

EGE ÜNİVERSİTESİ FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**DERİ ENDÜSTRİSİ ARITMA
ÇAMURLARINDAN KROMUN OKSİDATİF
YÖNTEMLE GERİ KAZANILMASI VE ÇEVRESEL
ETKİSİNİN YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ İLE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Eylem KILIÇ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Selime MENTEŞ ÇOLAK

İkinci Danışmanı: Dr. Rita PUIG VIDAL

Deri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 501.11.00

Sunuş Tarihi: 08.10.2010

Bornova /İZMİR

2010

Eylem KILIÇ tarafından doktora tezi olarak sunulan “Deri Endüstrisi Arıtma Çamurlarından Kromun Oksidatif Yöntemle Geri Kazanılması ve Çevresel Etkisinin Yaşam Döngüsü Analizi ile Değerlendirilmesi” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 08.10.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Selime MENTEŞ ÇOLAK

Raportör Üye : Doç. Dr. Hasan ÖZGÜNAY

Üye : Prof. Dr. Altan AFŞAR

Üye : Dr. Rita PUIG VIDAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Deniz ÇELİK

ÖZET

DERİ ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURLARINDAN KROMUN OKSİDATİF YÖNTEMLE GERİ KAZANILMASI VE ÇEVRESEL ETKİSİNİN YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

KILIÇ, Eylem

Doktora Tezi, Deri Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Selime MENTEŞ ÇOLAK

Ekim 2010, 122 sayfa

Doktora tez çalışmasının ilk kısmında, yüksek konsantrasyonda krom içeren deri endüstrisi arıtma çamurundan kromun geri kazanılması amacıyla, oksitleyici madde olarak hidrojen peroksitin kullanıldığı ve çamurun oksidatif olarak arıtıldığı bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem Cr(III)'ün alkali ortamda Cr(VI)'ya okside edilmesini takiben sülfürik asit çözeltisiyle ekstrakte edilmesi temeline dayanmaktadır. Oda sıcaklığında (21°C) gerçekleştirilen işlemlerle yaklaşık 4 saat içinde kromun %70'i ekstrakte edilebilmektedir. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde geliştirilen oksidatif krom geri kazanma yönteminin; işlem süresi kısa, ılımlı işlem koşullarında ucuz ve daha az kimyasalın kullanıldığı etkili bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tez çalışmasının ikinci kısmında, geliştirilen oksidatif yöntemin çevresel değerlendirilmesine yer verilmiştir. Krom geri kazanma işleminin potansiyel çevresel etkileri, deri endüstrisi arıtma çamuru yönetimi için iyileştirmelerin öngörülmesi için geleneksel çamur depolama işlemiyle karşılaştırılarak analiz edilmiştir. Yaşam Döngüsü Analizi metodolojisiyle her iki sistemin çevresel etkileri, Leiden Üniversitesi Çevre Bilim Merkezi tarafından geliştirilen CML (Centrum voor Milieukunde Leiden) yöntemiyle tanımlanmış etki kategorileri analiz edilerek, nicel olarak belirlenmiş ve değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, boru çıkışı arıtmaların, arıtma işlemi basit ve önemli miktarda atığın geri kazanılmasını sağlamadığı sürece, materyal ve enerji kullanımını nedeniyle sistemin çevresel etkisini arttırdığını göstermektedir. Tez kapsamında değerlendirilen etki kategorilerine katkıda bulunan en önemli

etkenler; çamur depolama emisyonları, atıksu arıtma işlemlerindeki elektrik tüketimi ve krom geri kazanma işleminde kullanılan kimyasalların üretim prosesleri olarak belirlenmiştir. Krom geri kazanma işlemiyle geri kazanılan düşük konsantrasyondaki kroma karşılık geri kazanma işleminde kullanılan kimyasallardan kaynaklanan emisyonların azaltılması ve kontrolü, üzerinde durulması gereken kritik noktalardır. Buradan hareketle; su tüketiminin azaltıldığı, ticari kimyasalların yan ürünlerle ikame edildiği ve çamurun anaerobik koşullarda çürütüldüğü üç senaryo oluşturulmuştur. Su tüketiminin azaltılması ve ticari kimyasallar yerine yan ürünlerin kullanılması durumunda, çamur arıtma sisteminin etki kategorilerine katkısında kayda değer bir iyileştirmenin sağlanacağı, abiyotik kaynak ve ozon tükenim potansiyeli etki kategorileri dışındaki kategorilerde geleneksel sistemden bile daha düşük etki değerlerine ulaşılabileceği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, arıtma çamurunun anaerobik koşullarda çürütüldüğü senaryonun enerji yönünden fayda sağladığı ve çamur arıtma sisteminin çevresel performansını dikkate değer bir şekilde iyileştirdiği tespit edilmiştir. Önerilen krom geri kazanma işleminde geri kazanılan krom miktarının bir ton çamur başına 42,63 kg krom olması durumunda, çamur arıtma sisteminin geleneksel sistemden daha iyi bir çevresel profile sahip olacağı saptanmıştır. Bu miktardaki kromun geri kazanılabilmesi için deri endüstrisi arıtma çamurundaki krom konsantrasyonunun çalışmamızda öngörülen değer in yaklaşık 20 katı olması gerekmektedir.

Tez kapsamında elde edilen sonuçların, krom geri kazanma ve deri endüstrisi arıtma çamuru yönetiminin iyileştirilmesi için bir temel oluşturduğu ve özellikle boru çıkışı arıtmaya ilişkin işlemlerin plan ve karar verme aşamasında kullanılmasının yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: deri endüstrisi arıtma çamuru, krom geri kazanma, boru çıkışı arıtım, yaşam döngüsü analizi, çevresel değerlendirme

ABSTRACT**ENVIRONMENTAL EVALUATION OF OXIDATIVE CHROMIUM
RECOVERY FROM TANNERY SLUDGES USING LIFE CYCLE
ASSESSMENT**

KILIÇ, Eylem

PhD in Leather Eng.

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Selime MENTEŞ ÇOLAK

October 2010, 122 pages

In the first part of this dissertation, an oxidative method using H_2O_2 as oxidant was developed for chromium recovery from tannery sludge that contains high concentrations of chromium. This method is based on the oxidation of Cr(III) to Cr(VI) and extraction with sulfuric acid solution, enabled to extract 70% of chromium within nearly 4 hours at room temperature (21°C). It was concluded that hydrogen peroxide treatment is effective and the duration of the process is short and requires cheap chemicals and moderate conditions. The second part of the dissertation presents environmental evaluation of the developed oxidative chromium recovery method. The potential environmental impacts of the chromium recovery process in reference to conventional landfilling process are analyzed for comparison, as a basis to propose further improvements in tannery sludge management. LCA method was performed for quantification and evaluation of the impacts of both systems by analyzing representative impact categories using CML (Centrum voor Milieukunde Leiden) method developed by Leiden University Institute of Environmental Science.

The obtained results show that end-of-pipe treatments usually increase the environmental impact due to materials and energy use unless the treatment is simple and recovers a significant amount of waste. The most significant contributors to the impact categories considered in the study are the emissions owing to landfilling, electricity consumption in wastewater treatment and production of chemicals used in chromium recovery process. The control and reduction of emissions from chemicals used in the recovery process in relation

with the amount of chromium recovered are the critical points to be considered. Three scenarios have been carried out considering; water reduction; byproducts use and anaerobic digestion of sludge, to improve the environmental performance of the chromium recovery process. The combination of water reduction and byproducts use has better performance than other scenarios and implies a high environmental impact reduction, even lower than conventional landfilling except for abiotic and ozone depletion potential impact categories (ADP and ODP). On the other hand anaerobic digestion scenario provides energetic advantages and considerably improves environmental performance of sludge treatment. The proposed chromium recovery process would be environmentally better than the conventional landfilling in all the evaluated impact categories if the amount of chromium recovered would be 42.63 kg per ton of sludge. Supposing the same sludge amount, the chromium concentration in the tannery sludge to achieve this goal should be about 20 times more than the considered one.

The results obtained can serve as a basis to improve the chromium recovery and tannery sludge management and should be used in decision-making processes especially for end-of-pipe treatments.

Key words: tannery sludge, chromium recovery, end-of-pipe treatment, life cycle assessment, environmental evaluation.

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim süresince değerli düşüncelerini, katkılarını, yardım ve desteğini esirgemeyen başta doktora danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Selime ÇOLAK olmak üzere, tez çalışmalarımı Universitat Politècnica de Catalunya’da gerçekleştirmem için bana sağladıkları imkanlar, destek ve güvenleri için Sayın Prof. Dr. Özcan SARI ve Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Altan AFŞAR’a,

Her zaman yanımda olan ve tez çalışmalarımı İspanya’da gerçekleştirebilmem için hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan yardımcı, inancı ve güveninden dolayı çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Deniz ÇELİK GÜRLER’e,

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ilgisini desteğini, maddi ve manevi özverili yardımlarını esirgemeyen ikinci tez danışmanım çok değerli hocam Dr. Rita PUIG VIDAL başta olmak üzere, tezin laboratuvar çalışmaları sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, değerli katkılarını ve yardımlarını eksik etmeyen Dr. Joaquim FONT VALLÈS’e, GaBi programını öğrenmem ve uygulamamda büyük katkısı ve yardımı olan doktora öğrencisi Grau BAQUERO ARMAN’S’a, laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Joan Francesc MARTÍ BERNADAS ve Maria REYES’e, İspanya’da olduğum süre boyunca her konuda yardımcı esirgemediğim yanımda olan, kendimi evimde hissetmemi sağlayan çok değerli dostlarım Sara CUADROS DOMENÈCH, Rosa CUADROS DOMENÈCH, Mireia COBOS LÓPEZ ile tüm yardımsever ve güleryüzlü Escola d’Enginyeria d’Igualada çalışanlarına,

Deri endüstrisi arıtma çamurlarını sağlayan Igualadina de Depuració i Recuperació’ya, kompostlama işlemiyle ilgili gerekli verilerin sağlanmasında katkılarından dolayı Ferran GUANYABELLS’e, anaerobik çürütme işlemiyle ilgili verilerin sağlanmasında kolaylık gösteren Estació Depuradora d’Aigües Residuals de Manresa’ya,

Eğitim yaşamım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, en zor zamanlarda bile bana olan inancını, güvenini yitirmeyen ve artık aramızda olmayan sevgili annem Günsel İÇÖZ’e, her zaman yanımda oldukları için sevgili aileme,

Son olarak da doktora tez çalışmalarım sırasında bana maddi destek sağlayan Universitat Politècnica de Catalunya Escola d’Enginyeria d’Igualada’ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
ABSTRACT	.vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sürdürülebilir üretim ve üretim işlemlerinin sürdürülebilirliğinin ölçülmesi.....	3
1.2. Tezin amacı	4
1.3. Tezin yapısı	4
2. Yaşam Döngüsü Analizi	6
2.1. Yaşam Döngüsü Analizinin Tanımı.....	6
2.2. Yaşam Döngüsünün Gelişimi	7
2.3. Yaşam Döngüsü Analizinin Metodolojisi.....	9
2.3.1. Amaç ve kapsamın tanımlanması	10
2.3.2. Yaşam döngüsü envanter analizi	11
2.3.3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi.....	11
2.3.4. Yorumlama	14
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	15

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1. Endüstriyel Katı Atıklardan Kromun Giderimi ve Geri Kazanılmasıyla İlgili Çalışmalar	15
3.2. Yaşam Döngüsü Analizinin Deri Üretim Proseslerine Uygulanmasıyla İlgili Çalışmalar	21
3.2.1. Ekoetiket kriterlerinin oluşturulmasında yaşam döngüsü analizinin kullanılması	21
3.2.1.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu	23
3.2.2. Deri ayakkabı üretiminin YDA ile çevresel etkilerinin değerlendirilmesi	26
3.2.2.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu	27
3.2.3. Yaşam döngüsü analizinin deri endüstrisinin çevresel etkilerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanımı	29
3.2.3.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu	32
3.2.4. Yaşam döngüsü analizinin modifiye edilmiş deri prosesinin çevresel etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kullanımı.....	32
3.2.4.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu	33
3.2.5. Yaşam döngüsü analizinin alternatif kıl giderme işleminin çevresel etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kullanımı.....	33
3.2.5.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu	35
3.3. Önceki Çalışmalarla İlgili Genel Sonuçlar	36
4. DERİ ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURUNDAN KROMUN OKSİDATİF YÖNTEMLE GERİ KAZANILMASI.....	38
4.1. Materyal.....	38
4.1.1. Krom geri kazanma işleminde kullanılan kimyasal maddeler	38

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.2. Çamur örneklerinin analizinde kullanılan kimyasal maddeler	38
4.2. Yöntem.....	39
4.2.1. Arıtma çamuru örneklerine uygulanan analizler	39
4.2.1.1. Nem tayini.....	39
4.2.1.2. Azot tayini.....	39
4.2.1.3. Metal tayini	40
4.2.1.4. pH tayini.....	41
4.2.2. Oksidatif yöntemle krom geri kazanma denemeleri.....	41
4.2.3. Hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemi.....	43
4.2.4. Yıkama çözeltilerine uygulanan analizler	44
4.2.4.1. Krom tayini	44
4.2.4.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi	44
4.2.4.3. Azot tayini.....	45
4.2.5. Çamur çökeltilerine uygulanan analizler	45
4.2.5.1. Nem tayini.....	45
4.2.5.2. Azot tayini.....	45
4.3. Sonuçlar ve Tartışma.....	45
5. DERİ ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURUNDAN KROMUN OKSİDATİF YÖNTEMLE GERİ KAZANMA İŞLEMİNİN ÇEVRESEL ETKİSİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	50
5.1. Metodoloji.....	50

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2. Amaç ve Kapsam Tanımı	50
5.3. Sistemin ve Sistem Sınırlarının Tanımlanması	51
5.4. Yaşam Döngüsü Envanter Analizi	52
5.4.1. Atık su arıtma işlemi	54
5.4.2. Krom geri kazanma işlemi	55
5.4.3. Hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemi	56
5.4.4. Kromun çöktürülmesi işlemi.....	57
5.4.5. Bazik krom sülfat üretim işlemi.....	58
5.4.6. Arıtma çamurunun kurutulması ve deponi alanda depolanması işlemi.....	59
5.5. Etki Değerlendirme Sonuçları ve Yorumlama	60
5.5.1. Çamur arıtma sisteminin çevresel etki değerlendirmesi: Sonuçlar ve Tartışma.....	61
5.5.2. Çamur arıtma ve geleneksel sistemin çevresel etkilerinin karşılaştırması: Sonuçlar ve Tartışma.....	66
5.5.3. Çamur arıtma işleminin çevresel etkisini iyileştirme olanaklarının değerlendirilmesi	69
5.5.3.1. Su tüketiminin azaltılması: Sonuçlar ve Tartışma.....	69
5.5.3.2. Krom geri kazanma işleminde kimyasal yerine yan ürünlerin kullanılması: Sonuçlar ve Tartışma	73
5.5.3.3. Krom geri kazanma işleminden önce çamurun anaerobik çürütülmesi: Sonuçlar ve Tartışma	75
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	78

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

KAYNAKLAR.....	81
EKLER.....	90
Ek 1 Geleneksel sisteminin GaBi 4 programında görünümü.....	90
Ek 2 Çamur arıtma sisteminin GaBi 4 programında görünümü.....	91
Ek 3 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %20 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü.....	92
Ek 4 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %40 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü.....	93
Ek 5 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %50 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü	94
Ek 6 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %60 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü.....	95
Ek 7 Çamur arıtma sisteminde yan ürün kullanımını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü.....	96
Ek 8 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %50 oranında azaltılmasını ve yan ürün kullanımını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü.....	97
Ek 9 Çamur arıtma sisteminde çamurun anaerobik çürütülmesini öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Sürdürülebilir üretim ekonomik, sosyal ve çevre boyutlarının kesişim noktasındadır	3
Şekil 2.1 YDA çalışması kapsamında değerlendirilen prosesler ve sistem girdi çıktıları	7
Şekil 2.2 YDA yönteminin çerçevesi	10
Şekil 2.3 Çevresel etki değerlendirme aşamaları	13
Şekil 3.1 Çevresel kalite güvencesi amblemi	22
Şekil 3.2 Deri üretim sistemi akış şeması	22
Şekil 3.4 Ayakkabı yaşam döngüsünün çevresel etki profili	28
Şekil 3.5 Deri üretim fazlarının etki karakterizasyon sonuçları	30
Şekil 3.6 Geliştirilen senaryoların insan sağlığı etki kategorilerine katkısı ..	31
Şekil 3.7 Geliştirilen senaryoların ekotoksosite etki kategorilerine katkısı ..	31
Şekil 3.8 Oksidatif ve sülfürle kıl giderme sistemlerinin sınırları	34
Şekil 3.9 Geleneksel ve oksidatif kıl giderme yöntemlerinin etki değerlendirme sonuçları.	35
Şekil 4.1 Oksidatif krom geri kazanma yönteminin işlem akış şeması	43
Şekil 4.2 Oksidatif işlemle elde edilen yıkama çözeltileri	47
Şekil 4.3 Çamur örneklerinin yıkama işlemlerinden önceki ve sonraki krom miktarları	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.1 Geleneksel ve çamur arıtma sistemlerinin sınırları	52
Şekil 5.2 Geleneksel sistemin akış şeması.....	53
Şekil 5.3 Çamur arıtma sisteminin akış şeması	53
Şekil 5.4 Çamur arıtma işlem basamaklarının çevresel etki kategorilerine oransal katkısı	61
Şekil 5.5 Çamur arıtma sistemi (ÇAS) ve geleneksel sistemine (GS) ait alt grup işlemlerinin etki kategorilerine oransal katkısı	68
Şekil 5.6 Değişen su kullanım miktarının çamur arıtma sistemi etki değerlendirme sonuçlarına etkisi	72
Şekil 5.7 Geleneksel ve çamur arıtma sistemlerinin oluşturulan farklı senaryolara göre etki değerlendirme sonuçları	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 YDA yöntemine ilişkin ISO 14040 ve TSE EN ISO 14040 Standartları Serisi	9
Çizelge 2.2 Çevresel etki kategorileri	12
Çizelge 3.1 Derinin yaşam döngüsü içinde çevresel etki kaynakları ve iyileştirme olanakları.....	24
Çizelge 4.1 Deri endüstrisi arıtma çamuru örneklerinin analiz sonuçları	46
Çizelge 4.2 Arıtma çamurunun oksidatif işlem öncesi ve sonrası içerdiği krom miktarı.....	46
Çizelge 5.1 Atıksu arıtma işlemlerine ilişkin girdi ve çıktılar	55
Çizelge 5.2 Krom geri kazanma işleminin girdi ve çıktıları	56
Çizelge 5.3 Hidrojen peroksit dekompozisyon işleminin envanter verileri (laboratuvar ölçek)	57
Çizelge 5.4 Krom çöktürme işlemiyle %33'lük, 1 m ³ krom likörü eldesine ait envanter verileri (endüstriyel ölçek)	57
Çizelge 5.5 Dikromat indirgeme işlemiyle %33'lük, 20000 litre CrOHSO ₄ üretimine ilişkin envanter verileri (endüstriyel ölçek)	58
Çizelge 5.6 Geleneksel sistemdeki çamur kurutma işlemine ait envanter verileri	59
Çizelge 5.4 Çamur arıtma sisteminin çevresel etki değerlendirme sonuçları	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAT	Atık su Arıtma Tesisi
BKS	Bazik Krom Sülfat
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
AKTP	Abiyotik Kaynakların Tükenim Potansiyeli
AP	Asitleştirme Potansiyeli
ÖP	Ötrofikasyon Potansiyeli
TSETP	Temiz Su Ekotoksisite Potansiyeli
DETP	Deniz Ekotoksisite Potansiyeli
İTP	İnsan Toksisite Potansiyeli
TETP	Toprak Ekotoksisite Potansiyeli
KIP	Küresel Isınma Potansiyeli
OTP	Ozon Tükenim Potansiyeli
FOP	Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli
ET	Enerji Tüketimi
YDA	Yaşam Döngüsü Analizi
YDY	Yaşam Döngüsü Yorumu
YDEA	Yaşam Döngüsü Envanter Analizi
YDED	Yaşam Döngüsü Etki Değerlendirme
CML	Centrum voor Milieukunde Leiden

GİRİŞ

Tabaklama; bozunabilir özellikte biyolojik bir materyal olan kollajenin fonksiyonel grupları ile reaksiyon verebilecek çeşitli kimyasal maddelerle doğal kollagen strüktürünün sağlamlaştırılması ve mikrobiyal etkilere dayanıklı, kolay bozulmaz bir materyale dönüştürülmesi işlemidir.

Bazik krom sülfat tuzları uygulama kolaylığı, kolay temin edilebilirliği ve kaliteli deri üretimine olanak sağlaması gibi olumlu nedenlerden dolayı pratikte en yaygın olarak kullanılan tabaklama maddeleridir. Günümüzde, dünyada uygulanan tabaklama yöntemlerinin %90'ı krom tabaklama maddesi ağırlıklıdır. Bu kadar yaygın olarak kullanılan kromun klasik tabaklama işlemi sırasında sadece %40'ı ham deriyle reaksiyona girmekte ve reaksiyona girmeyen krom ise sıvı ve katı atıklar ile birlikte çevreye deşarj edilmektedir (Ludvik, 2000).

Atık sudaki krom miktarının azaltılması için uygulanan yüksek tüketimli tabaklama yöntemleri ve kromun geri dönüşümünün sağlanması gibi temiz teknolojiler, tabaklama sonrası işlemlerden kaynaklanan önemli miktardaki krom deşarjı nedeniyle atık sulardaki krom yükünü tamamıyla ortadan kaldıramamakta dolayısıyla arıtma çamurlarında da yüksek konsantrasyonda krom bulunmaktadır (IULTCS, 2004).

Günümüzde deri endüstrisi arıtma çamurlarının bertarafı için uygulanan en yaygın yöntem çamurların deponi alanlarda depolanmasıdır. Çamurların bu alanlarda depolanması sırasında toprağın kromla kontaminasyonu, kromun biyolojik sistemler üzerindeki toksik etkisi nedeniyle insan ve çevre sağlığı açısından ciddi sorunlara yol açmaktadır.

Cr(III), suda çözünebilen ve kanserojen etkisi olan Cr(VI)'ya göre daha düşük toksisite ve çözünürlüğe sahiptir (Avudainayagam et al., 2003). Ancak doğal çevre koşullarına bağlı olarak, deri endüstrisi arıtma çamuru ile muamele edilmiş topraklardaki krom migrasyonunun artabileceği (Chuan, 1996; Erdem et al., 2008) ve Cr(VI)'ya okside olabileceği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Bartlett and Kimble, 1976; Apte et al.'dan 2005). Kromun oksidasyonu ile oluşan Cr(VI) bileşikler, yağışlı iklimlerde arıtma çamurlarıyla karıştırılan topraktan sızarak yer altı sularının kirlenmesine yol açmaktadır (Chandra, 2004). Apte et al. (2005), kromla kontamine olmuş tabaklama atığı deponi alanından topladıkları çamur, toprak ve sızıntı suyu örneklerinde önemli miktarda Cr(VI) bulunduğunu

saptamışlardır. Buna ek olarak toprakta kromun yüksek oranda bulunması bu topraklarda yetişen bitkilerin gelişimini engellemekte (Shanker et al., 2005) ve bitki dokularında biriken krom, bitkiler aracılığıyla besin zincirine girmektedir (Faisal and Hasnain, 2006).

Bu nedenlerle birçok ülkede, deri endüstrisinden deşarj edilecek krom miktarlarıyla ilgili yasal düzenlemeler ve sıkı denetimler mevcuttur. Ayrıca bazı ülkelerde arıtma çamurunun yenebilir ürün yetiştirilen toprağa uygulanması, 5000 ve 100 mg Cr(III)/kg kuru çamur arasında değişen limit değerleriyle sınırlandırılmıştır (IULTCS, 2004).

Atık yönetimi kapsamında arıtma çamurlarının hacminin azaltılması ve bertarafı için yakma, kompostlama ve inşaat materyallerinin üretimi (Tania et al., 2002) gibi yaklaşımlar önerilmiştir. Ancak bu yöntemlerin uygulanması da istenmeyen çevre sorunlarına yol açmaktadır. Örneğin organik maddelerin giderilmesini ve atık hacminin azaltılmasını sağlayan yakma işlemi teknik olarak uygulanabilir olsa da çeşitli gazların ve çözünür toksik kimyasalların emisyonuna dolayısıyla; hava, toprak ve su kirliliğine neden olan ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca bu tür atıkların yakılması sırasında içeriğindeki Cr(III) hava atmosferinde Cr(VI)'ya yükseltgenebilmektedir. Wang et al. (2007) ve Kirk et al. (2002), yaptıkları çalışmalarla termal işlem sırasında kromun okside olabildiğini doğrulamışlardır. Buna ek olarak deri endüstrisi arıtma çamuruyla yapılan inşaat materyallerinin dayanıklılığı ile ilgili kesin bulgular bulunmamakla birlikte bu materyallerle temas eden kişilerde alerjik reaksiyonlara ve deri egzamalarına yol açma olasılığı bulunmaktadır. Kompostlama ise bu işlem sırasında kromun çamurdan uzaklaştırılamaması nedeniyle, yüksek oranda krom içeren bu tür çamurlar için uygun bir yöntem değildir. Tüm bunlara ek olarak, deri endüstrisi arıtma çamurlarının önerilen bu yöntemlerle bertaraf edilmesi, geri dönüştürülerek tekrar kullanılabilir kromun ekonomik olarak kaybedilmesine yol açmaktadır.

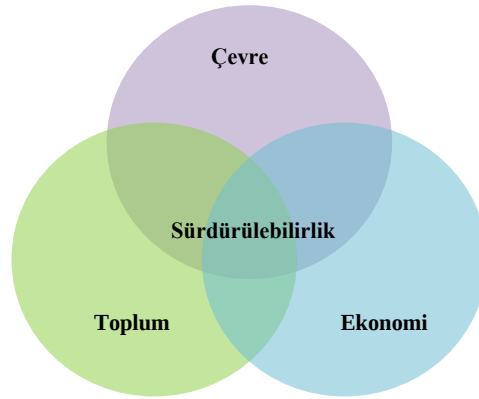
Gelişen çevre bilincinin artması nedeniyle tabaklama sonucu açığa çıkan kromlu atıklar bilimsel ve teknik tartışmalara konu olmuş, krom deşarjı ve bertarafıyla ilgili yasal limitler belirlenmiş ve ilgili yönergeler düzenlenmiştir (Ludvik, 2000). Arıtma çamurunun depolanması sırasında, çevre ve insan sağlığı üzerinde oluşabilecek zararlı etkilerin ve atık hacminin azaltılması yanında değerli bir hammaddenin kaybının önlenmesi amacıyla kromun arıtma çamurlarından basit, etkili ve düşük maliyetli yöntemlerle geri kazanılması çevre sorunlarının baş

edilemez boyutlara ulaşması ve çevre duyarlılığının her geçen gün artmasıyla giderek önem kazanmaktadır.

1.1. Sürdürülebilir üretim ve tüketim işlemlerinin sürdürülebilirliğinin ölçülmesi

Güncel çevresel politikalar, sürdürülebilir üretim ve tüketim biçimlerine odaklanmıştır. Sürdürülebilir üretim ve tüketim: Gelecek kuşakların da gereksinimlerini karşılama olanaklarından ödün vermeksizin, temel ihtiyaçları karşılayan ve yaşam kalitesini yükselten ürün ve hizmetlerin kullanımı sırasında doğal kaynak tüketimini, toksik maddelerin, atık ve kirleticilerin emisyonlarını en aza indirmek şeklinde tanımlanmaktadır (Ofstad, 1994). Bir üretim yönteminin sürdürülebilirliğinin sağlanması; (i) Üretimin teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir, (ii) Sosyal yönden kabul edilebilir ve (iii) Çevresel açıdan sürdürülebilir olmasına bağlıdır.

Sürdürülebilir üretimin ekonomik, sosyal ve çevre boyutları bulunmakta ve her biri karşılıklı olarak birbirini etkilemekte ve desteklemektedir (Şekil 1.1).



Şekil 0.1.1 Sürdürülebilir üretim ekonomik, sosyal ve çevre boyutlarının kesişim noktasındadır (Azapagic and Perdan, 2000).

Sürdürülebilir üretim kapsamı içinde endüstrilerin performanslarının iyileştirilmesini sağlamak açısından üretim ve tüketim biçimlerinin çevresel etki bilgisinin edinilmesi, vazgeçilmez bir unsurdur. Sürdürülebilir ürün ve hizmetlerin elde edilmesi için üretimin başlangıcından sonuna tüm çevresel etkilerinin tümleşik bir biçimde değerlendirilmesi esas alınmaktadır. Ürün ve hizmetlerin çevresel performansının ölçümlenebilmesini sağlayan “Yaşam Döngüsü Analizi” bu amaçla yaygın olarak kullanılan uluslararası kabul görmüş değerlendirme araçlarından

biridir. Yaşam döngüsü analizi belli bir işlevi gerçekleştiren farklı alternatif teknolojiler arasından seçim yapma aşamasında, bu seçeneklerin çevresel sonuçlarının derlenip değerlendirilmesini sağlayarak, karar verilme aşamasına katkıda bulunmaktadır (Guinée and Heijungs, 2007).

Çevre politikalarıyla ilgili gelişmeler, üretim endüstrilerinin çevresel etkilerine olan duyarlılığın ve sürdürülebilir üretimle ilgili farkındalığın artması göz önünde bulundurulduğunda deri üretiminde sürdürülebilir üretim ilkeleri doğrultusunda iyileştirmesinin büyük öneme sahip olacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenlerle deri endüstrisinin geleceği, ileri görüşlü bir felsefe benimseyerek enerji, hammadde ve kimyasallardan optimum düzeyde yararlanmasına, deri üretimi sırasında açığa çıkan atıkları geri kazanarak veya geri dönüştürerek atık miktarını, deri üretiminin çevre üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmesine bağlıdır.

1.2. Tezin amacı

Deri endüstrisi, insan sağlığını ve çevre korumayı amaçlayan yasal yaptırımlar ve kısıtlamalar nedeniyle atık hatlarını ve bu hatlara deşarj edilen krom miktarını denetlemek ve kirliliğin kontrolü amacıyla ciddi önlemler almak zorunda bırakılmıştır. Dolayısıyla kromlu atıkların oluşturduğu çevresel kirliliğin en aza indirilmesi için yüksek oranda krom içeren atıklardan biri olan arıtma çamurlarından kromun geri kazanılması hem ekolojik hem de ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Tezin çıkış noktası olan bu düşünceyle kromun geri kazanılması için basit, ekonomik ve uygulanabilir alternatif bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Alternatif yöntem ile kromun geri kazanılmadan çamurun deponi alana gönderildiği geleneksel yöntemin çevresel etkileri yaşam döngüsü analizi yaklaşımı benimsenerek karşılaştırılmış, uygulanan alternatif yöntemin sistemde anlamlı çevresel iyileştirmeler gerçekleştirip gerçekleştirmediği saptanmaya çalışılmıştır. Bunlara ek olarak, arıtma çamuru atık yönetimlerinin sorunlu aşamalarının ve laboratuvar ölçeğinde yapılan deneylerin yaşam döngüsü analizi sonuçlarının kalitesi üzerindeki etkisinin saptanmaya çalışılması da tez kapsamında belirlenen diğer amaçlardır.

1.3. Tezin yapısı

Tez sekiz ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde tezin amacı ve yapısı tanımlanmıştır. İkinci bölümde ise yaşam döngüsü analizinin detaylı tanımı ve metodolojisine yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde tezin teorik çerçevesi belirlenmiş ve atıklardan kromun geri kazanılmasıyla ilgili gerçekleştirilmiş çalışmalar ile yaşam döngüsü analizinin deri endüstrisine uygulanmasıyla ilgili çalışmaların literatür özetine yer verilmiştir. Yaşam döngüsü analizi ile gerçekleştirilen çalışmalarda birçok etki kategorisindeki kirlilik yükünden, tabaklama atıklarının deponi alanlara gönderilmesi nedeniyle tabaklama aşamasının sorumlu olduğu saptanmıştır. Kromun tabakhane içinde veya dışında gerçekleştirilecek uygulamalarla geri kazanılmasının teşvik edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Atık su ve arıtma çamurlarına kromun deşarjını azaltan teknolojilerin uygulandığı literatürler incelendiğinde, uygulanan yöntemlerin ayrıntılı bir çevresel değerlendirmesine rastlanmamıştır.

Dördüncü bölümde geliştirilen alternatif krom geri kazanma yöntemi ayrıntılarıyla tanımlanmış, yöntemin krom geri kazanma etkinliğiyle ilgili analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Beşinci bölümde, önerilen geri kazanma yöntem ile geleneksel yöntem yaşam döngüsü analizi metodolojisi uygulanmış ve iki sistemin çevresel etkileri karşılaştırılmış, son bölümde elde edilen yaşam döngüsü analizi envanter sonuçları değerlendirilerek öneriler sunulmuştur.

2. YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ

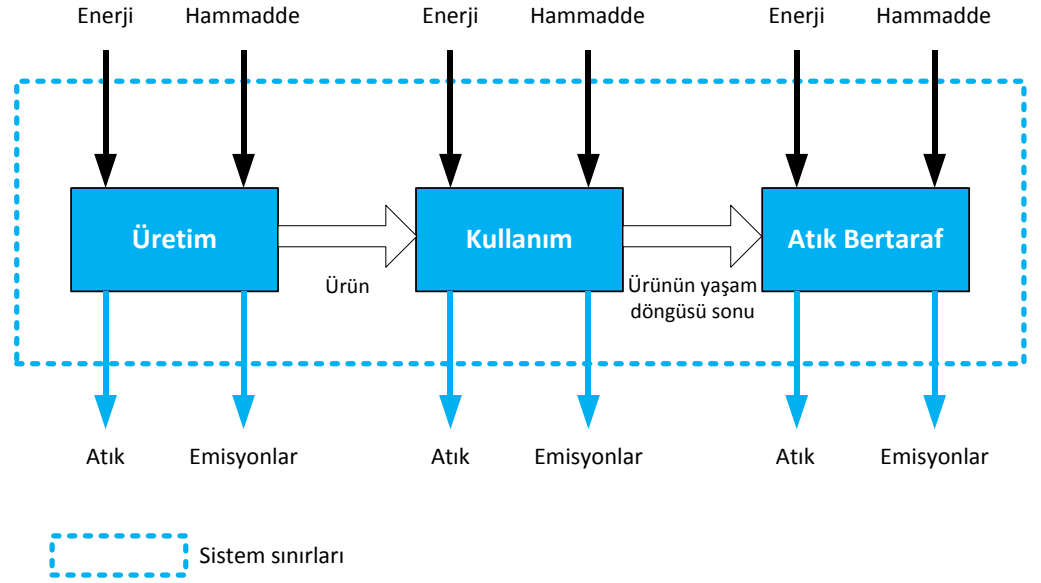
Günümüzde çevre ile ilgili konularda toplumsal duyarlılığın artmasıyla birlikte proje geliştirme ve uygulama sırasında verilen kararlar daha da önem kazanmıştır. Yaşam döngüsü analizi veya değerlendirmesi, 1990'lardan bu yana çevre dostu, ekonomik ürün ve üretim sistemlerinin tasarım ve geliştirilmesinde bilinçli kararlar verilmesine yönelik olarak kullanılan uluslararası kabul görmüş çevresel etki değerlendirme yöntemlerinden biridir.

2.1. Yaşam Döngüsü Analizinin Tanımı

Yaşam döngüsü analizi (YDA), ara ürünler ve birim proseslerden oluşan üretim sisteminin beşikten mezara, bir ürünün hammaddesinin doğadan özütlelenmesinden atık yönetimine kadar üretim, ulaştırma ve kullanım aşamalarını kapsayan yaşam döngüsü boyunca çevreye olan etkilerinin değerlendirilmesine olanak sağlayan bir araçtır. YDA'nın en çok kabul gören ve bilinen tanımlaması Consoli et al. (1993), tarafından şu şekilde yapılmıştır.

“Yaşam Döngüsü Analizi bir ürün, proses veya aktiviteyle ilintili olan çevresel yüklerin, kullanılan enerji ve materyalleri tanımlayarak ve miktarını ölçerek, kullanılan bu enerji ve materyallerin ve çevreye yapılan salınımların etkilerinin değerlendirilmesini ve çevresel iyileştirme sağlayacak olanakların uygulanması ve değerlendirilmesini sağlayan nesnel bir prosestir. Değerlendirme ürünün, prosesin veya aktivitenin tüm yaşam döngüsünü: hammaddelerin doğadan özütlelenmesini, işlenmesini; üretimini, ürünün ulaştırılmasını ve dağıtılmasını; kullanımını, tekrar kullanımını, bakımını, onarımını; geri kazanımını ve nihai bertarafını kapsamaktadır.”

YDA temelde ürün sistemine uygulanan kütle ve enerji denkliğiyle birlikte sistem girdi ve çıktılarının çevresel etki değerlendirmesidir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 YDA çalışması kapsamında değerlendirilen prosesler ve sistem girdi çıktıları.

Bu değerlendirmeye; YDA (a) Bir ürün veya hizmetin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi, (b) Stratejik planlama, öncelik belirleme, ürün ve hizmetlerin tasarımı ve mevcut tasarımların yenilenmesi, (c) Çevresel performans göstergeleriyle ilgili kamu politikası oluşturulması ve (d) Çevresel bildirimler ve çevre etiketi gibi pazarlama araçlarının geliştirilmesi gibi konularda karar verme aşamasında kullanılan ölçütleri oluşturmaktadır (Guinée et al., 2007).

2.2. Yaşam Döngüsünün Gelişimi

YDA'nın ortaya çıkış noktası altmışlı yılların sonlarına doğru ortaya çıkan ve endüstrileri, ürünlerine yönelik enerji etkin çözüm arayışına yönlendiren enerji krizine dayanmaktadır. Böylelikle, ürünün döngüsü olarak kastedilen, hammaddenin elde edilmesinden atık yönetimine kadar tüm aşamalarda enerji tüketiminin azaltılmasının gerekli olması nedeniyle ürünün yaşam döngüsü kavramı ortaya çıkmıştır. YDA olarak kabul edilen ilk çalışma 1969 yılında Coca-Cola firması tarafından emisyon, materyal ve enerji tüketimi açısından farklı içecek kaplarının değerlendirilmesi amacıyla Midwest Araştırma Enstitüsüne yaptırılmıştır. Bu çalışma REPA (Resource and Environmental Profile Analysis) Kaynak ve Çevresel Profil Analizi olarak adlandırılmıştır (Milà i Canals, 2003). Bu çalışmaya benzer çalışmalar yetmişli yıllarda da gerçekleştirilmiş ancak yetmişli

yılların sonlarından seksenli yılların ortasına kadar bu tür analizlere olan ilgi, ekonominin gelişmesi nedeniyle azalmıştır (Fullana and Puig, 1997).

Seksenli yılların ortasından itibaren kaynak tüketimi ve emisyon minimizasyonuna olan ilginin artmasına paralel olarak Yaşam Döngüsü Envanteri çalışmalarına olan ilgi de artmıştır. Bununla beraber EMPA¹, BUWAL² ve CML³ gibi farklı kuruluşlar maddelerin “etki kategorileri” halinde bir araya getirilmesi amacıyla yöntemler geliştirmişlerdir. YDA’nın hem endüstri hem de kamu sektöründe karar verme aşamasında destek aracı olarak kullanılması, doksanlı yıllarda başlamıştır. Bu bağlamda farklı kuruluşlar (Amerikan Çevre Koruma Ajansı; BUWAL; CML; SETAC⁴ v.b.) tarafından YDA ile ilgili bir takım metodolojik yönergelerin yayımlanması önemli bir gelişme olarak kabul edilmektedir (Milà i Canals, 2003). YDA’nın gelişimi, yöntemin endüstriyel ürünlerin değerlendirilmesi amacıyla ortaya çıkması nedeniyle tezin konusuyla uygunluk göstermektedir.

Günümüzde YDA yöntemiyle ilgili en ayrıntılı ve güncel bilgi, Uluslararası Standartlar Kuruluşu, ISO tarafından hazırlanan ISO 14040 standart serisinde bulunmaktadır (Çizelge 2.1).

Bu standartlardan bazıları Türkçeye çevrilerek Türk Standartları Enstitüsü Standartlarında (TSE) yer almış bazılarının da Türkçe çevirileri henüz tamamlanmamıştır. Tamamlanan çevirilerde ise önemli ölçüde kavram kargaşası bulunmaktadır (Gültekin, 2006). Tez kapsamında Yaşam Döngüsü Analizi olarak ele alınan yöntem TSE standartlarında “Hayat Boyu Değerlendirme (HBD)” olarak tanımlanmıştır.

¹**EMPA:** Eidgenössische Materialprüfungs und Forschungsanstalt (İsviçre Federal Materyal Analizi ve Araştırma Laboratuvarı).

²**BUWAL:** Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (İsviçre Federal Çevre, Orman ve Peyzaj Ajansı).

³**CML:** Centrum voor Milieukunde, Leiden (Çevre Bilimi Merkezi, Leiden Üniversitesi, Hollanda).

⁴**SETAC:** Society for Environmental Toxicology and Chemistry (Çevresel Toksikoloji ve Kimya Kuruluşu).

Çizelge 2.1 YDA yöntemine ilişkin ISO 14040 ve TSE EN ISO 14040 standartları serisi.

ISO 14040 Serisi Environmental Management Life Cycle Assessment	TSE EN ISO 14040 Serisi Çevre Yönetimi Hayat Boyu Değerlendirme
ISO 14040:2006 Principles and Framework	TS EN ISO 14040:2007 Prensipler ve Çerçeve
ISO14041:1998 ^a Goal and Scope Definition and Inventory Analysis	TS EN ISO 14041:2003 ^b Amaç ve Kapsam Tarifi ile Envanter Analizi
ISO 14042:2000 ^a Life Cycle Impact Assessment	TS EN ISO 14042:2002 ^b Hayat Boyu Etki Değerlendirmesi
ISO 14043:2000 ^a Life Cycle Interpretation	TS EN ISO 14043:2003 ^b Hayat Boyu Yorumu
ISO 14044:2006 Requirements and Guidelines	TS EN ISO 14044:2007 Gereklere ve Kılavuz
ISO 14047:2003 Examples of Application of ISO 14042	-
ISO/TS 14048:2002 Data Documentation Format	-
ISO/TR 14049:2000 Examples of Application of ISO14041 to Goal and Scope Definition and Inventory Analysis	-

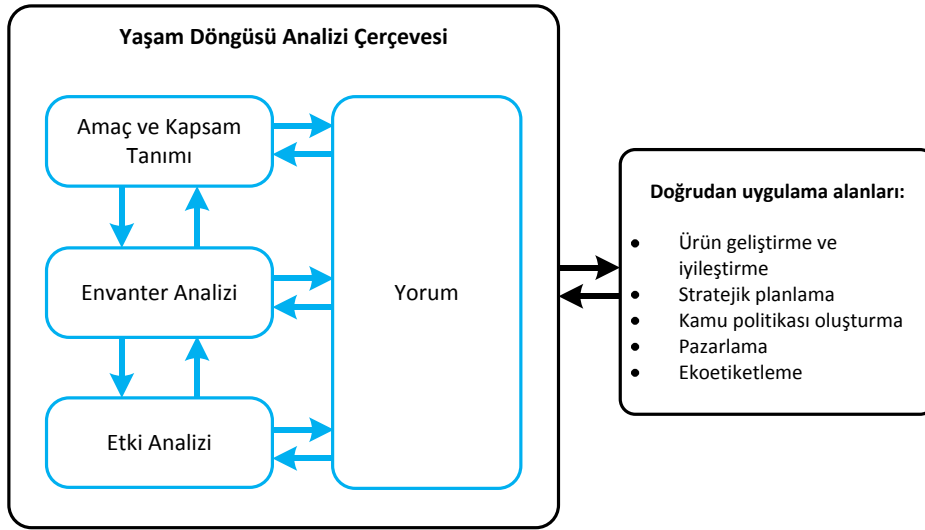
^a2006'da yürürlükten kaldırılmış yerini ISO 14040:2006, ISO 14044:2006 almıştır.

^b2007'de yürürlükten kaldırılmış yerini TSE EN ISO 14040:2007, TSE EN ISO 14044:2007 almıştır.

2.3. Yaşam Döngüsü Analizinin Metodolojisi

Uluslararası ISO standartlarında verilen tanımlamaya göre YDA'nın metodolojik çerçevesi, dört ana aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2.2). Bu aşamalar aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

1. Amaç ve Kapsam Tanımı
2. Yaşam Döngüsü Envanter Analizi
3. Yaşam Döngüsü Etki Değerlendirmesi
4. Yaşam Döngüsü Yorumu



Şekil 2.2 YDA yönteminin çerçevesi.

YDA yöntemindeki her aşama kendinden bir önceki aşamayı izlemektedir. Bu aşamalar birbiriyle yakından bağlantılıdır ve gerektiği durumlarda çalışılan bölümde yapılan eklemeler ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda önceki aşamalara dönülerek güncellemeler yapılabilmektedir. Şekilde verilen çift yönlü oklar bu durumu tanımlamaktadır. YDA yöntemindeki aşamaların incelenmesi yöntemin doğru uygulanması açısından önemlidir. Bu aşamalardan ilki amaç ve kapsamın tanımlanmasıdır.

2.3.1. Amaç ve kapsamın tanımlanması

Amaç ve kapsamın tanımlanma aşamasında planlanan yaşam döngüsü çalışmasının işlevsel birimi, çalışılan ürün sistemi, çalışmanın kapsamı ve ayrıntı derecesi açık bir şekilde tanımlanmalıdır.

Amaç, YDA yönteminin kullanılma nedenlerinin kısa ve öz tanımıdır, ayrıca elde edilecek sonuçların kullanılma amaçları da bu aşamada açıklanmalıdır. *Kapsam*; geçicilik, coğrafik ve teknolojik içerik gibi faktörler nedeniyle analizin sınırlanması ve yapılan varsayımlar gibi temel seçimlerin anlaşılır bir biçimde betimlenmesidir. *İşlevsel birim*; ürün sistemi tarafından gerçekleştirilen temel işlevi tanımlar ve planlanan YDA çalışmasında bu işlevin hangi ölçüde çalışma kapsamına alınacağını gösterir. İşlevsel birim, iki alternatif ürünün bağlı kavramlarla değerlendirilmesi amacıyla kullanılan referans bir niceliktir. Sistem sınırları analiz kapsamına hangi yaşam döngüsü evrelerinin alınacağını belirtir. Bir

prosesin çoklu işlevinin ya da çıktısının olduğu durumlarda, çevresel yüklerin bu çıktılar arasında nasıl dağıtılacağını belirten dağıtım işlevinin de tanımlanması gerekmektedir.

2.3.2. Yaşam döngüsü envanter analizi

Yaşam döngüsü envanter analizinde (YDEA) çalışılan ürünün ve ürün alternatiflerinin yaşam döngüsü evreleri önce nitel olarak sonra da nicel olarak belirlenmektedir. Bu aşamada ürünün üretimi, ulaştırılması, kullanımı ve nihai bertarafı için kullanılan teknik sistemi simgeleyen bir akış şeması çizilerek evrelerin tanımı yapılmaktadır. Bu akış şemasında yaşam döngüsü içindeki tüm birim prosesler ve kaynak akışlarına ait girdi ve çıktılar nicel olarak ölçülerek, kaynak kullanımı, insan sağlığı ve ekoloji üzerindeki olumsuz etkileriyle ilgili farklı çevresel kategorilerde sınıflandırılmaktadırlar.

2.3.3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi

Yaşam döngüsü etki değerlendirme (YDED) aşamasında ürünün yaşam döngüsü boyunca neden olduğu potansiyel çevresel etkilerin boyutlarının ve önem düzeyinin kavranması ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Etki değerlendirme, çalışmanın amacı ve kapsamı doğrultusunda, envanter analizinde elde edilen verilere dayanarak çevre etkilerinin etki şekillerine göre toksisite, asitleştirme potansiyeli v.b. gibi etki kategorileri altında toplanması, nicel ve nitel olarak tanımlanması ve eldeki tüm bu bulgulara dayanarak yapılan çalışmaların değerlendirilmesi gereken bir aşamadır. Sorun odaklı çevresel etki kategorileri ve parametre eşdeğer birimleri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Azapagic et al., 2003, 2004; Sonneman et al., 2004).

Bir ürünün üretiminden kaynaklanan çevresel etkinin seçilen etki kategorisine katkısı eşdeğer birimi cinsinden ölçülerek belirlenmektedir. Örneğin, metanın (CH₄) küresel ısınma için nitelendirme faktörü 56 g eş değer CO₂/g metan’dır. Yapılan emisyon ölçümü sonucu bir üründen 30 g metan çıktığı görülmüşse, bu miktarın nitelendirme faktörüyle çarpımı 1652 g eşdeğer CO₂ olup, bu değer, bu üretimden kaynaklanan metanın küresel ısınmaya olan katkısını göstermektedir.

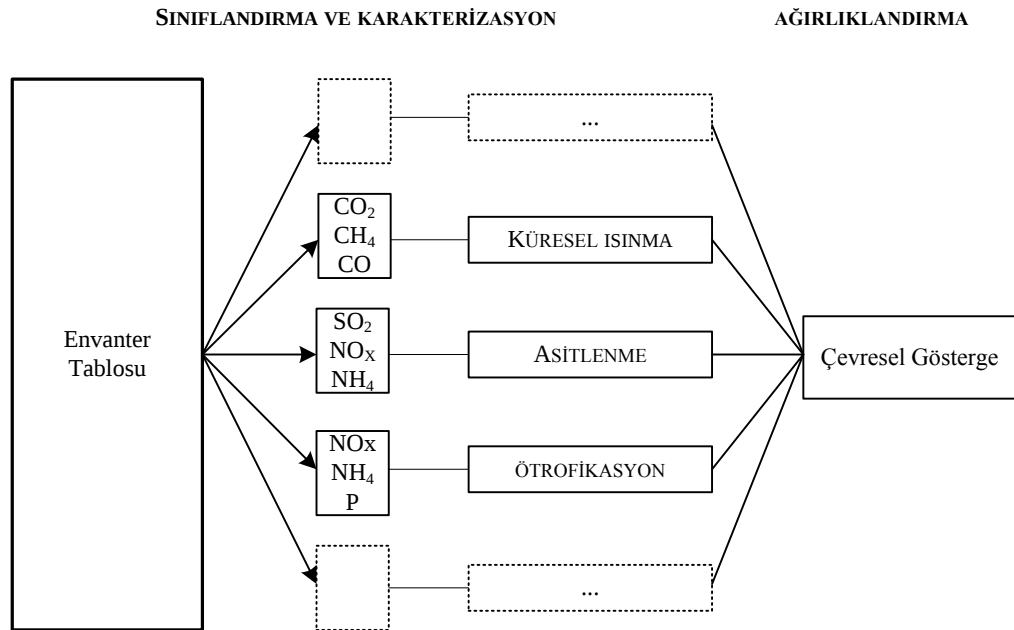
Çizelge 2.2 Çevresel etki kategorileri

Çevresel Etki Kategorileri	Birim (Eşdeğer)	Açıklama
Abiyotik Kaynakların Tükenim Potansiyeli (AKTP) (<i>Abiotic Depletion Potential</i>)	kg Sb	Madenler, fosil yakıtların ve mineraller gibi yenilenebilir olmayan kaynakların çıkarılması, rezervlerin tükenmesi
Asitleştirme Potansiyeli (AP) (<i>Acidification Potential</i>)	kg SO ₂	Toprak ve suda asidik çökelmelere neden olan, proton verebilme yeteneğine sahip sülfürik asit, nitrik asit sülfür oksitler (SO ₂ , SO ₃) ve nitrojen oksitler (N ₂ O, NO ve NO ₂) gibi maddelerin salınması
Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP) (<i>Eutrophication Potential</i>)	kg PO ₄ ²⁻	Sudaki oksijen oranını düşüren ve biyokütle oluşumunun artmasına neden olan Azot (N) ve Fosfor (P) gibi aşırı besleyicilerin suya salınması
Temiz Su Ekotoksisite Potansiyeli (TSETP) (<i>Fresh Water Aquatic Ecotoxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	Su canlıları üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin su ekosistemine salınması
Deniz Ekotoksisite Potansiyeli (DETP) (<i>Marine Aquatic Ecotoxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	Su canlıları üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin su ekosistemine salınması
İnsan Toksisite Potansiyeli (İTP) (<i>Human Toxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	İnsan sağlığı üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin hava, su ve toprak yoluyla salınması
Toprak Ekotoksisite Potansiyeli (TETP) (<i>Terrestrial Ecotoxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	Toprak ekosistemi üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin salınması
Küresel Isınma Potansiyeli (KIP) (<i>Global Warming Potential</i>)	kg CO ₂	Sera gazlarının (CO ₂ , CH ₄ , CO ve NO _x) atmosfere yayılması
Ozon Tükenim Potansiyeli (OTP) (<i>Ozone Depletion Potential</i>)	kg CFC-11**	Ozon tabakasının incelmesine neden olan kloroflorokarbon (CFC) emisyonu
Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (FOP) (<i>Photochemical Ozone Depletion Potential</i>)	kg C ₂ H ₄	Fotokimyasal sis oluşumuna neden olan havada asılı partiküllerin meydana gelmesi
Enerji Tüketimi (ET) (<i>Energy Consumption</i>)	MJ	Yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının (örn. petrol, doğal gaz vb.) elektrik enerjisinin tüketimi, bu kaynakların elde edilmesi ve işlenmesi için tüketilen üretim enerjisi

*1,4-Diklorobenzen

** Kloroflorokarbon

Etki değerlendirme aşamasında gerçekleştirilen çalışma evreleri sırasıyla şoye ifade edilebilir: (a) Etki kategorilerinin seçilmesi, (b) Karakterizasyon yöntemlerinin seçilmesi: Kategori göstergeleri, karakterizasyon modelleri ve faktörleri; (c) Sınıflandırma: Envanter sonuçlarının asitleştirme, ozon tabakasının incelenmesi, küresel ısınma, ötrofikasyon v.b. gibi etki kategorilerine dağıtımı; (d) Karakterizasyon; (e) Normalizasyon: Etki kategorilerinin karşılaştırılmasını kolaylaştırmak için sınıf gösterge sonuçlarının belirlenen katsayılarla çarpılarak büyüklüklerinin hesaplanması (f) Gruplandırma: Etki sınıflarının niteliklerine göre sınıflandırılması veya derecelendirilmesi (g) Ağırlıklandırma: Değer ölçütlerine dayanan sayısal katsayılar kullanılarak etki sınıflarının sonuçlarının tek boyutlu bir değere dönüştürülmesi şeklinde tanımlanabilir. YDED evresinde gerçekleştirilen sınıflandırma, karakterizasyon ve ağırlıklandırma aşamaları şekil 2.3'te şematize edilmiştir.



şekil 2.3 çevresel etki değerlendirme aşamaları (UNEP,1996).

ISO standartlarındaki yönergelerde, YDA çalışmasında ilk dört evrenin yer almasının zorunlu olduğu, son üç evrenin uygulanmasının ise zorunlu olmadığı ifade edilmiştir.

2.3.4. Yorumlama

Yaşam döngüsü yorumlama (YDY) aşaması, sonuçların analizini ve değerlendirme sonucu elde edilen bulgulara dayanarak çevreye olan etkilerin azaltılmasına ve iyileştirilmesine yönelik yapılması gereken çalışmaları ve verilmesi gereken kararları kapsamaktadır. Bu kararların verilmesi, çalışmaya konu olan sistemde çevrenin iyileştirilmesine olanak veren en iyi olanakların belirlenmesi ve aynı işlevsel birimle bağıntılı olarak sistemler arasında gerçeklere dayanan karşılaştırmalar yapılması ile gerçekleştirilebilmektedir.

Tezin kapsamında YDA yönteminin sadece tez konusuyla doğrudan bağıntılı olan yönleri ele alınacaktır, dolayısıyla metodolojiyle ilgili daha detaylı bilgi edinmek için Consoli et al. (1993), ISO 14040-44, TS EN ISO 14040-44, Wenzel et al. (1997), Guinee et al. (2002) ve Fullana and Puig (1997) kaynaklarına başvurulabilir.

Yaşam döngüsü analizi gelişmekte olan bir yöntemdir ve bu alanda yürütülen çalışmaları kolaylaştırmaya yönelik veri tabanı oluşturma, mevcut bilgisayar yazılımların iyileştirilmesi ve yenilerinin geliştirilmesi gibi çalışmalar ulusal ve uluslararası düzeylerde devam etmektedir. Bu konuda aktif olarak çalışan kuruluşlardan biri olan SETAC'ın 2000 yılında Birleşmiş Milletler Çevre Programı (Nations Environment Programme, UNEP) işbirliğiyle başlattığı, YDA'nın dünya çapında uygulanmasını kolaylaştırmayı amaçlayan "The Life Cycle Initiative" Yaşam Döngüsü İnisiyatifi programı (UNEP, 2002) son yıllarda dikkat çeken önemli bir gelişme olarak nitelendirilmektedir.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Deri endüstrisi kromlu traş atıklarından kromun geri kazanılması amacıyla uygulanan oksidatif yöntemin arıtma çamurlarına uygulanabilirliğinin araştırıldığı ve bu önerilen yöntemin çevresel etkisinin değerlendirildiği göz önünde bulundurularak; literatür çalışmaları endüstriyel katı atıklardan kromun geri kazanılması ve yaşam döngüsü analizinin deri endüstrisine uygulanmasıyla ilgili çalışmalar olmak üzere iki başlık altında toplanmıştır.

3.1. Endüstriyel Katı Atıklardan Kromun Giderimi ve Geri Kazanılmasıyla İlgili Çalışmalar

Endüstriyel aktivitelerinin gelişmesiyle doğru orantılı olarak, en başta deri tabaklama işlemleri olmak üzere endüstriyel krom kaplama, boya ve pigment üretimi gibi faaliyetlerin sonucu olarak ortaya çıkan kromlu atıkların miktarı da önemli derecede artmıştır. Bu tür atıkların araziye uygulanarak bertarafı sırasında ekosistem fonksiyonları ve besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerindeki önemli etkileri nedeniyle, kromun atıklardan giderilmesi ve geri kazanılması son yıllarda önem kazanan araştırma konularından biri haline gelmiştir. Kimyasal ve biyolojik ekstraksiyon bu tür endüstriyel katı atıklarla gerçekleştirilen çalışmalarda ana yaklaşımlardır. Bu bölümde öncelikle diğer endüstri katı atıklarıyla yapılan krom geri kazanma çalışmalarına sonrasında da deri endüstrisi arıtma çamuru ve kromlu traş atığıyla yürütülen çalışmalara yer verilmiştir.

Metal kaplama endüstrisi üretim basamaklarından biri olan elektro kaplama prosesi sonucu oluşan atık çamur örneklerinden kromun kimyasal ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanılmasını araştıran Silva et al. (2006), çalışmasında 1g çamur için 5 mL HCl kullanarak farklı asit konsantrasyonlarının ve işlem sürelerinin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisini araştırmıştır. Yöntemin ekonomik olarak uygulanabilir olması için HCl'nin hacimce %80 oranında kullanılması ve işlem süresinin de 30 dakika olması gerektiğini belirtmiştir. Ekstrakte edilen Cr(III) 47,6 g/L H₂O₂ ile 60°C'de 40 dakika süreyle Cr(VI)'ya okside edilerek %92 oranında krom geri kazanma etkinliği elde etmiştir.

Krom endüstrisi atık sularının nötralizasyonu sonucu elde edilen çamurdan kromun geri kazanılması üzerine çalışan Bojanowska (2002), bu amaçla iki basamaklı bir yöntem geliştirmiştir. İlk aşamada Cr(III) hidroksit olarak çöken kromun NaOH ile çözündürülmesi, çözündürülen Cr(III)'ün hidrojen peroksitle

Cr(VI)'ya oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda çözeltide arta kalan hidrojen peroksit 60°C'de ve 70°C'de sırasıyla 30 dakika ve 10 dakika çalkalanarak termal dekompozisyon uygulamasıyla elimine edilmiştir. Sonraki aşamada ise kloroform içinde triizooktilamin solvent solüsyonuyla Cr(VI)'nın ekstraksiyonu ve ekstrakte edilen Cr(VI)'nın NaOH ile organik fazdan tekrar ekstraksiyonu sağlanmıştır. Krom çamurunun bir hafta ve dört hafta sürelerde bekletilerek çamurun yaşlanması etkisinin de araştırıldığı çalışmada belirtilen bu süreler içinde çamur yaşlanma faktörünün krom geri kazanma üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Uygulanan iki aşamalı kimyasal ekstraksiyon yöntemi sonucunda Cr(III) hidroksitten geri kazanılan krom yüzdesinin %88 ile %92 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Shen et al. (2001), farklı mineral asitler kullanarak kromun susuzlaştırılmış tabaklama çamurundan ekstraksiyonunu gerçekleştirdiği çalışmada; ekstraksiyon süresi, mineral asidin türü, pH, sıcaklık ve çamur türü gibi faktörlerin ekstraksiyon verimliliğine etkisini araştırmıştır. Kromun çözünürlüğü ve kalsiyumun CaSO_4 çökeltileri olarak uzaklaştırılabilmesi açısından H_2SO_4 'ün HCl ve HNO_3 'e göre daha uygun bir mineral asit olduğu tespit edilmiştir. En yüksek verimliliğin elde edildiği işlem süresi 2-3 saat, çamur su oranı 40 g/L ve gerekli asit miktarı 750 kg H_2SO_4 /ton çamur olarak bulunmuştur. Bu sürede ve pH 1'de yapılan ekstraksiyonla kromun yaklaşık %85'i ekstrakte edilirken pH 3'te bu değer %70 oranına düşmüştür. Artan işlem sıcaklığıyla kromun uzaklaştırılma etkinliğinin, çözünürlüğü artan sıcaklıkla düşen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ve CrPO_4 oluşumu nedeniyle düştüğü belirtilmiştir. Krom giderme etkinliğinin çözelti pH'sı 0.4'e ayarlansa bile %90'dan yüksek olmadığı bunun da nedeninin kromun asidik koşullarda organik madde tarafından kolaylıkla adsorbe edilmesi veya organik maddeyle kuvvetli kimyasal bağ kurması olduğu öne sürülmüştür.

Kimyasal ekstraksiyon ile oksidatif geri kazanma yöntemini birlikte uygulayan bir diğer araştırmacı olan Macchi et al. (1991), çalışmada farklı kimyasal kompozisyona sahip İtalyan deri endüstrisi çamurlarını kullanmıştır. Cr(III)'ün ekstraksiyonu aşamasında hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asidin krom geri kazanma etkinlikleri açısından önemli bir farklılık göstermediğinin tespit edilmesi sonucunda kullanılan mineral asitler arasında en ekonomik olan ve ekstrakttaki kalsiyum konsantrasyonunu sınırlayan sülfürik asit tercih edilmiştir. Yaş çamurla yapılan uygulamalarda 6 litre suya 1 kg yaş çamur eklenmiş, solüsyonun pH'sını 1'e ayarlamak için solüsyona H_2SO_4 eklenerek bir gece boyunca karıştırılmıştır. Ekstraksiyonu takiben Cr(III) H_2O_2 ile 60°C'de Cr(VI)'ya

okside edilerek Fe, Mg, Al ve Ca gibi katyonlardan ayrılması sağlanmıştır. Sonrasında Cr(VI), Cr(III)'e indirgenerek %80 oranında krom geri kazanma etkinliği elde edilmiştir. Bu oran tabaklama atık suyuyla yürütülen çalışmalarda yaklaşık %98 olarak tespit edilmiştir, bunun nedeninin ise oksidasyon verimliliğinin çamurdaki Fe ve Mg konsantrasyonundan olumsuz etkilenmesi olarak belirtilmiştir.

Dantas et al. (2009), ayırma prosesleri, kimyasal reaksiyonlar gibi birçok alanda uygulanan mikroemülsiyon sisteminin deri endüstrisi atık çamurlarından krom geri kazanma amacıyla kullanılabilirliğini araştırmıştır. Mikroemülsiyon sistemini, iki karışmayan sıvıya ait mikrodamlacıkların dispersiyonu ve sürfektan veya ko-sürfektan tarafından oluşturulan arayüzey bir membranla stabilize edilmesi olarak tanımlayan Dantas et al. (2009) çalışmasında, çamurların asitle sindirilmesi işlemine tanecik boyutu, sindirme süresi ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin etkisini de incelemiştir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için atık çamurun kurutulması, öğütülmesi ve çalışma kapsamında öngörülen 3 ile 325 mesh arasında değişen partikül büyüklüklerine göre elenmesi gerekmektedir. Çamur örnekleri tanecik boyutları belirlendikten sonra konsantre HNO_3 ve H_2O_2 kullanılarak 95°C 'de sindirilmiştir. Sonrasında hindistancevizi yağından sentezlenen sürfektan, ko-sürfektan (n-bütan), yağ fazı (kerozen) ve asit sindirmeden elde edilen solüsyonun kullanıldığı su fazı 20 dakika karıştırılarak fazların ayrışması için dinlendirilmiştir. Sonuç olarak partikül büyüklüğünün kromun atık çamurdan salınmasını üzerindeki etkisinin çok önemli olduğu ve en yüksek etkinliğin 325 mesh boyutunda elde edildiği belirtilmiştir. Asit sindirme işlem çözeltisinin 479 ppm olarak belirlenen krom konsantrasyonunun çok yüksek olması nedeniyle, en yüksek krom ekstraksiyon etkinliği %73,3 olarak tespit edilmiştir.

Çamur çürütme ve metal ekstraksiyon işlemlerinin eş zamanlı olarak yürütülmesine olanak sağladığından dolayı katı atıklar için alternatif bir arıtma yöntemi olarak görülen biyolojik ekstraksiyon, son yıllarda bir çok araştırmacının ilgisini çeken diğer bir krom giderme yöntemi olmuştur (Fang et al., 2007; Zhou et al., 2006; Shen et al., 2003; Wang et al., 2007). Oksijen, sıcaklık, başlangıç pH'sı da dahil olmak üzere birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametrelerden etkilenen biyolojik ekstraksiyon kompleks bir prosestir. Bu mikrobiyolojik proseste metaller, metal sülfidin çözünür sülfata oksidasyonu veya ortamdaki elementer sülfürün oksidasyonu ile oluşan sülfürik asitle kolayca çözünür hale getirilirler. Ekstrakte edilen krom etkili bir şekilde giderilebilir veya geri kazanılabilir. (Zhou et al., 2004).

Wang et al. (2007), biyolojik ekstraksiyon yöntemiyle %99 oranında bir krom giderme etkinliğine ulaşmıştır. Bunun için tabaklama çamur örneğinden izole ettiği sülfürü okside eden asidofilik *Acidithiobacillus thiooxidans*'ı tabaklama çamurlarına inoküle ederek 6 gün süreyle 160 rpm'de çalkalayarak 30°C'de inkübe etmiştir.

Fang et al. (2007), benzer inkübasyon koşullarını kullanarak, katı madde oranı %5,1 olan deri endüstrisi arıtma çamurundan kromu %98 oranında ekstrakte etmiştir. Kimyasal ekstraksiyonla biyolojik ekstraksiyonun etkinliğinin de karşılaştırıldığı bu çalışmada kromun çözünmesinin kimyasal ekstraksiyon yönteminde ilk 6 saatte gerçekleştiği, biyolojik ekstraksiyon sırasında düşük pH ve aşırı oksitleyici ortamın ağır metallerin çözünmesini kolaylaştırması nedeniyle de ekstraksiyon etkinliğinin biyolojik prosese göre daha düşük olduğu belirtilmiştir.

Zhou et al. (2006), biyolojik ekstraksiyonu demir ve sülfür oksitleyici bakterilerin karışımını kullanarak gerçekleştirmiştir. Kromun tabaklama çamurundan ekstraksiyonu için demir ve elemental sülfürün ortama eklenmesinin oldukça etkili olduğunu, düşük pH ve yüksek oksitleyici ortamın metallerin ekstraksiyonu yanında çamurdaki organik maddenin dekompozisyonunu da arttırdığı gözlenmiştir. Maksimum krom giderme etkinliği Fe^{2+} ve S^0 'ün ortama eklendiği 12 günlük inkübasyon süreci sonunda %95,6 olarak bulunmuştur.

Çamur katı madde konsantrasyonunun biyolojik ekstraksiyona etkisini araştıran Shen et al. (2003), 13-60 g/L arasında değişen katı madde konsantrasyonlarıyla yürüttüğü çalışmada, nihai pH değerine ulaşmak için gerekli zamanın artan katı madde konsantrasyonuyla arttığını tespit etmiş. En yüksek krom giderme etkinliği olan %73 değerini ise 40 g/L konsantrasyonla yaptıkları denemelerde elde etmişlerdir. Bu parametreler arasında başlangıç pH'sını elde etmek için kullanılan asit miktarı ve mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak kullandığı elementer sülfür miktarı bu yöntemin maliyetini birinci derecede etkileyen en önemli faktörlerdir. Atık su arıtma çamuruna nazaran yüksek oranda çözünmüş organik madde ve yüksek krom içermesi nedeniyle asit tamponlama kapasitesi daha yüksek olan tabaklama çamuru daha fazla asit kullanımını gerektirmektedir.

Bu çalışmalara ilave olarak, diğer literatürler incelendiğinde deri endüstrisi krom içeren katı atıklarının %75'ini oluşturan kromlu traş atıklarının, hem kromun hem de içeriğindeki proteinin jelatin veya protein hidrolizatı olarak geri

kazanılmasına olanak sağlaması nedeniyle krom giderme çalışmalarında tercih edilen diğer bir katı atık türü olduğu anlaşılmaktadır.

Erdem (2006), kromlu tıraş atıklarından kromu çözünür kromat formunda geri kazandığı çalışmasında oksidant olarak hava, oksijen ve sodyum oksit kullanmıştır. Bu amaçla denemeleri hem tıraş atıkları hem de hava ve oksijen parametrelerinin etkisini değerlendirdiği yakma işlemi sonunda elde ettiği tıraş atığı külleri üzerinde gerçekleştirmiştir.

Kurutulmuş kromlu tıraş atıklarının yakılması sırasında oksidasyon için gerekli oksijen ve hava fırına verilmiştir. Oksidasyon veriminin artan sıcaklıkla arttığı ve 850°C’de maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir. Hava ve oksijen ile 850°C’de gerçekleştirilen yakma işlemiyle elde edilen oksidasyon veriminin sırasıyla %23 ve %30 bulunduğu ve bu verimin tatmin edici olmadığı belirtilmiştir. Oksidant olarak Na₂O₂’nin kullanıldığı denemelerde yakma denemelerinden elde edilen kül örnekleri kullanılmıştır. Kül örnekleriyle karıştırılan Na₂O₂ erime sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Bu yöntemle kromun sitokiyometrik miktarının sekiz katı Na₂O₂ kullanıldığında elde edilen maksimum kromat oluşum yüzdesi %99,45 olarak bulunmuştur. Elde edilen kromat çözeltisinin pH’sı H₂SO₄ ile ayarlanarak sodyum sülfat (Na₂SO₃) ile Cr(III)’e indirgenerek krom sülfat çözeltisi elde edilmiştir.

Kromlu tıraş atıklarından proteini izole ettikten sonra krom çamurunun, kimyasal ekstraksiyonla arıtılmasıyla ilgili çalışan Cabeza et al. (1998a) ve Taylor et al. (1998), krom çamurunu NaOH ile 70°C’de 2 saat süreyle muamele etmiştir. İşlem sonunda çözelti 2-3 saat bekletildikten sonra çöken krom filtre edilmiştir. Krom, konsantre H₂SO₄ ile tekrar çözündürüldükten sonra pH’sı 2-3’e ayarlanmış ve konsantrasyonu 30 g/L olan krom çözeltisi elde etmiştir. Geri kazanılan krom çözeltisi ve ticari krom ile gerçekleştirilen tabaklama denemelerinde nihai deri özellikleri üzerindeki etkilerinin önemsiz sayılacak düzeyde düşük olduğu bildirilmiştir. Cabeza et al. (1998b), benzer bir çalışmalarında krom çamurundan kromu H₂SO₄ ile çözündürdükten sonra karışımı 30 dakika süreyle 60°C’de ısıtarak bir gece bekletmişlerdir. Filtratın pH’sı sodyum hidroksitle 9’a ayarladıktan sonra 2 saat süreyle 70°C’de ısıtılmış ve sonrasında 2-3 saat bekletilmiştir. Karışım filtre edilerek, kromun kromik oksit formunda %95 oranında geri kazanılması sağlanmıştır.

Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CSIC) araştırma grubunun kromlu tıraş atıklarından protein ve kromun geri kazanılması ile ilgili yaptıkları çalışmalar Cr(III)'ün alkali ortamda Cr(VI)'ya okside edilmesi temeline dayanmaktadır. Patenti de alınan bu yöntemde, oksidasyonla kromun bağ yapma özelliklerini yitirmesi sağlanarak, yıkamalarla atıktan uzaklaştırılmakta ve %100 oranında geri kazanılmaktadır (Cot et al., 1999). Bu amaçla tıraş atıkları, %1000 su kullanılarak %6 sodyum karbonatla yıkanır. Sonrasında banyoya atığın krom içeriği ve işlemin ekonomik maliyetine bağlı olarak %0,25-10 oranında H₂O₂ ilave edilerek 45 dakika süreyle karıştırılır. İşlem sonunda karışım filtre edilir. Oksidasyon işlemini takiben %1000 su, %1 H₂O₂, %7 NaCl ve %1 H₂SO₄ eklenerek elde edilen banyoda 20 dakika süreyle karıştırılarak, asidik ortamda peroksitle Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi sağlanır. İşlem sonunda çözelti filtre edilerek %500-800 banyo oranının ve kollagenin şişmesinin önlenmesi için NaCl'nin kullanıldığı yıkama çözeltisiyle ardı sıra dört yıkama işlemi gerçekleştirilir. Asidik ve alkali işlem serileri tekrar edilerek, filtrasyon sonunda elde edilen çözeltiler karıştırılır. Krom çözeltisi iyon değişim reçine kolonundan geçirilerek saflaştırılır ve konsantre edilir. Kromun bazisitesi ayarlanarak tabaklama işleminde tekrar kullanılabilen bazik krom çözeltisi elde edilir (Cot et al., 1986).

Cot et al. (1991) geliştirdikleri yöntemin, pilot tesis ölçeğinde çeşitli tabaklama atıklarına uygulanmasıyla ilgili yaptıkları çalışmada kullanılan H₂O₂ miktarı, işlem süresi gibi parametreleri optimize etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri araştırmalardan edindikleri deneyimlerle krom geri kazanma işlem parametrelerinde iyileştirme yaparak, deri üretiminin tabaklama ve sonraki işlem aşamalarında oluşan kromlu atıkların kromdan arıtılabileceği ve kollagen biyopolimerlerinin izole edilebileceği endüstriyel tesis tasarlamışlardır. Yapılan hesaplamalar sonunda bu tesisin 5 yıl içinde tüm yatırım giderlerini geri ödeyebileceğini bu nedenle de tesis maliyetinin deri üreticileri tarafından kolayca üstlenilebileceğini belirtmişlerdir.

Kromun endüstriyel atıklardan geri kazanılmasına yönelik tüm bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda kimyasal ekstraksiyon yöntemlerinin yüksek ekstraksiyon verimine sahip olmalarına rağmen kimyasal tüketiminin fazla olması, uygulamasındaki zorluklar ve uzun işlem sürelerine gereksinim duymaları nedeniyle uygulamalarının sınırlı olduğu anlaşılmaktadır. Çevresel olarak daha kabul edilebilir bir yöntem olan biyolojik ekstraksiyon yönteminde ise başlangıç pH'sını elde etmek için kullanılan asit miktarı ve mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak kullandığı elementer sülfür miktarı bu yöntemin maliyetini birinci

derecede etkileyen en önemli faktörlerdir. Atık su arıtma çamuruna nazaran yüksek oranda çözünmüş organik madde ve yüksek krom içermesi nedeniyle asit tamponlama kapasitesi daha yüksek olan tabaklama çamuru daha fazla asit kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca işlem koşullarının sıkı bir şekilde kontrol edilmesini gerektiren biyolojik ekstraksiyon yöntemi sadece katı madde konsantrasyonu düşük olan çamurlara uygulanabilmektedir (Babel et al., 2006).

3.2. Yaşam Döngüsü Analizinin Deri Üretim Proseslerine Uygulanmasıyla İlgili Çalışmalar

Yaşam döngüsü analizi, atık arıtma yöntemlerinin karşılaştırmalı olarak çevresel etkilerinin değerlendirilmesinde, yeni ürün geliştirme aşamasında karar vermeye yardımcı verilerin sağlanmasında ve üretim sistemlerinde çevresel açıdan sorunlu proseslerin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak deri üretim sistemiyle gerçekleştirilen yaşam döngüsü analizi çalışmalarının diğer endüstrilere oranla daha az sayıda olduğu bilinmektedir. Bu bölümde daha önce gerçekleştirilen deri üretim sisteminin çevresel etkilerini belirlemek ve alternatif deri üretim proseslerin çevresel değerlendirilmesi amacıyla uygulanan yaşam döngüsü analizi çalışmaları hakkında bilgi verilecektir.

3.2.1. Ekoetiket kriterlerinin oluşturulmasında yaşam döngüsü analizinin kullanılması

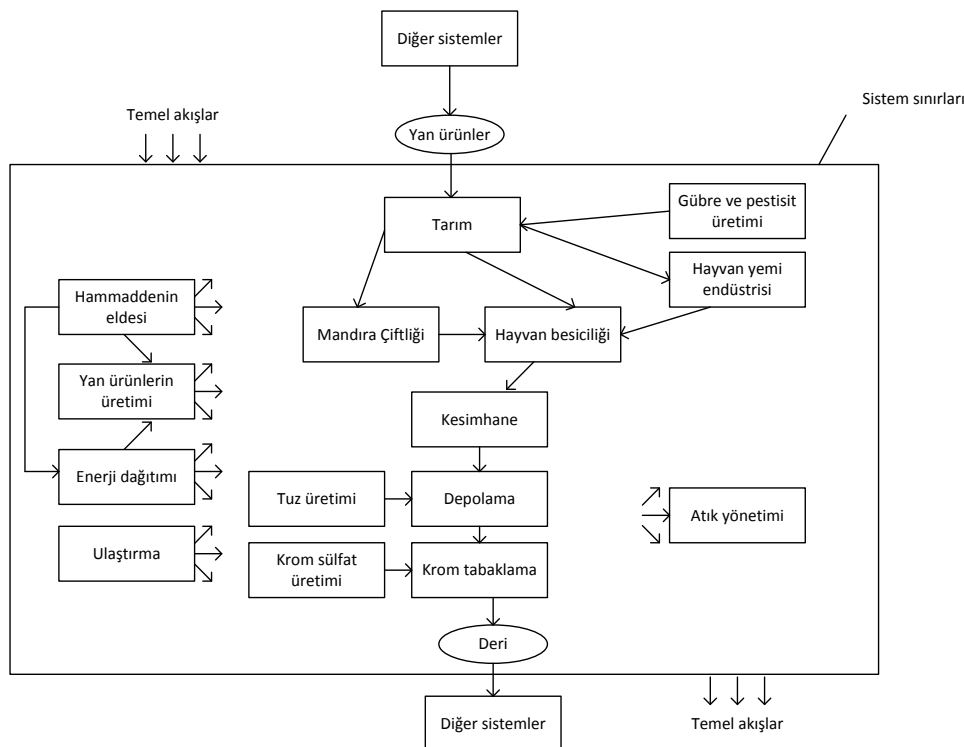
Milà i Canals et al. (2002), Katalan Hükümetinin 1994 yılında, başlatılması için kararname çıkardığı ekoetiketleme programı kapsamında, deri üretiminin çevresel etkilerini değerlendirmek ve Katalan ekoetiket kriterlerinin oluşturulması amacıyla yaşam döngüsü analizi yöntemini deri üretim sistemine uygulamıştır. Bu programın iki temel amacı şu şekildedir: **(i)** Atık azaltılmasını destekleyen ürünlerin tasarımını, üretimini, ticaretini, kullanım ve tüketimini teşvik etmek, enerji ve su tasarrufu sağlamak amacıyla yan ürünlerin yeniden kullanım ve geri kazanılmasını desteklemek ve **(ii)** Ürünlerin çevresel nitelikleriyle ilgili tüketiciye, kullanıcılara açık ve gerçek bilgi sağlamak ve satın alma kararlarını yönlendirmek. Bu program kapsamında geliştirilen ekoetiket sembolü (Şekil 3.1) “Disitintiu de Garantia de Quailitat Ambiental” (Çevresel Kalite Güvencesi Amblemi) olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.1 Çevresel kalite güvencesi amblemi.

Katalan Amblemi, Hükümet'in atık yönetmeliği çerçevesi kapsamında oluşturulmuştur, dolayısıyla Avrupa eko-etiket kriterlerinin hedeflediğinden daha yüksek bir atık azaltma oranı elde etmek amaçlanmıştır. Mila et al. (2002)'in çalışması bu amaçla yürütülen ilk çalışma olma özelliği taşımaktadır. Çalışma sonuçlarının bir pazarlama aracı olması dışında oldukça kirletici bir sektör olarak kabul edilen deri endüstrisinde temiz teknolojilerin uygulanmasını teşvik edeceği belirtilmiştir.

Yaşam döngüsü analizi kromla tabaklanmış büyükbaş derinin yaşam döngüsü boyunca çevresel etki açısından sorunlu aşamaların saptanması amacıyla deri üretim zincirine uygulanmıştır. Beşikten mezara yaklaşımıyla üretim sistemi değerlendirilerek, deri için Katalan eko-etiket kriterlerinin oluşturulmasına yön verilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında incelenen sisteme ait akış şeması Şekil 3.2’de şematize edilmiştir.

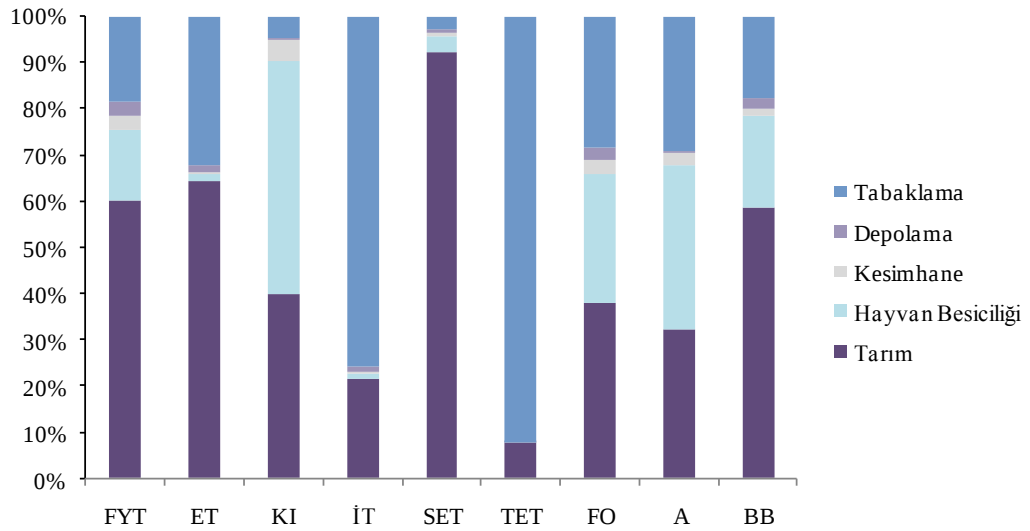


Şekil 3.2 Deri üretim sistemi akış şeması.

Fonksiyonel birim 1000 kg tuzlu sığır derisinin tabaklanması olarak belirlenmiştir. Çevresel açıdan sorunlu aşamaların belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmada etki değerlendirme evresi karakterizasyon aşamasına kadar gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada çevresel etkilerin değerlendirilmesi amacıyla kullanılan çevresel etki kategorileri; Küresel Isınma Potansiyeli (KIP), İnsan Toksisitesi (İTP), Su Ekotoksitesitesi (SET) Toprak Ekotoksitesitesi Potansiyeli (TETP) Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (FOP) Asitleştirme Potansiyeli (AP) ve Nitrifikasyon (N)'dur.

3.2.1.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu

Yaşam döngüsünün farklı aşamalarının yaşam döngüsü etki kategorilerine katkıları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Deri yaşam döngüsü aşamalarının çevre etki kategorilerine oransal katkısı FYT: Fosil yakıt tüketimi; ET: Elektrik Tüketimi; KI: Küresel Isınma; İT: İnsan Toksisitesi; SET: Su Ekotoksitesitesi; TET: Toprak Ekotoksitesitesi; FO: Fotokimyasal Ozon Oluşumu; A: Asitleştirme; BB: Besin Birikimi.

Şekilden de anlaşılacağı üzere enerji yoğun tarım şekli olmamasına rağmen, tarım fazındaki enerji tüketimi, deri yaşam döngüsündeki toplam katkının %55-60'ini oluşturmaktadır. Tüm etki kategoriler göz önünde bulundurulduğunda tabaklama fazının en önemli faz olduğu belirlenmiştir. Bu durumun başlıca nedeni olarak da tabaklama atıklarının deponi alanlarda depolanması gösterilmiştir. Yaşam döngüsü boyunca ortaya çıkan çevresel etkiler ve iyileştirme olanakları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Derinin yaşam döngüsü içinde çevresel etki kaynakları ve iyileştirme olanakları

Çevresel Etki	Evre (Çevresel etkiye % katkısı)	Madde	Kaynak	İyileştirme Olanakları
Enerji Tüketimi	Tarım (%55-60)		Arazide yapılan işlemler	Enerji yoğun işlemlerin azaltılması
			Mineral gübre kullanımı	Mineral gübre kullanımının azaltılması
Küresel Isınma	Hayvan besiciliği (%36)	CH ₄	Ruminal (ön mide) sindirim	Gazın stabil olarak toplanması
	Tabaklama (%33)	CH ₄	Deponi alanlarda oluşan biogaz	Biyogazın toplanması
	Tarım (%33)	N ₂ O	Denitrifikasyon	Gübre kullanımının yönetilmesi (zamanlama, dozlama ve gübre tipi v.b)
İnsan Toksisitesi	Tabaklama (%76)	Cr	Deponi alanlardaki atıklar	Atık azaltımı, Cr geri kazanımı ve atıkların yakılması
	Tarım (%21)	NO ₃ ⁻	Gübre sızıntıları	Gübre kullanımının yönetilmesi (zamanlama, dozlama ve gübre tipi v.b)
Su Ekotoksitesi	Tarım (%92)	Hg, Cd	Mineral gübre üretimi	Mineral gübre kullanımının azaltılması
		NO ₃ ⁻	Gübre sızıntıları	Gübre kullanımının yönetilmesi (zamanlama, dozlama ve gübre tipi v.b)
Toprak Ekotoksitesi	Tabaklama (%92)	Cr	Deponi alanlardaki atıkları	Atık azaltımı, Cr geri kazanımı ve atıkların yakılması
Fotokimyasal Ozon Oluşturma	Tarım (%40)	NMVOC	Enerji tüketimi	Enerji yoğun işlemlerin azaltılması
	Hayvan Besiciliği (%28)	CH ₄	Rumen sindirimi	Gazın stabil olarak toplanması
	Tabaklama (%23)	CH ₄	Deponi alanlarda oluşan biogaz	Biyogazın toplanması, atık miktarının azaltılması
Asitleştirme	Hayvan Besiciliği (%37)	NH ₃	Organik gübrelerden buharlaşma	N emisyonlarının azaltılması amacıyla hayvansal atık yönetimi
	Tarım (%32)	NH ₃	Organik gübrelerden buharlaşma	Gübre kullanımının yönetilmesi (zamanlama, dozlama ve gübre tipi v.b)
	Tabaklama (%29)	NH ₃	Deponi alanlarda anaerobik bozunma	Biyogazın toplanması, atık miktarının azaltılması
Besin Birikimi	Tarım (%59)	NH ₃	Organik gübrelerden buharlaşma	Gübre kullanımının yönetilmesi (zamanlama, dozlama ve gübre tipi v.b)
		NO ₃ ⁻	Gübre sızıntıları	
	Hayvan Besiciliği (%20)	NH ₃	Hayvan atıklarından buharlaşma	N emisyonlarının azaltılması amacıyla hayvansal atık yönetimi
	Tabaklama (%18)	NH ₃	Deponi alanlarda anaerobik bozunma	Biyogazın toplanması, atık miktarının azaltılması

Tarım fazının yüksek enerji tüketimi nedeniyle, hayvan besiciliği fazının da hayvan bakımıyla ilintili; hayvan atıklardan kaynaklanan amonyak ve rumende sindirim sonucunda ortaya çıkan metan gibi emisyonlar nedeniyle, tabaklamadan sonraki diğer önemli fazlar olduğu saptanmıştır.

Tabaklama, tarım ve hayvan besiciliği fazlarının çevresel etkiye katkısı nedeniyle deriyle ilgili oluşturulacak eko-etiket kriterlerinde bu fazlara odaklanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Tabaklama fazı dikkate alındığında etiket kriterlerinin hem tabaklama katı atık hem de tabaklama atık sularından kaynaklanan krom emisyonlarını göz önünde bulundurması gerekmektedir. Bu nedenle aşağıdaki konuların vurgulanmasının gerekli olduğu ifade edilmiştir.

Katı atıklarla ilgili olarak; ham deri kullanımının optimizasyonu bu tür atıkların miktarının azaltılması doğru bir yaklaşım şeklidir, dolayısıyla üretilen bir ton deri için ortaya çıkan her bir atık türünün miktarıyla ilgili bir kriterin belirlenmesi yararlı olacaktır. Her ne kadar deponi alanda depolama sırasında oluşan çevresel etkiler (atıkların bozunması sırasında açığa çıkan metan ve amonyak da bu aşamaya katkıda bulunmaktadır) sadece krom emisyonundan kaynaklanmasa da bu alanlara gönderilen toplam krom miktarı da kriterde dikkate alınmalıdır. Bu nedenle tabakhane içinde ve dışında kromun geri kazanılması teşvik edilmelidir. En son seçenek olarak kromun geri kazanılmasıyla birlikte atıkların yakılması da uygulanabilecek yöntemlerden birisidir.

Atık arıtma çamurlarındaki yüksek krom konsantrasyonunun bu çamurların gübre olarak kullanılmasını olanaksız hale getirdiği için atık sulara deşarj edilen kromun en aza indirilmesi de oldukça önemlidir. Dolayısıyla, krom likörlerinin geri dönüştürülmesine ait minimum bir yüzde oranı veya atık sulara deşarj edilen maksimum krom miktarıyla ilgili bir kriter oluşturulabilir.

Tarım fazı dikkate alındığında özellikle enerji tüketimi ve gübre kullanımından kaynaklı emisyonların çevresel etkinin başlıca kaynağı olduğu saptanmıştır. Bu etkiyi iyileştirmek için yapılabilecek önerilerden biri daha az materyal ve enerji yoğun tarım uygulamalarının tercih edilmesidir ve mümkünse tarımda kullanılacak maksimum mineral gübre miktarının belirlenmesiyle ilgili bir kriter getirilmesidir. Organik gübrelerin kullanımı da, önemli bir çevresel etkisi olan amonyak emisyonu nedeniyle kontrol edilmesi gereken konulardan bir diğeridir.

Katalonya Otonom Hükümeti bu çalışma sonucunda elde edilen verileri, Katalan eko-etiketi elde etmek isteyen deri ürünlerinin sağlaması gereken çevresel kriterler olarak kullanmaktadır. Bu nedenle yaşam döngüsü analizinin, kriter oluşturma aşamasında, karar vermeye yardımcı bir araç olarak yararlı bilgi sağladığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışmayla deri üretim zincirinin çevresel etkilerinin ayrıntılı bir şekilde tanımlaması sağlanmıştır.

3.2.2. Deri ayakkabı üretiminin YDA ile çevresel etkilerinin değerlendirilmesi

Milà i Canals et al. (1998), ayakkabı yaşam döngüsü içinde, bir çift bayan deri ayakkabısı üretiminde, hangi fazların çevresel etkiye daha fazla katkısı olduğunu çevresel bakış açısıyla tanımlanmaya çalışmışlardır. Çalışmada yapılacak iyileştirmelerin hangi evrelerde çevresel etkinin azaltılmasında daha etkili olacağının saptanması amaçlanmıştır. İspanya endüstrisinde önem taşıması nedeniyle bayan deri ayakkabı üretim sistemi tercih edilmiştir.

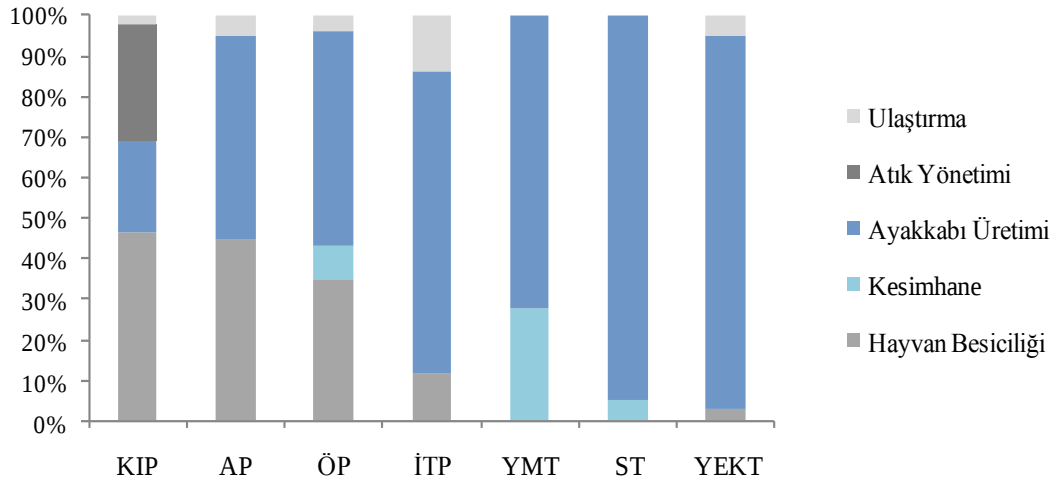
Deri üretimi için hayvan besiciliğinden, atık bertarafına kadar ayakkabı yaşam döngüsü içindeki tüm evreler analiz kapsamına dahil edilmiştir. İşlevsel birim, bir yıllık standart ayakkabı kullanıma denk gelen, ayağın 1000 saat süreyle korunması” seçilmiştir. Etki değerlendirme evresi karakterizasyon ve sınıflandırma ile sınırlandırılmıştır. Değerlendirme için girdilerle ilintili etki kategorileri olarak; Yenilenmeyen Materyallerin Tüketimi (YMT), Su tüketimi (ST), Yenilenmeyen Enerji Kaynaklarını Tüketimi (YEKT); çıktılarla ilintili olarak Küresel Isınma Potansiyeli (KIP), Asitleştirme Potansiyeli (AP), Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP) ve İnsan Toksikite Potansiyeli (İTP) kullanılmıştır. Deri üretiminin analizi sırasında bir ayakkabıda (dana derisi, keçi derisi) farklı türde derilerin kullanılması ve bu derilerin kendilerine özgü üretim sistemlerinin olması dolayısıyla da derisi dışında (et, süt, gübre, kemik, kan v.b.) farklı yan ürünlerin varlığı bazı sorunlara yol açmıştır. İlk sorun sistem sınırlarının hayvan besiciliğinin tüm tiplerini içine alacak şekilde genişletilmesiyle, diğer sorun ise kesimhane çevresel etkisinin deri üretimine atanması amacıyla %7,69 oranında bir ekonomik değerin seçilmesiyle çözümlendirilmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan varsayımlar şu şekilde sıralanabilir:

- *Hayvan besiciliği evresi:* Keçi yetiştiriciliğiyle ilgili verilere ulaşamadığı için envanter analizine dahil edilmemiştir.
- *Kesimhane evresi:* Büyükbaş derilerin tuzlandığı ve keçi derilerinin kurutulduğu ve kesimhaneden alındıklarında %12 nem içeriğine sahip oldukları kabul edilmiştir.
- *Tabaklama evresi:* Aynı işlevi gören çok sayıda benzer prosesin olması nedeniyle standart bir tabaklama yöntemi seçilmiş ve Bir diğer tabakhane farklı olabilecek bazı mekanik işlemler ve girdilerin varsayımı yapılmıştır. Bu fazda salınan tüm nitrojenin amonyak formunda olduğu ve tuzluluğa dair tüm verilerin, proses boyunca en fazla kullanılan tuz türü olması nedeniyle, NaCl olduğu kabul edilmiştir.
- *Ayakkabı üretimi:* İş yeri emisyonları envantere dahil edilmemiştir.
- *Atık yönetimi:* 1000 saatlik ayak koruma boyunca ortaya çıkan tüm katı atıkların kentsel katı atıklarıyla benzer olduğu ve sonrasında bu atıklara uygulandığı gibi katı atıkların %95'inin deponi alanlarda depolandığı ve %5'inin yakıldığı varsayılmıştır. Radyo aktif atık yönetimi dahil edilmemiştir.
- *Elektrik tüketimi:* Kesimhane ve tabaklama aşamalarında Katalan enerji kaynağı profilinin, diğer aşamalar içinse İspanyol profilinin kullanıldığı kabul edilmiştir.
- *Ulaştırma:* Sistem içinde yapılan ticaretin İspanya'daki fabrikalar arasında gerçekleştirildiği varsayılmıştır.

3.2.2.1. Yaşam döngüsü analizi sonucu

Yaşam döngüsü evrelerinin etki kategorilerine oransal katkısı Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Ayakkabı yaşam döngüsünün çevresel etki profili KIP: Küresel Isınma Potansiyeli; AP: Asitleştirme Potansiyeli; ÖP: Ötrofikasyon Potansiyeli; İTP: İnsan Toksisite Potansiyeli; YMT: Yenilenmeyen Materyallerin Tüketimi; ST: Su Tüketimi; YEKT: Yenilenmeyen Enerji Tüketimi.

Ayakkabı yaşam döngüsünün tarım fazının gerçek çevresel etkilerin sadece %7,69 oranında deri sistemine atandığı düşünüldüğünde KIP, AP ve ÖP kategorilerine yaptığı %35-45 oranındaki katkının oldukça önemli bir sonuç olduğu belirtilmiştir. İnsan toksisite kategorisine büyük oranda katkısı olan enerjiyle ilgili emisyonların gene bu fazdan kaynaklandığı saptanmıştır. Tabaklama fazında en önemli etki kategorilerinin su ve kaynak tüketimine bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu fazın İTP kategorisine olan katkısının büyük kısmı tabaklama aşamasında kullanılan mineral tabaklama maddesi için krom, bitkisel tabaklama maddesi içinse fenol emisyonlarından kaynaklanmaktadır. Ayakkabı üretim fazının en fazla katkıda bulunan faz olduğu ve özellikle elektrik tüketimiyle ilgili çevresel etkilere neden olduğu bulunmuştur. Atık yönetiminin, atıkların enerji geri kazanımının olmadığı deponi alanlarda depolanması nedeniyle sadece KIP kategorisine olan katkıdan sorumlu olduğu belirtilmiştir. Atık yönetiminde atıkların büyük bir kısmının yakıldığı bir atık bertaraf şeklinin uygulanması durumunda KIP ve AP kategorilerine katkının daha yüksek olmasının beklendiği ifade edilmiştir.

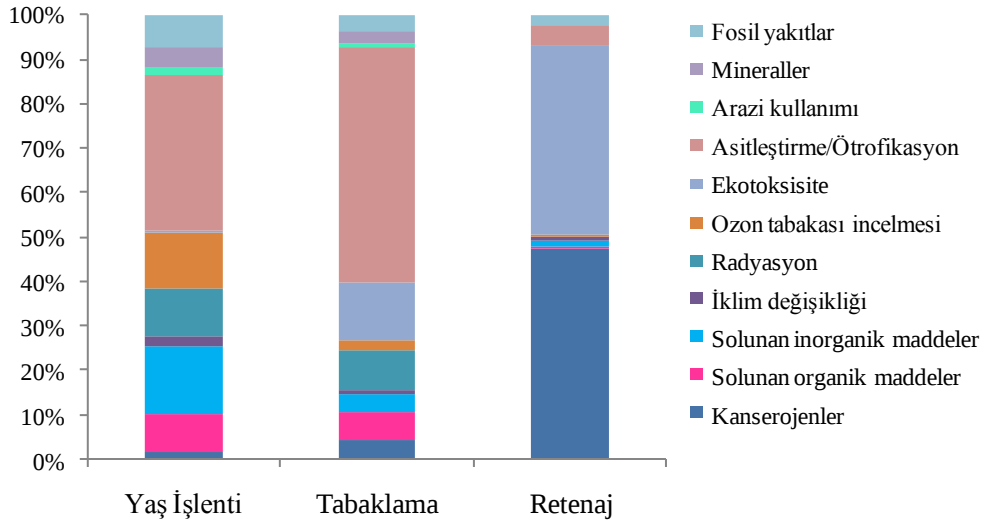
Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara dayanarak önerilen iyileştirme olanakları şu şekilde özetlenebilir. Tabaklama fazında, tabaklama maddelerinin (krom, bitkisel tanenler ve sintanlar) kullanımını azaltmak amacıyla ilave çalışmaların yapılması gereklidir. Ayakkabı üretim evresindeki etkilerin iyileştirilmesi için, makine veriminin artırılmasıyla elektrik tüketiminin azaltılması ve elektrik üreten

şirketlerin fosil yakıt kullanmak yerine üretimlerini temiz enerji türlerini esas alarak gerçekleştirmeleri yönünde baskı yapılması önerilmektedir.

3.2.3. Yaşam döngüsü analizinin deri endüstrisinin çevresel etkilerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanımı

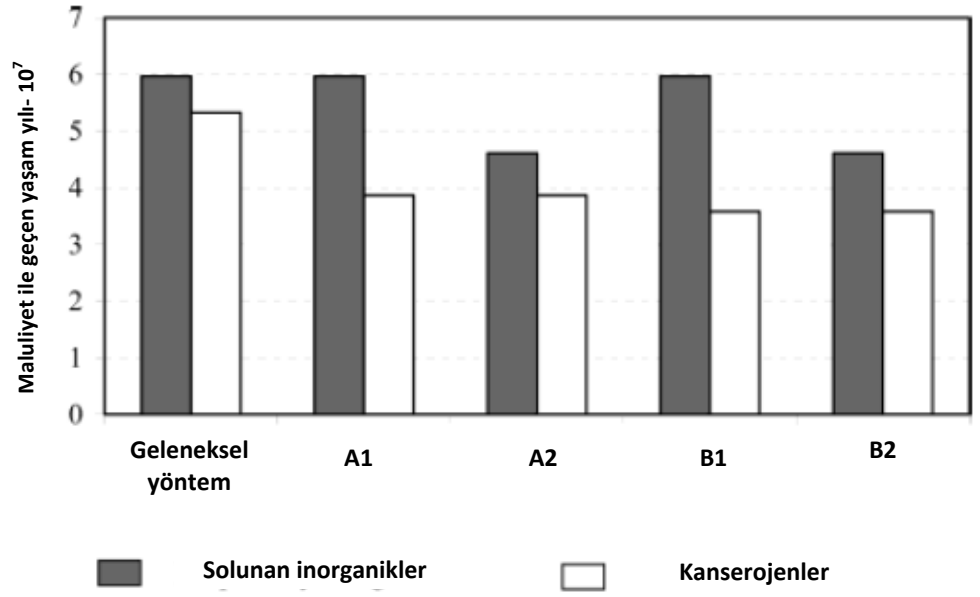
Rivela et al. (2004), gelişmekte olan bir Latin Amerika ülkesindeki deri endüstrisini çevresel açıdan analiz etmek, krom tabaklama prosesinin çevresel etkilerini değerlendirmek ve iyileştirme olanaklarının geliştirilmesi amacıyla yaşam döngüsü yöntemini kullanmışlardır. Çalışma kapsamında yaş işlenti, tabaklama ve retenaj fazları değerlendirilmiştir. Finisaj fazının üretilen deri özelliğine göre değişiklik göstermesi, temsili verilerin elde edilmesini güçleştirdiği için bu faz sistem sınırları dışında bırakılmıştır. İşlevsel birim 1 ton yaş tuzlu büyükbaş derisinin işlenmesi olarak belirlenmiştir. Yaşam döngüsü analizinde kullanılan sisteme ait tüm girdi çıktı verileri deri üretim sahasından, kimyasallara ilişkin veriler ise literatürden ve veri tabanlarından elde edilmiştir. Atık su emisyonlarının kirlilik profilini belirlemek amacıyla bir yıl süreyle kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacı, çöken katı madde, toplam katı madde, uçucu maddeler, toplam askıda katı madde, sülfür (S^{2-}), sülfat (SO_4^{2-}), krom (Cr), yağlar, klorür (Cl) çözünür fosfor (P) ve amonyak ($N-NH_4^+$) konsantrasyonları belirlenmiştir. Sistem sınırları Şekil 3.5’te şematize edilmiştir.

Etki değerlendirme evresi Ecoindicator 99 yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değerlendirmede insan ve çevre ile ilgili temel etkileri temsil eden üç ana kategori kullanılmıştır, bu kategoriler: (i) İnsan Sağlığı (İS): kanserojenler, solunan organik maddeler, solunan inorganik maddeler, iklim değişikliği, ozon tabakası incelmeleri ve radyasyona ilişkin kategoriler (ii) Ekosistem Kalitesi (EK): ekotoksisite, asitleştirme, ötrofikasyon ve arazi kullanımıyla ilişkili kategoriler ve (iii) Kaynakların tüketilmesi (KT): mineraller ve fosil yakıt kaynaklarının tüketilmesi olarak belirlenmiştir. Etki değerlendirme sonucunda elde edilen veriler normalize edilerek farklı etki kategorilerinden elde edilen bulguların karşılaştırılabilmesi amaçlanmıştır.

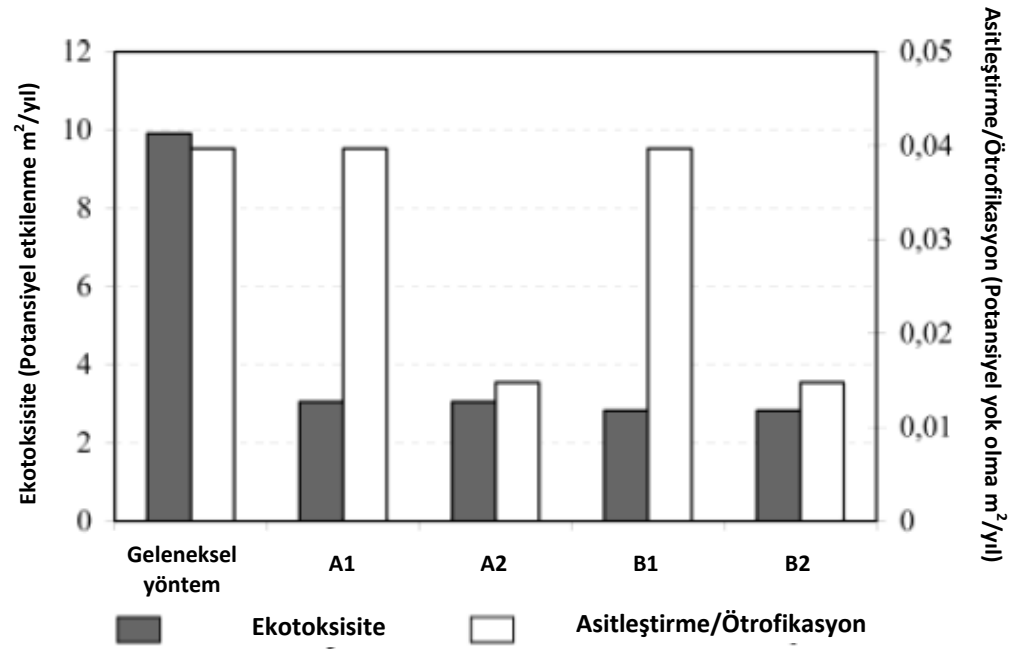


Şekil 3.5 Deri üretim fazlarının etki karakterizasyon sonuçları.

İyileştirme olanaklarının incelenmesi amacıyla dört farklı senaryo değerlendirilmiştir. Bu amaçla; (A1) tabaklama işlem parametrelerinin değiştirilmesiyle krom tüketiminin %90'ya yükseltilmesi; (A2) yüksek krom tüketimiyle birlikte kıl giderme aşamasında yüksek oranda kireç kullanılması sonrasında amonyum sülfatla kireç giderme işleminin gerçekleştirilmesi; (B1) yüksek tüketimli tabaklama işlemi için Alutan (%12 Al_2O_3 içeren alüminyum bazlı tabaklama maddesi), ve bazik krom sülfatın birlikte kullanılması; (B2) Alutan ile gerçekleştirilen yüksek tüketimli tabaklama işlemiyle birlikte kıl giderme aşamasında aşırı kireç kullanımı ve amonyum sülfatla kireç giderme işleminin gerçekleştirilmesi gibi parametreler öngörülerek dört farklı senaryo geliştirilmiştir (Şekil 3.6, Şekil 3.7).



Şekil 3.6 Geliştirilen senaryoların insan sağlığı etki kategorilerine katkısı.



Şekil 3.7 Geliştirilen senaryoların ekotoksosite etki kategorilerine katkısı.

3.2.3.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu

Krom tüketiminin arttırılmasının sonucu olarak atık sulardaki krom yükünün azalması insan sağlığı kategorisindeki etkiyi büyük oranda düşürdüğü ve Alutan kullanılmasının da kanserojen kategorisindeki etkiyi azalttığı belirlenmiştir. Kireç giderme aşamasındaki amonyak emisyonunun solunan inorganikler kategorisinde neden olduğu çevresel etkinin kireçlikte aşırı kireç kullanımıyla büyük oranda azaldığı saptanmıştır. Krom deşarjının azaltılmasının, ekosistem kalitesiyle ilişkili kategorilerdeki çevresel etki payının düşürülmesinde önemli etkisi olduğu görülmüştür. Analiz kapsamında gerçekleştirilen ekonomik değerlendirmeler sonucunda, temiz üretim hedefiyle önerilen hem yüksek krom tüketiminin hem de amonyak emisyonunun azaltıldığı, B2 senaryosunun uygulanması durumunda maliyetin 1 ton yaş tuzlu büyükbaş deri başına 22,5 \$ düşürülebildiği belirtilmiştir. Çalışma kapsamında önerilen iyileştirme olanaklarının tabaklama prosesinin çevresel etkisini büyük oranda azaltması, işlem maliyetini düşürmesi ve uygulama maliyetlerinin düşük olması nedeniyle uygulanabilir oldukları sonucuna varılmıştır.

3.2.4. Yaşam döngüsü analizinin modifiye edilmiş deri prosesinin çevresel etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kullanımı

Nazer et al. (2006), deri endüstrisinde çevresel ve ekonomik kalitenin iyileştirilmesi amacıyla kıl giderme ve kireçlik yöntemini modifiye ederek, temiz üretim araçlarından biri olan yaşam döngüsü analizinin, geliştirdikleri bu yöntemin çevresel etkisini değerlendirme amacıyla kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Önerilen yöntemle göre kıl giderme ve kireçlik banyolarının eksilen kimyasalların tamamlanmasından sonra tekrar kullanılmasına dayanmaktadır. Yaşam döngüsü analizi modifiye edilen bu yöntemle elde edilen çevresel kazanımların değerlendirilmesi amacıyla karar vermeye yardımcı araç olarak kullanılmıştır. Bugünkü değer yaklaşımıyla bugünkü ve gelecekteki maliyeti göz önünde bulundurularak, modifiye edilen yöntemin ekonomik fizibilitesi karşılaştırılmıştır. Üretilen derinin kalitesi deri uzmanları tarafından değerlendirilmiştir.

Geleneksel kıl giderme ve kireçlik yönteminde işlenen her partiden sonra, istenen reçete tipine göre yeniden su ve kimyasal kullanılmakta ve banyo deşarj edilmektedir. Bu çalışmada deşarj edilen banyoların iki veya beş kez tekrar kullanımı öngörülmüş ve laboratuvar düzeyinde bu amaçla dizayn edilmiş bir simülasyon aparatıyla laboratuvar düzeyinde iki deney gerçekleştirilmiştir. Deney sonucu elde edilen proses banyolarının sülfür, sülfat ve KOİ analizleri

gerçekleştirilmiştir. Bütün veriler SimaPro 5 programıyla değerlendirilerek proseslerin çevresel etkileri ekolojik puan cinsinden saptanmıştır. İşlevsel birim 1 ton büyükbaş derisinin kıl giderme ve kireçlik işleminin yapılması olarak seçilmiştir.

3.2.4.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu

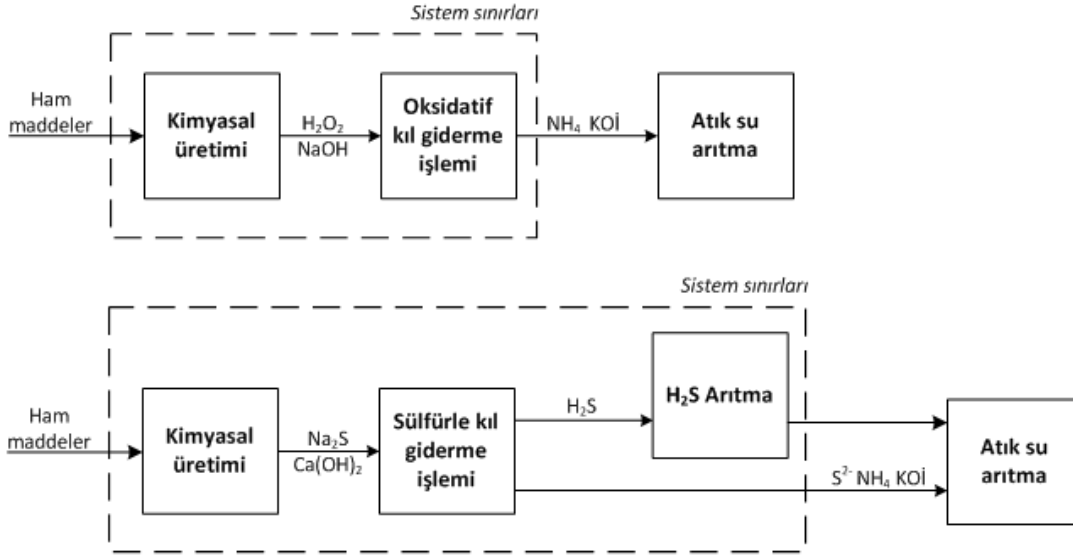
Kıl giderme ve kireçlik proseslerinin atık sularının eksilen kimyasallarının tamamlanıp tekrar kullanılmasıyla bir ton deri başına düşen ortalama KOİ, sülfür ve sülfat yüklerinin azaldığı, ortalama su tüketim miktarının düştüğü ve dolayısıyla atık su üretim miktarının da azaldığı saptanmıştır. Sülfür, sülfat ve hidrojen sülfürün çevresel etkilerinin sıfır olduğu ve standart etki kategorilerinin hiç birine katkıda bulunmadığı saptanmıştır. Bugünkü değer analizinin sonucuna göre atık suların bir kere tekrar kullanılmasıyla bir ton deri başına 29,9 \$ finansal kazanç elde edilirken tekrar kullanım sayısı dörde çıktığında bu miktar 71,3 \$'a yükseltmektedir. Sonuç olarak kıl giderme ve kireçlik proses atık sularının nihai ürün kalitesinde görünür bir değişiklik meydana getirmeden dört kere tekrar kullanılabilceği, bu yöntemle prosesin çevresel etkisinin bir ton deri başına %24 oranında azaltılabileceği saptanmıştır.

3.2.5. Yaşam döngüsü analizinin alternatif kıl giderme işleminin çevresel etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kullanımı

Castiello et al. (2008), tabaklama işlemleri arasında en kirletici proseslerden biri olarak kabul edilen ve sodyum sülfür ve kireç kullanılması nedeniyle biyolojik oksijen ihtiyacının %83'ünü, kimyasal oksijen ihtiyacının %73'ünü, askıda katı maddelerin %60'ını, tuzluluğun %68'ini ve toplam kirliliğin %76'sının oluşturan geleneksel kıl giderme yönteminin kirlilik yükünü azaltmayı hedefleyerek alternatif bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu alternatif yöntemde, hidrojen peroksit kullanarak sülfür kullanımını ortadan kaldırmayı amaçlamışlardır. Alternatif yöntemle geleneksel yöntemin çevresel etkileri karşılaştırmalı olarak yaşam döngüsü analizi yöntemiyle değerlendirilmiştir.

Önerilen oksidatif kıl giderme prosesiyle geleneksel proses arasında yapılan karşılaştırma, yaşam döngüsünde özellikle çevresel açıdan daha yüksek etkiye sahip (i) Na₂S üretimi, (ii) H₂S üretimi, (iii) H₂S atık arıtımı ve (iv) Kıl giderme evreleri üzerinde odaklanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında değerlendirilen prosesler ve sistem sınırlar Şekil 3.8'de şematize edilmiştir. Sistem sınırlarına atık

arıtma işlemi dışındaki diğer tüm proseslerde kullanılan kimyasalların üretimi dahil edilmiştir.



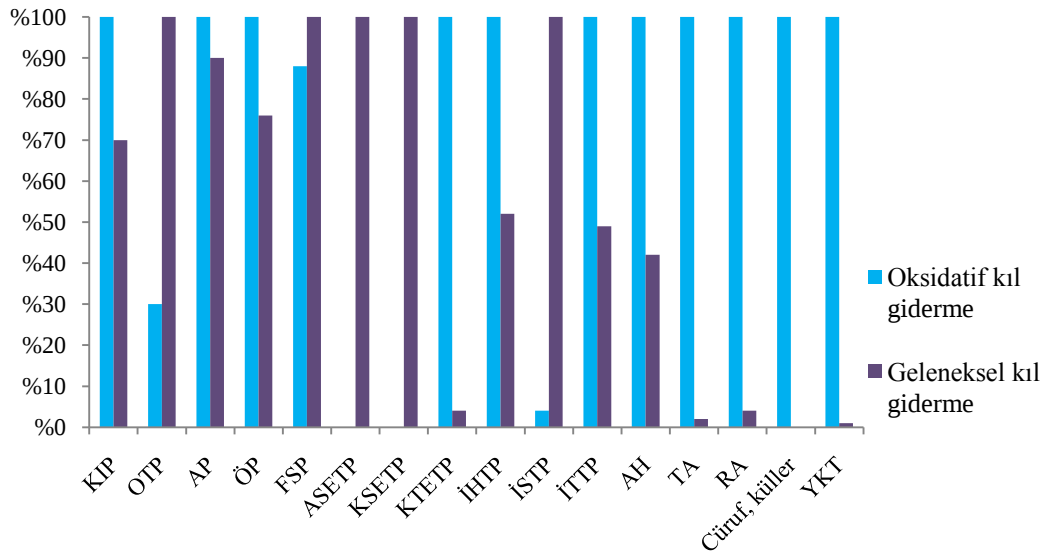
Şekil 3.8 Oksidatif ve sülfürle kıl giderme sistemlerinin sınırları.

Yaşam döngüsü analizi sadece alternatif kıl giderme prosesinin uygulanmasıyla değişen sistem girdi ve çıktıları göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Sistem sınırları içinde değerlendirilen fazlar arasında deri üretim prosesi, enerji akışı, gerekli makineler ve yardımcı ekipmanların değişmediği kabul edilmiştir. Kıl giderme prosesine ait girdi akışları ve emisyonlara ait veriler gerçek üretim aşamasından toplanmıştır. İşlevsel birim 1 kg tuzlu büyükbaş derisinin işlenmesi olarak kabul edilmiştir. Etki değerlendirme aşamasında proses parametrelerinin kategorizasyonu için kullanılan etki kategorileri; Küresel Isınma Potansiyeli (KIP), Ozon Tükenme Potansiyeli (OTP), Asitleştirme Potansiyeli (AP), Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP), Fotokimyasal Sis Oluşturma Potansiyeli (FSP), Kronik Su Ekotoksosite Potansiyeli (KSETP), Akut Su Ekotoksosite Potansiyeli (ASETP), İnsan Üzerinde Hava Toksisite Potansiyeli (İHTP), İnsan Üzerinde Su Toksisitesi Potansiyeli (İSTP), İnsan Üzerinde Toprak Toksisite Potansiyeli (İTTP), Atık Hacmi (AH), Tehlikeli Atık (TA), Radyoaktif Atık (RA), Yenilenmeyen Kaynak Tüketimi (YKT), cüruf ve küller olarak belirlenmiştir. Çevresel etkilerin bu kategorilere katkısını belirlemek amacıyla etki değerlendirme metodolojisi olarak EDIP 97 (Environmental Design of Industrial Products) tercih edilmiştir. EDIP 97’de eşdeğer faktörleri bulunan parametreler

arasında KOİ değerinin yer almaması ve bu parametrenin kimyasal proses sonucu oluşan atık suyu karakterize etmesi ve dolayısıyla ötrofikasyon kategorisine katkıda bulunması nedeniyle bu çevresel yükü ifade etmek için spesifik eşdeğer faktörü hesaplanmıştır.

3.2.5.1. Yaşam döngüsü analizi yorumu

Yapılan değerlendirme sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.9 Geleneksel ve oksidatif kıl giderme yöntemlerinin etki değerlendirme sonuçları
 KIP: Küresel Isınma Potansiyeli; OTP: Ozon Tükenme Potansiyeli; AP: Asitleştirme Potansiyeli; ÖP: Ötrofikasyon Potansiyeli; FSP: Fotokimyasal Sis Oluşturma Potansiyeli; KSETP: Kronik Su Ekotoksosite Potansiyeli; ASETP: Akut Su Ekotoksosite Potansiyeli; İHTP: İnsan Üzerinde Hava Toksisite Potansiyeli; İSTP: İnsan Üzerinde Su Toksisitesi Potansiyeli; İTTP: İnsan Üzerinde Toprak Toksisite Potansiyeli; AH: Atık Hacmi; TA: Tehlikeli Atık; RA: Radyoaktif Atık; YKT: Yenilenmeyen Kaynak Tüketimi.

Şekilden de anlaşılacağı üzere geleneksel yöntemde kullanılan Na_2S , atık sulara deşarj edilen sülfür ve üretim prosesleri nedeniyle etki kategorilerinin çoğuna katkıda bulunmaktadır. Oksidatif yöntem göz önünde bulundurulduğunda, H_2O_2 üretiminin bu yöntemin toplam çevresel etkisindeki payının oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Oksidatif kıl giderme yönteminin çevresel etkisinin genel olarak geleneksel yöntemin etkisinden daha düşük olduğu ancak oksijen peroksit üretimi nedeniyle bazı kategorilerde toplam çevresel etkinin %50'sine katkıda bulunduğu saptanmıştır. Etki kategorilerine ait normalize büyüklükler dikkate alındığında, en

çok etkilenen kategorilerin kronik su ekotoksitesi ve akut su ekotoksitesi olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen bulgulardan, geleneksel yöntemin uygulanmasından en çok etkilenen akut ve kronik su ekotoksite etki kategorilerindeki çevresel yükün, önerilen yeni oksidatif prosesle büyük oranda azaltılabildiği sonucuna varılmıştır. Diğer kategoriler dikkate alındığında, bazı kategorilerde oksidatif yöntemin geleneksel yöntemden daha yüksek etkiye sahip olmasına rağmen, normalize büyüklüklerinin ekosistem ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin çok önemli olmadığı belirtilmiştir. Yaşam döngüsü analizinin sistem sınırlarını atık su arıtma işlemlerinin de dahil edilecek şekilde genişletilerek uygulanması önerilmiştir.

Tüm bu çalışmalar değerlendirildiğinde deri üretim sisteminde en sorunlu aşamaların tarım ve tabaklama fazı olduğu çevresel etkilerinin de sırasıyla yüksek enerji tüketimi ve krom emisyonundan kaynaklandığı saptanmıştır (Milà i Canals et al., 2002, 1998; Rivela et al., 2004). Alternatif deri üretim proseslerinin çevresel etkisinin değerlendirildiği çalışmalarda sistem sınırlarına atık su arıtma dahil edilmemiş (Castiello et al., 2008; Nazer et al., 2006; Rivela et al., 2004) ve etki kategorilerine olan katkılar, katkıların oransal büyüklüklerine göre hesaplanmış normalize sonuçlar ya da ekolojik puanlar (Nazer et al., 2006) kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen literatür aramalarında, kromun atık su ve arıtma çamurlarıyla deşarjını azaltan teknolojilerin uygulandığı çalışmalarda bu yöntemlerin ayrıntılı bir çevresel değerlendirmesine ve özellikle deri endüstrisi arıtma çamurunun atık yönetim sistemine uygulanmış yaşam döngüsü analizi çalışmasına rastlanmamıştır. Buna ek olarak yaşam döngüsü analizinin eko-etiket kriter oluşturma, geliştirilen yeni deri üretim işlemlerinin tercih edilmesi aşamasında, karar vermeye yardımcı bir araç olarak ve üretim sisteminde çevresel etki iyileştirme olanaklarının saptanması için yararlı bilgi sağladığı sonucuna varılmıştır.

3.3. Önceki Çalışmalarla İlgili Genel Sonuçlar

Deri üretim sisteminin yaşam döngüsü analizi ile değerlendirildiği çalışmalarda, yüksek oranda krom içeren tabaklama atıklarının deponi alanlara gönderilmesi nedeniyle birçok etki kategorisindeki etki payından tabaklama aşamasının sorumlu olduğu belirtilmiştir. Tabaklama aşamasında krom tüketiminin arttırılmasının sonucu olarak tabaklama atık sularındaki krom yükünün azaltılmasının insan sağlığı ve ekosistem kalitesiyle ilişkili kategorilerdeki çevresel

etki payının düşürülmesinde önemli etkisi olduğu görülmüş ve kromun tabakhane içinde veya dışında gerçekleştirilecek uygulamalarla geri kazanılmasının teşvik edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Temiz üretim hedefiyle gerçekleştirilecek bu uygulamalarla aynı zamanda işlem maliyetinin de düşürülebileceği ifade edilmiştir.

Gün geçtikçe giderek artan kısıtlayıcı krom deşarj limit değerleri ve düzenlenen yönergelere (Ludvik, 2000) bağlı olarak kromun deri endüstrisi arıtma çamurlarından geri kazanılması gerekliliği vurgulanmış ancak bu amaçla uygulanan kimyasal ekstraksiyon ve biyolojik ekstraksiyon yöntemlerinin uygulanmasının zor ve nispeten pahalı olduğu saptanmıştır. Bu düşüncelerle yola çıkarak basit, etkili ve düşük maliyetli bir yöntemin geliştirilmesi amacıyla yaptığımız çalışmada; Cot et al. (1986)'ın kromlu tıraş atıklarından kromu geri kazanmak için uyguladıkları oksidatif yöntemin arıtma çamurlarında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Arıtma çamurlarının deponi alanlara gönderildiği geleneksel uygulamaya alternatif olarak geliştirilen yöntemin, çevresel sürdürülebilirlik bağlamında çevresel etkilerinin ölçülmesi ve iki yöntem arasından seçim yapma aşamasında bu seçeneklerin çevresel etki sonuçlarının derlenip değerlendirilmesi amacıyla yaşam döngüsü analizi yöntemi uygulanmıştır.

4. DERİ ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURUNDAN KROMUN OKSİDATİF YÖNTEMLE GERİ KAZANILMASI

4.1. Materyal

Araştırma kapsamında kullanılan susuzlaştırılmış deri endüstrisi arıtma çamur örnekleri Igualada Atık Su Arıtma Tesisinden (Igualadina de Depuracio i Recuperacio, IDR) temin edilmiş ve deneylerde kullanılabilecek kadar polipropilen kaplarda 4°C’de saklanmıştır. Deneylerde, çamur örnekleri herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Tüm deneyler ve analizler Politècnica de Catalunya Üniversitesi Escola d’Enginyeria d’Igualada (EEI) Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Krom geri kazanma işleminde kullanılan kimyasal maddeler

Çamur örneklerinden kromun geri kazanılması işleminde teknik kalitede %50’lik hidrojen peroksit (H_2O_2) (FMC Foret, Barcelona, Spain), sodyum karbonat ve %96’lik sülfürik asit (H_2SO_4 , Pancreac) kullanılmıştır. Hidrojen peroksitin dekompozisyon işleminde kullanılan %40’lık demir (III) oksit (%40 Fe_2O_3) çözeltisi, Probys Química firmasından satın alınan toz formundaki Fe_2O_3 (M:159,70) kullanılarak hazırlanmıştır.

4.1.2. Çamur örneklerinin analizinde kullanılan kimyasal maddeler

Toplam Kjeldahl Azot (TKN) ölçümü öncesinde örneklerin hazırlanması sırasında %96’lik sülfürik asit (H_2SO_4 , Pancreac), Tecator 1000 Special Kjeltabs S3.5 Kjeldahl K_2SO_4 katalizör tableti, Kjeldahl indikatörü (0,03 g metil kırmızısı ve 0,15 g bromkrezol yeşili içeren 180 mL alkol çözeltisi) ve %4’lük borik asit (H_3BO_3 , Pancreac) çözeltisi kullanılmıştır.

ICP analizi için çamur örneklerinin hazırlanması sırasında Panreac Química firmasından satın alınan analitik saflıktaki %37’lik HCl (M=37.46) ve %65’lik HNO_3 (M=63.01) kullanılmıştır. ICP Spektrometre kalibrasyonu için kullanılan multielement içeren standart solüsyonlar Scharlau Chemie firmasından temin edilmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1. Arıtma çamuru örneklerine uygulanan analizler

Çamur örneklerinin karakterizasyonu amacıyla nem, metal içeriği, azot içeriği ve pH tayinleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen tüm analizlerde Millipore Milli-Q sistemi ile elde edilen ultra saf su (18.2mΩ) kullanılmıştır. Çamur örneklerinin fosfor (P) konsantrasyonları; organik madde içeriği; elektriksel iletkenlik; amonyak azotu ve karbon azot oranı (C/N) değerleri, IDR Atık Su arıtma Tesisi tarafından LGAI Agroambiental Laboratuvarı'na yaptırılan analiz sonuçlarından temin edilmiştir.

4.2.1.1. Nem tayini

Çamur örneklerinin nem tayini UNE (Unión Nacional Española) 59-013-86 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 gram çamur örneği 0,0001 g duyarlığa sahip analitik terazide tartılmış ve 102±2°C'de 6 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Daha sonra deney örnekleri desikatörlere alınmış ve desikatörde yaklaşık 30 dakika soğutulduktan sonra tartılmıştır. Örneğin içerdiği nem miktarı (%) cinsinden bulunmuştur.

4.2.1.2. Azot tayini

Toplam Kjeldahl azot değerleri UNE-EN 25663:1994 standardında tanımlanan yöntemle göre analiz edilmiştir. Çamur örneklerinden 0,0001 g duyarlılıklı terazide 0,5'er gram tartıldıktan sonra yakma tüpüne konmuş ve üzerine %96'lık H₂SO₄'ten 20 mL ve birer tablet Kjeldahl katalizör tableti eklenmiştir. Foss Digestor 2006 marka yakma cihazına yerleştirilen örnekler 150°C'de yarım saat yakıldıktan sonra sıcaklık 170°C'ye yükseltilmiş sonrasında da sıcaklık 400°C'ye ulaşınca kadar her yarım saatte sıcaklık 20°C yükseltilerek yakma işlemine devam edilmiştir. 400°C'de minimum bir saat daha yakıldıktan sonra örnekler yakma cihazından çıkarılmadan 30-45 dakika arasında soğutulmuş sonrasında yaklaşık 40 mL saf su ve iki damla fenolfitaleyn indikatörü ilave edilmiştir. 100 mL %4'lük H₃BO₃ üzerine 6-8 damla Kjeldahl indikatörü eklenerek hazırlanan çözelti Kjeltac 2100 distilasyon cihazına takılmıştır. Örnek alkali haline gelinceye kadar %40'lık NaOH'den eklenmiştir. Kjeldahl balonunda oluşan amonyakın borik asit içerisine damıtılarak alındığı damıtma işlemi, toplama erlenindeki çözelti yaklaşık 200 mL'ye ulaştığında sona erdirilmiştir. Borik asit

içerisinde toplanan amonyak 0,1N H₂SO₄ çözeltisi ile titre edilerek sarfiyat bulunmuş ve %N miktarı hesaplanmıştır.

$$\%N = \frac{V_a \cdot N \cdot f \cdot 1,4}{t}$$

V_a: Tüketilen HCl hacmi (mL)

N: Asidin normalitesi

f:HCl'nin faktörü

t: tartılan örnek ağırlığı (g)

4.2.1.3. Metal tayini

Denemelerde kullanılan çamur örneklerinin Ca, Fe, Cr, Pb, Cd, Ni, Na, Al, Zn, Mg, Hg ve Cu gibi metal içeriklerinin tayini için örnekler önce yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla çamur örneğinden 0,0001 g duyarlıklı terazide 1-1,2 g örnek yakma tüpü içine tartılmıştır. Derişik HNO₃ çözeltisinden 5 mL üzerine ilave edilmiştir. Hafif çalkalayarak, çamurun asit ile tamamen ıslatılmasından sonra üzerine 15mL HCl eklenmiştir. Yakma tüpü üzerine küçük huni yerleştirilerek ısıtıcının sıcaklığı yavaş yavaş 130-140 C'ye yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta kahverengi gaz çıkışı sona erene ve çözelti saydamlaşana kadar örnek yakma işlemine devam edilmiştir. Çözelti soğuduktan sonra ultra saf su ile çalkalanarak çözeltiler 500 mL'lik balon jojeye Whatman No:1 filtre kağıdından süzülerek aktarılmış ve ultra saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan bu çözeltiler 0,04 ppm, 0,5 ppm ve 2,5 ppm standart solüsyonlar kullanılarak İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometre (ICP-OES) cihazı kullanılarak istenen ölçümler gerçekleştirilmiş ve çamur örneklerinin Ca, Fe, Cr, Pb, Cd, Ni, Na, Al, Zn, Mg, Hg ve Cu içerikleri tayin edilmiştir. Bu çalışmada Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV modeline sahip ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Potasyum ölçümü Perkin-Elmer Philips PU9200 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon için 1,00 mg/L ve 5,00 mg/L çözeltiler hazırlanmış ve örneklerin absorbans değerleri okunmuştur. Kullanılan analitik dalga boyu 766,5 nm ve potasyum lambası 9,5 mA'dır, okumalarda yanıcı ve yakıcı gaz olarak sırasıyla hava ve asetilen gazları kullanılmıştır.

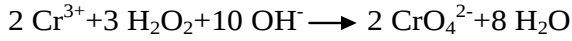
Denemelerde kullanılan çamur örneklerinin Ca, Fe, Cr, Pb, Cd, Ni, Na, Al, Zn, Mg, Hg ve Cu gibi metal içeriklerinin tayini için örnekler önce yaş yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla çamur örneğinden 0,0001 g duyarlıklı terazide 1-1,2 g örnek yakma tüpü içine tartılmıştır. Derişik HNO₃ çözeltisinden 5 mL üzerine ilave edilmiştir. Hafif çalkalayarak, çamurun asit ile muamelesinden sonra üzerine 15 mL HCl eklenmiştir. Yakma tüpü üzerine küçük huni yerleştirilerek ısıtıcının sıcaklığı yavaş yavaş 130-140°C'ye yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta kahverengi gaz çıkışı sona erene ve çözelti saydamlaşana kadar örnek yakma işlemine devam edilmiştir. Çözelti soğuduktan sonra ultra saf su ile çalkalanarak çözeltiler 500 mL'lik balon jojeye Whatman No:1 filtre kağıdından süzülerek aktarılmış ve ultra saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 0,04 ppm, 0,5 ppm and 2,5 ppm standart solüsyonlar kullanılarak İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometre (ICP-OES) cihazı kullanılarak istenen ölçümler gerçekleştirilmiş ve çamur örneklerinin Ca, Fe, Cr, Pb, Cd, Ni, Na, Al, Zn, Mg, Hg ve Cu içerikleri tayin edilmiştir.

4.2.1.4. pH tayini

Örneklerin pH ölçümleri UNE 59-019-82; ISO 4045-77 standartlarına uygun olarak, 1:5 çamur su çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Çamur çözeltileri 6 saat süreyle çalkalandıktan sonra Crison GLP22 pHmetre ile pH değerleri ölçülmüştür.

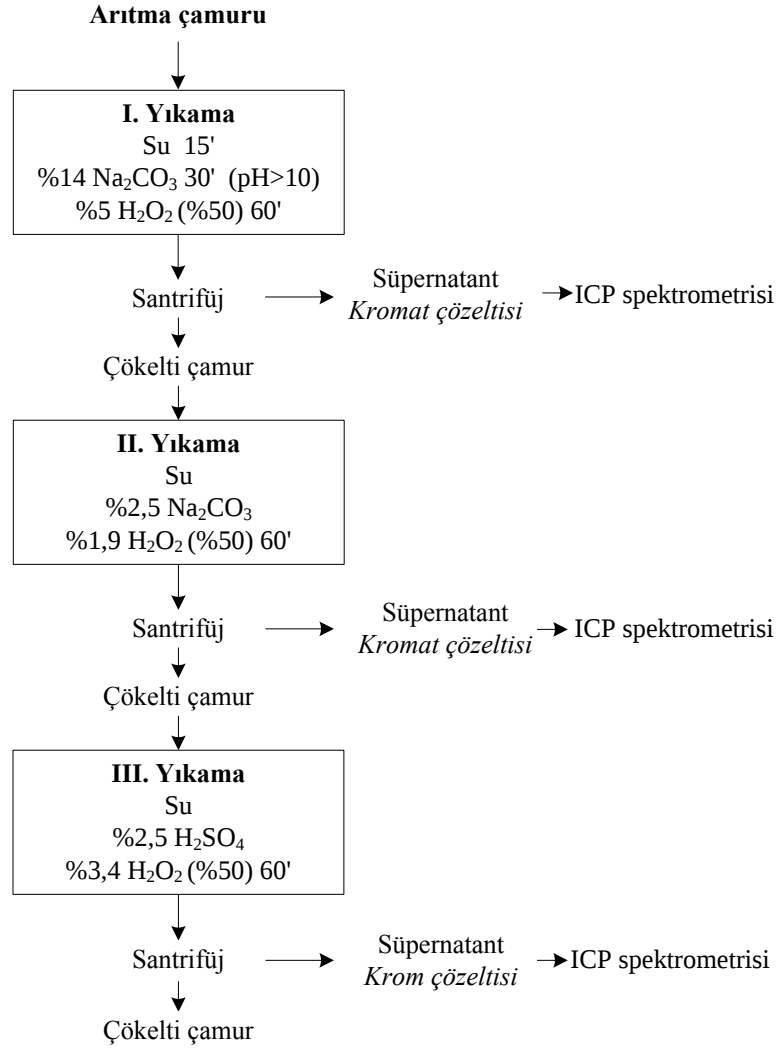
4.2.2. Oksidatif yöntemle krom geri kazanma denemeleri

Krom içermeyen kollagen materyali izole etmek amacıyla Cot et al. (1986) tarafından geliştirilen krom giderme yöntemi, kullanılan kimyasal miktarı ve işlem sonunda ortaya çıkan atık su miktarını azaltmak amacıyla modifiye edilerek arıtma çamurlarına uygulanmıştır (Kılıç et al., 2010). Bu yöntemin esası, çamurun içeriğindeki kromun H₂O₂ kullanılarak bazik koşullar altında Cr(VI)'ya okside olması ve bağ yapma kapasitesini kaybederek tüm ligandlarının çözeltide serbest kalmasına dayalıdır. Oksidasyon işleminde, ucuz olması, kolayca bulunması ve oksidasyon reaksiyonu sonunda zararlı bir son ürün oluşturmaması nedeniyle H₂O₂ tercih edilmiştir (Cot et al., 1999). Kromun geri kazanılması işleminde H₂O₂ kullanıldığında ortaya çıkan reaksiyon ürünü su olduğu için başka okside edici maddeler kullanıldığında ortaya çıkabilecek toksik bileşiklerin oluşumu önlenmiştir (Cot et al., 2008).



Şekil 4.1'deki işlem akış şemasına gösterildiği gibi üç yıkama aşamasından oluşan işlemin ilk iki yıkamasında Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksidasyonu gerçekleştirilmiş, son yıkamada ise Cr(VI)'nın Cr(III) indirgenmesi sağlanmıştır. Arıtma çamuru örneğinden 36 gram tartılarak cam erlenin içine alınmış üzerine çamurun %225'i oranında su eklenerek, 15 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İşlemden kullanılan tüm kimyasalların yüzdeleri banyo hacmi üzerinden hesaplanmıştır. Oksidasyon alkali koşullarda gerçekleştiği için Cr(III)'ün Cr(VI)'ya oksidasyonu için yeterli $[\text{OH}]^-$ konsantrasyonunun sağlanması amacıyla banyo hacmi üzerinden %14 sodyum karbonat kullanılarak banyo pH'sı 10'un üzerinde çıkarılmıştır. Sonrasında %5 H_2O_2 ilave edilerek bir saat süreyle karıştırmaya devam edilmiştir. İşlem sonunda çözelti santrifüj edilerek süpernatantın Cr konsantrasyonu ICP cihazında ölçülmüştür.

Santrifüj tüpündeki çamur çökeltisi cam erlene alınarak ikinci bir yıkama işlemi için üzerine birinci yıkamayla aynı oranda su, %2,5 Na_2CO_3 ve %1,9 H_2O_2 eklenmiştir. Çamur çözeltisi bir saat süreyle karıştırıldıktan sonra santrifüj edilerek, yıkama banyosunun krom içeriği analiz edilmiştir. Oksidasyon işlemi tamamlandıktan sonra yeni bir yıkama banyosu hazırlanmış, çözelti içindeki Cr(VI) %2,5 H_2SO_4 ve %3,5 H_2O_2 ile bir saat süreyle karıştırılarak Cr(III)'e indirgenmiştir. İndirgeme işlemi sonunda çamur çözeltisi santrifüj edilerek, süpernatantın krom içeriği ICP cihazı kullanılarak ölçülmüştür.



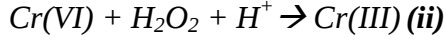
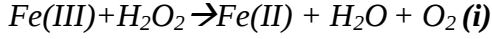
Şekil 4.1 Oksidatif krom geri kazanma yönteminin işlem akış şeması.

4.2.3. Hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemi

Hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemi hidrojen peroksitin demir katalizör varlığında katalitik dekompozisyonu esasına dayalıdır (Watts et al., 1994). Birinci ve ikinci yıkama çözeltilerinden oluşan karışım, içeriğindeki kalıntı H_2O_2 'in giderilmesi için Fe^{3+} katalizörü eşliğinde dekompoze edilmiştir (Lin and Gurol, 1998).

Bu amaçla önce karışımın pH'sı %50'lik H_2SO_4 kullanılarak 4.9-5.0'ye ayarlanmıştır. Sonrasında nihai çözelti konsantrasyonu 100 ppm olacak şekilde

%40 Fe₂O₃ eklenmiş ve çözelti oda sıcaklığında (21°C) 4 saat süreyle karıştırılmıştır (reaksiyon *i*).



Çözeltideki H₂O₂ ve Fe(III) aynı zamanda Cr(VI)'yı indirgeyici madde işlevini göstermektedirler (Guertin et al., 2005). Fe²⁺'in Fe³⁺'e oksidasyonu Cr(VI)'nın Cr(III)'ya indirgenmesini sağlamaktadır (reaksiyon *ii* ve *iii*). Kromat çözeltisinde bulunan Cr(VI)'nın büyük bir kısmının hidrojen peroksitin dekompozisyonu işleminde indirgendiği kabul edilmiştir. Çözeltideki tüm Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgendiğini kesinleştirmek ve iz miktarda kalan Cr(VI)'nın giderilmesi amacıyla çözeltiye çok az miktarda sodyum bisülfid ilave edilebilir.

4.2.4. Yıkama çözeltilerine uygulanan analizler

4.2.4.1. Krom tayini

Oksidatif krom geri kazanma işleminden elde edilen yıkama çözeltileri yaş yakma öncesi 1:10 oranında seyreltilmiş, üzerine 5 mL derişik HNO₃ ve 5 mL derişik H₂SO₄ eklenerek çamur örneklerine uygulanan prosedürle yakma işlemleri gerçekleştirilmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.1.3) Yakma işlemi sonrasında ultra saf su ile çözeltiler 100 mL'ye tamamlanmış ve ICP cihazında krom ölçümleri yapılmıştır.

4.2.4.2. Kimyasal oksijen ihtivacı analizi

Birinci ve ikinci yıkamalardan elde edilen süpernatantlar 1:1 oranında karıştırılmış, hidrojen peroksit dekompozisyon işlemi öncesi ve sonrasında ASTM (American Society for Testing and Materials) D-1252 standardına uygun olarak, KOİ değerleri kalorimetrik yöntemle belirlenmiştir. Karışımdan 1:200 oranında seyreltme yapılmış, ölçüm aralığı 100-1500mg/L KOİ olan Merck SQ hazır test kitleri kullanılarak, çözeltiler reaktiflerle karıştırılmıştır. Örnekler ısıtma tablasında 2 saat süreyle yakıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğuyan örnekler, küvetlere alınarak UV spektrofotometre cihazında, 600 nm dalga boyundaki absorbans değerleri okunmuş ve konsantrasyonları hesaplanmıştır.

4.2.4.3. Azot tayini

Oksidasyon işlemi süresince çözünen azotun tayin edilmesi amacıyla birinci ve ikinci yıkamalardan elde edilen kromat çözeltilerinin ve üçüncü yıkamadan elde edilen krom çözeltilisinin TKN değerleri tayin edilmiştir. Bu amaçla, yakma tüpüne çözeltilerden 25 mL alınmış ve çamur örneklerine uygulanan yöntemle yakma işlemleri ve TKN ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.1.2).

4.2.5. Çamur çökeltilerine uygulanan analizler

4.2.5.1. Nem tayini

Yıkama işlemleri sonunda arta kalan çamur çökeltileri Bölüm 4.2.1.1’de tanımlanan yöntemle göre kurutulmuş ve nem oranı % cinsinden hesaplanmıştır.

4.2.5.2. Azot tayini

Nem tayininde kurutulan çamur örnekleri öğütücünden geçirilerek homojen partikül büyüklüğüne getirilmiştir. Öğütülmüş örneklerden 0,2 ve 0,5 g hassas olarak tartılarak çamur örneklerine uygulanan yöntemle TKN değerleri belirlenmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.1.2).

4.3. Sonuçlar ve Tartışma

Deri endüstrisi arıtma çamurlardan kromun geri kazanılması amacıyla yürütülen çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm analizler üç tekrarlı olarak yürütülmüş, sonuçlar bu değerlerin ortalaması olarak verilmiştir. Araştırma materyali olarak kullanılan ve IDR’den temin edilen arıtma çamuru örneklerinin karakterizasyonu için yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Deri endüstrisi arıtma çamuru örneklerinin analiz sonuçları.

Parametreler		Arıtma çamuru
Nem	%	75
pH		7.25
Elektriksel iletkenlik*	dS/m	2.54
Organik madde*	% k.m.	76.4
Toplam Kjeldahl Azot	% k.m.	5.51
Amonyak Azotu *	% k.m.	1.07
P*	% k.m.	1.04
K	% k.m.	0.14
Ca	% k.m.	5.89
Na	% k.m.	0.59
Mg	% k.m.	0.38
Fe	% k.m.	1.32
Zn	% k.m.	0.13
Al	% k.m.	0.22
Cr	mg/kg k.m.	8041
Pb	mg/kg k.m.	98.5
Cd	mg/kg k.m.	18.5
Ni	mg/kg k.m.	34.5
Cu	mg/kg k.m.	174
Hg	mg/kg k.m.	0.07
C/N oranı *		6.3

k.m.: kuru madde üzerinden

*LGAI Agroambiental Laboratuvarı

Cr(III)'ün hidrojen peroksitle Cr(VI)'ya oksidasyonu esasına dayalı oksidatif geri kazanma işleminde, üç yıkama sonunda ortalama %70,2 oranında krom geri kazanma etkinliği elde edilmiştir. Arıtma çamur örneklerinin işlem öncesi ve sonrası içerdikleri krom miktarı ve yüzde krom geri kazanma oranları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Arıtma çamurunun oksidatif işlem öncesi ve sonrası içerdği krom miktarı.

Deneme	İşlem öncesi	İşlem sonrası	Geri Kazanılan Krom
	(mg)	(mg)	(%)
1	72,13	23,38	67,59
2	72,17	21,88	69,69
3	72,21	19,34	73,21
Ortalama	72,17	21,53	70,16

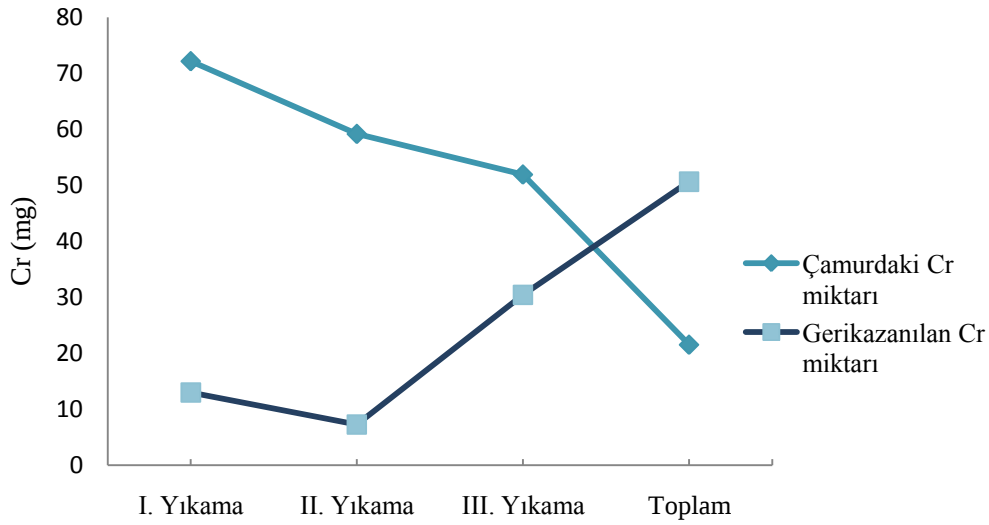
Birinci ve ikinci yıkamalardan elde edilen kromat çözeltilerinin krom geri kazanma yüzdelerinin, üçüncü yıkamadan elde edilen krom çözeltisine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.2’de sırasıyla birinci, ikinci ve üçüncü yıkama işlemlerinden elde edilen çözeltiler gösterilmiştir. İlk iki yıkamadan elde edilen kromat çözeltilerinin renginin koyu kahverengi olduğu, üçüncü yıkama aşamasında elde edilen yıkama çözeltilerinin renginin ise yeşil ve saydam olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.2 Oksidatif işlemle elde edilen yıkama çözeltileri.

Yıkama işlemlerine bağlı olarak arıtma çamurunun krom miktarındaki azalma ile ilgili veriler Şekil 4.3’te verilmiştir. Bu verilere göre, en yüksek krom geri kazanma etkinliği üçüncü yıkamayla elde edilmiştir. Bu aşamada, başlangıçtaki arıtma çamuru krom miktarının %42’sinin ekstrakte edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 Çamur örneklerinin yıkama işlemlerinden önceki ve sonraki krom miktarları.

Oksidatif yöntemi kromlu traş atıklarına uygulayan Cot et al. (1986) ve Erdem'in (2006) elde ettiği krom geri kazanma oranı, geliştirdiğimiz oksidatif yöntemin sağladığı oranla karşılaştırıldığında bulgularımızdan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun tabaklama arıtma çamurunun birleşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü arıtma çamurları kromlu traş atıklarından farklı olarak kıl, kıl degradasyon ürünleri, sentetik tanenler, azot türevleri ve deri tabaklama işlemlerinden kaynaklanan toksik maddeler içermektedir. Ayrıca Cot et al. (1986) çalışmalarında krom içermeyen materyal elde etmek amacıyla kromlu traş atıklarını tekrarlanan asidik ve alkali yıkamalara tabi tutmuşlardır. Tekrar eden yıkama işlemleri, yüksek oranda atık su oluşumuna yol açtığından ve çalışmamız kapsamında hiç krom içermeyen arıtma çamurunun elde edilmesi hedeflenmediğinden çalışmamızın amacına uygun görülmemiştir.

Birinci ve ikinci yıkamalardan elde edilen kromat çözeltisinin KOİ değeri 32264 mgO₂/l olarak bulunmuştur, oldukça yüksek olan bu değer oksidasyon işlemi sonrasında çözeltideki kalıntı H₂O₂ varlığını göstermektedir. Hidrojen peroksitin Fe₂O₃ kullanılarak gerçekleştirilen dekompozisyon işleminden sonra tekrarlanan KOİ tayininde elde edilen 15178 mgO₂/l değeri, H₂O₂'nin dekompozisyonu işlemiyle KOİ değerinin %47 oranında azaltılabildiğini göstermiştir.

Yıkama işlemleri sonunda elde edilen çamur çökeltilerinin kuru madde içeriğinin %23,5 olduğu belirlenmiştir. Kromat çözeltilerinin karışımı ve çamur

çökeltilerinde gerçekleştirilen azot tayinlerinde, TKN değerleri çözeltiler için 1278,8 mg/L, çamur çökeltileri için ise %3,36 olarak bulunmuştur. Yıkamalardan elde edilen çözeltilerde bulunan yüksek orandaki azot deri endüstrisinde kolaylıkla uygulanabilecek bir yöntemle izoelektrik pH değerinde proteinlerin çöktürülmesiyle geri kazanılarak, gübre ve protein içerikli retenaj maddesi olarak kullanılabilir (Marsal et al., 2009, 2010). Buna ek olarak deponi alana gönderilecek arıtma çamurundaki azot miktarının azaltılması, depolama sırasında olası N₂O emisyonlarının da düşürülmesini sağlayacaktır.

Sonuç olarak, krom geri kazanma etkinliği, kromlu traş atıklarında olduğu kadar yüksek olmasa da kromun %70 oranında geri kazanılmasını sağlayarak hem ekonomik fayda sağlayan hem de çevresel yükü azaltan, işlem süresi kısa, ılımlı işlem koşullarında ucuz ve daha az kimyasalın kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmıştır (Kılıç et al., 2010).

5. DERİ ENDÜSTRİSİ ARITMA ÇAMURUNDAN KROMUN OKSİDATİF YÖNTEMLE GERİ KAZANMA İŞLEMİNİN ÇEVRESEL ETKİSİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deri üretiminin çevresel etkisine büyük oranda katkıda bulunan kromun, deri endüstrisi arıtma çamurundan geri kazanılarak tekrar kullanılmasıyla, hem çevreye deşarj edilen krom miktarının hem de doğadan özütlenen krom madeni miktarının azaltılmasının amaçlandığı tez kapsamında geliştirilen oksidatif krom geri kazanma işlemi, yaşam döngüsü analizi yöntemiyle incelenmiştir.

5.1. Metodoloji

Deri endüstrisi arıtma çamurlarından krom geri kazanma yöntemi ile kromun geri kazanılmadan deponi alana gönderildiği geleneksel yöntemin, çevresel etkilerinin karşılaştırılması amacıyla Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) metodolojisi kullanılmıştır.

Yaşam döngüsü analizi ISO 14040 standartlarında; amaç ve kapsam tanımı, envanter analizi, etki değerlendirme ve yorumlama olarak tanımlanan ve birbirini takip eden dört ana metodolojik aşamadan oluşmaktadır. Bu dört aşamanın çalışma konusu kapsamında belirlenen tanımları aşağıda yer almaktadır. Bu çalışmada, geleneksel yöneme ilişkin veriler çalışır durumda olan atıksu arıtma tesisinden (AAT) ve çamur kurutma tesisinden toplanmıştır. Çamur arıtma sistemine ilişkin veriler başlıca deneysel çalışmalardan, mevcut tesislerden ve bibliyografik kaynaklardan toplanmıştır. Doğru ve kesin verilerin yokluğunda bazı tahminlerin yapılması gerekli görülmüştür. Yaşam döngüsü analizi GaBi 4 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve çevresel etkiler Leiden Üniversitesi Çevre Bilim Merkezi tarafından geliştirilen, 2001 yılında güncellenmiş CML faktörleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

5.2. Amaç ve Kapsam Tanımı

YDA'nın ilk aşaması, amaç ve kapsamın tanımıdır. Bu çalışmanın amacı; deponi alanlara gönderilmesi öncesinde kromun arıtma çamurlarından geri kazanılmasının, çamurun doğrudan deponi alanlara gönderildiği geleneksel yöntemle karşılaştırılarak çevresel faydalarının saptanmasıdır. Çalışmanın başlangıç noktası, atık suyun arıtılma işlemi olarak seçilmiştir. Analize atık su yönetimi, arıtma çamurunun kurutulması ve deponi alanlarda depolanması evreleri

dahil edilmiştir. Sosyal ve ekonomik yönler çalışma kapsamında değerlendirilmemiştir.

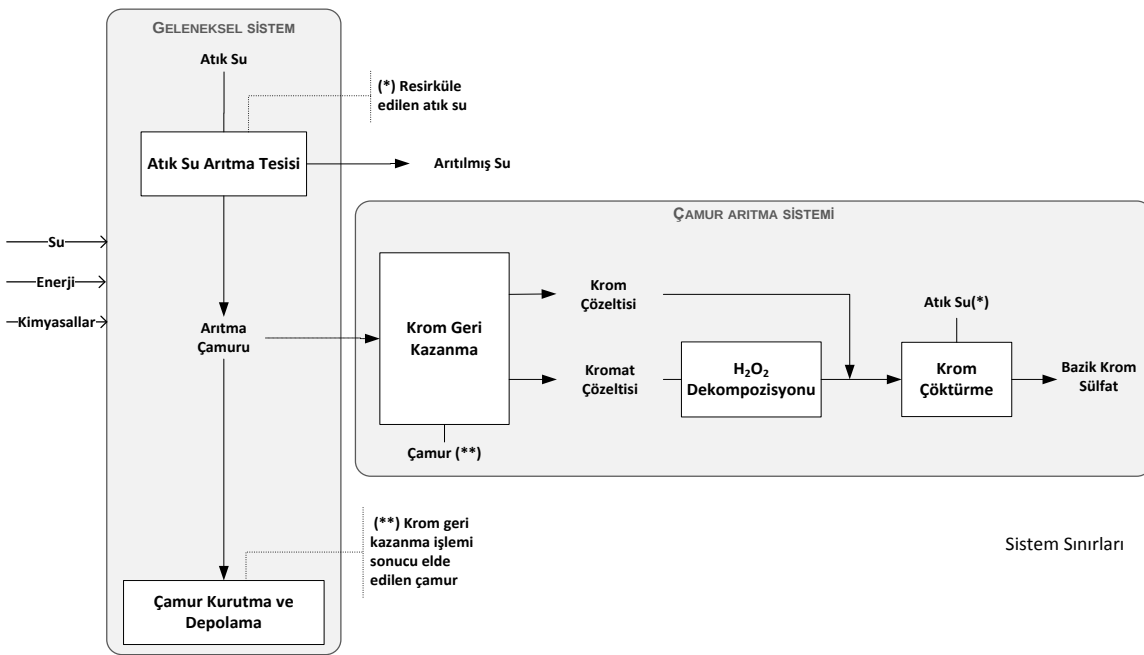
İşlevsel birim çalışılan sistemin temel işlevinin bir ölçüsüdür ve sistemdeki girdi ve çıktıların ilişkilendirilebileceği bir referans noktası sağlar. Çalışılan her iki sistemde de işlev belirli bir ürünün üretilmesiyle değil atığın yönetimiyle ilişkilidir. Bu nedenle gerçekçi verilere dayanan atıksu arıtma tesisinde arıtılan belirli miktardaki atık su girdisi, tercih edilmiştir (McDougall et al., 2001; Suh et al., 2002). Dolayısıyla 100m³ atık suyun arıtılması ve sonrasında arıtma çamurunun bertarafı işlevsel birim olarak kabul edilmiştir. Geleneksel sistemde bu miktardaki atıksuyun arıtılmasıyla %27,8 oranında kuru madde içeren 362,4 kg arıtma çamuru elde edilmektedir. Bu çalışmanın amacı alternatif çamur arıtma senaryolarının kaynak tüketimini, kirletici emisyonlarını ve bunların neden olduğu çevresel etkileri değerlendirmektir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar hangi sistemin daha iyi çevresel performansa sahip olduğunun belirlenmesine katkıda bulunacaktır. Geri kazanılan krom miktarının, önerilen geri kazanma işleminin çevresel etkilerini giderip gidermeyeceğinin değerlendirilmesi çalışmanın spesifik amacıdır. Bu çalışmanın deri endüstrisi arıtma çamuru yönetim stratejilerinin geliştirilmesine katkıda bulunması ve bu aşamadaki karar vericilere yararlı bilgi sağlaması beklenmektedir. Çalışmanın hedef kitlesi bilim adamları, YDA'yı uygulayan araştırmacılar ve deri üretimi atık yönetimindeki karar vericilerdir.

5.3. Sistemin ve Sistem Sınırlarının Tanımlanması

Atıksu arıtma tesisine ilişkin veriler (Igualadina de Depuració i Recuperació, IDR Atıksu Arıtma Tesisi), çamur kurutma tesislerine ait veriler (Jorba Kompostlama Tesisi) ve anaerobik çürütmeye ilişkin veriler (Estació Depuradora d'Aigües Residuals de Manresa, EDAR Atıksu Arıtma Tesisi) Katalonyanın (İspanya) Anoia bölgesinde bulunan çalışır durumdaki tesislerden toplanmıştır. AAT günde 15000 m³ atık su arıtma kapasitesine sahiptir. Arıtma tesisinde tabakhanelerden gelen atıksular yaklaşık 1:7 oranında evsel atık sularla karıştırılarak, günde ortalama 8459m³ atıksu arıtılmaktadır. ATT'de atık su ve çamur olmak üzere iki atık hattı bulunmaktadır. Tesiste oluşan arıtma çamuru kompostlama tesisinde kurutularak deponi alanlara gönderilmektedir.

Alternatif çamur arıtma işlemini değerlendirmek amacıyla çalışma kapsamında iki sistem belirlenmiştir bunlar sırasıyla; *Geleneksel Sistem* ve *Çamur Arıtma Sistemidir*. Analiz kapsamına dahil edilen temel fazlar ve sistem sınırları

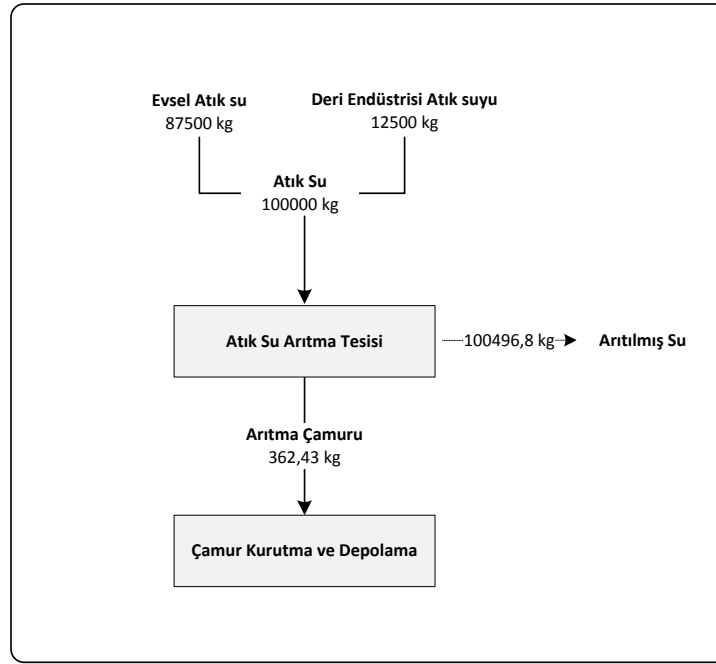
Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Sistem iki ana işlem grubundan oluşmaktadır bunlar; atıksu arıtma işlemleri ve çamur arıtma işlemleridir. Atıksu arıtma işlemlerinin ve çamur kurutma depolama işlemlerinin işlevi her iki sistemde de aynı şekildedir. Çalışmanın sistem sınırları şu şekilde belirlenmiştir: Sistem temel kimyasalların ve elektrik enerjisinin üretimini kapsamaktadır. Çamur arıtma için gerekli tesisin inşaatı, makine aksamı, elektrik tesisatının kurulumu ve ulaştırması sistem sınırları kapsamına alınmamış, sadece işlem aşaması dikkate alınmıştır. Krom geri kazanma ve hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemlerine ait veriler laboratuvar deneylerinden elde edilmiştir.



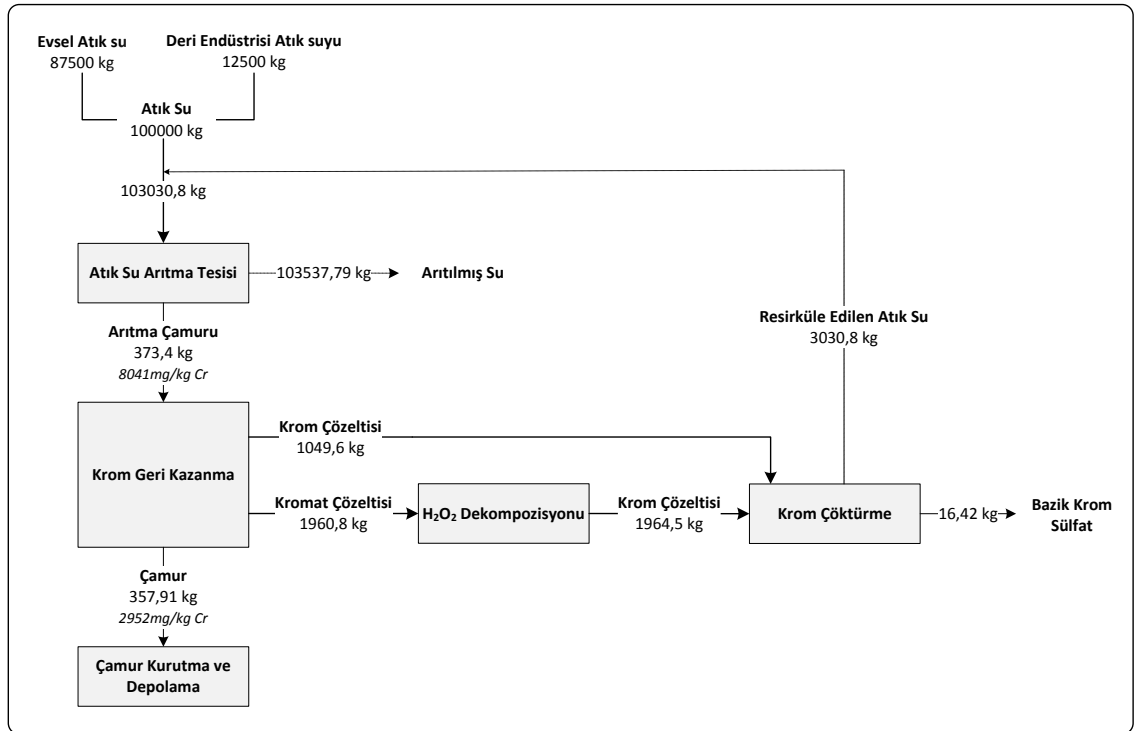
Şekil 5.1 Geleneksel ve çamur arıtma sistemlerinin sınırları.

5.4. Yaşam Döngüsü Envanter Analizi

Yaşam döngüsü envanteri, geleneksel sistem için, deri endüstrisi atık su yönetiminin atıksu arıtma, çamur kurutma ve deponi alanda depolanma fazlarından oluşturulmuştur. Kromun geri kazanıldığı çamur arıtma sisteminde ise bu fazlara ek olarak, krom geri kazanma, hidrojen peroksitin dekompozisyonu ve kromun çöktürülmesi işlemlerine ait veriler de yer almaktadır. Her iki sistemde de çevresel yük işlevsel birime ilişkin olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.2 ve 5.3’te iki sistemin veri akış şemaları gösterilmiştir.



Şekil 5.2 Geleneksel sistemin akış şeması.



Şekil 5.3 Çamur arıtma sisteminin akış şeması.

Sistemlerin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla seçilen etki kategorileri: Enerji Tüketimi (ET), Abiyotik Kaynak Tükenim Potansiyeli (AKTP), Asitleştirme Potansiyeli (AP), Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP), Temiz Su Ekotoksisite Potansiyeli (TSETP), Küresel Isınma Potansiyeli (KIP), İnsan Toksisite Potansiyeli (İTP), Deniz Ekotoksisite Potansiyeli (DETP), Ozon Tükenim Potansiyeli (OTP), Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (FOP) ve Toprak Ekotoksisite Potansiyeli (TETP)'dir.

5.4.1. Atık su arıtma işlemi

AAT fazına ilişkin sistem girdi ve çıktıları Çizelge 5.1'de verilmiştir. AAT fazı ön arıtma, fizikokimyasal arıtma ve biyolojik arıtma işlemlerinden oluşmaktadır. Atık suyun fizikokimyasal arıtımında oluşan birincil çamur ve biyolojik arıtımında oluşan ikincil çamur karıştırılarak, santrifüjle susuzlaştırılmaktadır. Susuzlaştırılan arıtma çamuru, kompostlama tesisinde kurutularak deponi alanlara gönderilmektedir. AAT fazında çalışmanın amacı doğrultusunda kabul edilen varsayımlar aşağıdaki gibidir.

Varsayımlar

- IDR arıtma tesisinde arıtılan atık su, ilave arıtma işlemleri için başka bir AAT'ye gönderildiği için arıtılmış suyun kirliliğe neden olmadığı varsayılmıştır.
- Çöken kumun ve filtre edilen materyallerin kompostlanmadan doğrudan deponi alanlara gönderildiği varsayılmıştır.
- Arıtma işlemlerinde kullanılan köpük kesici maddenin etoksile yağ alkolü esaslı olduğu varsayılmıştır.
- Atıksu arıtımı sırasında kullanılan koku giderici reagent miktarı, işlemde kullanılan toplam kimyasal miktarının %2'sinin altında olduğu için ihmal edilmiştir.
- Arıtma çamurunun mekanik susuzlaştırılması işlemi sırasında kullanılan poliakrilamid polimerinin üretimine ilişkin olarak, akrilamid üretiminde kullanılan polimerlerden biri olan akrilonitril'in üretim verileri dikkate alınmıştır (Hospido et al., 2005). Kamu hizmetlerine ait arkaplan verilerinin ilgili piyasadan elde edilmesi

gerektiği göz önünde bulundurularak elektrik üretimiyle ilgili veriler İspanya elektrik dağıtım sisteminden temin edilmiştir.

Çizelge 5.1 Atıksu arıtma işlemlerine ilişkin girdi ve çıktılar.

Girdi	Birim	Miktar
Atıksu	kg	100000
<i>KOI</i>	mg/L	5030
<i>Krom</i>	mg/L	6,79
Su	kg	758,4
Akrilonitril	kg	3,2
Elektrik enerjisi	MJ	457,1
Köpük kesici madde	kg	0,28
Demir (III) klorür (%40)	kg	11,3
NaOH (%50)	kg	9,1
Çıktı	Birim	Miktar
Çamur (%27,8 k.m.)	kg	362,3
<i>Krom</i>	mg/kg (k.m.)	8041
Katı atık	kg	15,7
Arıtılmış su	kg	100497
<i>KOI</i>	mg/L	243
<i>Krom</i>	mg/L	0,5

5.4.2. Krom geri kazanma işlemi

Deri endüstrisi arıtma çamurlarından kromun geri kazanılması işlemi, çamurların kurutulması ve deponi alanlara gönderilmesi işleminden önce susuzlaştırılmış çamur örnekleriyle gerçekleştirilmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.2). Krom geri kazanma işleminde çamur çözeltisinin karıştırılması ve yıkama çözeltilerinin filtre edilmesi için elektrik enerjisi kullanılmıştır. Çamur çözeltisinin karıştırılması ve filtre edilmesi için gerekli enerji tüketimleri sırasıyla 1,4 kWh/ton kuru çamur (Johansson et al., 2008) ve 52 kWh/ton kuru çamur (Gasafı et al., 2004) olarak kabul edilmiştir. Oksidatif krom geri kazanma işlemine ait envanter verileri (Çizelge 5.2) laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen denemelerden elde edildiği için pilot ölçek ve gerçek üretim boyutlarına uyarlanması durumunda madde tüketimleri ve emisyonlar gibi üretim parametreleri optimize edilecektir. Bu veriler, en kötü durum verileri olarak kabul edilebilir.

Çizelge 5.2 Krom geri kazanma işleminin girdi ve çıktıları.

Girdi	Birim	Miktar
Çamur (% 27,8 k.m.)	kg	373,4
<i>Krom</i>	<i>mg/kg (k.m.)</i>	<i>8041</i>
Su	kg	2767,5
H ₂ O ₂ (%50)	kg	37
Elektrik enerjisi	MJ	19,9
Na ₂ CO ₃	kg	150,5
H ₂ SO ₄ (%96)	kg	95,8

Çıktı	Birim	Miktar
Çamur (% 23,5 k.m.)	kg	357,8
<i>Krom</i>	<i>mg/kg (k.m.)</i>	<i>2951,9</i>
Kromat çözeltisi	kg	1960,3
<i>Krom</i>	<i>mg/L</i>	<i>123,7</i>
Krom çözeltisi	kg	1049,3
<i>Krom</i>	<i>mg/L</i>	<i>346</i>

5.4.3. Hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemi

Hidrojen peroksitin dekompozisyon işlemi, krom geri kazanma işlemini takiben, ilk iki yıkamadan elde edilen kromat çözeltileri karışımıyla gerçekleştirilmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.3). İşlem sonunda tüm Cr(VI)'nın indirgenmiş olması nedeniyle elde edilen çözelti bu aşamadan sonra krom çözeltisi olarak anılmıştır.

Varsayımlar

- Hidrojen peroksitin dekompozisyonu işleminde kromat çözeltilerinin karıştırılması için elektrik enerjisi kullanılmıştır. Bu enerji girdisinin, metre küp atık su başına 0,05 kWh olduğu varsayılmıştır (Remy et al., 2006).
- Bu işlemde katalizör olarak kullanılan Fe₂O₃'ün üretimiyle ilgili veri yokluğu nedeniyle, Fe(III) klorürün üretimine ilişkin veriler kabul edilmiştir.
- Sodyum bisülfid üretiminin çevresel etkisi, kullanılan toplam kimyasal miktarının %1'inden daha az miktarda tüketilmesi nedeniyle ihmal edilmiştir.

Çizelge 5.3 Hidrojen peroksit dekompozisyon işleminin envanter verileri (laboratuvar ölçek).

Girdi	Birim	Miktar
Kromat çözeltisi	kg	1960,8
<i>Krom</i>	<i>mg/L</i>	63,1
H ₂ SO ₄ (%96)	kg	3,8
Demir (III) klorür (%40)	kg	0,5
Elektrik enerjisi	MJ	27,3

Çıktı	Birim	Miktar
Krom çözeltisi	kg	1964,5
<i>Krom</i>	<i>mg/L</i>	62,95

5.4.4. Kromun çöktürülmesi işlemi

Kromun çöktürülmesi işlemine ait veriler, tüketilmiş tabaklama banyolarından bazik krom sülfatın üretildiği gerçek bir endüstriyel tesisten elde edilmiştir (Ros, 1997). Krom çöktürme işlem aşamaları, H₂O₂ dekompozisyon işlemiyle indirgenen kromat çözeltisi ve krom geri kazanma işleminin son yıkama aşamasından elde edilen krom çözeltilerine uyarlanmıştır. Buna göre bu çözeltilerin NaOH kullanılarak Cr(OH)₃ şeklinde çöktürüldüğü, derişik H₂SO₄ ile çözdürüldüğü ve diyatomlu topraktan geçirilerek süzdürülmesi sonucunda bazik krom sülfatın (CrOHSO₄) üretildiği kabul edilmiştir. Endüstriyel tesiste krom çöktürme işlemiyle %33'lük, 1 m³ krom likörü eldesine ilişkin veriler Çizelge 5.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 Krom çöktürme işlemiyle %33'lük, 1 m³ krom likörü eldesine ait envanter verileri (endüstriyel ölçek).

Girdi	Birim	Miktar
Krom çözeltisi	kg	17000
<i>Krom</i>	<i>g/L</i>	2,05
Elektrik enerjisi	MJ	46,9
H ₂ SO ₄ (%96)	kg	130,5
NaOH (%30)	kg	355,1

Çıktı	Birim	Miktar
CrOHSO ₄	kg	1270
<i>Krom</i>	<i>g/L</i>	34,62
Atıksu	kg	16190

Varsayımlar

- Krom çöktürme işlemi sonucunda üretilen atıksuyun sistem sınırları içindeki AAT’de arıtmak üzere resirküle edildiği varsayılmıştır. Bu suyun arıtılmasıyla oluşan ilave çamurun çevresel etkisi de çamur arıtma sisteminin sınırları içinde değerlendirilmiştir.
- Diyatumlu toprakla filtrasyon işlemi sonucu ortaya çıkan atıkların çevresel etkisi, bu atıkların ağırlığına ilişkin verinin yokluğu nedeniyle ihmal edilmiştir.
- Çamur arıtma işlemleri sırasında krom kaybının olmadığı varsayılmıştır.

5.4.5. Bazik krom sülfat üretim işlemi

Kromun çöktürülmesi işlemiyle elde edilen bazik krom sülfatın (BKS), BKS üretimini ve krom madeninin çıkarılmasını önlediği göz önünde bulundurularak, bu üretime ilişkin önlenecek çevresel etkilerin belirlenmesi amacıyla, bu işlemle yıkama sonucu elde edilen krom çözeltilerinden BKS üretildiği varsayılmıştır. Krom madeninin çıkarılmasına ilişkin veriler GaBi veritabanından alınmıştır. BKS üretim işlemlerine ilişkin veriler ise Cromogenia Units SA (Barselona) isimli BKS üretimi yapan bir işletmeye aittir ve Ros’un (1997) çalışmasından elde edilmiştir. Endüstriyel tesiste %33’lük, 20000 litre CrOHSO_4 üretimine ilişkin veriler Çizelge 5.5’te verilmiştir. Bu işlemle elde edilen nihai krom likörün yoğunluğu $1,27 \text{ g/cm}^3$, konsantrasyonu ise $34,62 \text{ gCr/L}$ ’dir.

Çizelge 5.5 Dikromat indirgeme işlemiyle %33’lük, 20000 litre CrOHSO_4 üretimine ilişkin envanter verileri (endüstriyel ölçek).

Girdi	Birim	Miktar
Sodyum dikromat çözeltisi (%32)	kg	5331,07
Krom	g/L	129,9
Metanol	kg	533,1
Elektrik enerjisi	MJ	43,92
H_2SO_4 (%96)	kg	5271,46
Melas	kg	25
Su	kg	17838,2

Çıktı	Birim	Miktar
CrOHSO_4	kg	26660
Krom	g/L	34,62
Buharlaştırılmış su	kg	2325,81

Varsayımlar

- Veri yokluğu ve melasın oldukça az miktarda tüketilmesi nedeniyle melas üretiminin çevresel etkileri ihmal edilmiştir.

5.4.6. Arıtma çamurunun kurutulması ve deponi alanda depolanması işlemi

Çamur kurutma işlemlerinin işlevi, geleneksel ve çamur arıtma sistemlerinde aynıdır. Ancak krom geri kazanma işlemi nedeniyle çamur arıtma sisteminde ortaya çıkan arıtma çamurunun miktarı ve krom içeriği daha düşüktür.

Susuzlaştırılmış çamur Jorba Kompostlama Tesisinde talaş atıklarıyla karıştırılarak aerobik çürütme yöntemiyle kurutulmaktadır. Kompostlama için kullanılan talaş atıklarının %25'i çamurla birlikte deponi alanlara gönderilmekte, %75'i ise kompostlama işleminde tekrar kullanılabilir. Eksilen talaş miktarı, yeni atık talaş girdisiyle tamamlanmaktadır. Genelde 4 hafta olan çamur kurutma işlemi boyunca çamur ve talaş atıkları, aerobik koşullarda 70°C ve üzerindeki sıcaklıklarda su içeriğinin yarısını kaybetmektedir.

Çizelge 5.6 Geleneksel sistemdeki çamur kurutma işlemine ait envanter verileri.

Girdi	Birim	Miktar
Çamur (%27,8 k.m.)	kg	362,4
Krom	mg/kg (k.m.)	8041
Yağmur suyu	kg	1,8
Demir sülfat	kg	1,6
Elektrik enerjisi	MJ	2,8
Atık talaş	kg	642,1
Dizel	kg	0,8
Çıktı	Birim	Miktar
Buharlaştırılmış su	kg	261,5
Kompost (%40 k.m.)	kg	261,5
Krom	mg/kg (k.m.)	4400
Tekrar kullanılan talaş atığı	kg	481,6
Deponi alana gönderilen talaş atığı	kg	160,5
Krom (Deponi alana gönderilen ağır metaller)	kg	2,59E-05
Krom (III) (temiz suya salınan)	kg	1,57E-08
Krom (deniz suyuna salınan)	kg	7,01E-08
Krom (temiz suya salınan)	kg	7,71E-07
Krom (havaya salınan)	kg	5,93E-08
Krom (endüstriyel toprağa salınan)	kg	2,50E-05

Çamur kurutma işlemi için bir yılda kullanılan toplam su miktarı 55m³'tür. Yağmur suları ve kompostlanmış yığınların sızıntı suları toplanarak, yığınların nem miktarını arttırmak amacıyla yeniden kullanılmaktadır. Ulaştırma için kullanılan dizel yakıtın çevresel etkilerini değerlendirmek için Avrupa Birliği profiline ait veriler kullanılmıştır.

Deponi alanda depolama fazıyla ilgili işlem yapısı ve veriler GaBi yazılımı veri tabanından elde edilmiştir. GaBi veri tabanında yer alan deponi alanda depolanma işlemi evsel atıkların depolanma işlemidir ve havaya, suya ve toprağa krom salımıyla ilgili veriler bulunmaktadır. Ancak çalışmamızda deri endüstrisi arıtma çamuruyla birlikte deponi alana ilave kromun gönderildiği dikkate alınarak, bu krom miktarı hesaplanan oranlara göre veri tabanında yer alan kaynaklara emisyon olarak atanmıştır. Bu veriler aynı zamanda deponi alanda enerji geri kazanımına ilişkin veriler de içermektedir. Sözü geçen enerji geri kazanımı, çamur kurutma işlemi sırasında organik madde içeriğinin aerobik koşullar altında CO₂'ye dönüştürülmüş olması (Spanos et al., 1998) nedeniyle çalışmamız için geçerli değildir, dolayısıyla enerji geri kazanımıyla ilgili veriler ihmal edilmiştir. Aynı nedenden ötürü, depolama işlemi sırasında NO₂ ve CH₄ emisyonları verilerden çıkarılmalı ve sadece CO₂ emisyonları dikkate alınmalıdır. Ancak depolama işlem verilerinin GaBi veri tabanından sağlanması ve aerobik çürütme işlemine ilişkin spesifik ve kesin verilerin yokluğu nedeniyle bu emisyonlar çamur kurutma ve depolama fazlarında değerlendirmeye alınmıştır.

5.5. Etki Değerlendirme Sonuçları ve Yorumlama

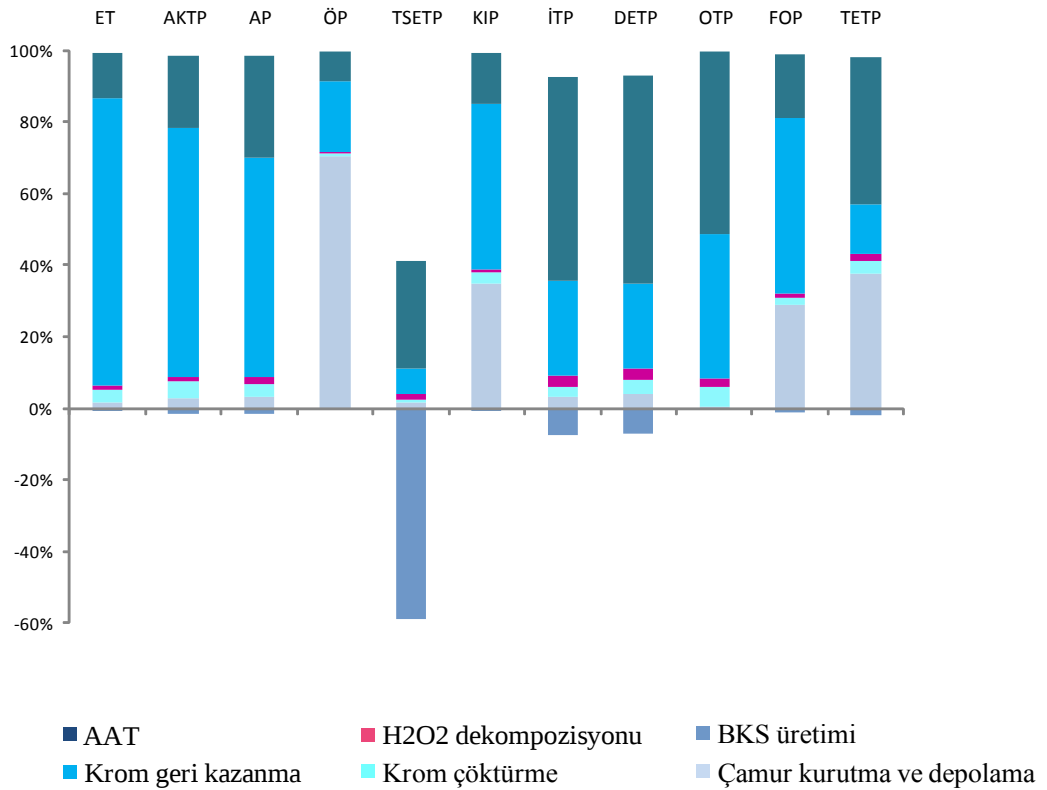
Yaşam döngüsü analizinin bu aşamasında envanter analizinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Etki değerlendirme evresi karakterizasyon aşamasına kadar gerçekleştirilmiş, etki değerlerinin normalizasyonu veya ağırlıklandırılması yapılmamıştır. Potansiyel çevre etkilerinin hesaplanması için GaBi 4.0 yazılımı ve CML 2001 etki değerlendirme metodolojisi kullanılmıştır.

Önerilen çamur arıtma işlemlerine ilişkin verilerde duyarlılık analizi yapılmıştır. Su tüketiminin azaltılması, krom geri kazanma işleminde ticari kimyasal ürünler yerine yan ürünlerin kullanılması ve krom geri kazanma işlemi öncesi çamurun anaerobik çürütülmesi gibi farklı parametrelerin sistemin çevresel yükü üzerindeki etkileri analiz edilmiştir.

5.5.1.Çamur arıtma sisteminin çevresel etki değerlendirmesi: Sonuçlar ve Tartışma

Önerilen çamur arıtma sistemi kromun geri kazanılmasını ve BKS'in üretilmesini sağlamaktadır. Bu durum çamur depolama alanlarına daha az miktarda kromun gönderilmesi nedeniyle çevresel ve ekonomik fayda sağlamaktadır. Ayrıca, geri kazanılan kromla elde edilen BKS, aynı miktarda BKS üretilmesi için gerekli hammadde ve kimyasal tüketimini önlediği için ilgili etki kategorilerine olan çevresel katkıyı da ortadan kaldırmaktadır.

Bu bölümde, önerilen sistemde çevresel açıdan sorunlu noktaların belirlenmesi amacıyla çamur arıtma sistemindeki her işlem basamağının potansiyel çevresel etkileri değerlendirilmiştir. Her bir aşamanın, toplam çevresel yüke olan oransal katkısı Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 Çamur arıtma işlem basamaklarının çevresel etki kategorilerine oransal katkısı

Çamur arıtma sisteminde AAT, krom geri kazanma işlemi, çamurun kurutulması ve depolanması çevreyi en olumsuz etkileyen fazlar iken diğer

işlemlerin etkisinin daha az olduğu görülmektedir. BKS üretiminin önlenmesiyle sağlanan çevresel faydaların özellikle TSETP kategorisindeki çevresel katkısı %60 oranında düşürmesi nedeniyle dikkate değer düzeyde olduğu gözlenmektedir.

Krom çöktürme işleminin etki kategorilerinin çoğuna toplam katkısının %5'i geçmemesi nedeniyle sistemdeki en az kirletici işlem basamağı olduğu saptanmıştır, Çizelge 5.4'te etki kategorilerinin niceliksel sonuçları ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.4 Çamur arıtma sisteminin çevresel etki değerlendirme sonuçları.

Etki Kategorileri	AAT	Krom geri kazanma	H ₂ O ₂ dekompozisyonu	Krom çöktürme	BKS üretimi (Önlenen)	Çamur kurutma ve depolama	TOPLAM
ET [MJ]	800,16 %13	4989,02 %81	64,67 %1	234,86 %4	-47,93 -%1	92,51 %2	6133,28
AKTP [kg Sb-Eşdeğer]	0,72 %21	2,45 %71	0,05 %1	0,17 %5	-0,05 -%2	0,09 %3	-3,44
AP [kg SO ₂ -Eşdeğer]	0,75 %30	1,60 %63	0,06 %2	0,09 %3	-0,04 -%2	0,09 %3	2,54
ÖP [kg Fosfat-Eşdeğer]	6,4E-02 %8	1,6E-01 %20	2,1E-03 %0	7,0E-03 %1	-5,6E-01 %0	3,6E-03 %71	7,82E-01
TSETP [kg DCB-Eşdeğer]	2,25 %173	0,54 %41	0,11 %8	0,05 %4	-4,36 -%336	0,13 %10	-1,30
KIP [kg CO ₂ -Eşdeğer]	129,02 %14	421,31 %47	6,27 %1	30,01 %3	-6,64 -%1	315,24 %35	895,21
İTP [kg DCB-Eşdeğer]	16,91 %67	7,94 %31	0,93 %4	0,88 %3	-2,21 -%9	0,89 %4	25,34
DETP [kg DCB-Eşdeğer]	35445,95 %68	14249,52 %27	2051,03 %4	2319,21 %4	-4280,23 -%8	2445,27 %5	52230,76
OTP [kg R11-Eşdeğer]	3,55E-05 %51	2,81E-05 %41	1,72E-06 %2	3,78E-06 %5	-4,14E-07 -%1	3,72E-07 %1	6,91E-05
FOP [kg Eten-Eşdeğer]	5,45E-02 %18	1,51E-01 %50	3,91E-03 %1	6,68E-03 %2	-8,85E-02 -%1	3,27E-03 %29	3,01E-01
TETP [kg DCB-Eşdeğer]	0,56 %43	0,18 %14	0,03 %2	0,05 %4	-0,02 -%2	0,50 %39	1,29

Enerji Tüketimi (ET)

Çamur arıtma sisteminde tüketilen enerjinin %91'inin krom geri kazanma işleminde kullanılan materyallerin üretimine, %6,6'sının ise AAT'deki doğrudan kullanıma bağlı olduğu saptanmıştır. Materyaller arasında enerji tüketimine katkısı en yüksek olan sodyum karbonat ve H_2O_2 'in katkılarının sırasıyla %40 ve %23 olduğu belirlenmiştir. Çamur kurutma fazında, ulaştırma amacıyla kullanılan dizelin enerji tüketimine katkısının sadece %1 olduğu bulunmuştur.

Abiyotik Kaynakların Tükenim Potansiyeli (AKTP)

Çizelge 5.4'te görüldüğü üzere çamur arıtma sistemindeki çoğu fazın abiyotik kaynak tükenim potansiyeli etki kategorisi üzerinde olumsuz etkisi bulunmaktadır. Özellikle krom geri kazanma işleminin bu kategoriye katkısının %71 olması ve bu katkının %36,2'sine sodyum karbonat kullanımının neden olması dikkat çekicidir. Bu kategoriye önemli katkıda bulunan bir diğer aşama AAT fazıdır. Bu fazdaki elektrik tüketiminin, elektrik üretimi için kullanılan petrol, doğal gaz ve kömür gibi hammaddelerin çıkarılma işlemleri nedeniyle AKTP kategorisindeki toplam etkinin %20'sinden sorumlu olduğu tespit edilmiştir (Gallego et al., 2008).

Asitleştirme Potansiyeli (AP)

Krom geri kazanma işleminin, başlıca sodyum karbonat ve sülfürik asit kullanımından kaynaklanan asitleştirme potansiyelinin ilgili kategoriye katkısı yaklaşık %63 olarak bulunmuştur. Toplam etkinin %24,6'sı oranında katkıda bulunan elektrik tüketimi nedeniyle, AAT bu kategoriye katkıda bulunan ikinci önemli fazdır.

Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP)

Çamur kurutma ve depolama fazının ötrofikasyon etki kategorisine, toplam etkinin %71'ini oluşturan katkısının başlıca nedeni depolanmış çamurlardan salınan emisyonlardır. Bu kategoriye katkıda bulunan bir diğer aşama krom geri kazanma işlemidir. Krom geri kazanma işleminin %20 oranındaki katkısından, bu işlemdeki sodyum karbonat kullanımının sorumlu olduğu tespit edilmiştir. AAT fazı göz önünde bulundurulduğunda toplam ÖP etkisinin %6'sını oluşturan çevresel etkinin başlıca nedeni asitleştirme potansiyel kategorisinde de olduğu gibi bu fazdaki elektrik tüketimidir.

Temiz Su Ekotoksosite Potansiyeli (TSETP)

BKS üretim işlemiyle, krom madeninin çıkarılmasının ve sodyum dikromatın üretiminin önlenmesi, TSETP kategorisindeki önemli çevresel faydanın sağlanmasında belirleyici bir faktördür. Diğer yandan AAT fazında kullanılan demir(III)klorit olumsuz çevresel etkisi nedeniyle, bu fazın toplam etkiye katkısının %78 olduğu bulunmuştur. H₂O₂ dekompozisyon işleminin diğer etki kategorilerine olan katkısı göz önünde bulundurulduğunda TSETP kategorisine olan %8'lik katkısının, NaOH kullanımı nedeniyle diğerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Krom geri kazanma işleminde bu kategoriye katkıda bulunan başlıca materyallerin hidrojen peroksit ve sülfürik asit üretimi olduğu ve katkılarının toplamının %32,8'e karşılık geldiği saptanmıştır.

Küresel Isınma Potansiyeli (KIP)

KIP kategorisindeki en büyük paya %47'lik oranla krom geri kazanma işleminin sahip olduğu saptanmıştır. Krom geri kazanma işleminde kullanılan sodyum karbonat bu katkının %33,8'ini oluşturmaktadır. AAT fazında tüketilen elektriğin üretim aşamalarında salınan emisyonlar, KIP kategorisine olan katkıyı %8,96 oranında arttırmıştır. Çamur kurutma ve depolama fazında ise KIP kategorisindeki etkinin %35'inden çamurun depolanması sırasında salınan emisyonların sorumlu olduğu tespit edilmiştir.

İnsan Toksisite Potansiyeli (İTP)

AAT fazından kaynaklanan insan toksisite potansiyeli yaklaşık %67 iken krom geri kazanma işleminin toplam etkisi %31'e karşılık gelmektedir. AAT fazının İTP etkisine katkıda bulunan başlıca faktörlerin demir(III)klorit kullanımı ve elektrik tüketimi olduğu tespit edilmiştir. Sülfürik asit ve sodyum karbonat kullanımı krom geri kazanma işleminin insan toksisite potansiyeline toplam %22,3 oranında katkıda bulunmaktadır. Ancak, BKS üretiminin çevresel fayda sağlaması nedeniyle çamur arıtma sisteminin toplam İTP etkisini %9 oranında azalttığı saptanmıştır.

Deniz Ekotoksosite Potansiyeli (DETP)

DETP kategorisine en fazla katkıda bulunan fazlar, İTP kategorisine benzer bir şekilde, elektrik tüketimi (%50,3) ve demir klorür kullanımı (%14,9) nedeniyle toplam etkiye %68 oranında katkıda bulunan AAT fazı ile sodyum karbonat (%17,55) ve sülfürik asit (%9,9) kullanımı nedeniyle toplam etkiye %27 oranında katkıda bulunan krom geri kazanma fazıdır. Bunun yanı sıra BKS üretimiyle önlenen sodyum dikromat üretimi, DETP kategorisindeki toplam etkiyi %8 kadar azaltmaktadır.

Ozon Tükenim Potansiyeli (OTP)

AAT fazının diğer fazlara nazaran daha yüksek olan ve toplam etkinin %51'ine karşılık gelen OTP değeri büyük ölçüde tesisteki demir klorür kullanımından ve elektrik tüketiminden kaynaklanmaktadır. İkinci en önemli faz, H₂O₂ üretimi nedeniyle, toplam etkiye %35,67 oranında katkıda bulunan krom geri kazanma işlemidir. Sodyum hidroksit kullanımı nedeniyle krom çöktürme işleminin, TSETP kategorisinden sonra %5'lik bir oranla en fazla katkıda bulunduğu kategorinin OTP olduğu saptanmıştır.

Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (FOP)

FOP kategorisindeki etkinin %50'sinden krom geri kazanma işlemi sorumludur, bu katkının %29,5'i aşamadaki sodyum karbonat kullanımından kaynaklanmaktadır. Ötrofikasyon kategorisinde olduğu gibi, çamurun kurutulması ve depolanması fazının FOP kategorisine %29 oranındaki katkısının başlıca nedeni çamurların depolanması sırasında salınan emisyonlardır. AAT fazı değerlendirildiğinde bu etki kategorisine en çok katkıda bulunan birinci faktör %12,4 katkıyla elektrik üretimi, ikincisi ise %2,16 katkıyla akrilonitril üretimidir.

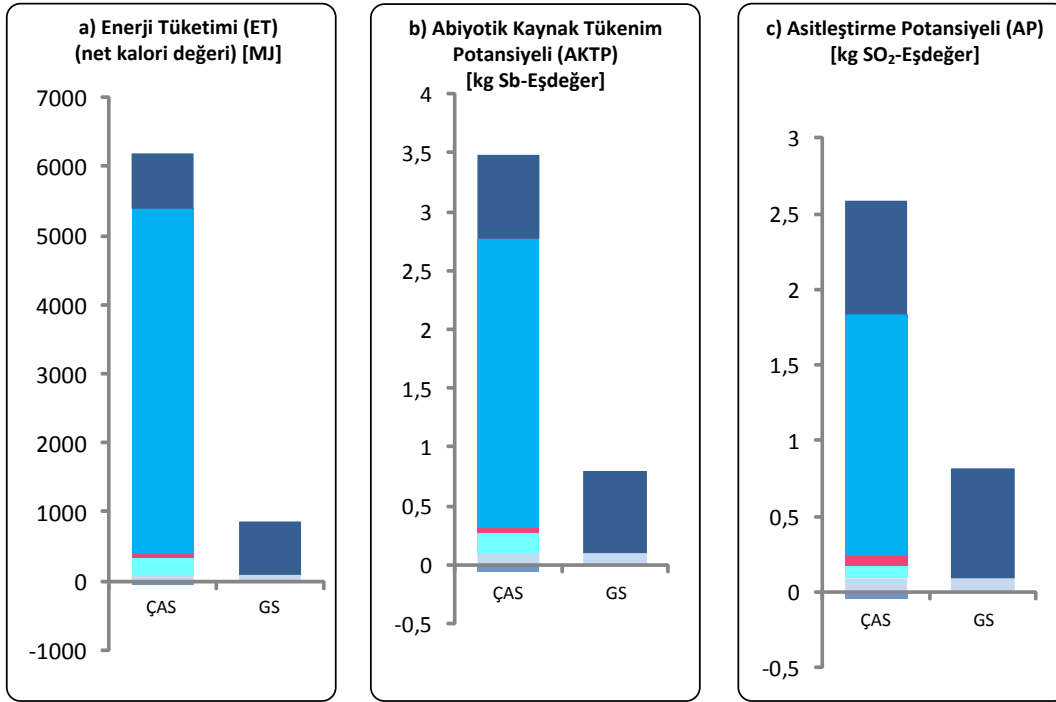
Toprak Ekotoksosite Potansiyeli (TETP)

AAT fazı TETP etki kategorisine yaptığı %43 oranındaki katkıyla sistemdeki en yüksek toprak ekotoksosite değerine sahiptir. Bu etkinin AAT fazında kullanılan demir klorürün üretiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. AAT'yi takiben bu kategoriye en fazla katkıda bulunan ikinci faz %39'luk bir paya sahip olan çamur kurutma ve depolama fazıdır. Bu katkının, birçok kategoride olduğu gibi çamurun depolanması sırasında salınan emisyonlardan ileri geldiği saptanmıştır. Krom geri

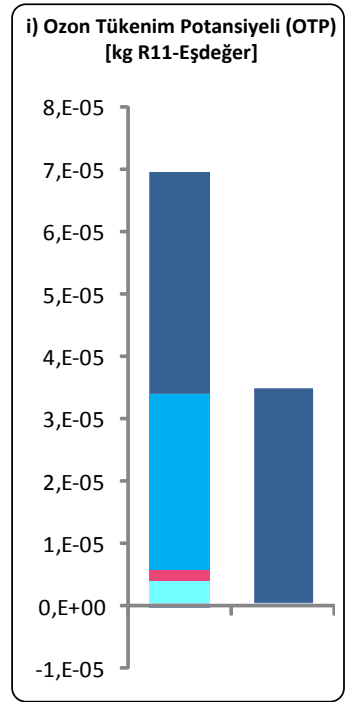
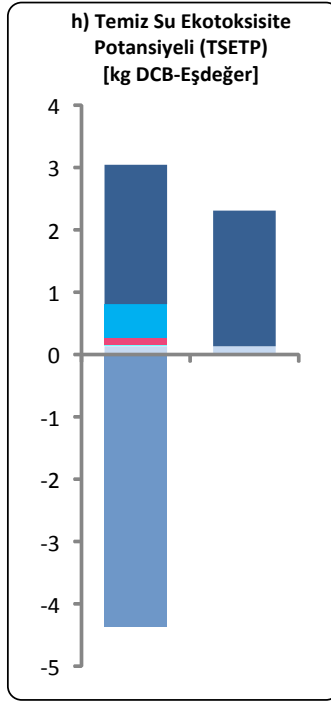
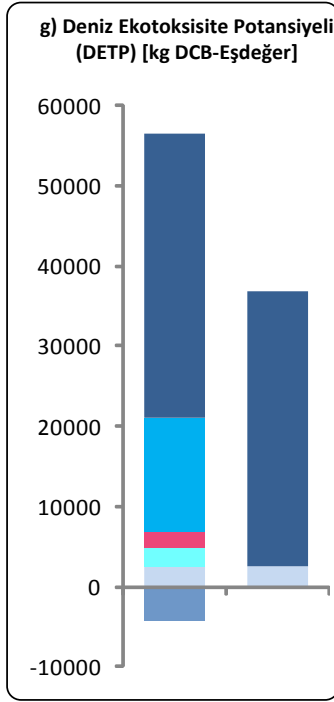
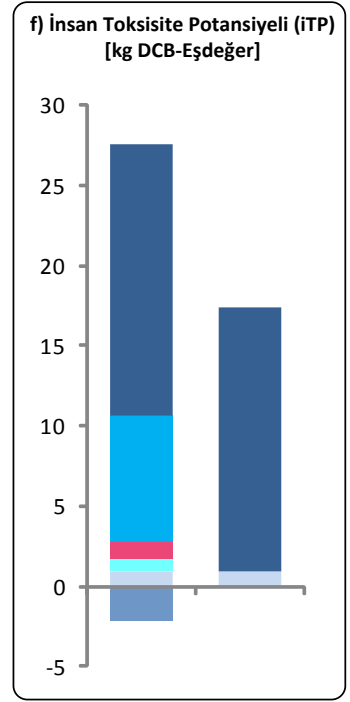
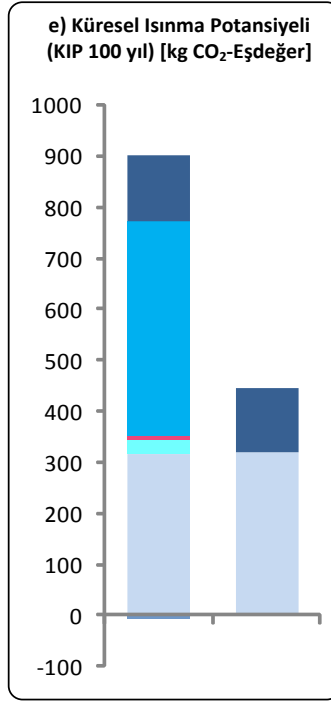
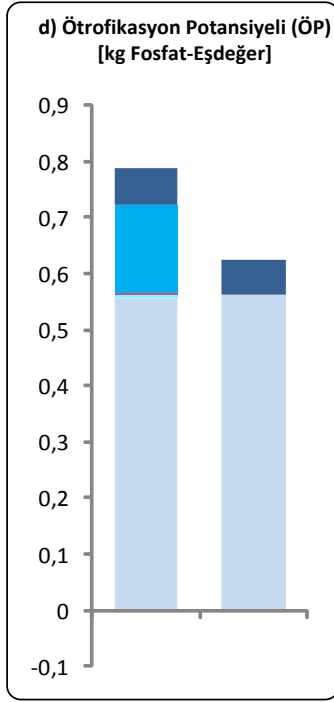
kazanma fazının TETP kategorisine gerçekleştirdiği %8'lik katkının sülfürik asit tüketiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

5.5.2.Çamur arıtma ve geleneksel sistemin çevresel etkilerinin karşılaştırması: Sonuçlar ve Tartışma

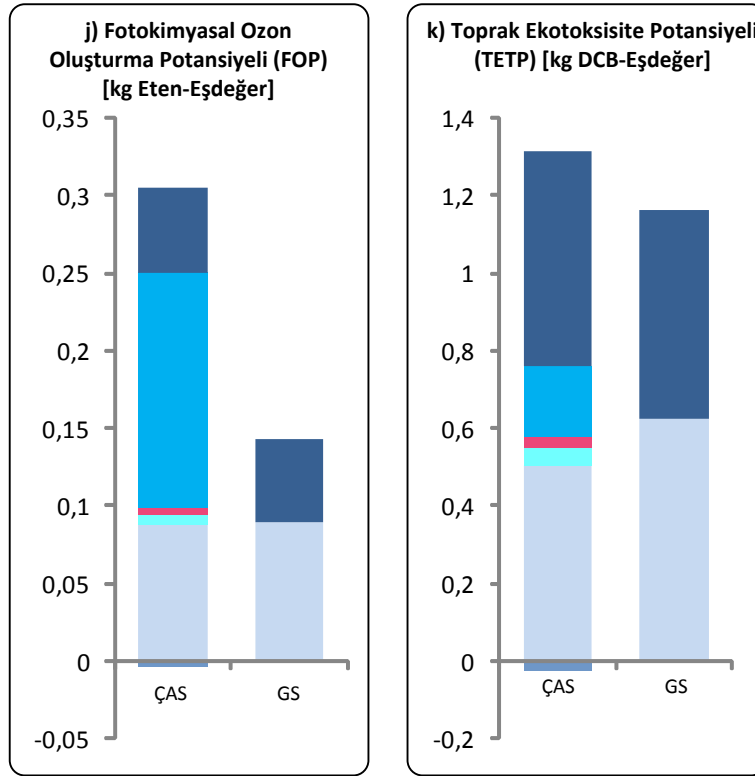
Bu bölümde çamur arıtma sistemi ile geleneksel sistemin çevresel etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Atık su arıtma ve çamur arıtma işlemleri olmak üzere iki ana işlem grubundan oluşan geleneksel sistem ile bu ana gruplara ilaveten kromun geri kazanma, alt grup işlemlerinden oluşan çamur arıtma sistemindeki her fazın katkısını gösteren etki değerlendirme sonuçları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



■ AAT ■ H2O2 dekompozisyonu ■ BKS üretimi
■ Krom geri kazanma ■ Krom çöktürme ■ Çamur kurutma ve depolama



■ AAT
 ■ H2O2 dekompozisyonu
 ■ BKS üretimi
■ Krom geri kazanma
 ■ Krom çöktürme
 ■ Çamur kurutma ve depolama



■ AAT
■ Krom geri kazanma
■ H2O2 dekompozisyonu
■ Krom çöktürme
■ BKS üretimi
■ Çamur kurutma ve depolama

Şekil 5.5 Çamur arıtma sistemi (ÇAS) ve geleneksel sistemine (GS) ait alt grup işlemlerinin etki kategorilerine oransal katkısı a) ET, b) AKTP, c) AP, d) ÖP, e) TSETP, f) KIP, g) İTP, h) DETP, i) OTP, j) FOP, k) TETP.

AAT ve çamur kurutma ve depolama fazının, etki kategorilerinin çoğuna katkısı, TETP dışındaki kategorilerde benzer şekildedir. TETP kategorisinde geleneksel sistemdeki çamur kurutma ve depolama fazının çevresel etkisi, kromun deponi alanlara gönderilmesi nedeniyle çamur arıtma sisteminden daha yüksektir (Milà i Canals et al., 2002). Çamur arıtma sisteminde sülfürik asit, sodyum karbonat ve hidrojen peroksit gibi kimyasalların tüketiminin geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında, birçok etki kategorisinde ilave katkıya neden olduğu saptanmıştır. ET, AKTP ve AP kategorileri, bu kategorilerdeki toplam etkinin sırasıyla %605, %332 ve %212 kadar artması nedeniyle bu katkıdan en fazla etkilenen kategorilerdir. Krom geri kazanma işleminde kullanılan kimyasalların üretimine ilişkin çevresel etkiler, çamur arıtma sisteminin KIP, FOP ve OTP kategorilerindeki etkisini ikiye katlarken, DETP ve İTP kategorilerini daha az etkileyerek sırasıyla %42 ve %46'lık artışa neden olmuştur.

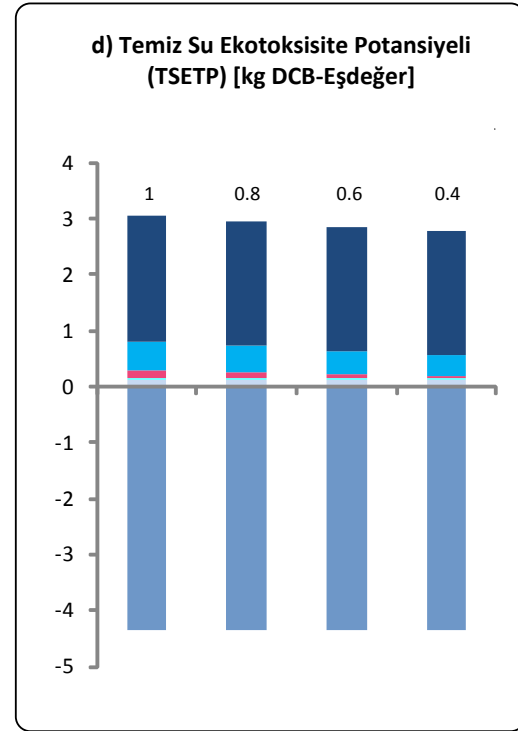
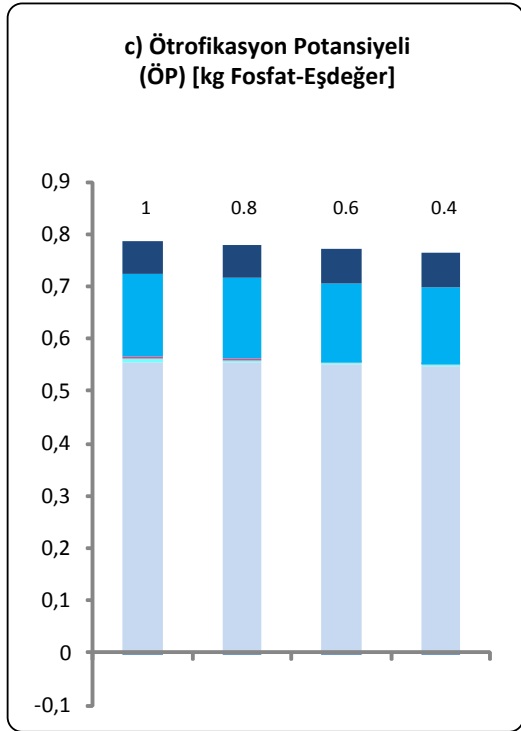
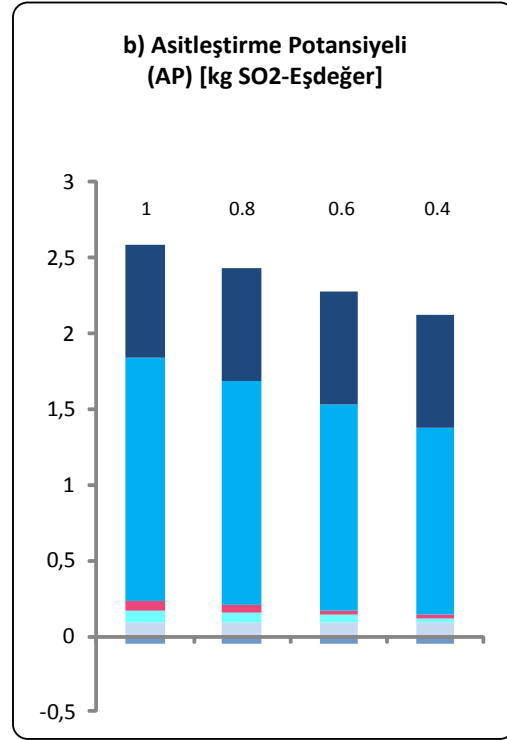
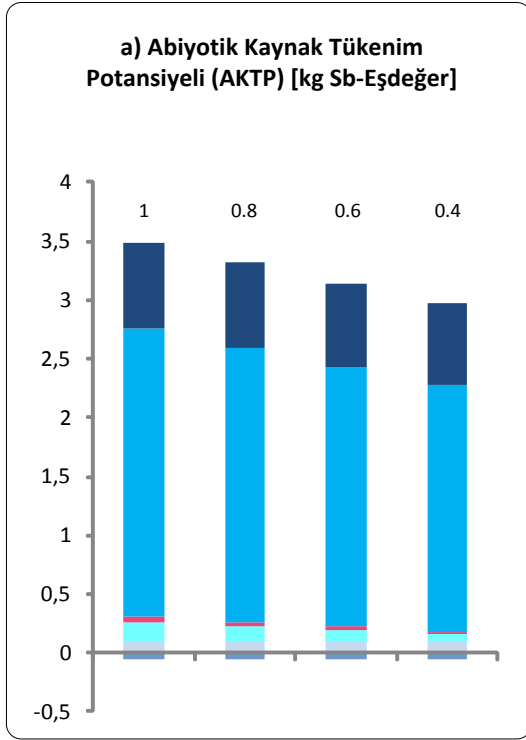
Diğer yandan, çamur arıtma sistemi BKS üretiminin önemli ölçüde çevresel fayda sağlaması nedeniyle, TSETP kategorisine olan toplam etkiyi geleneksel sisteme göre %156 oranında azaltmıştır. ÖP ve TETP kategorilerine katkıda bulunan fazların AAT ile çamur kurutma ve depolama fazı olması nedeniyle çamur arıtma işlemlerinden en az etkilenen kategoriler olduğu saptanmıştır. Bu kategorilerdeki etki geleneksel sistemle karşılaştırıldığında sırasıyla %25 ve %11 oranında artmıştır.

Ulaşılan sonuçlar değerlendirildiğinde çamur arıtma sisteminde, kategorilerin büyük bir kısmına katkıda bulunan, işlemlerde kullanılan kimyasalların tüketim miktarı ve üretim işlemleri gibi çevresel açıdan sorunlu noktaların varlığı saptanmıştır. Çamur arıtma sistemi geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında, çamur arıtma sisteminin genelde daha fazla çevresel yüke sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu tür bir sonuç, işlemlerde kullanılan su ve yüksek miktarda tüketilen kimyasallara nazaran daha düşük konsantrasyonda BKS üretimi göz önünde bulundurulduğunda beklenmedik bir sonuç değildir. Bundan sonraki bölümde çamur arıtma işleminin çevresel yükünün azaltılması için gerçekleştirilebilecek iyileştirme olanakları uygulanmış ve değerlendirilmiştir.

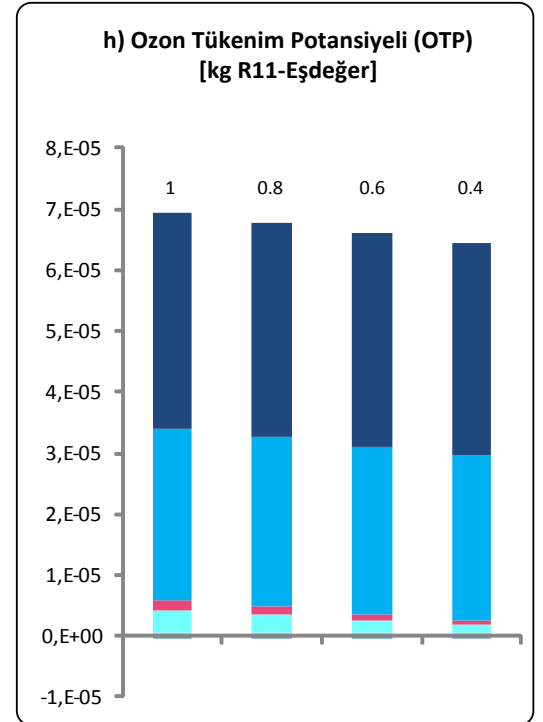
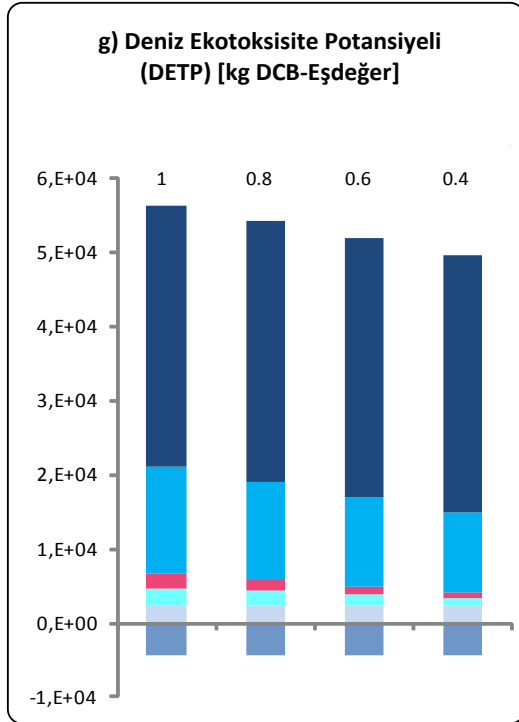
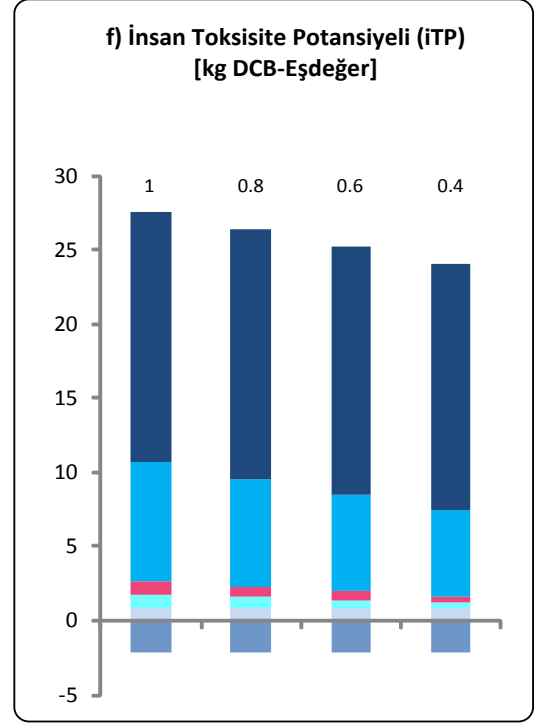
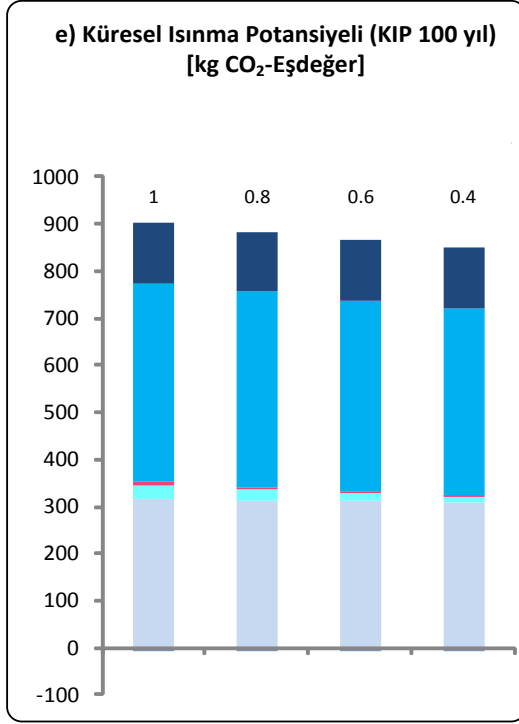
5.5.3. Çamur arıtma işleminin çevresel etkisini iyileştirme olanaklarının değerlendirilmesi

5.5.3.1. Su tüketiminin azaltılması: Sonuçlar ve Tartışma

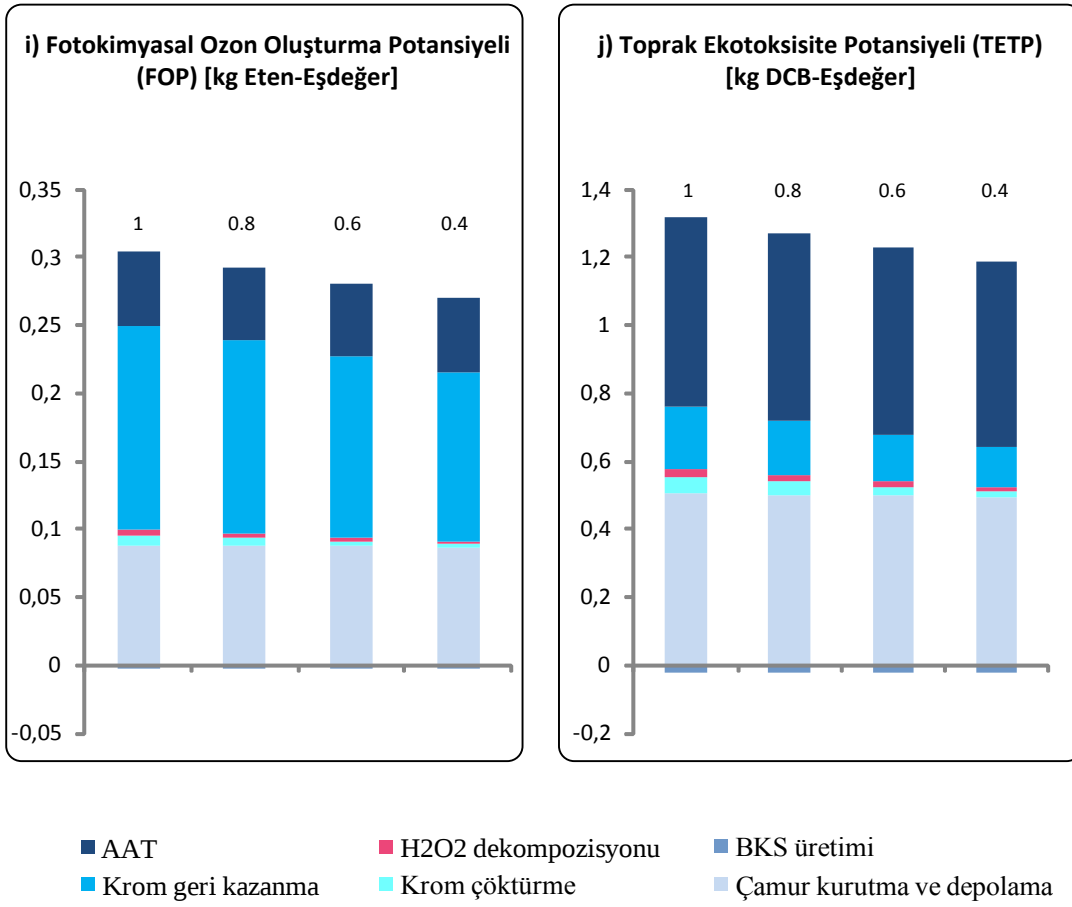
Krom geri kazanma aşamasının pilot ölçek veya gerçek üretim boyutlarına uyarlanması durumunda işlem parametrelerinde optimizasyon yapılması ve su tüketim ölçeğinin düşürülmesi gerekliliği göz önünde bulundurularak farklı su tüketim parametreleri kullanılarak duyarlılık analizi gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde krom geri kazanma işlemindeki su kullanımının %20, %40 ve %60 oranında azaltılmasının, yaşam döngüsü etki değerlendirme sonuçlarında neden olduğu değişim değerlendirilecektir. Su miktarının azaltılma oranlarını temsilen dört farklı ölçek parametresi belirlenmiştir. Bunlar sırasıyla, (i) 1: su miktarının azaltılmadığı tam ölçek, (ii) 0.8: su miktarının %20 oranında azaltıldığı ölçek, (iii) 0.6: su miktarının %40 oranında azaltıldığı ölçek, (iv) 0.4: su miktarının %60 oranında azaltıldığı ölçek olarak tanımlanmıştır. Etki değerlendirme sonuçlarının, farklı ölçeklerde işlem suyu kullanımına bağlı olarak değişimi Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



■ AAT
 ■ Krom geri kazanma
 ■ H2O2 dekompozisyonu
 ■ Krom çöktürme
 ■ BKS üretimi
 ■ Çamur kurutma ve depolama



■ AAT
 ■ Krom geri kazanma
 ■ H2O2 dekompozisyonu
 ■ Krom çöktürme
 ■ BKS üretimi
 ■ Çamur kurutma ve depolama



Şekil 5.6 Değişen su kullanım miktarının çamur arıtma sistemi etki değerlendirme sonuçlarına etkisi a) AKTP, b) AP, c) ÖP, d) TSETP, e) KIP, f) İTP g) DETP, h) OTP, i) FOP, j) TETP; 1:%100; 0.8:%80; 0.6:%60; 0.4:%40 su kullanımı.

Beklendiği üzere, su kullanım ölçeğinin düşürülmesi, işlemlerde kullanılan kimyasalların tüketimini de azaltması nedeniyle çamur arıtma sisteminin çevresel performansını iyileştirmektedir. Su kullanımının %60 oranında azaltılması, özellikle TSETP kategorisinde çevresel fayda sağlayarak, bu kategorideki etkiyi %22 oranında azaltmıştır. Asitleştirme potansiyeli, abiyotik kaynak tükenim potansiyeli ve insan toksisite potansiyeli TSETP kategorisinden sonra olumlu etkilenen diğer kategorilerdir, çevresel etkileri sırasıyla %18, %15 ve %14 oranında iyileşmiştir. Bununla birlikte, su tüketiminin azaltılması ÖP, KIP ve OTP etki kategorilerinde %7'den daha çok olmayan değişimlere neden olmuştur. Çamur arıtma sisteminde bu değişimden en az etkilenen fazlar AAT ile çamur kurutma ve depolama fazlarıdır. Bunun nedeninin, 1000 m³ olarak belirlenen işlevsel birim göz önünde bulundurulduğunda AAT'de arıtılan atıksu miktarının çok küçük ölçüde değişmesi olduğu saptanmıştır. Su ölçeği parametresinin 0.6 ve 0.4 olarak seçilmesi durumunda dahi, bu iki fazın etki kategorilerine katkısı sırasıyla %1 ve %2'den daha fazla iyileşmemiştir.

5.5.3.2. Krom geri kazanma işleminde kimyasal yerine yan ürünlerin kullanılması: Sonuçlar ve Tartışma

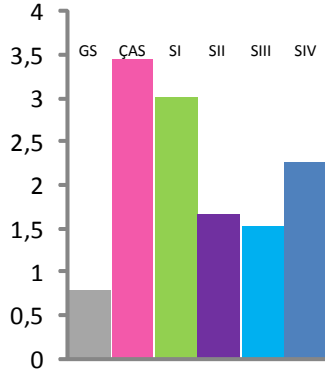
Krom geri kazanma işleminde ticari sodyum karbonat ve sülfürik asitin yerine endüstriyel atık veya yan ürünlerin kullanıldığı varsayılarak, bu parametre değişikliğinin krom geri kazanma işleminin çevresel profili üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Sodyum karbonatın hidrojen üretme reaksiyonunun atık ürünüyle, sülfürik asitin ise paslanmaz metal endüstrisi yan ürünüyle ikame edildiği bir senaryo oluşturulmuştur. Buna ek olarak, hem işlemdeki su tüketiminin %50 oranında azaltıldığı hem de kimyasal ürünler yerine yan ürünlerin kullanıldığı kümülatif bir senaryo oluşturularak, değerlendirilmiştir (Şekil 5.7).

Ticari kimyasal ürünlerin yan ürünlerle ikame edilmesi, krom geri kazanma işleminin bazı etki kategorilerindeki etki payında, kimyasalların üretiminin önlenmesi nedeniyle önemli oranda azalma sağlamıştır. Bu iyileştirmeden en fazla etkilenen AKTP ve AP kategorilerindeki etki sırasıyla %52 ve %56 oranında azalmıştır.

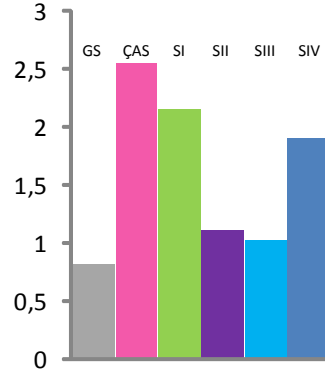
Yan ürün kullanımı ve su tüketiminin %50 oranında azaltılmasını öngören kümülatif senaryo en iyi çevresel performansı göstermiş ve yan ürün kullanım senaryosuna ilişkin sonuçları daha da iyileştirmiştir. Bu senaryoyla TSETP ve TETP kategorilerinde geleneksel sistemden daha düşük etki değerlerine ulaşılmış ve OTP ile AKTP dışındaki diğer birçok kategoride de geleneksel sisteme benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Bu bulgulardan hareketle, krom geri kazanma işleminde yan ürünlerin kullanımının çevresel fayda sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Yan ürün kullanımına ilaveten işlemde su tüketiminin yarıya indirilmesinin, krom geri kazanma işlemine ilişkin etkileri %60'a varan oranlarda azalttığı ve arıtma çamurunun doğrudan deponi alana gönderilmesinden daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır.

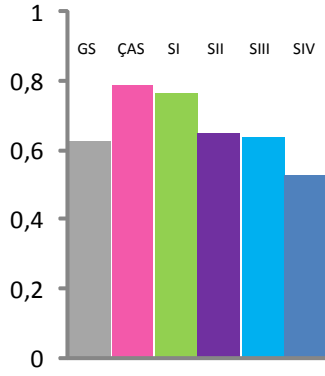
a) Abiyotik Kaynak Tükenim Potansiyeli (AKTP) [kg Sb-Eşdeğer]



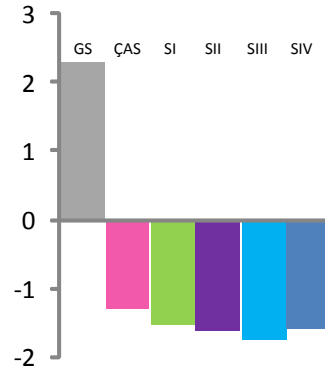
b) Asitleştirme Potansiyeli (AP) [kg SO₂-Eşdeğer]



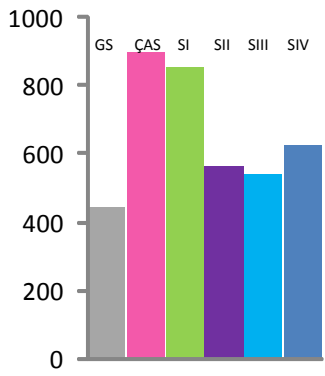
c) Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP) [kg Fosfat-Eşdeğer]



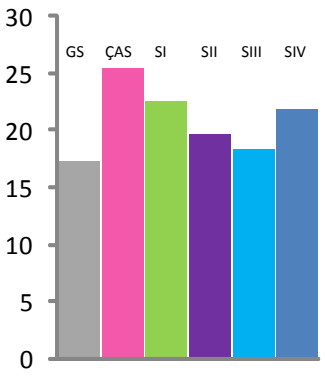
d) Temiz Su Ekotoksisite Potansiyeli (TSETP) [kg DCB-Eşdeğer]



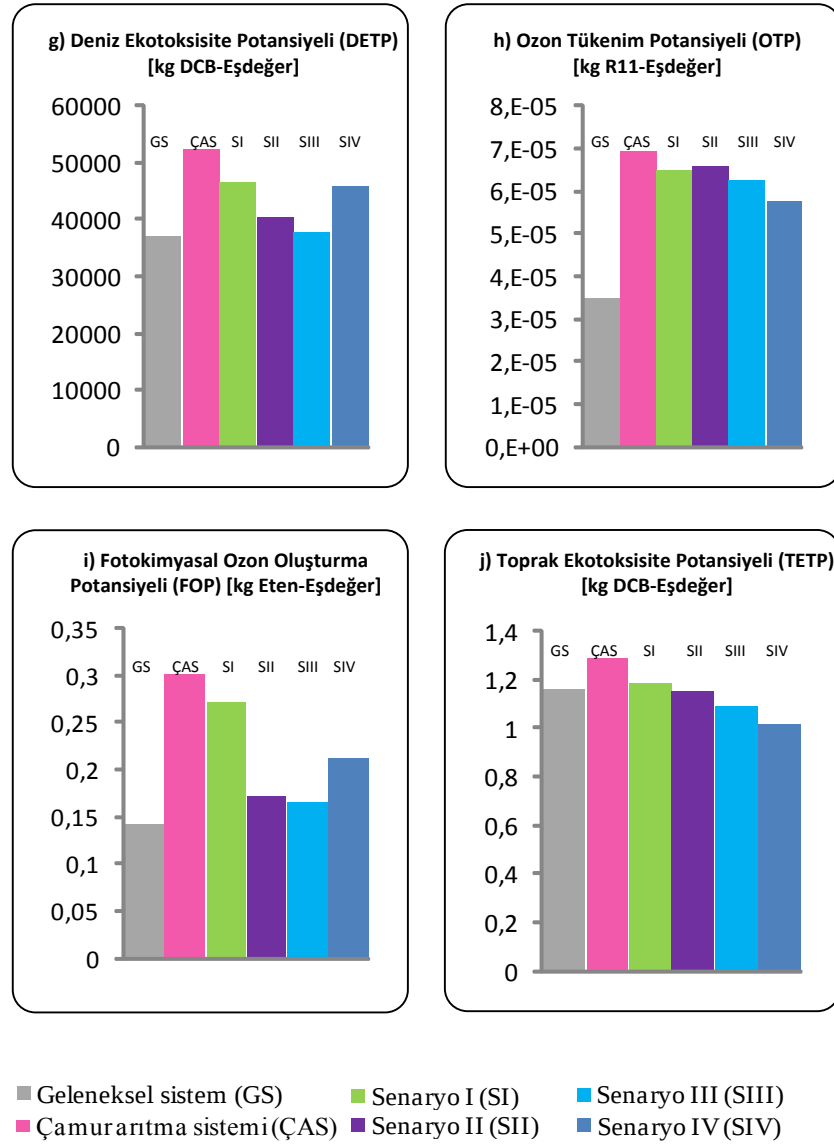
e) Küresel Isınma Potansiyeli (KIP 100 yıl) [kg CO₂-Eşdeğer]



f) İnsan Toksisite Potansiyeli (İTP) [kg DCB-Eşdeğer]



■ Geleneksel sistem (GS) ■ Senaryo I (SI) ■ Senaryo III (SIII)
 ■ Çamur arıtma sistemi (ÇAS) ■ Senaryo II (SII) ■ Senaryo IV (SIV)



Şekil 5.7 Geleneksel ve çamur arıtma sistemlerinin oluşturulan farklı senaryolara göre etki değerlendirme sonuçları a) AKTP, b) AP, c) ÖP, d) TSETP, e) KIP, f) ITP, g) DETP, h) OTP, i) FOP, j) TETP; *Senaryo I*: su tüketiminin %50 azaltılması; *Senaryo II*: yan ürünlerin kullanımı; *Senaryo III*: %50 daha az su tüketimi ve yan ürün kullanımı; *Senaryo IV*: çamurun anaerobik çürütülmesi.

5.5.3.3. Krom geri kazanma işleminden önce çamurun anaerobik çürütülmesi: Sonuçlar ve Tartışma

Bu bölümde krom geri kazanma işlemi öncesi arıtma çamurunun anaerobik çürütülmesinin öngörüldüğü alternatif bir senaryo oluşturularak, sistemin çevresel profili üzerindeki etkileri incelenmiştir. Anaerobik çürütme işlemine ilişkin veriler literatürden elde edilerek, EDAR atık su arıtma tesisinden sağlanan verilerle karşılaştırılarak uyumluluğu doğrulanmıştır.

Anaerobik çürütmenin çevre açısından en önemli avantajı küresel ısınmaya neden olan, özellikle metan, karbondioksit ve azot oksit gibi gazların miktarında önemli ölçüde azalma sağlamasıdır. Bu biyolojik dekompozisyon işleminde, %27,8 kuru madde oranı bulunan susuzlaştırılmış çamurlar kapalı tanklar içinde mikroorganizma faaliyetiyle oksijensiz ortamda bozunmaktadırlar. Çamurun kuru madde üzerinden organik madde ortalama ağırlığı %72'dir. Çamurun içeriğindeki organik maddenin yaklaşık %48'i anaerobik çürütme sırasında degrade olarak biyogaza dönüşmektedir. Bu işlem sonunda elde edilen biyogaz 1,13 kg/Nm³ yoğunluğa sahiptir ve hacimce 2/3 oranında metan gazı ve 1/3 oranında CO₂ gazından oluşmaktadır. Çürütme sırasında bir ton kuru çamurun karıştırılması ve pompalanması için 75 kWh elektrik enerjisi tüketilmektedir. Çürütme işlemi sonunda elde edilen nihai çamurun kuru madde içeriği %25'tir (Suh et al., 2002). Kuru çamurun mineral madde içeriğinin, anaerobik çürütme işlemi boyunca sabit kaldığı kabul edilmiştir (Appels et al., 2008).

Anaerobik çürütme işlemi, üretilen toplam biyogazın üçte birinin çürütme tankı sıcaklığının devamlı olarak 35°C'de korunması için tüketilmesine rağmen enerji açısından yarar sağlamaktadır (Hospido et al., 2005). Tüketim sonrası arta kalan biyogaz %36 ve %50 randımanla sırasıyla elektrik ve ısı üretimi için kullanılabilir (Arlt et al., 2002).

Çamur depolama fazındaki biyogenik CO₂ ve CH₄ emisyonları, bu emisyonlarla ilişkili kesin verilerin yokluğu ve çamur depolama fazının çevresel etkileriyle ilgili veritabanının GaBi yazılımından sağlanması nedeniyle çamur depolama fazından çıkarılmayarak değerlendirilmeye dahil edilmiştir. Dolayısıyla anaerobik işlem sonucu ortaya çıkan CO₂ emisyonları da anaerobik çürütme işleminde değerlendirilmeye alınmayarak çamur depolama fazında dikkate alınmıştır.

Şekil 5.7'de deri endüstrisi arıtma çamurundan kromun geri kazanıldığı ve anaerobik çürütme yapıldıktan sonra kromun geri kazanıldığı çamur arıtma sistemlerinin çevresel etki değerlendirme sonuçları karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Biyogaz üretimi nedeniyle anaerobik çürütme işlemi, çamur arıtma sisteminin enerji tüketimini %38 kadar azalttığı için enerji açısından çevresel fayda sağlamaktadır. Buna ek olarak, çamur arıtma sisteminin çevre etki kategorilerine olan katkısını önemli bir oranda düşürmektedir. Kimyasal tüketiminin ve nihai çamur miktarının azalması nedeniyle özellikle AKTP, KIP ve FOP kategorilerindeki çevresel yükü sırasıyla %34, %30 ve %30 oranında

iyileştirdiği tespit edilmiştir. Çamur ürütme senaryosu İTP’de %14, DETP’de %12 ve OTP’de %17 olmak üzere diğer kategorilere nazaran daha az iyileştirme sağlamıştır. Bunun nedeni, sözkonusu kategorilere katkıda bulunan potansiyel etkilerin atık su arıtma işlemlerinden kaynaklanmasıdır. İşlem sonunda elde edilen çamur miktarının düşmesi, ÖP, TSETP ve TETP etki kategorilerindeki katkıları geleneksel sisteme göre sırasıyla %16, %30 ve %12’ye karşılık gelen oranlarda azaltarak, çamur arıtma ve geleneksel sistemden daha iyi çevresel performans elde edilmesini sağlamıştır.

Anaerobik ürütme işleminde üretilen biyogazın, aynı miktardaki doğal gaz üretimini önlediği için, çamur arıtma sistemi toplam enerji tüketimini %17 oranında azalttığı saptanmıştır. Doğal gaz üretiminin önlenmesiyle sağlanan çevresel faydaya karşın, anaerobik işlem sırasında büyük miktarda doğal gaz tüketilmesi nedeniyle toplam enerji tüketimindeki payının %6’ya ulaştığı tespit edilmiştir.

Anaerobik ürütme işleminde üretilen biyogazın üçte birinin ürütme işleminde kullanılmasına rağmen, nihai çamur miktarını ve kimyasal tüketimi azaltması nedeniyle anaerobik ürütme işleminin çamur arıtma sistemiyle kombine edilmesinin çevresel fayda sağladığı sonucuna varılmıştır.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, deri endüstrisi arıtma çamurundan Cr(III)'ün hidrojen peroksitle Cr(VI)'ya oksidasyonu esasına dayalı oksidatif geri kazanma işleminde, üç yıkama sonunda ortalama %70,2 oranında krom geri kazanma etkinliği elde edilmiştir.

Birinci ve ikinci yıkamalardan elde edilen kromat çözeltilerinin krom geri kazanma yüzdelerinin, üçüncü yıkamadan elde edilen krom çözeltisine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Üçüncü yıkamada, başlangıçtaki arıtma çamuru krom miktarının %42'sinin ekstrakte edildiği tespit edilmiştir. Oksidatif yöntemi kromlu traş atıklarına uygulayan Cot et al. (1986)'ın tekrarlanan asidik ve alkali yıkamalarla elde ettiği krom geri kazanma oranının geliştirdiğimiz oksidatif yöntemin sağladığı oranla karşılaştırıldığında bulgularımızdan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tekrar eden yıkama işlemleri, yüksek oranda atık su oluşumuna ve daha fazla miktarda kimyasal kullanımına yol açtığından çalışmamızın amacına uygun görülmemiştir. Arıtma çamurlarının kromlu traş atıklarından farklı olarak kıl, kıl degradasyon ürünleri, sentetik tenenler, azot türevleri ve deri tabaklama işlemlerinden kaynaklanan toksik maddeler içermesinin de bir diğer etken olduğu düşünülmektedir. Kromat çözeltilerindeki yüksek TKN değerleri, çamurdaki organik maddelerin bir kısmının oksidasyon sırasında dekompoze olarak çözeltiliye geçtiğini göstermektedir. Kolaylıkla uygulanabilecek bir yöntemle izoelektrik pH değerinde proteinlerin çöktürülmesiyle çözeltilerdeki azotun geri kazanılarak, gübre ve protein içerikli retenaj maddesi olarak kullanılması mümkündür. Arıtma çamurundaki azot miktarının azaltılması, depolama sırasında olası N₂O emisyonlarının da azaltılmasını sağlayacaktır. Oksidasyon işlemi sonrasında çözeltideki kalıntı H₂O₂ varlığı nedeniyle yüksek KOİ değerlerine sahip kromat çözeltilerinin KOİ değerleri, H₂O₂'nin Fe³⁺ katalizörü eşliğinde dekompoze edilmesiyle %47 oranında azaltılmıştır.

Krom geri kazanma etkinliği, kromlu traş atıklarında olduğu kadar yüksek olmasa da kromun %70 oranında geri kazanılmasını sağlayarak hem ekonomik fayda sağlayan hem de çevresel yükü azaltan, işlem süresi kısa, ucuz ve daha az kimyasalın kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirilmiş ve başarıyla uygulanmıştır.

Tezin kapsamında yaşam döngüsü analiziyle, geliştirilen oksidatif krom geri kazanma yönteminin uygulandığı çamur arıtma sistemi ve arıtma çamurunun krom geri kazanma işlemi yapılmaksızın kurutulup deponi alanlarına gönderildiği geleneksel sistemin çevresel etkileri karşılaştırılarak, değerlendirilmiştir. Arıtma çamurunun krom konsantrasyonu yaklaşık 8041 ppm'dir, hidrojen peroksitin kullanıldığı oksidatif yöntemle bu miktarın %70'i geri kazanılabilmektedir. Bu koşullarda ve laboratuvar ölçekli krom geri kazanma işleminden elde edilen verilerle değerlendirilen geri kazanma işlemi, kimyasal kullanımı ve düşük konsantrasyonda BKS elde edilmesi nedeniyle geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında çevresel açıdan daha olumsuz bir profil oluşturmuştur.

Krom geri kazanma işleminin endüstriyel ölçeğe uyarlanması durumunda daha etkin bir krom geri kazanma işlemi elde edilebileceği düşünülmektedir. Buradan hareketle; su tüketiminin azaltıldığı, ticari kimyasalların yan ürünlerle ikame edildiği ve çamurun anaerobik koşullarda çürütüldüğü üç senaryo oluşturularak, değişen parametrelerin çamur arıtma sistemi çevresel etkisi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Su tüketiminin %50 oranında azaltılması ve sülfürik asit ile sodyum karbonatın yerine yan ürünlerin kullanılması durumunda, çamur arıtma sisteminin etki kategorilerine katkısında kayda değer bir iyileştirmenin sağlanacağı belirlenmiştir. Bu senaryo diğer alternatiflerden daha iyi bir çevresel performans göstererek, geleneksel sistemin etki değerlerine benzer sonuçlara ulaşılmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra, arıtma çamurunun anaerobik koşullarda çürütüldüğü senaryonun enerji yönünden fayda sağladığı, AKTP, AP ve OTP kategorileri dışındaki birçok etki kategorisinde geleneksel sisteme benzer veya daha iyi sonuçların elde edilmesini sağlayarak, çamur arıtma sisteminin çevresel performansını dikkate değer bir şekilde iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Boru çıkışı arıtmalar, arıtma işlemi basit ve önemli miktarda atığın geri kazanılmasını sağlamadığı sürece, materyal ve enerji kullanımı nedeniyle çevresel etkiyi genellikle arttırmaktadırlar. Önerilen krom geri kazanma işleminde geri kazanılan krom miktarının bir ton çamur başına 42,63 kg krom olması durumunda, çamur arıtma sisteminin geleneksel sistemden daha iyi bir çevresel profile sahip olacağı saptanmıştır. Bu miktardaki kromun geri kazanılabilmesi için deri endüstrisi arıtma çamurundaki krom konsantrasyonunun çalışmamızda öngörülen değerin yaklaşık 20 katı olması gerekmektedir.

Krom geri kazanma işlemi öncesi çamurun aerobik veya anaerobik koşullarda çürütülmesi, kromu bağlayacak organik madde içeriğinin daha düşük olması

nedeniyle geri kazanılan krom yüzdesini büyük olasılıkla daha da arttıracaktır. Bu konunun laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde yapılacak çalışmalarla araştırılması gerekmektedir.

Uygulamalı, ekonomik ve çevresel açıdan değerlendirildiğinde deri endüstrisi çamurlarından kolay, uygulanabilir ve kimyasal tüketiminin az olduğu çamur arıtma yöntemleri geliştirilerek kromun geri kazanılması, özellikle yakın gelecekteki çamurla ilgili Avrupa Birliği yönetmelikleri (Hospido et al., 2004) ve hergeçen gün kullanılabilir deponi alanların sayısının azaldığı göz önünde bulundurulduğunda (Strömberg et al., 2002), bu tür atıkların yönetilmesi için çevresel açıdan daha sürdürülebilir bir yöntem olarak kabul edilebilir. Tez kapsamında elde edilen sonuçların, krom geri kazanma ve deri endüstrisi çamurunun arıtma seçeneklerinin iyileştirilmesi için bir temel oluşturduğu ve özellikle boru çıkışı arıtmaya ilişkin işlemlerin plan ve karar verme aşamasında kullanılmasının yararlı olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R.,** 2008, Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated Sludge, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755-781p.
- Apte, A. D., Verma, S., Tare, V. and Bose, P.,** 2005, Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment, *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), 215-222p.
- Arlt, A., Leible, L., Seifert, H., Nieke, E. and Färniss, B.,** 2002, Processing of sewage sludge for energetic purposes – A challenge for process technology, *Bioprocessing of Solid Waste & Sludge*, 2(1), 19-29p.
- ASTM D1252,** 2006, Water Testing Standards, Standard Test Methods for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water, 1-12p.
- Avudainayagam, S., Megharaj, M., Owens, G., Kookana, R.S., Chittleborough, D. and Naidu, R.,** 2003, Chemistry of Chromium in Soils with Emphasis on Tannery Waste Sites. Reviews of Environmental Contamination & Toxicology, Chapter 24, 178, 53-91p.
- Azapagic, A., Emsley, A. and Hamerton, I.,** 2003 , Definition of Environmental Impacts, In: *Polymers: The Environment and Sustainable Development*, Ed. Hamerton, I., John Wiley Press, 197-202p.
- Azapagic, A., Perdan, S. and Clift, R.,** 2004, Sustainable Development in Practice-Case Studies for Engineers and Scientists, Ed. Azapagic, A., Perdan, S. and Clift, R., Wiley Press, 426-438p.
- Azapagic, A., Perdan, S.,** 2000, Indicators of Sustainable Development for Industry: A General Framework, *Trans IChemE*, 78(B), 244p.
- Babel, S. and Dacera, D.M.,** 2006, Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review, *Waste Management*, 26, 988-1004p.
- Bartlett, R.J. and Kimble, J.M.,** 1976, Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms, *Journal of Environmental Quality*, 5, 379-383p.
- Bojanowska, I.,** 2002, Recovery of Chromium from Sludge Formed after Neutralization of Chromic Wastewater, *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(2), 117-121p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cabeza, L.F., Taylor, M.M., DiMaio, G.L., Brown, E.M., Marmer, W.N., Carrio, R., Celma, P.J., Cot, J., 1998b.** Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium, *Waste Management*, 18, 211-218p.
- Cabeza, L.F., Taylor, M.M., Dimaio, G.L., Brown, E.M., Marner, W.N., 1998a,** Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings, II. Purification of chrome cake and tanning trials. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 93, 83-98p.
- Castiello, D., Puccini, M., Seggiani, M., Vitolo, S. and Zammori, F., 2008,** LCA of the Oxidative Unhairing Process by Hydrogen Peroxide, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103, 1-6p.
- Chandra, P., 2004,** Chromium Accumulation and Toxicity in Aquatic Vascular Plants, *The Botanical Review*, 70(3), 303-327p.
- Chuan, M.C. and Liu, J.C., 1996,** Release behavior of chromium from tannery sludge, *Water Research*, 30(4), 932-938p.
- Consoli, F., Allen, D., Boustead, I., Oude, N., Fava, J., Franklin, W., Quay, B., Parrish, R., Perriman, R., Postlethwaite, D., Seguin, J. and Vigon, B., 1993,** Guidelines for Life-Cycle Assessment: A 'Code of Practice' SETAC, Eds. Consoli F., Allen D., Boustead I., Oude N., Fava J., Franklin W., Quay B., Parrish R., Perriman R., Postlethwaite D., Seguin J. and Vigon B., Pensacola, USA.
- Cot, J. and Aramon, C., 1986,** Waste Processing in the tannery: Production of Gelatin, reconstituted collagen and glue from chrome-tanned leather splits and trimming subjected to a modified detanning process, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 70, 69–76p.
- Cot, J., Manich, A.M., Aramon, C., 1991,** Design of a pilot plant for complete processing of by-products of the tanning industry: Preparation of a collagenic material with “zero” chrome content, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 86(4), 141–157p.
- Cot, J., Marsal, A., Manich, A., Celma, P. Hervas, F., and Gores, C. J., 2008,** Transformation plant for converting chromium waste into chemical products for the leather industry, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103, 103-113p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cot, J., Marsal, A., Manich, A. and Fort, M.,** 1999, Processing of collagenic residues: Isolation of gelatin by the action of peroxochromates, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 94, 115-127p.
- Dantas, T.N.C., Oliveira, K.R., Dantas, A.A.N. and Moura, M.C.P.A.,** 2009, The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge, *Water Research*, 43(5), 1464-1470p.
- Erdem, M. and Özverdi, A.,** 2008, Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 51-55p.
- Erdem, M.,** 2006, Chromium recovery from chrome shaving generated in tanning process, *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 143-146p.
- Faisal, F. and Hasnain, S.,** 2006. Hazardous impact of chromium on environment and its appropriate remediations, *Journal of Pharmacology and Toxicology*, 1(3), 248-258p.
- Fang, D., Jin, C. J. and Zhou, L.X.,** 2007, Removal of Cr from tannery sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42(13), 2065-2069p.
- Fullana, P. and Puig, R.,** 1997, El análisis de Ciclo de Vida, Ed. Rubes SL., Barcelona (Spain).
- Gallego, A., Hospido, A., Moreira, M.T. and Feijoo, G.,** 2008, Environmental performance of wastewater treatment plants for small populations, *Resources, Conservation And Recycling*, 52, 931-940p.
- Gasafi, E., Meyer, L. and Schebek, L.,** 2003, Using life cycle assessment in process design, *Journal of Industrial Ecology*, 7, 75-91p.
- Guertin, J., Jacobs, J.A. and Avakian, C. P.,** 2005, Chromium(VI) Waste Stream Processing, Reducing agents for Cr(VI), In: Chromium(VI) Handbook, Eds. Guertin, J., Jacobs, J.A. and Avakian, C. P., Lewis Publishers CRC Press, 371-482p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Guinée, J.B., Gorrée, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Koning, A., Oers, L.V., Sleeswijk, A.W., Suh, S., Haes, H.A.U., Bruijn, H., Duin, R.V. and Huijbregts, M.A.J.,** 2002, Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO Standards, Centre of Environmental Science, Leiden, The Netherlands.
- Guinée, J.B. and Heijungs, R.,** 2007, Life Cycle Assessment, Kirk-Othmer Chemical Technology and the Environment, Wiley-Interscience Publication, Vol.1 20-46p.
- Gültekin, A.B.,** 2006, Yaşam Döngüsü Değerlendirme Yöntemi Kapsamında Yapı Ürünlerinin Çevresel Etkilerinin Değerlendirilmesine Yönelik Bir Model Önerisi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mimarlık Anabilim Dalı, Ankara, 7-24s.
- Hospido, A., Moreira, M.T., Martín, M., Rigola, M. and Feijoo, G.,** 2005, Environmental Evaluation of Different Treatment Processes for Sludge from Urban Wastewater Treatments: Anaerobic Digestion versus Thermal Processes, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 10, 336-345p.
- Hospido, A., Moreira, M.T., Mercedes, F.C. and Feijoo, G.,** 2004, Environmental performance of a municipal wastewater treatment plant, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 9, 261-271p.
- ISO 14040,** 2006, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Principles and Framework, Geneva, 1-20p.
- ISO 14041,** 1998, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Goal and Scope Definition and Inventory Analysis, Geneva.
- ISO 14042,** 2000, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Impact Assessment, Geneva.
- ISO 14043,** 2000, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Interpretation, Geneva.
- ISO 14044,** 2006, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Interpretation, Geneva, 1-46p.
- ISO 14047,** 2003, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Interpretation, Geneva, 1-87p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- ISO 14048**, 2002, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Interpretation, Geneva, 1-41p.
- ISO 14048**, 2002, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Interpretation, Geneva, 1-41p.
- ISO/TR 14049**, 2000, Environmental Management- Life Cycle Assessment- Life Cycle Interpretation, Geneva, 1-43p.
- IULTCS**, 2004, Assessment for chromium containing waste from the leather industry, in: International Union of Environment IUE-4, 1-4p.
- Johansson, K., Perzon, M., Fröling, M., Mossakowska, A. and Svanström, M.**, 2008, Sewage sludge handling with phosphorus utilization – Life cycle assessment of four alternatives, *Journal of Cleaner Production*, 16, 135-151p.
- Kılıç, E., Font, J., Puig, R., Çolak, S. and Çelik, D.**, 2010, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, *Journal of Hazardous Material*, (in press).
- Kirk, D.W., Chan, C.C.Y. and Marsh, H.**, 2002, Chromium behavior during thermal treatment of MSW fly ash, *Journal of Hazardous Material*, (2002) 39-49p.
- Kowalski, Z.**, 1994, Treatment of chromic tannery wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 37(1), 137-141p.
- Lin, S. and Gurol, M. D.**, 1998, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, *Environmental Science & Technology*, 32(10), 1417-1423p.
- Lofrano, G., Aydın, E., Russo, F., Guida, M., Belgiorno, V. and Meric, S.**, 2008, Characterization, Fluxes and Toxicity of Leather Tanning Bath Chemicals in a Large Tanning District Area (IT) *Water, Air & Soil Pollution: Focus*, 8(5-6), 529-542p.
- Ludvik, J.**, 2000, Chrome balance in leather processing, Regional programme for pollution control in the tanning industry in south-east Asia, United Nations Industrial Development Organization Report, 1-18p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Macchi, G., Pagano, M., Pettine, M., Santori, M. and Tiravanti, G.,** 1991, A bench study on chromium recovery from tannery sludge, *Water Research*, 25(8), 1019-1026p.
- Marsal, A., Bautista, E., Cuadros, S., Reyes, Ma., Rius, A., and Font, J.,** 2009, Recovery of organic nitrogen in waste water of beamhouse operations for hides in a hair recovery process, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 93(5), 176-182p.
- Marsal, A., Hernández, E., Cuadros, S., Puig, R., Bautista, E. and Font, J.,** 2010, Recovery of proteins from wastewater of tannery beamhouse operations: Influence on the main pollution parameters, *Water Science and Technology*, 62(3), 658-666p.
- McDougall, F., White, P., Franke, M., Hindle, P.,** 2001, A Life Cycle Inventory of Solid Waste, In: *Integrated Solid Waste Management: A Life Cycle Inventory*, Blackwell Science Ltd, USA, 103-106p.
- Milà i Canals, L.,** 2003, Contributions to LCA methodology for agricultural systems: Site-dependency and soil degradation impact assessment, PhD Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Ciències Ambientals, Barcelona, 13-25p.
- Milà i Canals, L., Domènech, X., Rieradevall, J., Fullana, P. and Puig, R.,** 1998, Application of LCA to Footwear, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 3, 203-208p.
- Milà i Canals, L., Domènech, X., Puig, R. and Fullana, P.,** 2002, Use of life cycle assessment in the procedure for the establishment of environmental criteria in the catalan eco-label of leather, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 17(1), 39-46p.
- Nazer, D.W., Al-Sa'ed, R.M. and Siebel, M.A.,** 2006, Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry, *Journal of Cleaner Production*, 14, 65-74p.
- Ofstad, S.,** 1994, Sustainable Production and Consumption, Sustainable Materials Management: Sustainable Consumption and Production: European Union Policy, <http://www.epa.gov/oswer/international/factsheets/200810-sustainable-consumption-and-production.htm>, (Erişim tarihi: 27.04.2010).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Remy, C. and Ruhland, A.**, 2006, Ecological assessment of alternative sanitation concepts with Life Cycle Assessment, LIFE 03ENV/D/000025 EU Project, Technische Universität Berlin Institute of Environmental Technology Department of Water Quality Control, 172p.
- Rivela, B, Moreira, M.T., Bornhardt, C., Mendez, R. and Feijoo, G.**, 2004, Life Cycle Assessment as a Tool for the Environmental Improvement of the Tannery Industry in Developing Countries, *Environmental Science & Technology*, 38, 1901-1909p.
- Ros, J.M.C.**, 1997, Anàlisis del cicle de vida de pell adobada al crom, Escola Universitària Enginyeria Tècnica, Escola Superior d'Adoberia, 69-80p.
- Shanker, A.K., Cervantes, C, Loza-Tavera, H. and Avudainayagam, S.**, 2005, Chromium toxicity in plants, *Environmental International*, 31(5), 739-753p.
- Shen, S.B., Tyagi, R.D., Blais, J.F. and Surampalli, R.Y.**, 2003. Bacterial leaching of metals from tannery sludge by indigenous sulphur-oxidizing bacteria: Effect of sludge solids concentration, *Journal of Environmental Engineering*, 129(6), 513-519p.
- Shen, S.B., Tyagi, R.D. and Blais, J.F.**, 2001, Extraction of Cr(III) and other metals from tannery sludge by mineral acids, *Environmental Technology*, 22(9), 1007-1014p.
- Skrypaski, M.S. and Bridle, T.R.**, 1995, Environmentally sound disposal of tannery sludge, *Water Research*, 29, 1033-1039p.
- Sonneman, G., Castells, F. and Schuhmacher, M.**, 2004, Integrated Life Cycle and Risk Assessment for Industrial Processes, Lewis Publishers, Florida.
- Souza, P.T.S., Mello, N.T., Duarte, M.M.M., Montenegro, M.C.B.S.M., Araújo, A.N., Neto, B.B. and Silva, V.L.**, 2006, Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 128(1), 39-43p.
- Spanos, K., Skodras, G. and Koukos, P.**, 1998, Composting of organic residues, Cost action E9- Life cycle assessment of forestry and forest products (WG1-4) In: End of Life - Recycling, Disposal and Energy Production, 1-6p.
- Strömberg, L. and Paulsen, J.**, 2002, LCA application to Russian conditions, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 7, 349-357p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

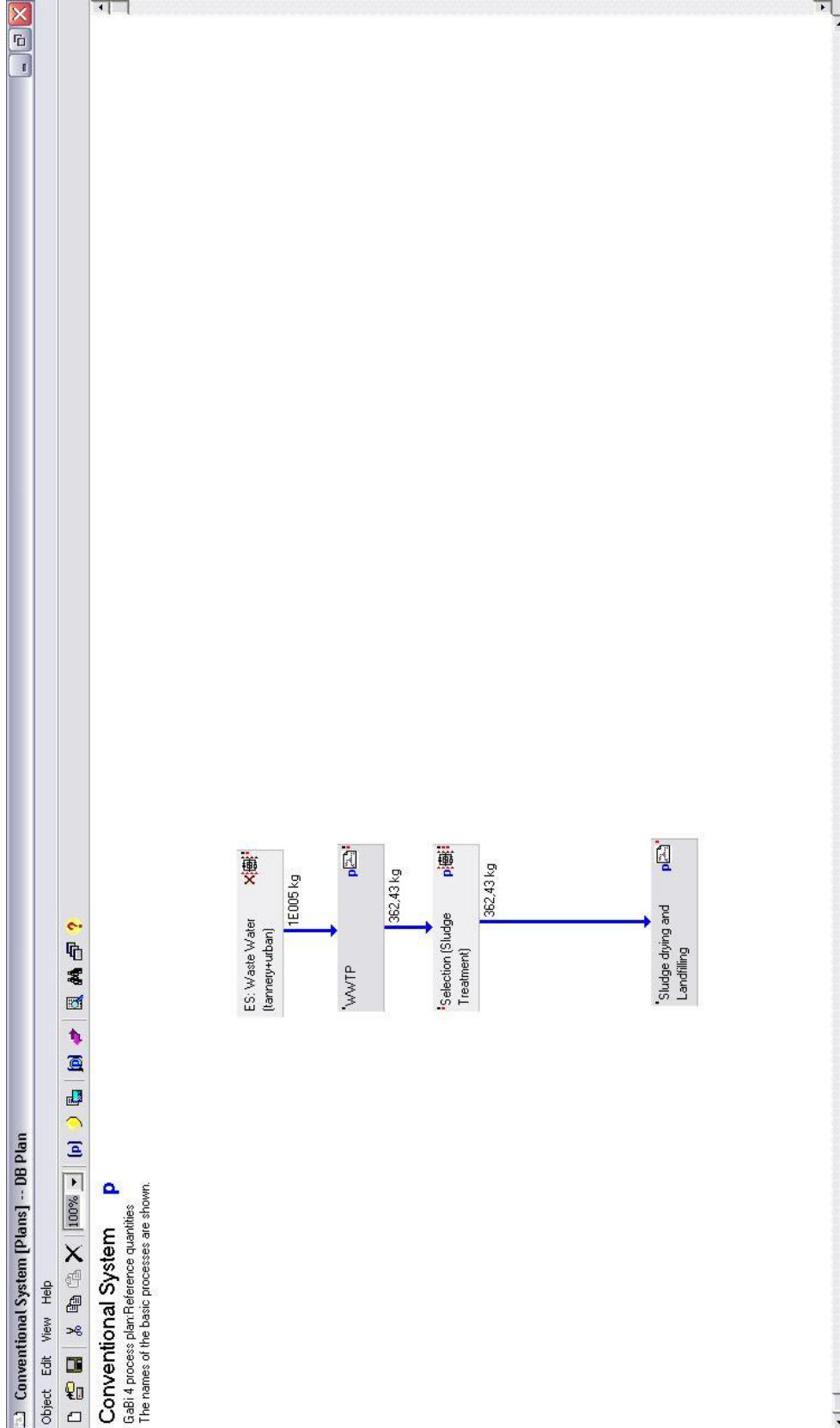
- Suh, Y. and Rousseaux, P.**, 2002, An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios, *Resources, Conservation and Recycling*, 35(3), 191-200p.
- Tania, B., Felipe, B., Andrea, B. and Carlos, P.B.**, 2002, Environmental and technical aspects of the utilization of tannery sludge as a raw material for clay products, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2251-2259p.
- Taylor, M.M., Cabeza, L.F., Dimaio, G.L., Brown, E.M., Marmer, W.N., Carrio, R., Celma, P.J. and Cot, J.**, 1998, Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part I. Isolation and characterization of protein products and separation of chrome cake, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 93(3), 61–82p.
- TS EN ISO 14040**, 1998, Çevre Yönetimi - Hayat Boyu Değerlendirme - Prensipler ve Çerçeve, Ankara, 1-26s.
- TS EN ISO 14041**, 1998, Çevre Yönetimi - Hayat Boyu Değerlendirme - Amaç ve Kapsam Tarifi ile Envanter Analizi, Ankara.
- TS EN ISO 14042**, 1998, Çevre Yönetimi - Hayat Boyu Değerlendirme - Hayat Boyu Etki Değerlendirmesi, Ankara.
- TS EN ISO 14043**, 1998, Çevre Yönetimi - Hayat Boyu Değerlendirme - Hayat Boyu Yorumu, Ankara.
- TS EN ISO 14044**, 1998, Çevre Yönetimi - Hayat Boyu Değerlendirme - Gereklere ve Kılavuz, Ankara, 1-45s.
- UNE 59-019**, 1982, Cuero, Determinacion del pH, 1-3p.
- UNE 59-013**, 1986, Cuero, Determinacion del Contenido en Agua y Otras Substancias Volatiles, 1-3p.
- UNE EN 25663**, 1993, Calidad del agua, Determinació del Nitrogen Kjeldahl, 1-4.
- UNEP**, 1996, Life Cycle Assessment: What it is and How to do it, 1-91p.
- UNEP**, 2002, The Life Cycle Initiative, International Life Cycle Partnership for a Sustainable World, UNEP Press Release, <http://www.uneptie.org/pc/sustain/lca/lca.htm> (Erişim Tarihi: 27 Nisan 2010).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

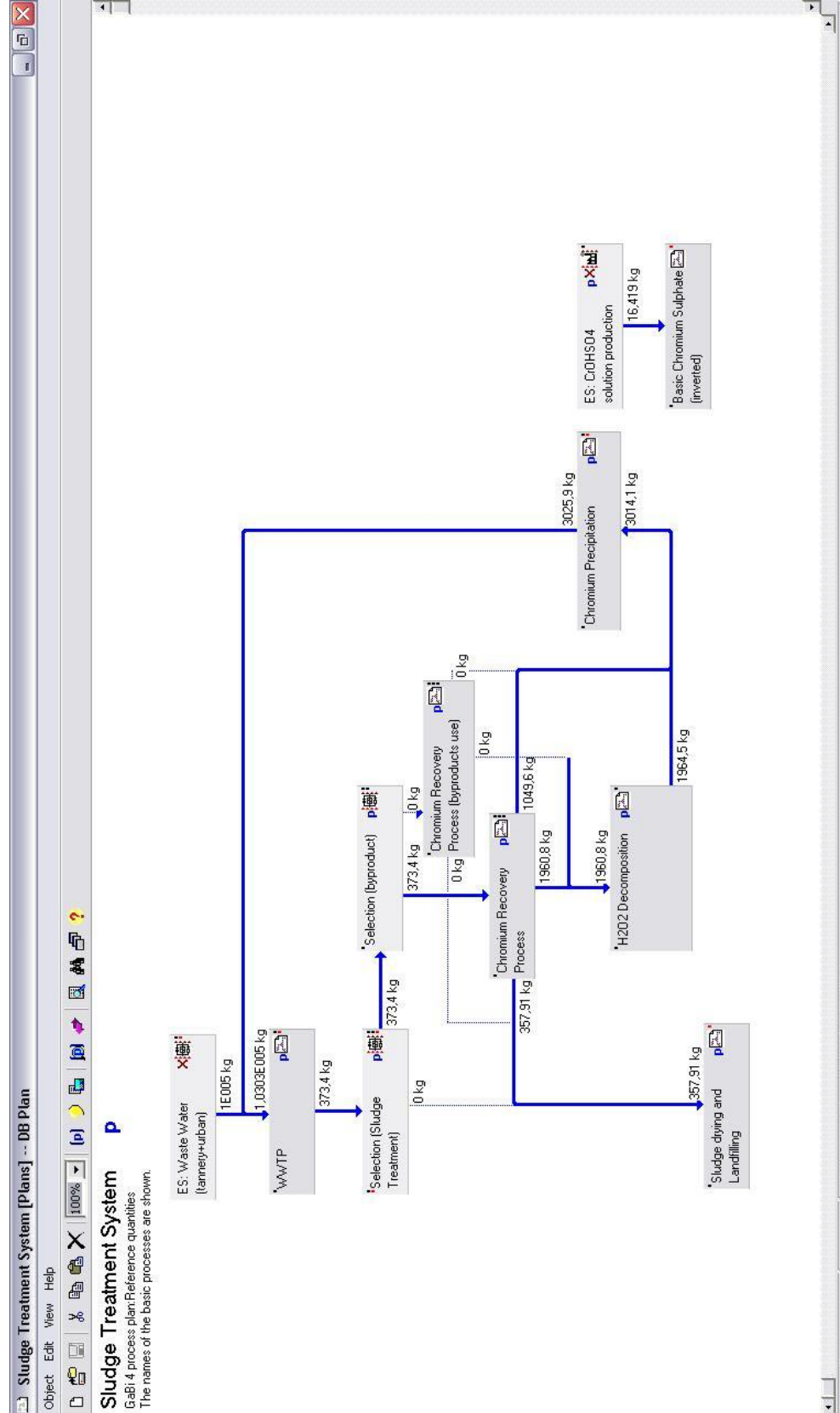
- Wang, Y.S., Pan, Z.Y., Lang, J.M., Xu, J.M. and Zheng, Y.G., 2007.** Bioleaching of chromium from tannery sludge by indigenous *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 319-324p.
- Watts, R., Kong, S., Dippre, M. and Barnes, W.T., 1994,** Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Material*, 39, 33-47p.
- Wenzel, H., Hauschild, M., Alting, L., 1997,** Environmental Assessment of Products, Volume 1: Methodology, tools and case studies in product development, Chapman & Hall, Cambridge, UK.
- Zhou, S.G., Zhou, L.X., Wang, S.M. and Fang, D., 2006,** Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method, *Journal of Environmental Sciences*, 18(5), 885-890p.

EKLER

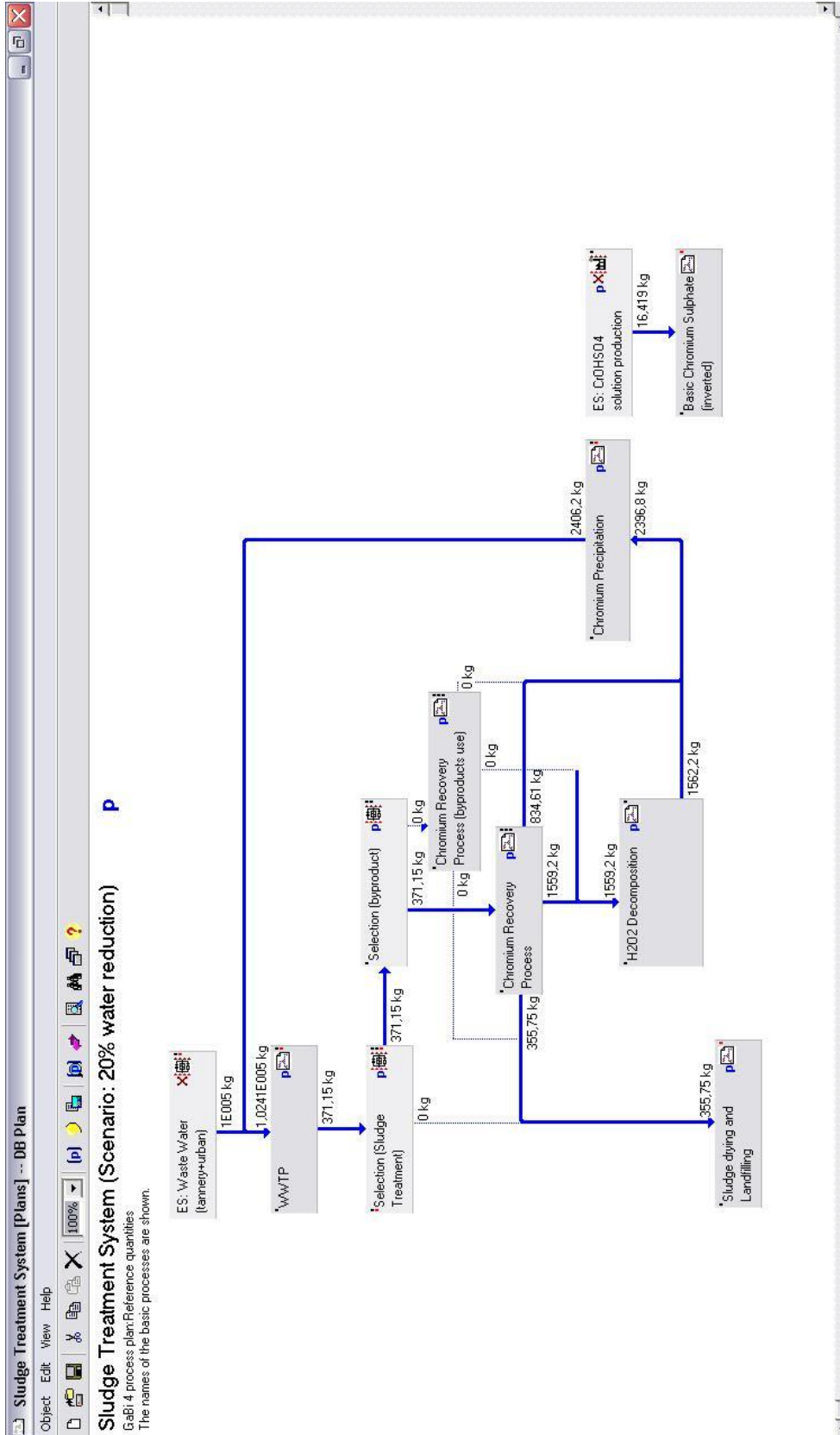
Ek 1 Geleneksel sistemin GaBi 4 programında görünümü



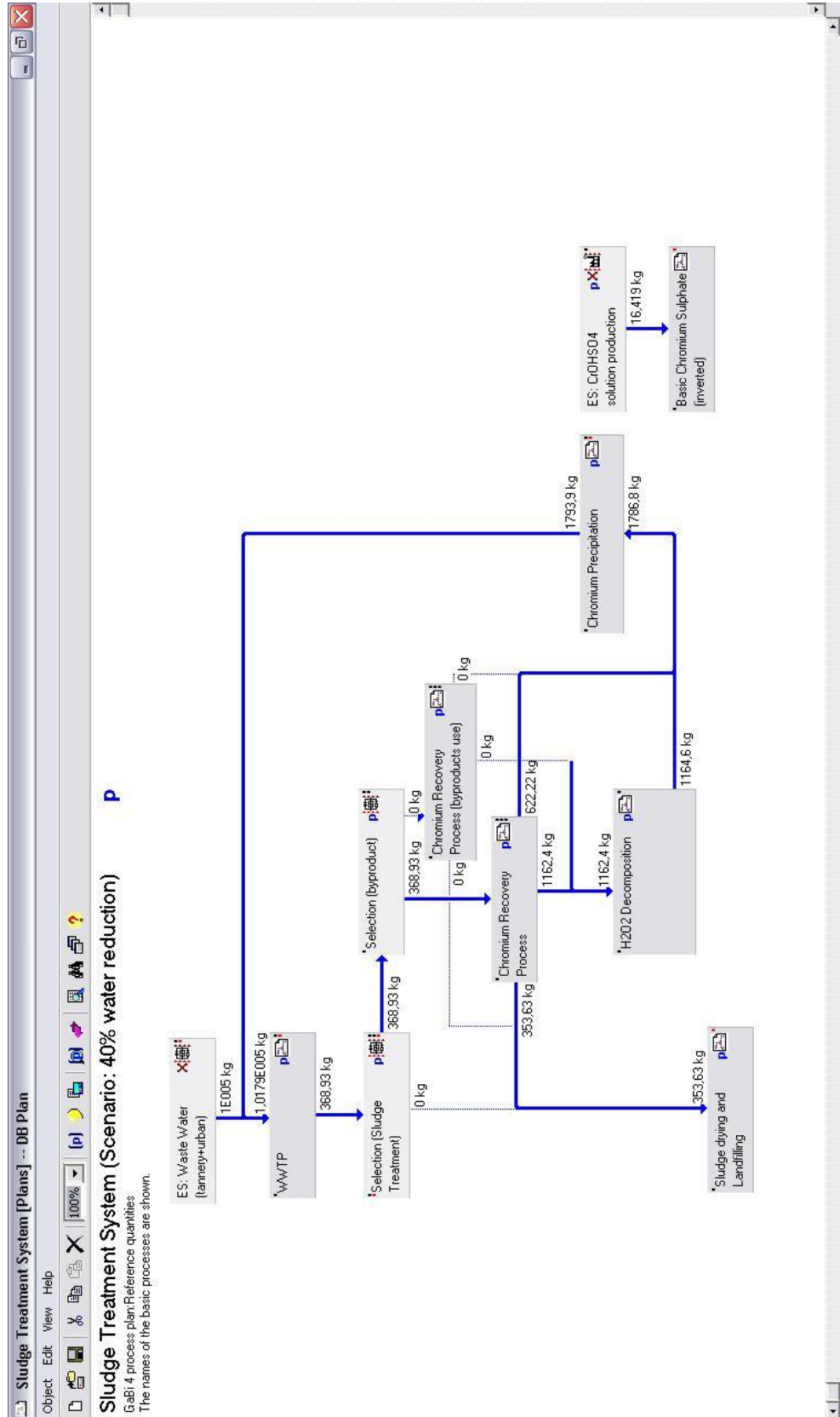
Ek 2 Çamur arıtma sisteminin GaBi 4 programında görünümü



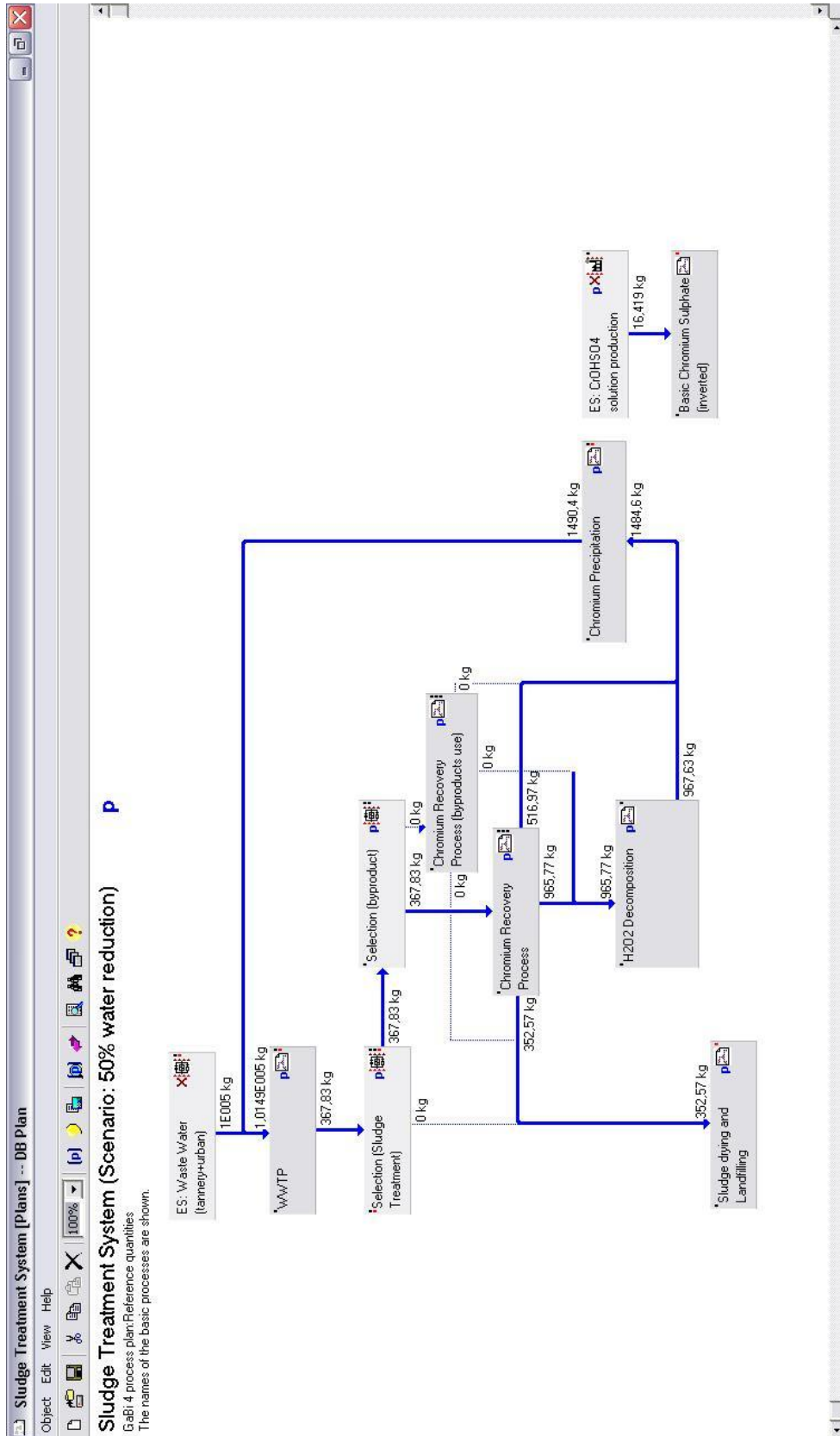
Ek 3 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %20 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



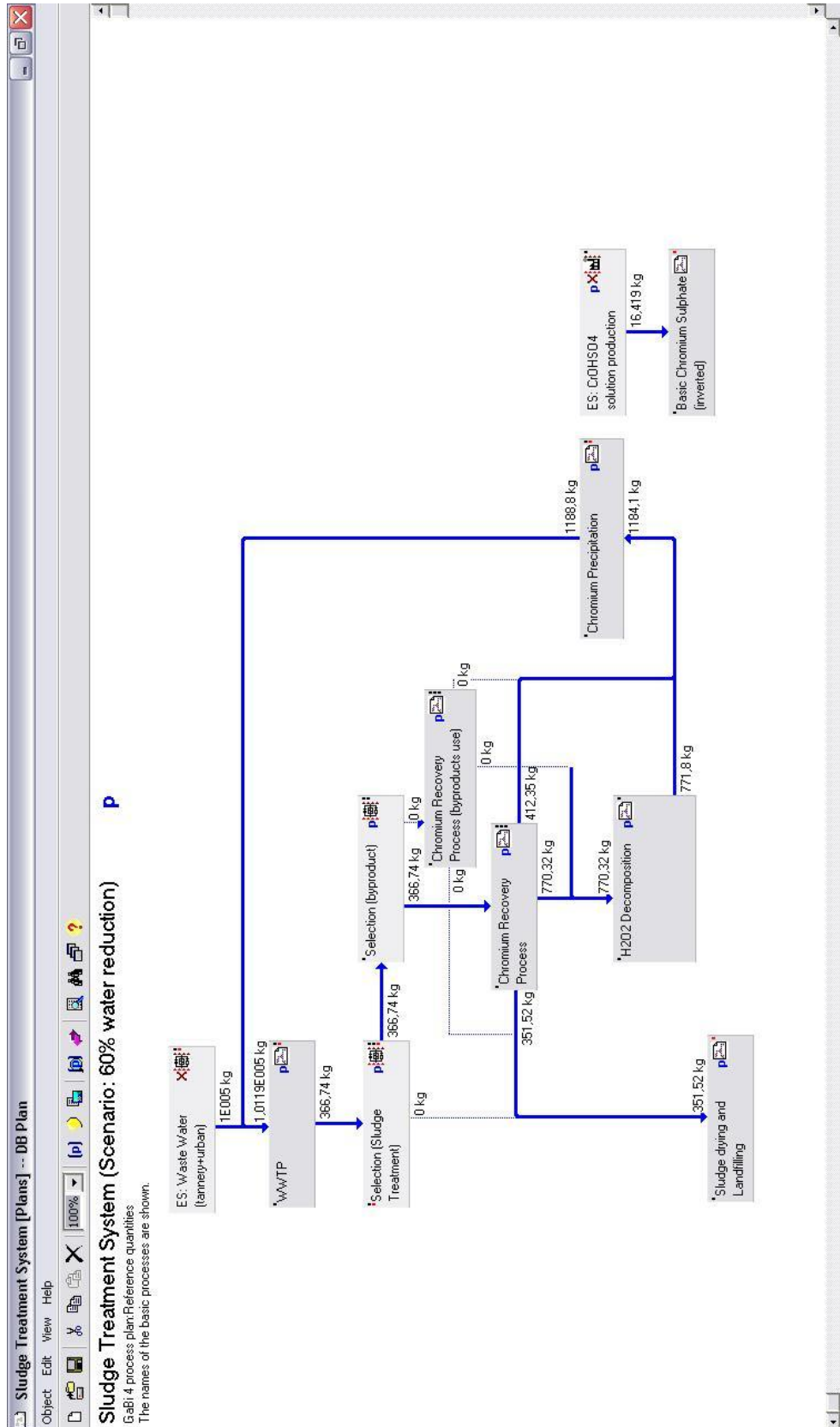
Ek 4 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %40 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



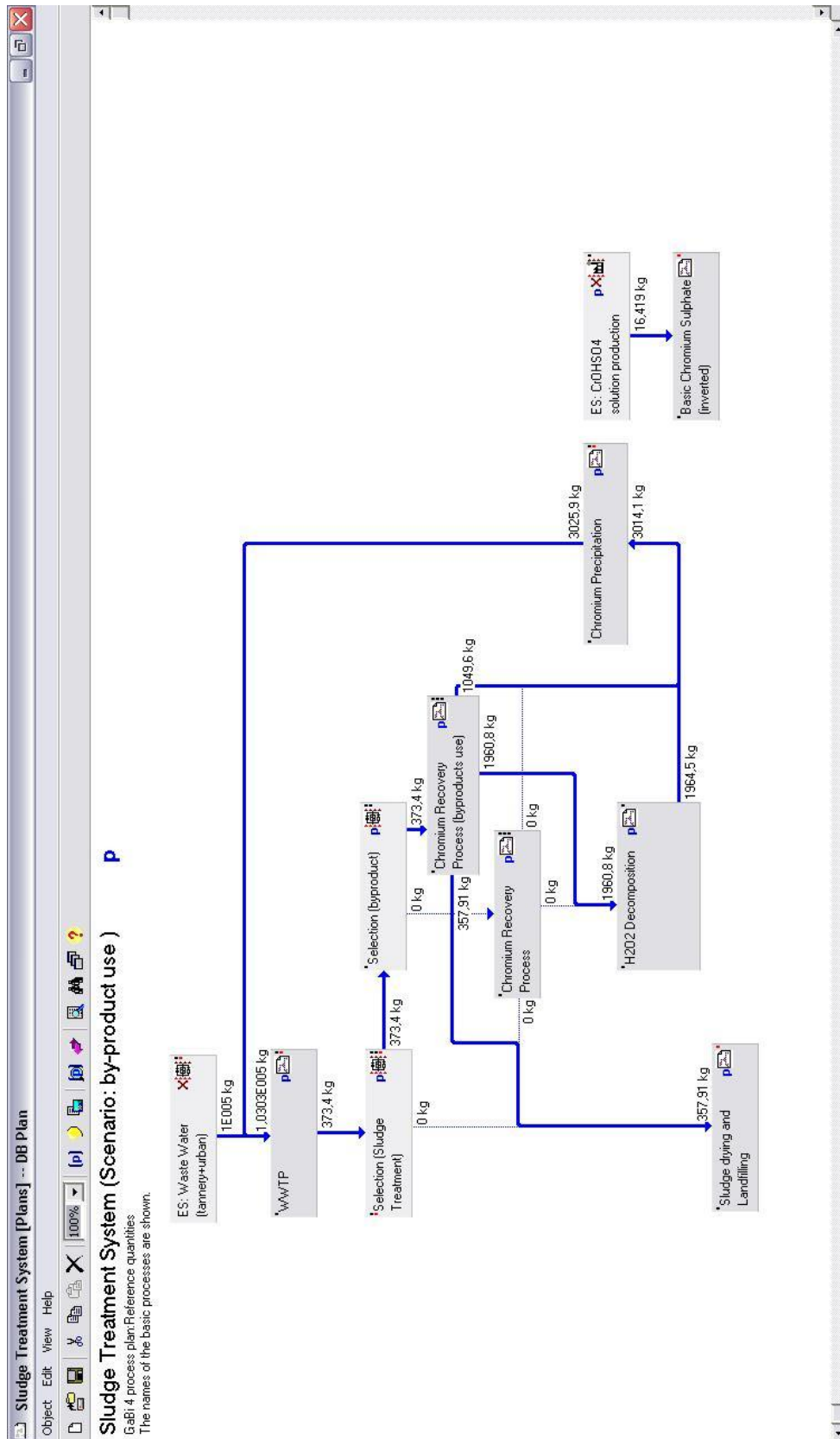
Ek 5 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %50 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



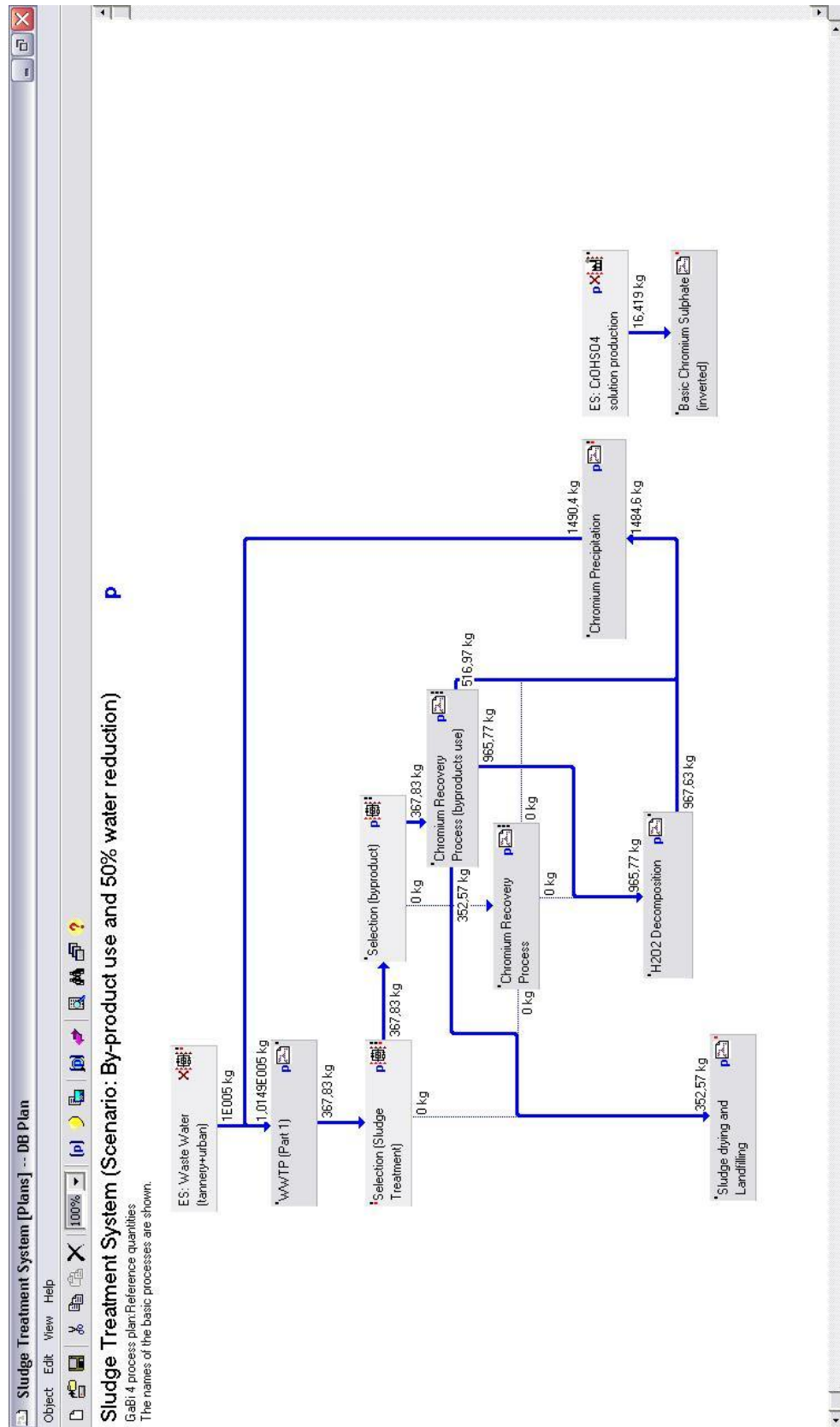
Ek 6 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %60 oranında azaltılmasını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



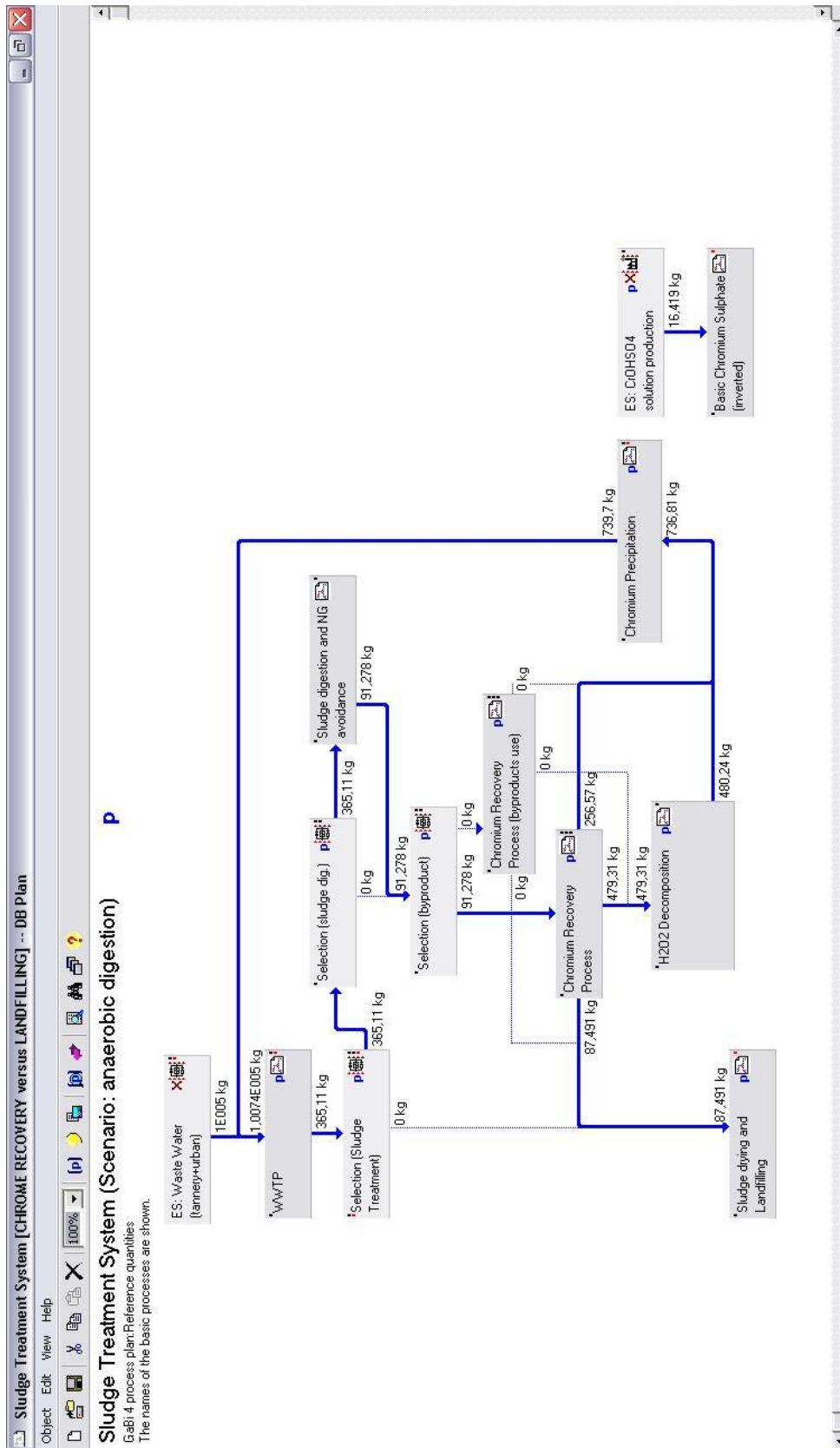
Ek 7 Çamur arıtma sisteminde yan ürün kullanımını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



Ek 8 Çamur arıtma sisteminde su tüketiminin %50 oranında azaltılmasını ve yan ürün kullanımını öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



Ek 9 Çamur arıtma sisteminde çamurun anaerobik çürütülmesini öngören senaryonun GaBi 4 programında görünümü



ÖZGEÇMİŞ

Eylem KILIÇ'ın Özgeçmişi

1977 yılında Uşak'ta doğdu.1987 yılında Ali Suavi İlkokulunu bitirerek, ortaöğretiminin üç yılını burslu olarak İzmir Fatih Kolejinde, lise eğitimini Anadolu lisesi yatay geçiş sınavını kazanarak İzmir 60. Yıl Anadolu Lisesinde sürdürdü. 1994 yılında aynı liseden mezun olarak Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Deri Teknolojisi Bölümünü kazandı. 1999 Ocak ayında Deri Teknolojisi Bölümünden mezun olduktan sonra bir süre özel sektörde çalıştı. 2002 yılında yüksek lisans sınavını kazanarak Deri Mühendisliğinde yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimini 2006 yılında tamamlayarak aynı yıl doktora eğitimine başladı. Doktora tez çalışmalarını gerçekleştirmek amacıyla Eylül 2008-Temmuz 2009 ve Nisan 2010-Haziran 2010 tarihleri arasında İspanya'nın Barcelona şehrinde bulunan Politècnica de Catalunya Üniversitesi Escola d'Enginyeria d'Igualada'da bulundu. İyi düzeyde İngilizce, orta düzeyde Almanca ve İspanyolca bilmektedir.

Eylem KILIÇ'ın Yayınları

SCI, SSCI, AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler

- Kılıç, E., Font, J., Puig, R., Çolak, S. and Çelik, D.,** 2010, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, *Journal of Hazardous Material*, (in press).
- Çolak, S. and Kılıç, E.,** 2008, Deliming with weak acids: effects on leather quality and effluent, *Journal of Society of Leather Technologists and Chemists*, 92(3), 120-123p.
- Bayramoğlu, E. E., Korgan, A., Kalender, D., Gülümser, G., Okçu, B. and Kılıç, E.,** 2008, Elimination of free formaldehyde in leather by using *Vinca rosea* and *Camellia sinensis* extracts, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 103(3), 119-122p.

Uluslararası Dergilerde Yayınlanan Makaleler

Çolak, S. and Kılıç E., 2007, The application of different deliming agents for degreasing ammonium pollution load caused by deliming operation in leather industry and the effects of these deliming agents on leather quality and effluent pollution load, *Journal of Science and Technology, Beykent University*, 1(2), 252-263p.

Hakemli Konferans/Sempozyumların Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

Gullu, S., Çelik, D. and Kılıç, E., 2008, Historical development of shoe manufacturing technology, III.History of Turkish Science and Technology Congress, November 6-7, Uşak, Turkey.

Çelik, D., Gullu, S. and Kılıç E., 2008, fashion design in leather confection and principles for creating a design brand, Niğde Textile Symposium, June 4-6, Niğde, Turkey.

Bayramoğlu, E.E., Korgan, A., Kalender, D., Gülümser, G., Okçu, B. and Kılıç, E., 2007, Elimination of free formaldehyde in leather by *Vinca rosea* and *Camellia sinensis* extracts, XXIX Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies and the 103rd Annual Meeting of the American Leather Chemists Association, June 20-24, Washington, USA.

Çolak, S. ve Kılıç, E., 2004, Kireç giderme işleminden kaynaklanan çevre kirliliğinin azaltılması üzerine bir araştırma, I. National Leather Symposium, October 7-8, İzmir, Turkey, 343-348p.