden sonra çöktürülmelidir. Çökmeye yardımcı maddelerde kullanılabilir.

3.1.5. Klorla Kimyasal Oksidasyon

Klorla kimyasal oksidasyonun başarılı fakat kimyasal madde masrafları bakımından pahalı olduğu bildirilmektedir. (7,8).

3.1.6. Demir Tuzlarıyla (FeSO_4) Kimyasal Oksidasyon ve Çöktürme

Demir sülfatla kimyasal oksidasyon çamur bertaraf maliyetinin fazla olması sebebiyle pahalı bir usûldür. (7).

Demir tuzları (FeSO_4) kullanılarak 8.5 saat bekletmeden sonra, ana atıklara karıştırılarak, BOİ'nin 800'den 200'e düştüğü görülmüştür (9).

Demir tuzları (FeSO_4) hem sülfür kokularını kontrol etmek, hemde berraklaştırmak için kullanılmış ve Morkel, Feikes, Roth, Wolff, Toyodo ve arkadaşları, Del Pezzo ve arkadaşları, Bonomo tarafından tavsiye edilmektedir. Bu metod özellikle bitkisel tabaklamada pek uygulanmamıştır. Bunun nedeni demir tuzlarının bitkisel tabaklama atık suları ile karışınca, bitkisel tanenleyicilerle, kolay giderilmeyen koyu renkli bileşik oluşturmaktadır. Wolff, bu rengi açmak için çökelmeden sonra atık sıvının havalandırılmasını tavsiye etmektedir(9).

3.2. Hava Oksidasyonuyla Sülfür Giderme

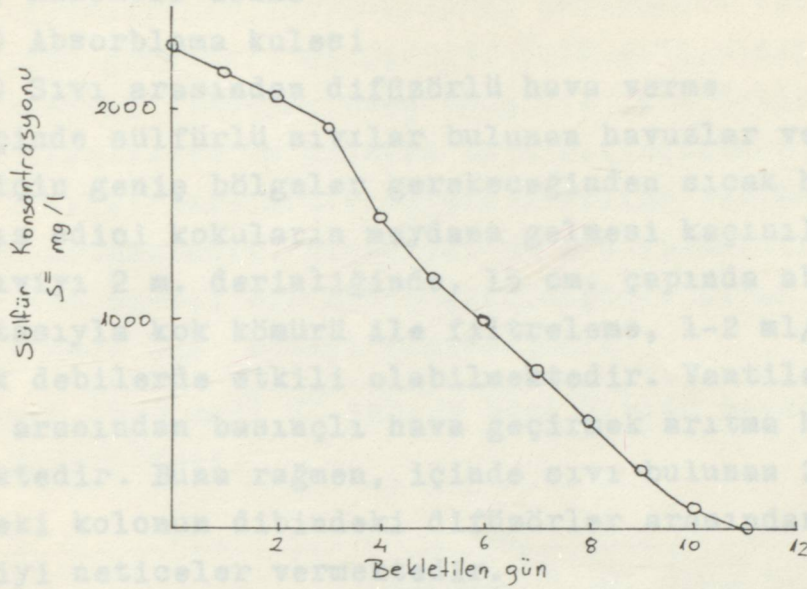
Sülfür ihtiva eden çözeltilerin atmosfere açık bırakılması uzun zamanda bir miktar oksidasyon sağlamıştır. Difüzör kullanılarak yapılan hava oksidasyonu bir miktar oksidasyon sağlamış, fakat yine diğeri kadar olmasada uzun bir süre gerektirmiştir(10).

3.2.1. Sülfürün Atmosfere Açık Çözeltilerde Oksitlenmesi

Üzerine Bir Laboratuvar Araştırması

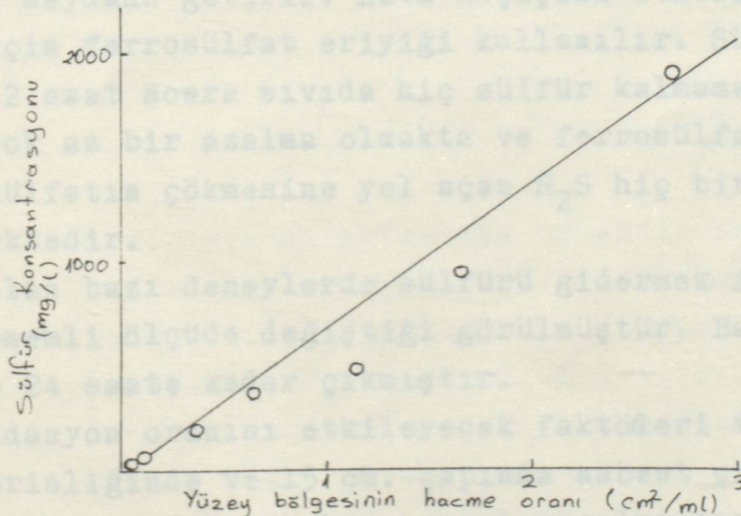
Her biri 100 ml. kireçlik atık sıvısı ihtiva eden 150 ml'lik beher camlar ağzı açık bırakılarak analiz edilmiş ve sülfür konsantrasyonları tespit edilmiştir. Şekil.6'da görüldüğü gibi sülfür düzgün şekilde azalarak 10 gün sonra sıvıda sülfür kalmamıştır. p^{H} ise 12.5'dan 10.5'a düşmüştür (10).

Sülfür azalması ister atmosferik oksidasyona ister hidrojen kaçağına bağlı olsun; sülfür azalma hızına, açıkta bırakılan sıvı yüzeyinin, sıvı hacmine oranının tesir ettiği görülmüştür.



Şekil 6. Bekletilen kireçleme atık sıvılarındaki sülfürün azalması

Farklı kesitlerde aynı hacimli sıvı (100) ml. ihtiva eden kaplar kullanarak bir seri benzer deney yapılmış, bu deneyler sülfür giderme oranının şekil.7'de görüldüğü gibi yüzey bölgesinin, sıvı hacmine olan oranıyla orantılı olduğunu göstermiştir.



Şekil 7. 100 ml'den giderilen sülfür oranı

Bu deneylerin neticeleri göz önüne alınarak büyük hacimli sıvıların yüzey bölgesini genişletmek için aşağıdaki metodlar belirlenmiştir.

- a) Geniş ve sığ havuz
- b) Kademeli dökme
- c) Absorblama kulesi
- d) Sıvı arasından difüzörlü hava verme

İçinde sülfürlü sıvılar bulunan havuzlar ve kademeli dök-
ler için geniş bölgeler gerekeceğinden sıcak havalarda ra-
hatsız edici kokuların meydana gelmesi kaçınılmazdır.

Sıvıyı 2 m. derinliğinde, 15 cm. çapında absorblama kulesi
vasıtasıyla kok kömürü ile filtreleme, 1-2 ml/dk. gibi çok
düşük debilerde etkili olabilmektedir. Vantilatör kullanarak
kule arasından basınçlı hava geçirmek arıtma hızını yükselt-
memektedir. Buna rağmen, içinde sıvı bulunan 2 m. yüksekli-
ğindeki kolonun dibindeki difüzörler arasından hava geçirmek
çok iyi neticeler vermektedir.

3.2.2. Sülfürün, Difüzörlü Havayla Oksitlenmesi Üzerine Bir Laboratuvar Araştırması

2300 mg/l. $S^{=}$ ihtiva eden 4 lt. atık kireç sıvısı 2m. de-
rinliğinde ve 5 cm çapında dikey bir cam borunun içine konul-
muştur (10). Basınçlı hava, borunun dibine yerleştirilmiş küçük
bir difüzörden geçirilerek kolon içindeki sıvıda hava kabar-
cıkları meydana getirir. Hava kaçışını atmosfere karışmadan ön-
lemek için ferrosülfat eriyiği kullanılır. Sürekli havalandır-
mayla 12 saat sonra sıvıda hiç sülfür kalmamaktadır. Sadece
 $P^{H'}$ da çok az bir azalma olmakta ve ferrosülfat eriyiğindeki
demir sülfatın çökmesine yol açan H_2S hiç bir zaman meydana
gelmemektedir.

Yapılan bazı deneylerde sülfürü gidermek için gerekli sü-
renin önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Bazı durumlarda
bu süre 24 saate kadar çıkmıştır.

Oksidasyon oranını etkileyecek faktörleri tespit etmek için
2 m. derinliğinde ve 15 cm. çapında asbest çimento borular
kullanarak biraz büyük bir aparat yapılmıştır. Her borunun
kapasitesi 30 lt.'dir. ve gözenekleri fazla cam difüzörlerle
teşkil edilmişlerdir. Aparat, her difüzördeki hava akışını
ölçebilecek ve kontrol edecek şekilde düzenlenmiştir.

2500 mg/lt. $S^{=}$ ihtiva eden 30 litrelik kullanılmış kireç sıvısı şişeleriyle yapılan deney neticeleri tablo.8'de verilmiştir. İri gözenekli difüzörler (0.8 mm'lik delikleri olan) biraz tesirli olmakta, buna karşılık ince delikli difüzörler etkili olamamakta ve kolayca tıkanabilmektedir. Hava debisi 3 l/dk. dan 7 l/dk.'kaya artırdığımızda sülfür azalma hızı az bir miktarda artmaktadır. Sıcaklığı $90^{\circ}C$ 'a yükseltildiğinde giderme oranında önemli bir artış görülmüştür. Sıcak ve soğuk havalandırmada H_2S artışı olmamaktadır.

Tablo.8 2500 mg/l $S^{=}$ ihtiva eden sıvıda havalandırmayla sülfür giderilmesi.

Difüzör Cinsi	Hava Debisi (l/dak)	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Deney Süresi (saat)	Sülfür artımı (%)
Gök ince gözenekli 3 No.lu Difüzör	3	19	7	40
İnce gözenekli 1 No.lu "	3	19	7	39
İri gözenekli (0,8mm) "	3	19	7	6
1 No.lu difüzör	3	19	6	27
1 No.lu "	7	19	6	30
1 No.lu "	3	14	7.5	38
1 No.lu "	3	14	7.5	36
1 No.lu "	3	86	7.5	66
1 No.lu "	3	90	7.5	78

Hava debisi veya sıcaklıktaki düzensiz değişimler, farklı kireç sıvısı şişelerindeki sülfürü arıtmak için gerekli süre değişimini açıklayamamaktadır. Sülfür azalmasının oksidasyon yüzünden olduğu ihtimali kuvvetlenmiştir. Bir sıvıda olan fakat diğerinde olmayan bir maddenin sülfür oksidasyonunu etkileyeceği görülmüş ve sülfür oksidasyon oranını etkileyen bu maddenin katalizör olduğu bulunmuştur.

3.3. Katalizörlü Hava Oksidasyonu ile Sülfürün Giderilmesi

Bu metod şu anda en fazla kullanılan ve en ekonomik olan tasfiye metodudur. Oksidasyon işlemi, havalandırıcılarda, havuz ve tanklarda yapılmaktadır. Katalizör olarak $MnSO_4$, $FeSO_4$, $KMnO_4$, $MnCl_2$, $CuSO_4$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ kullanarak çeşitli laboratuvar, pilot tesis ve tabakhane araştırmaları yapılmıştır.

Havalandırma sistemi olarak da difüzör, yüzey havalandırıcı ve dalgıç havalandırıcılar kullanılmıştır.

3.3.1. Katalizörlü Hava Oksidasyonu ile Sülfür Giderilmesi Üzerine Yapılan Laboratuvar Çalışmaları ve Bunların Tabakhane Sülfürlü Atıklarına Uygulanması.

İki değerlikli metallere; demir, bakır, kobalt, nikel, ve mangan tuzlarının kataliz oksidasyon işlemine tesirleri incelenmiştir(10).

Bu tuzlar, havalandırmadan önce 50-100 mg/l konsantrasyonda metal iyonu şeklinde sıvılara ilave edilir. Deneyler her birindeki hava debisi kontrol edilebilen 2m. derinlikte, 5 cm. çapında dikey borularda yapılmıştır. Deney neticeleri tablo 9'da verilmiştir.

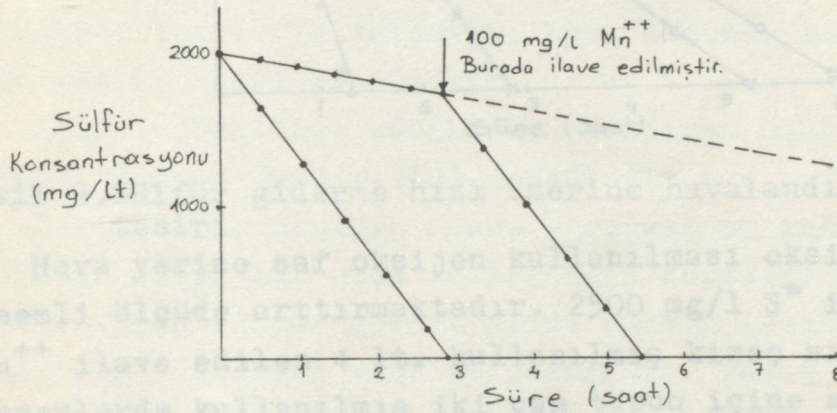
Tablo 9: Sülfür oksidasyon hızına metal iyonlarının tesiri

Metal ilavesi	Oksidasyon hızı (mg/l/saat)	
	50 mg/l Metal iyonu	100 mg/l metal iyonu
Kobalt ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$)	172	340
Bakır ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	74	331
Demir ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	190	200
Mangan ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)	213	915
Nikel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	400	740

Tabloda görüldüğü gibi demirin 50-100 mg/l ilavesinin, sülfür azalmasına tesiri olmamıştır. 100 mg/l bakır veya kobaltın ilavesi biraz artışa yol açmaktadır. Mangan ve Nikel'in etkisinde ise gerekli havalandırma süresinde bir azalma göze çarpmaktadır.

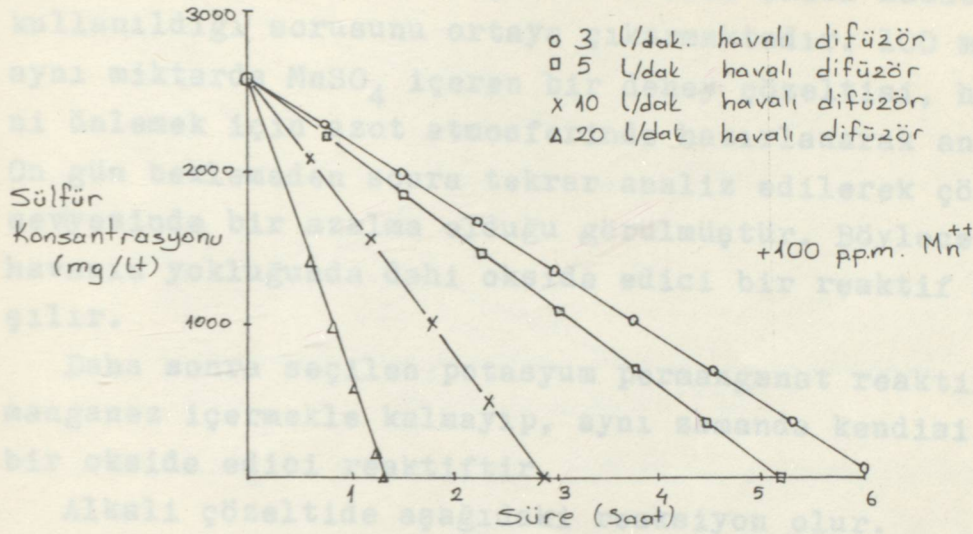
100 mg/l Mn^{++} veya Ni^{++} ilavesi sülfür giderme süresini 2 saate indirmiştir. Bununla beraber nikel, kobalt ve bakırın kanalizasyon sistemlerine zarar verdiği görülmüştür.

30 lt kullanılmış kireç sıvısı içine manganiz klorür ilavesiyle yapılan deneylerin neticeleri şekil.8'de gösterilmiştir. Kataliz ilavesinden hemen sonra meydana gelen oksidasyon hızındaki değişikliği göstermek için katalizör ilavesi geciktirilmiştir.



Şekil 8. Oksidasyon hızı üzerine 100 mg/l. Mn^{++} 'in tesiri

Manganiz klorürün uygun bir katalizör olduğuna karar verilerek, havalandırma hızının arttırılması tekrar denenmiş ve katalizör karşısında havalandırmanın önemli bir faktör olduğu tesbit edilmiştir. Şekil 9'da havalandırma hızları 3 lt/dk. dan 20 lt/dk. ya kadar değişen 4 adet deneyin neticeleri gösterilmiştir. Deneyler 2500 mg/l $S^{=}$ içeren kullanılmış kireç sıvısı bulunan 30 lt'lik şişelerde yapılmış ve 100 mg/l Mn^{++} ilave edilmiştir. 20lt/dk. hava debisinde sülfürün tamamen giderilmesi için gerekli süre 1 saat 15 dk. olmakta, 3 lt/dk. hava debisinde ise bu süre 6 saate yükselmektedir.



Şekil 9. Sülfür giderme hızı üzerine havalandırma miktarının tesiri

Hava yerine saf oksijen kullanılması oksidasyon hızını önemli ölçüde arttırmaktadır. 2500 mg/l $S^{=}$ içeren ve 100 mg/l Mn^{++} ilave edilen 4 lt. kullanılmış kireç sıvısı daha önceki deneylerde kullanılmış iki cam tüpün içine konulur. Birinci sine 2 lt/dk. hava verilerek sülfür ancak 3 saat 15 dk. havalandırmadan sonra tamamen giderilmiştir. İkinci cam tüpe 2 lt/dk. oksijen verilerek içindeki sülfür 45 dk'da tamamen giderilmiştir.

Eye ve Clement'in yaptığı araştırmalardan elde edilen neticeler aşağıda özetlenmiştir(6).

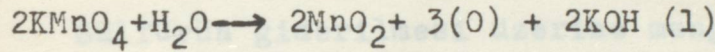
Kireç-sülfür çözeltileri laboratuvarında 0.5 lt'lik numuneler halinde havalandırılır. Kireç konsantrasyonu sabit tutulurken, $S^{=}$ 25-300 mg/l. arasında olmaktadır. 3.1 mg/l. kadar düşük ve 1000 mg/l. kadar yüksek katalizör konsantrasyonları incelenir. Çeşitli reaktiflerin karşılaştırmasını yapabilmek için, deneysel çalışmalarda 100 mg/l. Mn^{++} kullanılmıştır. $MnSO_4$ +hava kullanıldığında 1200 sn'de 100 mg/l. $S^{=}$ tamamen giderilmiş, $KMnO_4$ +hava kullanıldığında 100 mg/l. $S^{=}$ 290 sn'de tamamen giderilmiştir.

Deney çözeltisinden sülfürü gidermek için $MnSO_4$ tarafından kataliz edilen oksidasyon görüldüğü gibi 30 dk. temas süresi gerektirmiştir.

Berg tarafından kullanılan $MnSO_4$ miktarı, $MnSO_4$ 'ün katalizör olarak mı yoksa doğrudan okside edici madde olarak mı kullanıldığı sorusunu ortaya çıkarmaktadır. 100 mg/l. $S^{=}$ ve aynı miktarda $MnSO_4$ içeren bir deney çözeltisi, hava tesirini önlemek için azot atmosferinde hazırlanarak analiz edilir. On gün beklemeden sonra tekrar analiz edilerek çözelti sülfür seviyesinde bir azalma olduğu görülmüştür. Böylece manganenin havanın yokluğunda dahi okside edici bir reaktif olduğu anlaşılr.

Daha sonra seçilen potasyum permanganat reaktifi sadece manganen içermekle kalmayıp, aynı zamanda kendisi kuvvetli bir okside edici reaktiftir.

Alkali çözeltide aşağıdaki reaksiyon olur.

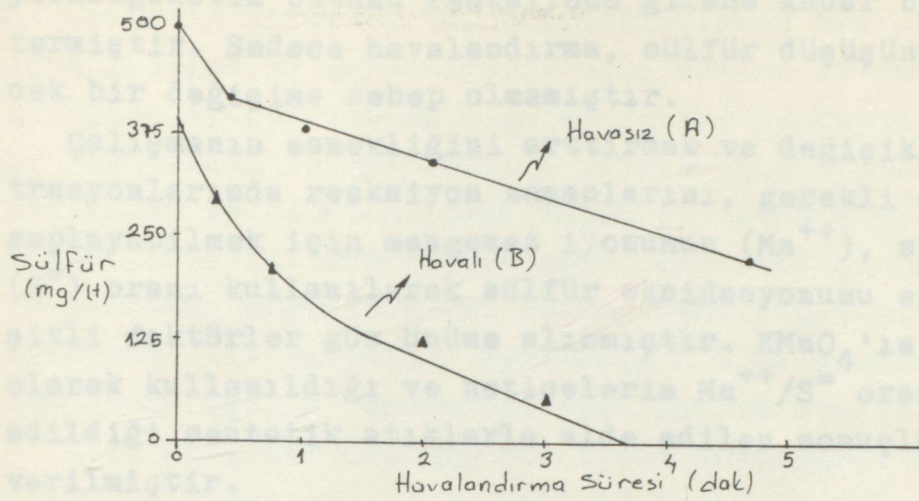


Üretilen üç oksijen atomu kararsız ve yüksek derecede reaktif olup, var olan indirgenmiş formları hemen okside eder. Kireç-sülfür çözeltisinde sülfür iyonu okside edilir. Reaksiyon ürünleri elde edilmemiştir. Fakat sülfat, tiyosülfat ve kükürt oldukları düşünülmektedir. Okside edilmiş atık çözeltinin baryum klorür ile reaksiyonu ince beyaz asit-stabil bir çökelti verir. Bunun çözünür olmayan baryum sülfat olduğu anlaşılr.

Potasyum permanganat kuvvetli bir alkali çözeltiye karıştırılıp, havalandırıldığında MnO_2 'in bir bölümü (reaksiyon 1) $MnO(OH)_2$ oluşturur. Bu madde Winkler çözülmüş oksijen deneyinde gözlenen kahverengi, yüne benzer maddedir.

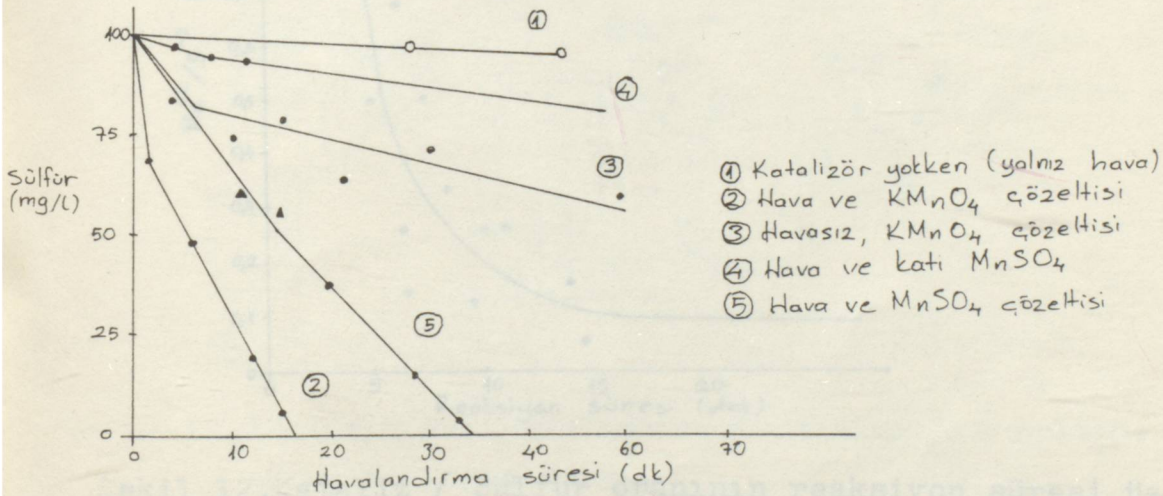
Potasyum permanganatla yapılan deneyler şekil 10'da görüldüğü gibi, onun iyi bir reaktif olduğunu göstermiştir.

A eğrisi havalandırma yapılmaksızın reaksiyon (1) de üç oksijen atomunun sülfür iyonunu okside etmesinden ileri gelen sülfürdeki düzenli azalmayı göstermektedir. B eğrisi ise doğrudan sülfür-oksijen reaksiyonu ve manganen alaşımlarının katalizör olduğu hava-sülfür reaksiyonunun aynı zamanda olması neticesi sülfürde daha hızlı bir oksidasyonu gösterir.



Şekil 10. KMnO_4 katalizörünün (25 mg/l.) havayla beraber tesiri

Sülfürün giderilmesi üzerine manganer sülfat ve potasyum permanganatın katalizör olarak kullanılması şekil 11'de karşılaştırılmıştır.

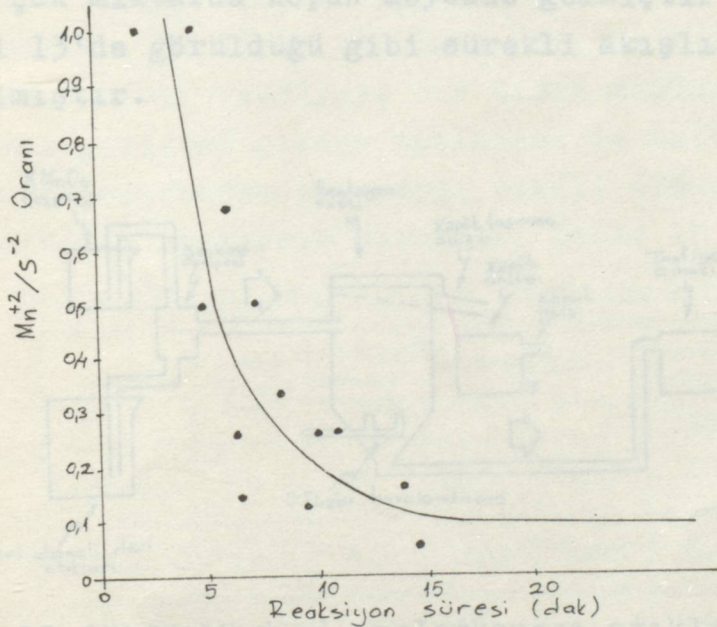


Şekil 11. 12.5 mg/l Mn farklı şekillerde kullanılmasıyla elde edilen sülfür oksidasyonu

Sülfürü gidermek için en az süreyi gerektiren (eğri 2-18 dk) potasyum permanganat en tesirli olan reaktiftir. Eğri 5'te görüldüğü gibi aynı sonucu elde etmek için aynı miktarda manganer sülfat kullanıldığında bu süre 34 dk'dır. MnSO_4 katı olarak ilave edildiğinde Berg ve Miller'in belirttiği gibi reaksiyon çok daha yavaş olmuştur. Havalandırma yapmaksızın

permanganatın bütünü reaksiyona girene kadar bir düşüş göstermiştir. Sadece havalandırma, sülfür düşüşünde ölçülebilecek bir değişime sebep olmamıştır.

Çalışmanın esnekliğini arttırmak ve değişik sülfür konsantrasyonlarında reaksiyon zamanlarını, gerekli dozları hesaplayabilmek için manganez iyonunun (Mn^{++}), sülfür iyonuna ($S^{=}$) oranı kullanılarak sülfür oksidasyonunu etkileyen çeşitli faktörler göz önüne alınmıştır. $KMnO_4$ 'ın katalizör olarak kullanıldığı ve neticelerin $Mn^{++}/S^{=}$ oranıyla ifade edildiği sentetik atıklarla elde edilen sonuçlar şekil 12'de verilmiştir.

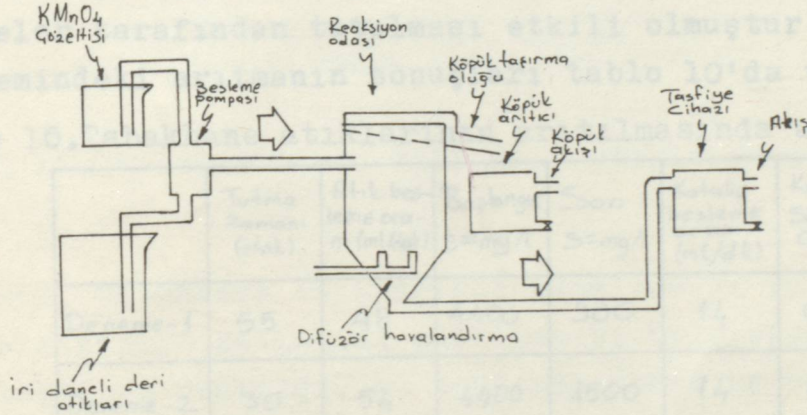


Şekil 12. Kataliz / Sülfür oranının reaksiyon süresi üzerine tesiri

En verimli reaksiyonlar eğrinin dönme noktası olan, yaklaşık 0.15 oranında elde edilmiştir. Bu eğri, yüksek düzeyde sülfür konsantrasyonu olan deri endüstrisi atıklarında kullanılacak katalizör konsantrasyonlarının belirlenmesine yardımcı olur.

Sentetik kireç-sülfür çözeltilerinden sülfür giderilmesi için yapılan bu çalışmalarda elde edilen neticeler bir deri tabakhane atıklarına uygulanmıştır. Sentetik çözeltilerdeki tesirinden dolayı kataliz olarak KMnO_4 kullanılmıştır. Kıl yakma işleminden çıkan 18925 lt. atık 6 hafta boyunca gönderilmiştir. Gönderilen atık, kuvvetli biçimde amonyak ve bozunmuş organik madde kokar, kahverengi-siyah renktedir, kısa, sert kıl parçaları (yaklaşık 0.6 cm uzunluğunda) ve 4000-5000 mg/l. $\text{S}^{=}$ konsantrasyonu ihtiva etmektedir.

Deri atıkları başlangıçta toplu arıtılarak KMnO_4 ile yapılan çalışmanın ve 0.15 $\text{Mn}^{++}/\text{S}^{=}$ oranının faydasını doğruluk derecesi araştırılmıştır. Arıtma başarılı olmasına rağmen, çok miktarda köpük meydana gelmiştir. Daha sonra şekil 13'de görüldüğü gibi sürekli akışlı reaksiyon sistemi yapılmıştır.



Şekil 13. Sülfürlü deri imalathanesi atıklarının arıtımı için sürekli akış sistemi.

Bu akış sistemi tahmini 50 ml/dk. debiyle çalışmakta olup, havalandırma ünitesinde 1.25 saat kalma süresi vardır. Bu ünite; köpüğün bir köpük temizleyicisinde toplanmasını sağlamak için üst kısmında bir boşaltma oluğu, köpük arıtıcısı ve atık besleme pompası ile teçhiz edilmiştir.

Kalın bir süzgeçten (Pencere teli) geçen atık reaktöre sabit debide pompalanmıştır. Aynı zamanda KMnO_4 çözeltisinde, istenen $\text{Mn}^{++}/\text{S}^{=}$ oranını sağlamak amacıyla sabit debide pompalanır.

Karışım reaktörde 1.5 saate kadar havalandırıldıktan sonra, tasfiye cihazına akmaktadır. Kıl, MnO_2 ve karışımdaki diğer katı maddelerden meydana gelen çamur hızla çökmektedir. Atıklar, arıtma sonunda hala bir miktar sülfür ve büyük miktarda süspansiyon halinde kireç ihtiva etmektedir.

Bazen reaktördeki sülfür seviyesi azalıp, köpük artarak açık kanala dökülmektedir. Köpük, kanalda havalandırmanın son bulmasıyla kesilip sıvı halinde köpük temizleyicisine akmaktadır. Köpük arıtıcısından çıkan sıvıdaki sülfür miktarı, ürün arıtıcıdan çıkan sıvıyla aynı seviyededir.

(800-1000 mg/l. $S^{=}$) Geliştirilen bu akış sistemi girişteki sülfürün % 80'ini gidermede tesirli olmuştur. Bu ise geriye kalan sülfür konsantrasyonunun 800-1000 mg/l. $S^{=}$ olması demektir. Bu durum problemi çözecek bir miktar değildir. Bu sınırlı tasfiyeye bir kısım maddenin reaksiyona girmeden girişten çıkışa taşınması ve katalizörün katı maddeler tarafından tutulması etkili olmuştur. Bu akış sistemindeki arıtmanın sonuçları tablo 10'da verilmiştir.

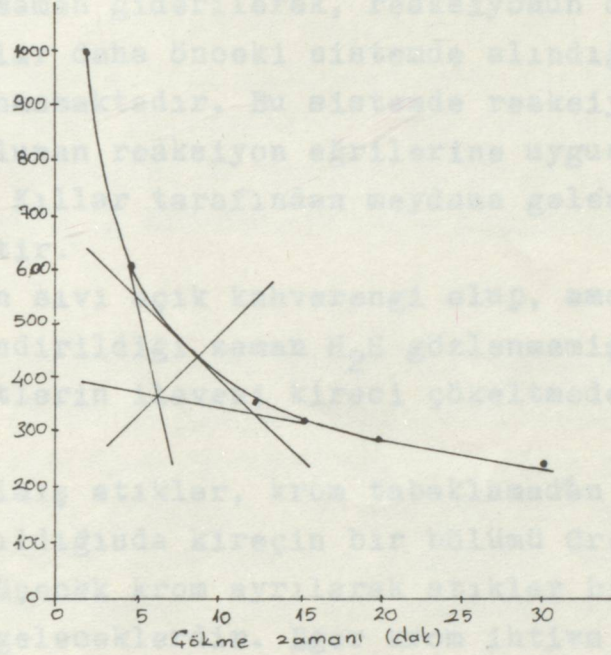
Tablo 10. Tabakhane atıklarının arıtılmasında akış sistemi.

	Tutma Zamanı (dak)	Atık bes- leme ora- nı (ml/dak)	Başlangıç $S=mg/l$	Son $S=mg/l$	Kataliz besleme oranı (ml/dk)	Kataliz/ Sülfür Oranı
Deneme-1	55	48	4400	900	14	0.13
Deneme-2	30	54	4400	1500	14	0.12
Deneme-3	38	44	5050	2100	28	0.10
Deneme-4	90	23	5650	475	14	0.10
Deneme-5	38	23	4760	190	14	0.10

5. denemede havalandırmayla karışık polielektrolit ve onu takip eden bir ön arıtma yapılmıştır. Katı maddelerin giderilmesi gözlenmemiş, fakat katalizörlü havalandırma daha tesirli hale getirilmiştir. Katalizörlü havalandırıcıya süzgeçten

geçirilmiş madde gönderildiğinde çıkan atıklardaki çökeltme şekil 14'de görüldüğü gibi çok düzgün olmuştur. Fakat ham atıklar doğrudan gönderildiğinde çökeltme zayıf olmuştur.

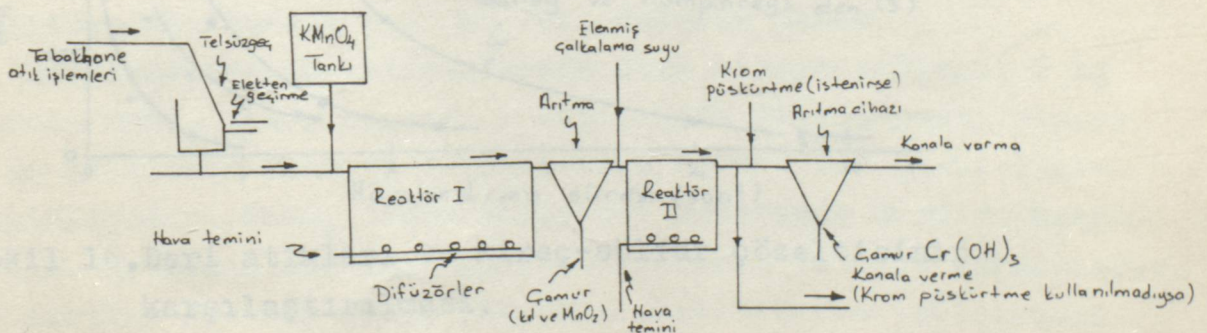
(Deneme 3)



Şekil 14. Okside edilmiş tabakhane atıklarında çökme eğrileri

$KMnO_4$ tabakhane atıklarında kümelenmeye yol açmıştır. Polielektrolit kullanımı kümelenmeyi önleyememiştir. $KMnO_4$ 'ın kümeleştirme özelliği, bu maddenin demir ve manganez kontrolü için su aratımında kullanıldığı zamanda görülmüştür.

Şekil 15'de görülen son arıtma sistemi, birinci arıtmadan geriye kalan sülfürü gidermek için tasarlanarak iyi netice-ler alınmıştır.



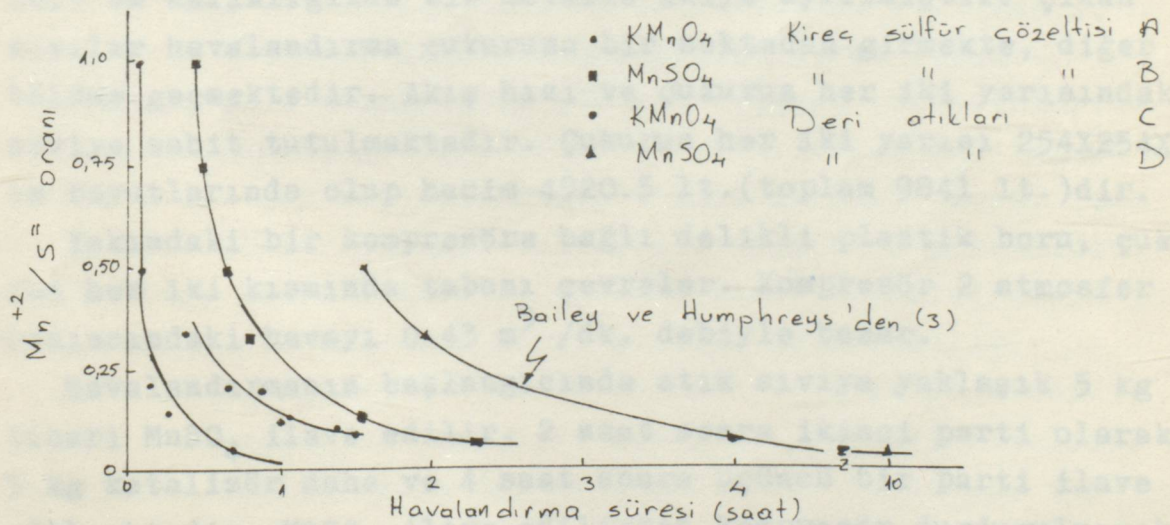
Şekil 15. Sülfürlü atıkların giderilmesi için tasarlanan, son

1. sistemde arıtılan sıvı toplanıp, sülfür ölçüldükten sonra KMnO_4 ilave edilmiştir. Bu karışım havalandırıldığında çok miktarda köpük meydana gelir. Silikon anti-köpük malzemesi ilavesiyle fazla köpük giderilmiştir. 13.5 dakika sonra sülfürün tamamen giderilerek, reaksiyonun durduğu görülmüştür. Kıllar daha önceki sistemde alındığından bu işlemde kıl bulunmamaktadır. Bu sistemde reaksiyon sentetik atıklar için bulunan reaksiyon eğrilerine uygun hızda cereyan etmektedir. Kıllar tarafından meydana gelen kataliz bozulması gözlenmemiştir.

Son çıkan sıvı açık kahverengi olup, amonyak kokusu yoktur. Asitlendirildiği zaman H_2S gözlenmemiştir. Aniyonik polielektrolitlerin ilavesi kireci çökeltmede tesirli olmuştur.

Bu arıtılmış atıklar, krom tabaklamadan çıkan atık sularla karıştırıldığında kirecin bir bölümü $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak çökecek, p^{H} düşecek krom ayrılarak atıklar biyolojik arıtmaya uygun hale geleceklerdir. Eğer krom ihtiva eden atık yoksa, daha ileri arıtmadan önce p^{H} 'in asitle düşürülmesi gerekebilir.

Manganez oksidasyonu çalışmalarının neticeleri şekil 16'da özetlenmiştir.



Şekil 16. Deri atıkları ve kireç-sülfür çözültisinin karşılaştırılması.

Kireç -sülfür çözeltilerinin KMnO_4 'la ilişkisi A eğrisi ile gösterilmiştir. İncelenen bütün aralıklarda oksidasyon hızlıdır. B eğrisinde görüldüğü gibi MnSO_4 'la reaksiyonlar daha yavaştır. C eğrisi KMnO_4 'ın katalizör olarak kullanıldığı tabakhane atıklarına uygulanmasıyla elde edilmiştir. Bailey ve Humphreys'in çalışmasından alınan D eğrisi MnSO_4 'ın katalizör olarak kullanıldığı daha önce ortaya konan reaksiyonu göstermektedir. Bu eğriyle C eğrisi arasındaki mesafe KMnO_4 'ın, MnSO_4 'a oranla arıtmada sağladığı üstünlüğü göstermektedir.

N.Berg ve arkadaşları tarafından manganez katalizli havalandırmayı 12 ay uygulayan Güney Afrikadaki bir tabakhaneye ait çalışmalar aşağıda verilmiştir. (11) Bu çalışmalar, sülfat veya klorür şeklinde 100 ppm lik bir Mn seviyesinin 5-16 saatlik bir süre için tesirli olacağını ve katalizörü birkaç bölümde ilave etmenin daha iyi sonuçlar vereceğini ortaya koymaktadır.

Derilerden kıl giderme, kıl eritme yoluyla olmaktadır. Çıkan sular ve yıkama suları 3 değişik kaynaktan toplanarak, bir merkezi havalandırma çukuruna iletilmektedir.

Havalandırma çukuru, içinde geçiş için delikler bulunan 22.5 cm kalınlığında bir duvarla ikiye ayrılmıştır. Çıkan sıvılar havalandırma çukuruna bir noktadan girmekte, diğer bölüme geçmektedir. Akış hızı ve çukurun her iki yarısındaki seviye sabit tutulmaktadır. Çukurun her iki yarısı 254X254X91.5 cm boyutlarında olup hacim 4920.5 lt.(toplam 9841 lt.)dir.

Yakındaki bir kompresöre bağlı delikli plastik boru, çukurun her iki kısmında tabanı çevreler. Kompresör 2 atmosfer basıncındaki havayı 0.43 m^3 /dk. debiyle basar.

Havalandırmanın başlangıcında atık sıvıya yaklaşık 5 kg ticari MnSO_4 ilave edilir. 2 saat sonra ikinci parti olarak 5 kg katalizör daha ve 4 saat sonra üçüncü bir parti ilave edilmektedir. MnSO_4 ilave edilirken kompresör durdurulmamaktadır. Havalandırma başlangıçtan itibaren 16 saat sürmektedir. 16 saatlik süreden sonra çukurlar boşaltılarak temizlenmiştir.

Bütün atık sıvı çukurları, çalışma gününün ilk bir kaç saatinde doldurmaktadır. 15 çalışma gününün ortalama hacmi 16225 lt.dir.

Eritilen killar sıvıyla taşınarak, sıvının yüzeyinde bir tortu şeklinde birikmiştir.

Sürekli havalandırma sıvının renk ve muhtevasını değiştirerek koyu ve ağır akan bir sıvıya dönüştürmüştür.

Herhangi bir sülfür kokusu gözlenmemiştir. Bu durum sülfürün $MnSO_4$ tarafından oksidasyonunun ve havalandırılmasının bir sonucu olmaktadır.

Köpüklenme sadece $MnSO_4$ 'ın ilavesi sırasında görülmüş, fakat bu madde çözeltiye karıştığından durulmuştur.

Havalandırmanın kuvvetli olduğu ve sıvıyı sürekli hareket halinde bulundurduğu söylenebilir. Katalizörü eritmek için mekanik karıştırma yapılmıştır.

Deri tabakhanesinin bütün atık suları toplanarak en az 5-7 gün kalmak üzere bir havuza pompalanmaktadır. Bu işlem diğer faktörlerin yanında sülfürün atmosferik oksidasyonu ve karbonlanması içindir. 16 saatin üzerinde havalandırma yapıldığı zaman havuzlardan H_2S kokusunun gelmediği gözlenmiştir. Havalandırma 9 saat süreyle yapıldığından, oldukça belirgin bir H_2S kokusu duyulmuştur. Sülfürlü sıvıların havalandırılması 16 saatin üzerinde ise kokuları azaltmak için kireç tozu klorürlerinin kullanılmasına gerek yoktur.

Atık sıvının erimeyen ve çözünür olmayan parçacıklarından oluşan çökmüş çamur, havuzlarda arıtılırken H_2S kokusu vermemiştir. Çok rahatsız edici kokuların azaltılması için kireç tozu klorürlerinden daha fazla kullanmak gereklidir. Bu rahatsız edici kokuların çözünür olmayan proteinlerin ihtiva ettiği sülfürlerden ileri geldiği söylenebilir.

Daha az katalizör kullanmak maksadıyla yapılan deneyler başarılı sonuçlar vermemiştir. Hesaplar, gerekli katalizör miktarının tabakhanenin deneme çalışmaları sonucunda tavsiye edilenden 4 kat daha fazla olduğunu ve katalizör bozulmasının yaygın olduğunu göstermiştir.

N.Berg ve arkadaşları tarafından manganez katalizli oksidasyon üzerine yapılan bir başka çalışma aşağıda verilmiştir. Atık sıvılar 122 cm derinliğinde ve 37850 lt. kapasiteli bir tankta toplanmıştır. Tankın tabanına içinden hava geçen delikli borular yerleştirilmiştir. Tavsiye edilen 100 ppm manganez ve 24 saat havalandırmayla pek iyi neticeler alınamamıştır. Havalandırmayı fazlalaştırmak için büyük bir kompresör kurulmuş fakat oksidasyon hızı yetersiz kalmıştır.

Deneylerde pedallı havalandırma kullanıldığında daha iyi neticeler alınmıştır. 2 saat içinde ve 70 ppm manganezle sülfür tamamıyla okside edilmiştir. Killar daha önce ayrıldığında oksidasyon 1.5 saatte tamamlanmış ve çukur süt beyaz renk almıştır. Oksidasyon zamanındaki bu azalma katalizörün bir kısmının killara takılarak etkisiz duruma getirildiği neticesini çıkarmaktadır. Basıncılı havayla ilave havalandırma bir düzelme getirmemektedir. Verimli bir oksidasyon için pedal çukurlarının seviyesi çukurların karıştırılması için yeterli olacak şekilde düzenlenmelidir. Bunun sebebi hem katalizörün çökmesi hemde killara takılmasının önlenmesi olabilir. Bir tabakhanede pedal ve ticari $MnSO_4$ olarak 35,70 ve 105 ppm Mn kullanarak, havalandırma yapmadan 2 saat süreli deneyler yapılmıştır. Her üç durumda da uygun bir sülfür giderimi sağlanmıştır.

Kompresör kullanarak yapılan oksidasyon manganez katalizörünün konsantrasyonunun 300 ppm olması durumunda sülfür konsantrasyonunun % 50 oranında azalması için 24 saat gerekmiştir. Pedal ile oksidasyon 35 ppm manganez kullanarak sülfürün hemen hemen bütünüyle (% 98) oksidasyonu için yaklaşık 2 saat gerektirmiştir.

37850 lt.lik beton tankta 4 pedaldan oluşan bir sistem kurup, 6 ay çalıştırılmıştır. Ticari $MnSO_4$ şeklindeki 70 ppm Mn ile 2.5 saat süreli pedalla havalandırma yeterli olmaktadır. Katalizör miktarının yarıya indirilmesi (35 ppm, Mn) sülfürü okside etmek için, pedalla havalandırmanın 4 saate çıkarılması gerektirmiştir.

Bir başka laboratuvar çalışmasında ise protein ve kıl ihtiva etmeyen deri endüstrisi atık sularında tasfiye için kullanılan en düşük manganez miktarı incelenmiştir. (11)

140 ppm $S^{=}$ ihtiva eden bu sentetik çözeltinin laboratuvar ölçeğinde havalandırılması aşağıdaki neticeleri vermiştir.

Amonyum tuzlarının varlığının tesirinin az olduğu açıkça görülmüştür. P^H sonuçlarından oksidasyonun sülfürü sülfata dönüştürmediği ve sülfat için yapılan deneyler onun çok az olduğunu göstermiştir.

Protein ve kıl ihtiva etmeyen kireç + sülfür sıvısı laboratuvar ölçeğinde (başlangıç sülfür konsantrasyonu 320 ppm olmak üzere) yapılan havalandırmada tablo 11-12'deki neticeler elde edilmiştir.

Tablo. 11- Saf Sülfür Çözeltisinin Havalandırılması

Kataliz süresi (Dak.)	10 ppm Mn		10 ppm Mn+ NH_4Cl	
	P^H	Sülfür giderimi %	P^H	Sülfür giderimi %
Sıfır	9.9	0	10.0	0
30	9.8	40	10.0	65
45	9.8	67	10.8	72
60	-	69	10.8	78
75	-	83	10.0	81
90	10.4	91	10.0	-

Tablo. 12- Saf Kireç-Sülfür Çözeltisinin Havalandırılması

Mn'nin Seviyesi ppm	2 Saat havalandırma Sülfür giderimi %	3.5 Saat Havalandırma Sülfür giderimi %
0.2	27	59
0.4	43	76
0.6	53	82
2	83	-
4	87	-
10	89	-

Havalandırma süresinin uzatılması halinde çok düşük Mn konsantrasyonlarının kullanılabileceği ve katalizör kaybının olmaması halinde 1 ppm Mn^{++} miktarının bir gecelik pedallı havalandırmada tesirli olduğu görülmüştür.

Tabakhane atıklarından sülfürün giderilmesi için tavsiye edilen metodlardan biri katalizörün kireçleme işlemi sırasında ilavesidir. (11)

Bunu denemek için sığır derileri ile pedallı kireçleme deneyi yapılmıştır.

Her deneyde kıl giderme ve kireçleme normal bir şekilde sürmektedir. Manganez katalizörü ilavesinin ters bir etkisi görülmemiştir. Pedallı karıştırma esnasında kompresörle yapılan ilave havalandırmanın bir yararı görülmemiştir. Bu işlemlerde pedal sürekli olarak çalıştırılmaktadır.

Derilerin kazılmasından sonra, çok daha düşük katalizör seviyelerinde bile etkili bir sülfür giderme sağlanmıştır. Yüksek seviyede katalizör kullanılması halinde, katalizörü pedal içindeki kullanılmış sıvıya katmak ve daha sonra sürekli olarak 1.5 saat pedallı çalıştırmakla iyi neticeler alınmıştır.

Bu neticeler manganez katalizörünün, havalandırma sırasında kıl ve çamur tarafından tutulduğunu ve havalandırma işlemi tercih edilirse, sadece çökmüş ve süzgeçten geçirilmiş sıvının arıtılması gerektiğini göstermiştir.

Katalizörün optimum kullanımının, havalandırma çukuru yerine bir pedal kullanıldığı zaman sağlandığı görülmüştür. Su seviyesi ve pedal hızının yüzeyde kıl veya çamur birikimine yol açmayacak ölçüde olmasına dikkat edilmesi gerektiği bildirilmektedir.

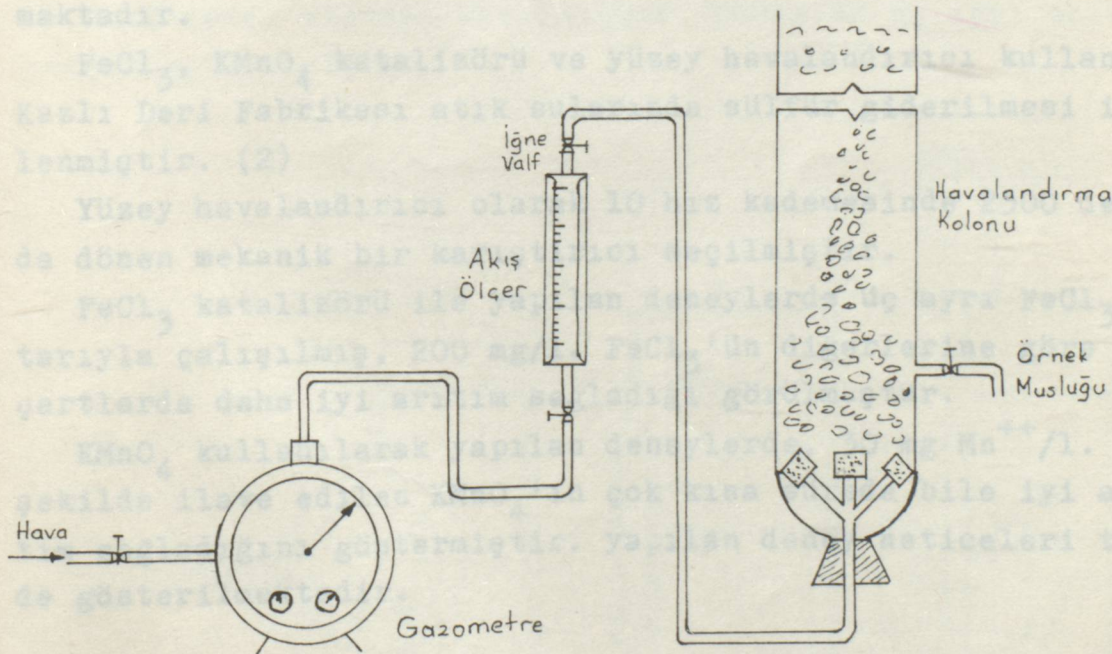
Kireçleme atıklarının pedalla arıtılması için gerekli katalizör miktarı aşağıdaki faktörlere bağlı olarak 5-70 ppm saf manganez (16-230 ppm ticari $MnSO_4$) arasında değişebilir.

- a) Sıvının özellikleri ve konsantrasyonu
- b) Pedalın planlanması
- c) Uygun işlem süresi

Melih Çiler ve arkadaşları tarafından, $MnSO_4$ katalizörü ve difüzör havalandırıcılar kullanılarak Kazlı Deri Fabrikası atık sularında sülfür giderme deneyleri yapılmıştır. (2)

Kazlı Deri kireçleme atık sularındaki ortalama sülfür miktarı 1000mg/l. olmaktadır. Bu atık sular difüzör kullanılarak havalandırılmıştır. Difüzörün gözenek inceliği, atık suyun sıcaklığı ve verilen havanın miktarı arttıkça sülfür arıtımı hızlanmaktadır. Katalizör kullanılarak yapılan en iyi arıtım manganez tuzlarıyla elde edilmiştir.

Laboratuvaradaki deneysel çalışmalarda 10 cm çapında, 1.5 m boyunda cam bir kolon kullanılmıştır. Kolonun altına hava taşları takılmış sisteme verilen hava miktarı bir debi ölçerle sürekli kontrol edilmiş ve gazometre ile ölçülmüştür. Deney kabından zaman zaman alınan numunelerdeki sülfür miktarı, sülfür elektroduyla ölçülmüştür. Deney düzeni şekil 17'de görülmektedir.



Şekil 17. Deney düzeni

Deneylerde $MnSO_4$ kullanarak değişik hava debilerinde çalışılmıştır. Laboratuvar sıcaklığında ($18^{\circ}C$) yapılan deneylerin neticeleri tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. Difüzör kullanılarak yapılan havalandırma deneyleri

Deney No	$MnSO_4$ Katalizör miktarı. (mg Mn^{++} /lt)	Difüzör Cinsi	Numune Miktarı (H)	Hava Debisi (lt/dak)	Deney Süresi (saat)	Sülfür Miktarı (mg/l)		Sülfür Arıtımı (%)
						Deney Öncesi	Deney Sonrası	
1	100	Havataşı	4,0	0,50	7	2059	867	57,9
2	100	"	4,0	3,73	5	1753	115	93,4
3	100	"	4,0	6,18	2,5	1792	388	78,3
4	100	"	4,0	10,14	2	1603	112	93,0

Deneylerde kullanılan hava miktarı arttıkça daha iyi ve daha hızlı sülfür arıtımı sağlanmaktadır. Buna karşılık deneylerde daha fazla köpük oluşmaktadır. Sülfür giderimi için yapılan deneylerden řu tespitler yapılmıştır.

- 1- Hava debisinin artmasıyla havalandırma süresi kısalmaktadır.
- 2- Katalizör olarak kullanılan mangan tuzu arıtımı hızlandırmaktadır.

$FeCl_3$, $KMnO_4$ katalizörü ve yüzey havalandırıcı kullanılarak Kazlı Deri Fabrikası atık sularında sülfür giderilmesi incelenmiştir. (2)

Yüzey havalandırıcı olarak 10 hız kademesinde 2300 dev./dak da dönen mekanik bir karıştırıcı seçilmiştir.

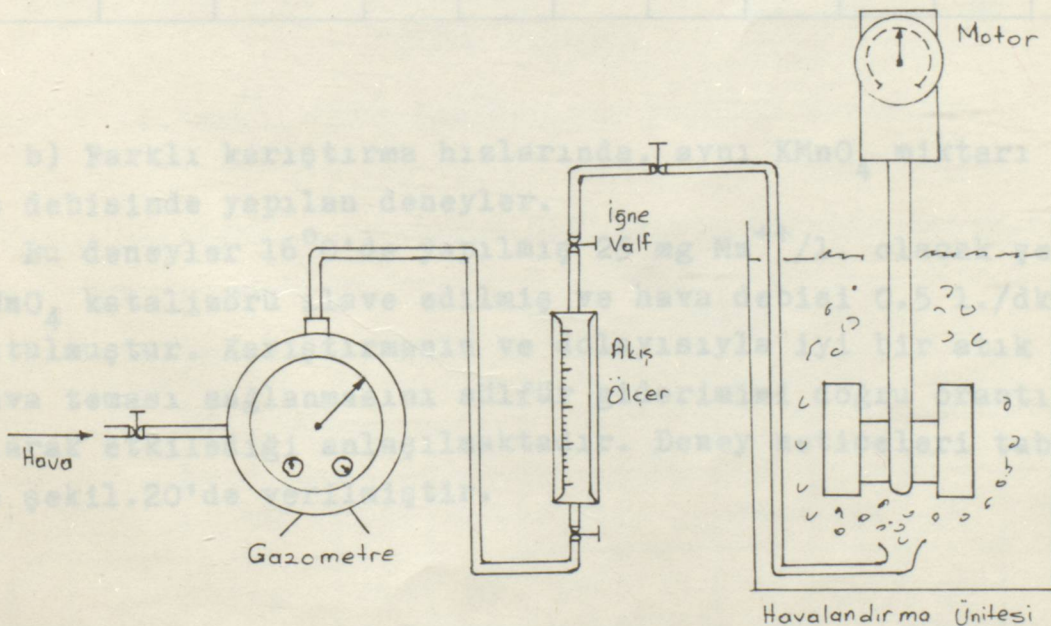
$FeCl_3$ katalizörü ile yapılan deneylerde üç ayrı $FeCl_3$ miktarıyla çalışılmış, 200 mg/l. $FeCl_3$ 'ün diğerlerine göre aynı şartlarda daha iyi arıtım sağladığı görülmüştür.

$KMnO_4$ kullanılarak yapılan deneylerde, 30 mg Mn^{++} /l. olacak şekilde ilave edilen $KMnO_4$ 'ın çok kısa sürede bile iyi arıtım sağladığını göstermiştir. yapılan deney neticeleri tablo 14'de gösterilmektedir.

Tablo 14. Yüzey havalandırıcı kullanılarak yapılan havalandırma deneyleri.

Deney No	Katalizör		Karıştırıcının Hızı	Numune Miktarı (lt)	Deney		Sülfür Miktarı (mg/lt)		Sülfür Arıtımı (%)
	Cinsi	Miktarı (mg/lt)			Sıcaklığı (°C)	Süresi (saat)	Deney Öncesi	Deney Sonrası	
1	FeCl ₃	100	7	4.0	14	7	2080	565	72.8
2	FeCl ₃	200	10	4.0	14	7	2118	35	98.3
3	FeCl ₃	300	10	4.0	14	7	2028	399	80.3
4	KMnO ₄	10 (M ^{1/2})	7	5.0	18	6	928	128	86.2
5	"	20	7	20.0	15	1.5	3136	1443	54
6	"	30	7	5.0	18	1.2	2093	70	96.7
7	"	45	7	15.0	20	6	5543	0	100
8	"	50	7	5.0	18	4	2232	42	98.1
9	"	100	7	4.0	16	2	2036	1	100

Dalgıç havalandırıcı ve KMnO₄ kullanılarak yapılan deneylerde ise karıştırıcının dönme hızı ve atık suya basılan hava miktarı ölçülebilmekte ve ayarlanabilmektedir. Üç ayrı parametrenin sülfür arıtımına etkisini incelemek üzere şekil 18'deki deney sistemi kurulmuştur. Deneyler üç ayrı bölümde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 18. Dalgıç havalandırıcıyla kurulan deney düzeni.

a) Farklı hava debisi, aynı KMnO_4 miktarı ve karıştırma hızıyla yapılan deneyler.

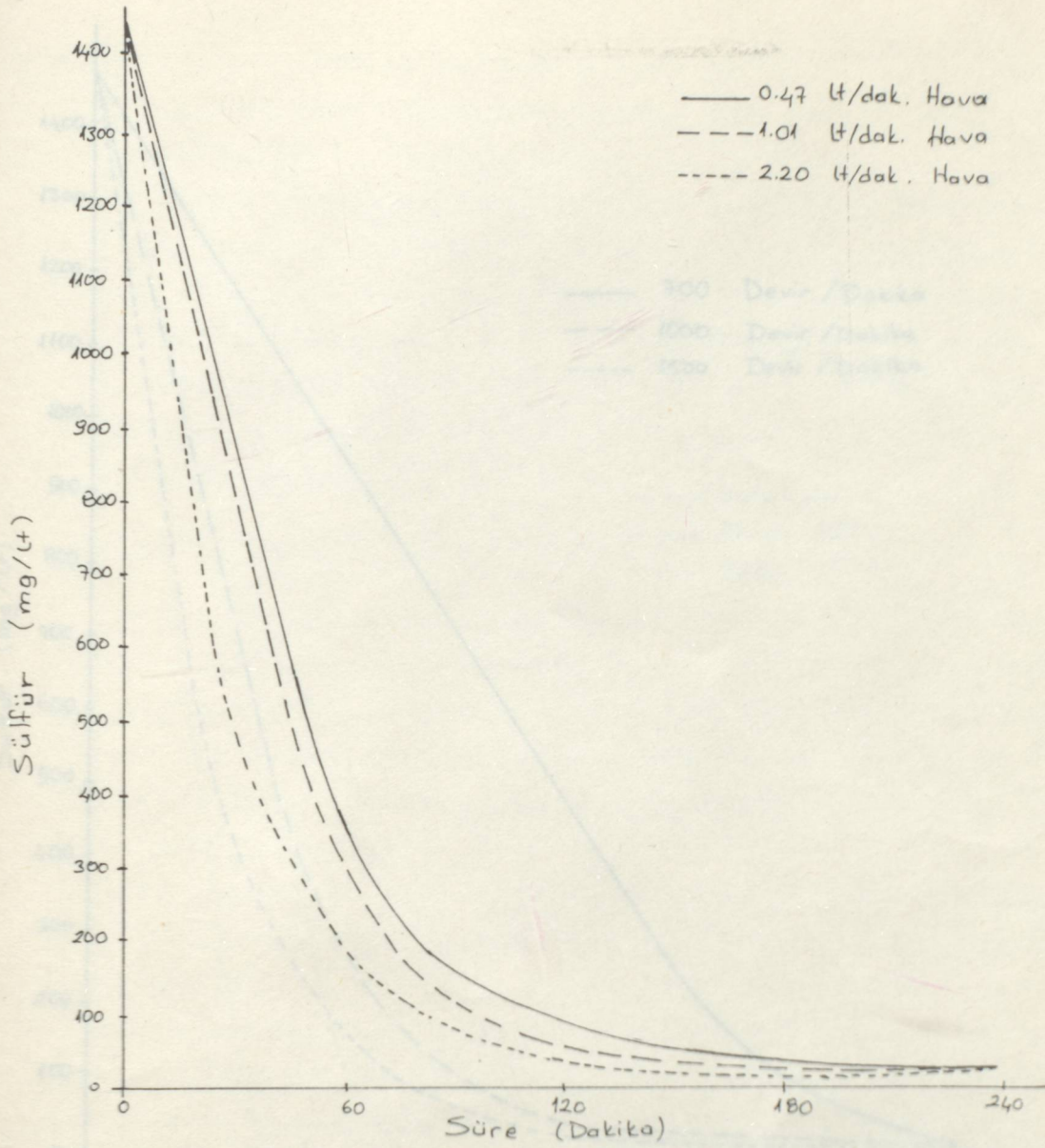
Bu deneylerde 16°C de üç ayrı deney yapılmıştır. Karıştırma hızı sabit, 100 devir/dak. da tutulmuştur. Konsantre kireçleme atık suyu seyreltilerek numunelerin sülfür miktarı yaklaşık 1450 mg/l. ye ayarlanmıştır. Her üç deneyde de numunelere 25 mg Mn^{++} /l. olacak şekilde KMnO_4 katalizörü ilave edilir. Yapılan deney, sonraları atık suya ilave edilen katalizör miktarının yeterli olduğunu, 1000 devir/dak.da, düşük hava debisiyle bile kısa sürede sülfür arıtımı yapılabildiğini açıklamaktadır. Tablo.15 ve şekil 19'da deney neticeleri görülmektedir.

Tablo. 15- Farklı hava debileriyle yapılan deneyler.

Deney No.	Örnek Miktarı (lt)	Beslenen Hava Debisi (lt/dak)	Sülfür Miktarı (mg/lt)							
			Süre (dak)							
			0	30	60	90	120	180	192	240
1	6	0,47	1463	909	376	—	47	25	—	13
2	6	1.01	1434	—	—	—	47	19	—	6
3	6	2.20	1437	829	157	110	44	—	13	—

b) Farklı karıştırma hızlarında, aynı KMnO_4 miktarı ve hava debisinde yapılan deneyler.

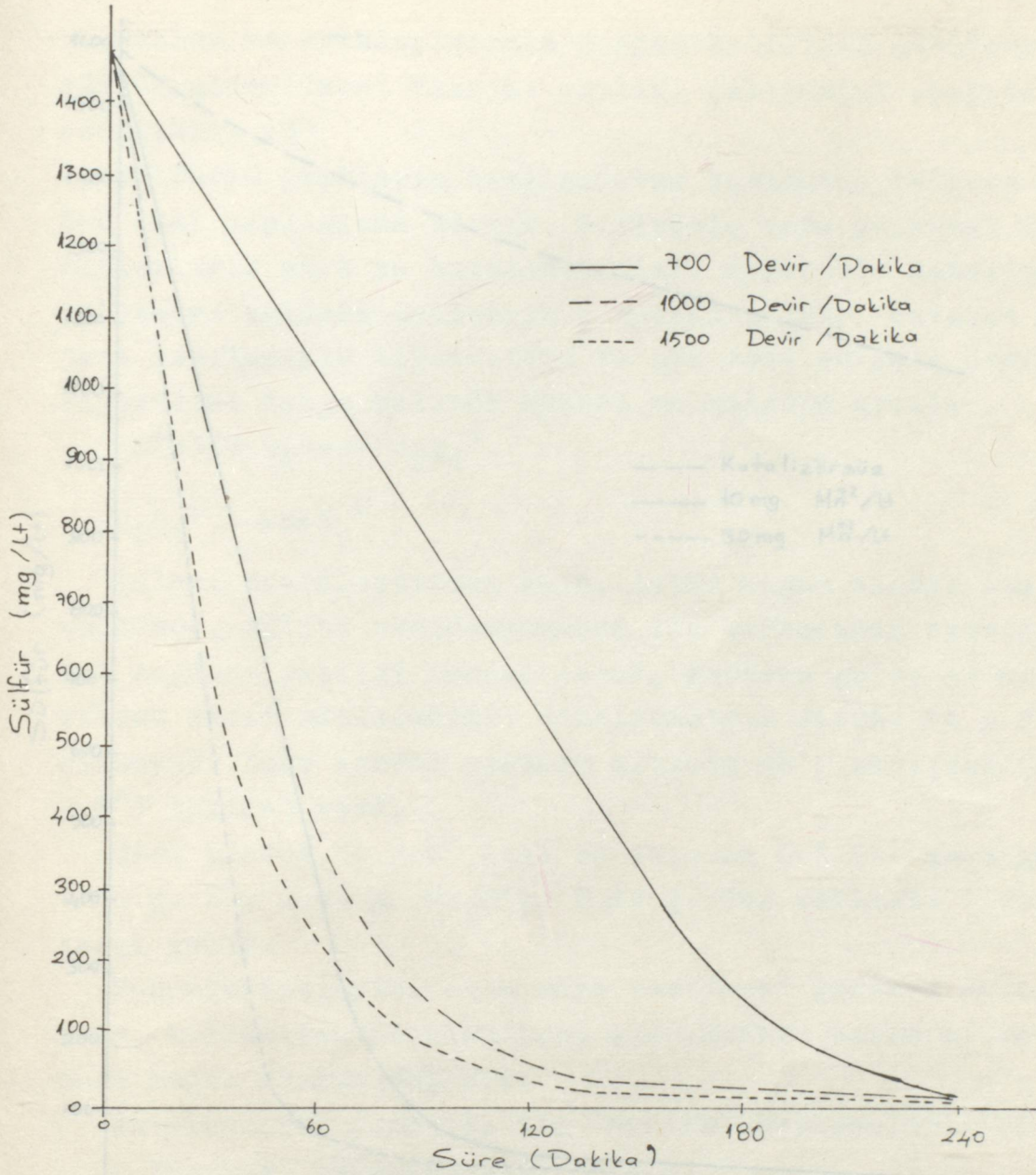
Bu deneyler 16°C 'de yapılmış 25 mg Mn^{++} /l. olacak şekilde KMnO_4 katalizörü ilave edilmiş ve hava debisi 0.5 l./dk. da tutulmuştur. Karıştırmanın ve dolayısıyla iyi bir atık su hava teması sağlanmasını sülfür giderimini doğru orantılı olarak etkilediği anlaşılmaktadır. Deney neticeleri tablo 16 ve şekil.20'de verilmiştir.



Şekil 19. Farklı hava debileriyle yapılan deneyler.

Tablo 16. Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneyler.

Deney No.	Örnek Miktarı (lt)	Karıştırma Hızı (Devir/dak)	Sülfür Miktarı (mg/t)							
			Süre (dak)							
			0	30	60	90	120	180	240	300
1	6	700	1463	1443	1098	—	664	157	16	9
2	6	1000	1463	909	396	—	47	25	13	3
3	6	1500	1459	752	345	94	22	—	0	0

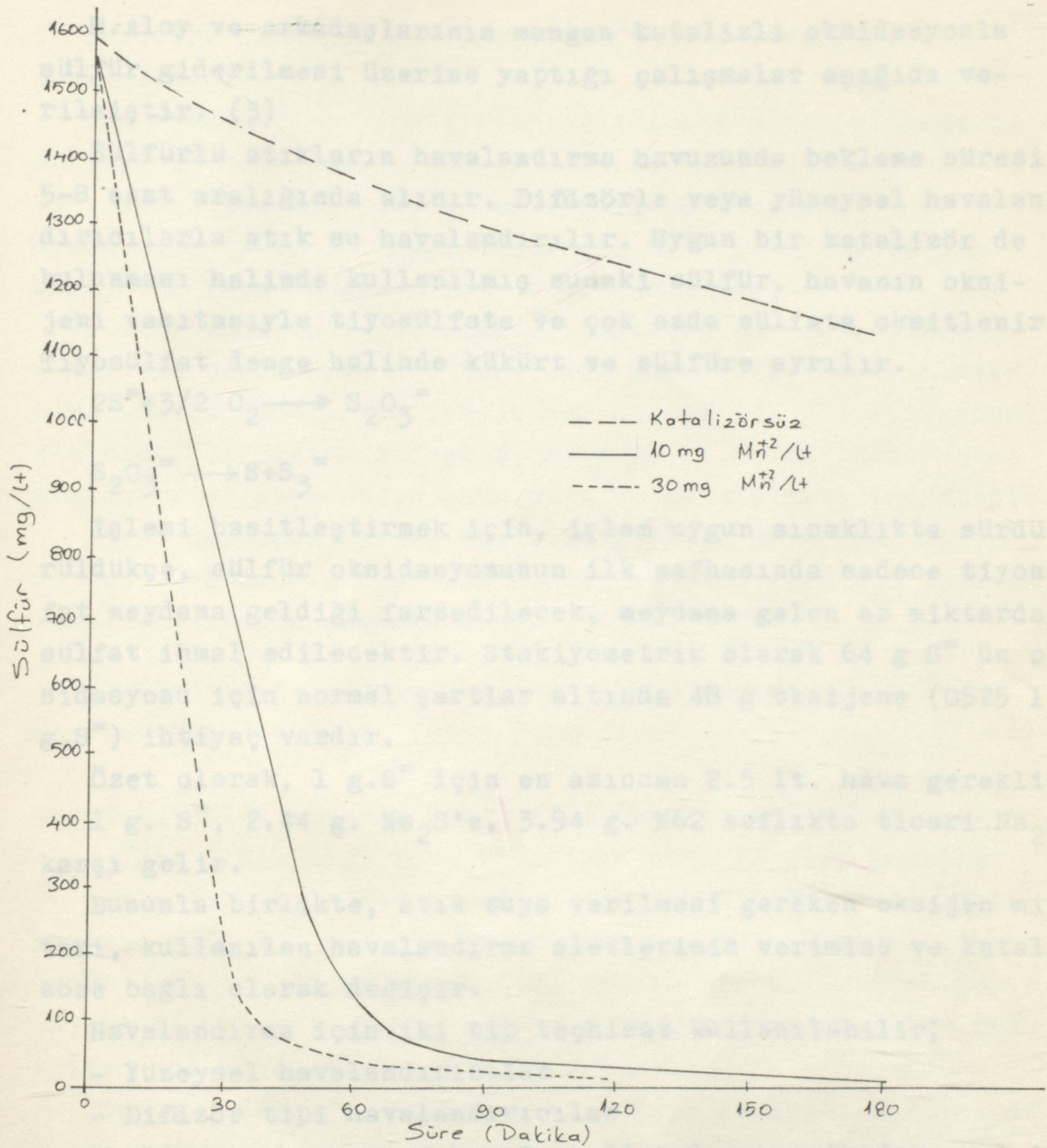


Şekil 20. Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneyler.

c) Farklı KMnO_4 , aynı hava debisi ve karıştırma hızında yapılan deneyler.

Karıştırma hızı 100 devir/dk, beslenen hava miktarı 1.01 l/dk. olarak sabit tutulmuş ve değişik miktarlarda KMnO_4 katalizörü ilave edilmiştir.

İki saatlik havalandırma sonucunda katalizör kullanılmayan deneyde % 20 arıtım sağlanırken, 10 mg Mn^{++} /l. katalizörle % 98, 30 mg Mn^{++} /l. katalizörle % 100 arıtmaya ulaşılmaktadır. Karıştırmanın arıtmaya etkisi yüksektir. Deney neticeleri tablo. 17 ve şekil. 21'de verilmiştir.



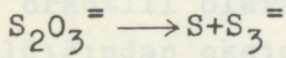
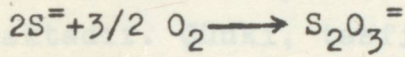
Şekil 21. Farklı KMnO_4 miktarlarıyla yapılan deneyler.

Tablo 17. Farklı KMnO_4 miktarlarıyla yapılan deneyler.

Deney No.	Örnek Miktarı (lt)	Eklenen KMnO_4 Miktarı ($\text{MgMn}^{2+}/\text{L}$)	Sülfür Miktarı (mg/L)							
			Süre (Dakika)							
			0	20	40	60	90	120	180	480
1	6	0	1568	-	-	1380	-	1254	941	31
2	6	10	1546	-	564	94	44	25	3	0
3	6	30	1537	690	78	41	19	3	0	0

M.Aloy ve arkadaşlarının mangan katalizli oksidasyonla sülfür giderilmesi üzerine yaptığı çalışmalar aşağıda verilmiştir. (3)

Sülfürlü atıkların havalandırma havuzunda bekleme süresi 5-8 saat aralığında alınır. Difüzörle veya yüzeysel havalandırıcılarla atık su havalandırılır. Uygun bir katalizör de bulunması halinde kullanılmış sudaki sülfür, havanın oksijeni vasıtasıyla tiyosülfata ve çok azda sülfata oksitlenir. Tiyosülfat denge halinde kükürt ve sülfüre ayrılır.



İşlemi basitleştirmek için, işlem uygun sıcaklıkta sürdürüldükçe, sülfür oksidasyonunun ilk safhasında sadece tiyosülfat meydana geldiği farzedilecek, meydana gelen az miktardaki sülfat ihmal edilecektir. Stakiyometrik olarak 64 g S^{2-} ün oksidasyonu için normal şartlar altında 48 g oksijene (0525 lt O_2 /g. S^{2-}) ihtiyaç vardır.

Özet olarak, 1 g. S^{2-} için en azından 2.5 lt. hava gereklidir.

1 g. S^{2-} , 2.44 g. Na_2S^{2-} , 3.94 g. %62 saflıkta ticari Na_2S^{2-} e karşı gelir.

Bununla birlikte, atık suya verilmesi gereken oksijen miktarı, kullanılan havalandırma aletlerinin verimine ve katalizöre bağlı olarak değişir.

Havalandırma için iki tip teçhizat kullanılabilir;

- Yüzeysel havalandırıcılar
- Difüzör tipi havalandırıcılar

Oksidasyon havuzunun hacmi, kullanılan havalandırma aletlerinin gücüne ve atık suyun miktarına bağlıdır.

6 saat bekleme süresi ve 1.7 kg. O_2 /kW.h havalandırma verimi şartlarında, 1 kg. S^{2-} gidermek için 18.5 W güç gerekmektedir.

Bütün riskleri göz önüne alınarak, havalandırma için gerekli güç 40 W/m³'den az alınmamalıdır.

Basıncılı havalandırmada, 6 saat tasfiye, %5 havalandırma verimi (4 m derinlik) şartlarında, giderilecek 1kg S^{2-} için 138 W. gücü ihtiyaç vardır. Eğer, 24 saatlik dengeleme yapılarak, gerçek bekleme süresi 6 saat alınırsa bu güç;

$$\frac{138 \times 6}{24} = 34.5 \text{ W/kg } S^{2-} \text{ olacaktır.}$$

Böylece, yüzeysel havalandırmanın daha tesirli olduğu görülmektedir.

Uygun miktar ve cinsten katalizör ilave etme, bekleme zamanının ve dolayısıyla enerji sarfının azalmasına imkan verir. Kireçleme-kıl giderme artıklarının oksidasyonunda en uygun katalizör, 500 mg/l den fazla Mn^{++} ihtiva eden Manganklorür veya mangansülfat çözeltileridir.

Sülfür muhtevası bakımından konsantre edilen artıkların katalitik oksidasyon ile tasfiyesi daha kolay ve ekonomik olmaktadır. Çünkü, tasfiyenin verimi, sülfür konsantrasyonu ile orantılı olarak artmakta, buna karşılık artık su hacmi azaldığından oksidasyon havuzunun hacmi minimuma inmektedir.

Diğer taraftan, ilave edilmesi gereken katalizör miktarı da, atık hacmi ile orantılı olarak azalmakta ve H_2S teşekkül etme tehlikeside olmamaktadır.

3.3.2. Katalizörlü Hava Oksidasyonu ile Sülfür Giderilmesi Üzerine Yapılan Pilot Tesis Denemeleri

3.3.2.1. Doldur-Boşalt Sistemiyle Çalışan Pilot Tesisler

a) Bir Eldivenlik Deri Tabakhanesinde Yapılan Deneyler

Böyle bir tesis koyun derisi işleyen bir fabrikada yapılmıştır. (10) Kollar, kaolin-sülfür karışımı kullanılarak çözülür. Kalan kolları almak için makine ile kıl sökümü yapılır ve deriler, kostik soda, sodyum sülfür ihtiva eden bir pedal içine atılır. (Günlük hacim 3406.5 lt.)

İlk dört deneyde havalandırma 107 cm çapında, 2.45 m. derinliğinde silindirik galvanize demir tank içinde yapılmıştır. Sıvı, 12 tane standart 18 cm. çapında kubbeli difüzörlerden hava geçirilerek karıştırılmış ve havalandırılmıştır. Difüzörler kompresörden gelen hava ile beslenerek deponun dibine yerleştirilmiştir. Böylece, ince hava kabarcıkları sıvının bütün derinliği boyunca süzgeç vazifesini görmüştür.

Daha sonraki deneylerde, 2 tane aynı hacimde tank birleştirilerek daha derin bir tank elde edilmiştir. Bu tankın boyu 4.90 m. çapı ise 107 cm. dir. Bu tank bir günlük sülfür

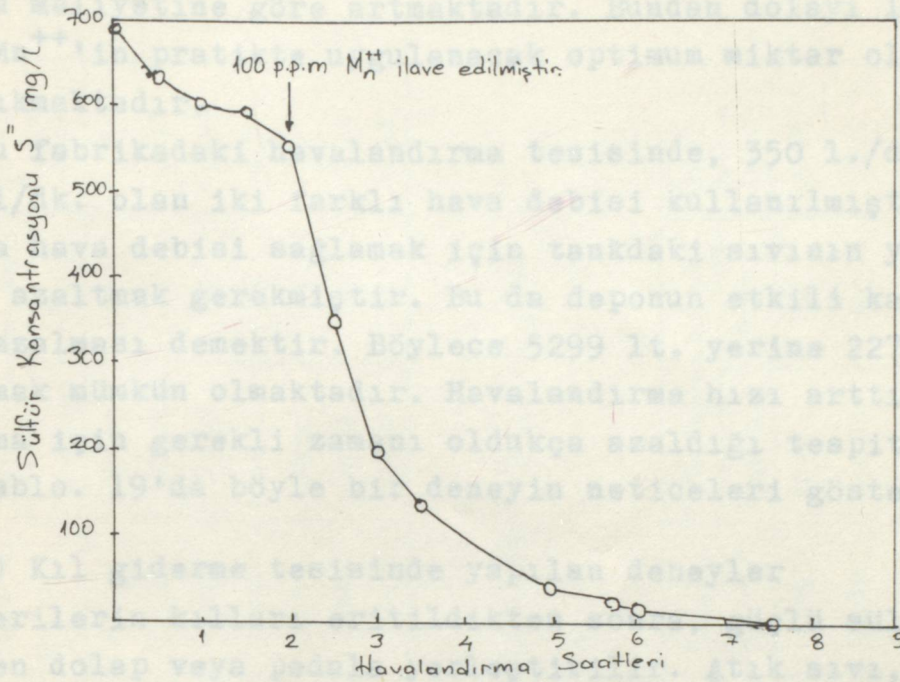
sıvılarını alabilecek kapasitededir. Sülfür sıvısı, tankdaki pedala portatif bir pompa ile gönderilmiştir. Geri beslemeyi önlemek için difüzörler arasından az bir miktar hava geçirilir, aksi halde bu geri beslenme tıkanmaya yol açabilir. Pompalama işlemi tamamlandıktan sonra hacmine göre yeterli miktarda katalizör (manganez klorür) ilave edilmiştir.

Bu deneyin neticeleri tablo. 18'de özetlenmiştir. Katalizörün üç seviyesi 36,100 ve 200 mg/l.'lik Mn^{++} denenmiş, 100 mg/l. Mn kullanıldığında sülfürün tamamının oksitlenmesi için gerekli süre yaklaşık 4 saat olmuştur. Katalizör konsantrasyonunun 2 katına çıkartılması oksidasyon hızında önemli bir artışa yol açmıştır.

Tablo. 18- Eldivenlik Deri Tabakhaneğinde Elde Edilen Neticeler

Deneyler	Sıvının Hacmi (lt)	Tanktaki sıvı derinliği (cm)	Katalizör Konsantrasyonu Mg/l Mn^{++}	Sülfür Muhtevası (mg/l SO_2)		Gerekli Zaman (saat)
				Giriş	Çıkış	
1	1590	230	36	560	22.4	5.5
2	1590	230	0	688	55.4	2
			İlk iki saat			
			100	55.4	3.9	5.5
			Son iki saat			
3	1590	230	100	74.3	0	4
4	1590	230	100	80.5	5.9	4
5	3406.5	472	100	66.4	7.9	5
6	3406.5	472	200	66.4	0	2

Deneylerden ikincisinde havalandırmanın başlangıcından sonra katalizör ilavesi 2 saat geciktirildiğinde oksidasyonun başlangıç hızı çok yavaş olmuş, katalizör ilavesinden sonra oksidasyon hızında önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu durum Şekil. 22'de görülmektedir.



Şekil 22. Kireç-sülfür sıvılarında manganer klorür tesiri.

Bu tesiste kullanılan havanın gerçek hacmini ölçmek, uy-
bir ölçü aleti bulunamadığından mümkün olmamıştır. Bununla
beraber, düşük kuvvette ve aşırı kuvvette iki hava debisi
denenmiştir.

b) Ayakkabılık Deri Tabakhanesindeki Deneyler

Yüzlük deriler, kireç-sülfür sıvısı içeren bir çukura
yerleştirilir. Kullanılmış sıvıda 2500-3000 mg/l. $S^{=}$ ve
erimiş kıl bulunmaktadır. Toplam hacim günde 18925 lt.'dir.

Pilot tesis, 122 cm çapında ve 6.10 m. derinliğinde olup,
kapasitesi 5299 lt.'dir. 122 cm çapında 1. 525 m. derinli-
ğinde 4 tane tank birleştirilerek bu kule inşa edilmiştir.
Tankın dibine 1.49 kw'lık 3 fazlı bir elektrik motoru ile
tahrik edilen döner pervaneli bir üfleyici ile hava sağlanan,
12 tane 17.8 cm çapında kubbeli difüzör yerleştirilmiştir.
Sağlanan hava rotametre denen cihazla ölçülmüştür.

50,100,200 mg/l. Mn^{++} 'lik katalizör seviyeleri denenmiş
ve en yüksek seviye kullanıldığında arıtma için gerekli süre

azalırken, kullanılan katalizör maliyeti, üfleyicinin çalışma maliyetine göre artmaktadır. Bundan dolayı 100 mg /l. lik Mn^{++} 'in pratikte uygulanacak optimum miktar olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bu fabrikadaki havalandırma tesisinde, 350 l./dk. ve 475 l./dk. olan iki farklı hava debisi kullanılmıştır. Daha fazla hava debisi sağlamak için tankdaki sıvının yüksekliğini azaltmak gerekmiştir. Bu da deponun etkili kapasitesinin azalması demektir. Böylece 5299 lt. yerine 2270-3405 lt. arıtmak mümkün olmaktadır. Havalandırma hızı arttırıldığında arıtma için gerekli zamanı oldukça azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo. 19'da böyle bir deneyin neticeleri gösterilmiştir.

c) Kıl giderme tesisinde yapılan deneyler

Derilerin kolları eritildikten sonra, güçlü sülfür eriyiği içeren dolap veya pedala yerleştirilir. Atık sıvı, çok miktarda yağ, deri parçaları ihtiva etmektedir. Sülfür miktarı 1000-2500 mg/l. S^- 'dir. (10)

5.50 m. derinliğinde, 71 cm çapında 5 tane 150 l.'lik kimyasal dolaplar uç uca kaynaklanarak bir kule meydana getirilmiştir. Tankın altına üç adet 17.8 cm kubbeli difüzör yerleştirilmiştir. Gerekli hava döner üfleyicilerle sağlanmıştır. 4 adet deneyden elde edilen neticeler tablo. 20'de gösterilmiştir.

İlk deneyde başlangıç sülfür giderme hızı çok düşük olmuş ve 2.5 saat sonra fazladan 100 mg/l. sülfür ilave edilmiştir. Bundan sonra sülfür kafi derecede giderilmiş, fakat köpüğün azaltılması için hava debisinde sık sık azaltma yapılmıştır.

Bazı katı maddelerin daha iyi katalizör dağılımı meydana getireceği düşünülerek, ikinci deneyde havalandırılan sıvının 4.5 kg kaolin ilave edilmiş fakat sülfür oksidasyon hızına bir tesiri olmadığı görülmüştür.

Bu sıvıların aşırı köpürmesinden dolayı, tankın üzeri 6.3 cm çapında hava boşaltma borusu takılmış bir kapakla kapatılmıştır. Bu işlemden sonra üfleyiciyi maksimum giderme oranında (450 l./dk) çalıştırmak mümkün olmuştur.

Tablo:19 - Hıçkabılık Deri Tabakhanesinde elde edilen Neticeler

Deneyler	Sıvı Hacmi (lt)	Tanktaki sıvı Derinliği (cm)	Katalizör Kon. Santrasyonu mg/l Mn ⁺⁺	Hava		Basınç (kg/m ²)	Sülfür Muhtevası (mg/l S ²)		Gerekli Zaman (saat)
				lt/dak	m ³ /m ² /dak		Başlangıç	Son	
1	5300	550	100	350	0,294	5625	3010	0	7
2	5300	550	100	350	0,294	5625	2610	16	4.67
3	5300	550	200	350	0,294	5625	2730	42	4.67
4	2650	275	200	475	0.4	3515	2864	13	2.75
5	2081	214	100	475	0.4	3515	2590	16	3
6	3407	350	50	475	0.4	3515	2592	0	3.33
7	5300	550	50	350	0,294	5625	2672	0	6.33

Tablo:20- Kıl Giderme Tesislerindeki Atıklardan Elde Edilen Neticeler

Deneyler	Sıvı Hacmi (lt)	Tanktaki sıvı derinliği (cm)	Katalizör Kon. Santrasyonu mg/l Mn ⁺⁺	Hava		Basınç (kg/m ²)	Sülfür Muhtevası (mg/l S ²)		Gerekli Zaman (saat)
				lt/dak	m ³ /m ² /dak		Başlangıç	Son	
1	757	157.5	100 fazladan 100 den	125	0.42	4218	1215	16	6.75
2	757	157.5	+4,5 kg. kaolin	160	0.53	4218	2430	80	7.5
3	378.5	Köpük	200	450	1.50	3515	2095	32	7.5
4	757	Köpük	100	375	1.20	4921	1040	114	1.5

Boşaltılan sıvının önemli bir kısmı küçük bir pompa vasıtasıyla tekrar tankta toplanmakta ve yeniden arıtılmaktadır. Mekanik arızalardan dolayı 3. deneydeki arıtma için gerekli bütün süre 7.5 saat olmakta, maksimum hava debisinde sülfür giderme hızının oldukça önemli miktarda olduğu görülmüştür. 4. deneyde, ilk 150 lt.'deki sülfürde % 35'lik bir azalma olmuştur. 1.5 saat sonra üfleyiciyi çalıştıran motor yanmıştır bu deney neticesinde geri kalan sıvıdaki sülfür 114 mg/l. S^- olarak tespit edilmiştir.

3.3.2.2. Sürekli akış işlemi için yapılan pilot tesis denemeleri

Her biri uç uca 6 tane 150 lt.'lik kimyasal dolaptan yapılmış üç kule, ağzına kapak takılarak, birbirine 7.5 cm lik borularla bağlanmıştır. Her kuleye 17.8 cm çapında difüzör takılmıştır. Su havalandırıldığında çok hızlı köpürerek, kulenin 1/3 lük kısmını kaplamaktadır. Her kule için 5625 kg/m^2 basınç gerekir. Üç kule için gerekli basınç $17575-21090 \text{ kg/m}^2$ dir. Difüzör için gerekli hava 3 kw'lık döner pervane üfleyiciyle sağlanır. Her kuleye sağlanan hava rotametre ile ölçülmüş ve ilk kuleye 150 lt./dk., diğer kulelere 100 lt./dk. hava verilmiştir. (10)

1000-1600 mg/lt. S^- ihtiva eden sülfürlü ve yıkama sıvıları karışımından gelen 1515 lt., su tankına pompalanır. katalizör olarak 100 mg/lt. Mn^{++} ilave edilmiş, tam arıtma için 4.5-6.5 saat kadar bekletmek gerekmiştir.

Kullanılan katalizör yarıya indirildiğinde (50 mg/lt. Mn^{++}) 1490 mg/lt. S^- 'ü arıtmak için gerekli zaman artmıştır. 7 saat bekletmede sıvıda 120 mg/lt. S^- , 9 saatte ise 64 mg/lt. sülfür kaldığı görülmüştür.

Sürekli akış işleminin geliştirilmesi için yapılan pilot tesis çalışmaları, 3.5 saatlik bir bekletme, 50 mg/lt. Mn^{++} de, üç kuleye ayrı hava sağlanarak başarılı neticeler elde edilmiştir. (10)

1. SONUÇLAR

Bu çalışmanın esas gayesi deri endüstrisi atık sularında sülfürün giderilmesi imkanlarının araştırılması olmuştur. Fakat sülfür tasfiyesinden önce deri endüstrisi ve atıkları hakkında genel bir bilgi verdikten sonra atıkların çevreye tesirleri ve deri üretim işlemlerindeki sülfür yükünün ve atık su hacminin azaltıcı tedbirler anlatılmıştır.

Sülfür giderilmesinde üç metod kullanılmıştır.

-Kimyasal oksidasyon

-Hava yoluyla oksidasyon

-Katalizli havalandırma yoluyla oksidasyon

Deri endüstrisi atık sularındaki sülfürün giderilmesi için amonyum persülfat, ozon, peroksitler, baca gazları, klor, demir tuzları gibi kimyasal oksidasyon metodları kullanılmıştır.

Amonyum persülfat düşük miktarda giderim sağlamıştır(6).

Ozon iyi bir reaktif olmakla beraber, pahalıdır(6).

Hidrojen peroksit iyi bir arıtım sağlamış, fakat kataliz metodundan 7-8 kat daha pahalı olmasından dolayı bir dezavantaj teşkil etmiştir.(3)

Baca gazlarıyla tasfiye %65-70 giderim sağlamakla beraber, korrozyon probleminden dolayı oldukça pahalı teçhizat ve çok dikkatli işlem gerektirdiğinden pek tercih edilmez(3).

Klorla kimyasal oksidasyon başarılı, fakat kimyasal maddede masrafları bakımından pahalı olduğu bildirilmektedir(7,8)

Demir sülfatla kimyasal oksidasyon çamur bertaraf maliyetinin fazla olması sebebiyle pahalı bir usuldür(7).

Hava oksidasyonu ile sülfür giderme uzun bir zaman gerektirdiğinden pek tercih edilmez. Difüzörle havalandırma işlem süresini bir miktar azaltmıştır(10).

Katalizörlü hava oksidasyonu sülfür giderilmesinde en fazla kullanılan ve en ekonomik olan tasfiye metodudur.

Eye ve Clement KMnO_4 + Hava ve MnSO_4 + Hava'nın, sülfürleri 3-30 dak. arasında bir temas süresinde bütünüyle arıtılabildiğini bulmuşlardır(6).

Bailey ve Eye metalik katalizörlerin etkinliğinden de söz etmektedirler. Bir laboratuvar çalışmasında, KMnO_4 en tesirli reaktif olurken, MnSO_4 'ında etkili olduğu bulunmuştur. En iyi sonuçlar manganezin sülfüre ağırlık oranı 0.15 olduğu zaman elde edilmiştir. (6,10)

Ekonomik arıtma için, katalizörün türü ve konsantrasyonu, P^{H} , sıcaklık ve havalandırma şiddeti gibi parametrelerin en uygun değerleri bulunmuştur (10). Genellikle $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak 100 mg/l. Mn^{++} ilavesi ve $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dak.}$ havalandırma şiddeti ile 2500 mg /l'ye kadar S^{--} içeren kıl giderme sıvıları için 2-6 saat arasında yeterli ve ekonomik arıtma sağlanmıştır (10)

20 lt/dak. hava debisinde sülfürün tamamen giderilmesi için gerekli süre 1 saat 15 dk. olmakta, 3lt/dk. hava debisinde ise bu süre 6 saate yükselmektedir. Bu da bize havalandırmanın önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. (10)

Eye ve Clement yaptığı deneysel çalışmalarda $100 \text{ mg/l. Mn}^{++}$ katalizörü kullanarak, MnSO_4 + hava kullanılması 1200 sn'de 100 mg/l. S^{--} tamamen giderilmiş, KMnO_4 + hava kullanılması 100 mg/l. S^{--} 290 sn'de tamamen giderilmiştir. (6) Bu da bize KMnO_4 'ın daha etkili katalizör olduğunu göstermektedir.

Pedal ile oksidasyon 35 ppm manganez kullanarak sülfürün hemen hemen bütünüyle (%98) oksidasyonu için yaklaşık 2 saat gerektirmiştir (11). Bu sonuç bize pedallı havalandırmayla oksidasyonun daha kısa giderme süresi gerektiğini göstermiştir.

Çalışmalar sırasında, sülfürün havayla oksidasyonunda birkaç değişik metal hidroksitleri incelenmiştir.

Bulunan en iyi katalizör, kireç fazlalığında KMnO_4 olmaktadır. Bu maddenin yüksek tesirinin sebebi kısmen MnO_2 meydana gelirken permanganat iyonunun sağladığı oksidasyondur.

Reaktiflerin maliyetleri, kullanılacak hacim ve iki değişik sistemin yatırım masrafları, verilen bir durum için hangi katalizörün daha elverişli olduğunu belirleyecektir.

Deri atıkları için KMnO_4 tesirli bir katalizördür. Reaksiyon hızı, katalizörü tutan kolların mevcudiyetiyle yavaşlamaktadır.

Süzgeçten geçirme gibi bir ön arıtma, kırılları ve bazı katı maddeleri ayırmak için gereklidir.

Permanganatla arıtılmış atıklar iyi çökmektedir. Permanganatla arıtma kümelenmeye yol açar.

Kıl çökme yoluyla ayrıldıktan sonra ikinci bir katalizörlü reaksiyon geri kalan sülfürü ayırmakta bir hayli etkili olmaktadır.

- Proje No : 07.000000, Tarih : 1977, 1978.
1. ALON, J., BARRI, A., BARRI, J., Tannery and Pollution, Lyon-France, Centre Technique Du cuir, 1960.
 2. BARRI, J., BARRI, J., J.E.D. Indust. Pétrolière, 1961.
 3. ALON, J., Tannery Waste, J.E.D. The Pollution Committee Report And Final Bill, 1973.
 4. BARRI, J., CLARKE, B.P., Oxidation of sulfides in Tannery Waste Water, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 735-737, 1972.
 5. BARRI, J., The Origin Treatment and Control of Tannery Effluents, Progress Biochemistry, January/February, 1977.
 6. BARRI, J., Aspects of Tannery Waste in Relation to the Pollution of a Water Authority, Society of Leather Technologists and Chemists, V : 67, 79-80, 1972.
 7. BARRI, J., The evolution of Tannery Effluent Treatment and Pollution Control, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 735-737, 1972.
 8. BARRI, J., The evolution of Tannery Effluent Treatment and Pollution Control, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 735-737, 1972.
 9. BARRI, J., The evolution of Tannery Effluent Treatment and Pollution Control, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 735-737, 1972.
 10. BARRI, J., The evolution of Tannery Effluent Treatment and Pollution Control, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 735-737, 1972.
 11. BARRI, J., The evolution of Tannery Effluent Treatment and Pollution Control, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 735-737, 1972.

KAYNAKLAR

1. SCHAFFER, R.B., ANDERSON, D.F., ERNST, B.G., Effluent Guidelines Division Office of Water and Waste Management, E.P.A, Washington, D.C. 20460, 1979.
2. ÇİLER, M., KINAYIĞİT, G., ÇETİNKAYA, N., Kazlı Deri Çevre Kirliliği Projesi Sonuç Raporu, Proje No : 0730037901, TÜBİTAK. M.A.E, 1982.
3. ALOY, M., FLOLACHIER, A., VULLIERMET, B., Tannery and Pollution, Lyon-France, Centre Technique Du cuir, 1980.
4. KALENDER, A., Doktora Tezi, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, 1981.
5. AKÇA, L., Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Ana Bilim Dalı, 1983.
6. EYE, J.D., CLEMENT, D.P., Oxidation of Sulfides in Tannery Waste Waters, Journal of American Leather Chemists Association, V : 67, 256-267, 1972.
7. BAILEY, D.A., The Origin Treatment and Disposal of Tannery Effluents, Process Biochemistry, January/February, 1977.
8. BAILEY, D.A., Aspects of Tannery Wastes in Retation to the Functions of a Water Authority, J. Society of Leather Technologists and Chemists, V : 62, 79-89, 1978.
9. SHUTTLEWORTH, S.G., The Evolution of Tannery Effluent Treatment Guidelines for Further Investigations, Journal of the Society of Technologists and Chemists, Vol : 62, 68, 1977.
10. BAILEY, D.A., HUMPHREYS, F.E., Removal of Sulfide From Limeyard Wastes by Aeration, Journal of the Society of Leather Trades Chemists, Vol : 51, 154-172, 1966
11. BERG, N., MILLER, T.H., PEARCE, A.P., et. al., Studies on the Elimination of Sulfides From Tannery Beamhouse Effluents by Manganese Catalyzed oxidation, J. American Leather Chemists Association, Vol : 62, 684-693, 1967.

ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında Adapazarı'nda doğdum. İlk ve orta tahsilimi Adapazarı'nda tamamladım. 1978 yılında S.D.M.M.Akademisi İnşaat Bölümüne girmeye hak kazandım. 1982 yılında İ.T.Ü Sakarya Müh. Fak. İnşaat Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Ana Bilim Dalı Su-Çevre Bölümüne girdim.

1984 yılında İ.T.Ü Sakarya Müh. Fak. İnşaat Bölümü Hidrolik Ana Bilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak vazifeye başladım. Halen bu görevimi sürdürmekteyim.

