

Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları

Hande Küçükpelvan, Canan Can Yarımtepe, Nilgün Ayman Öz*

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği ABD

Özet

Deri Endüstrisi Türkiye’de en yaygın endüstrilerden biri olup derinin işlenmesi sonucu büyük hacimlerde atıksu oluşmaktadır. Meydana gelen bu atıksu, yüksek miktarda kıl, yün, deri parçaları, kavelata atıkları, çözülmüş proteinler, krom bileşikleri, kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit ve fenollü maddeleri içermektedir. Bu maddeler hacim olarak çok fazladır ve geri dönüşüm olanakları oldukça kısıtlıdır. Deri endüstrisi atıksularında sülfür, krom, organik maddeler, yağ gres ve çeşitli azot türleri en önemli kirletici parametrelerdir. Deri atıksuyundaki bu kirleticilerin giderilmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtım ve bu arıtım metotlarının kombinasyonları üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, deri üretim prosesleri ve prosesler sonrasında açığa çıkan atıksuyun özellikleri incelenmiş, bu atıksuların arıtımında uygulanan proseslerin ve proses kombinasyonlarının etkinliği incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: deri atıksuyu, endüstriyel atıksuların arıtılması, arıtım metotları, kimyasal arıtım, biyolojik arıtım, renk giderimi, krom giderimi

Treatment Methods for Tannery Wastewater

Abstract

The tannery industry is one of the leading industries in Turkey and produce large volumes of wastewater as a result of leather processing. This wastewater includes a lot of leather fragments, soluble proteins, hairs, lime, sodium sulfate, sodium hydroxide, chromium, phenolic substances. The substances are found in high volume in the wastewater and recycling opportunities are very limited. In the wastewater; sulfur, chromium, organic substances, oil and different types of nitrogen are present as the most important pollutants. For the removal of these contaminants from the tannery wastewater, physical, chemical, biological, advanced treatment and combinations of the methods are used. In this study, wastewater characteristics of tannery industry and treatment processes and process combinations are discussed in detail.

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nilgün Ayman Öz
(e-posta: nilgunayman@comu.edu.tr)

Bu makale Hande Küçükpelvan’ın tez konusu kapsamında yazılmıştır.

Keywords: tannery wastewater, industrial wastewater treatment, treatment methods, chemical treatment, biological treatment, color removal, chromium treatment, chromium removal.

1.Giriş

Dericilik; koyun, keçi, domuz gibi hayvanların post ve derilerinin özel yöntemlerle işlenerek insan kullanıma uygun duruma getirilmesi işlemidir. Derilerin çeşitli amaçlar için işlenerek mamul hale getirilmesi de deri işleme sanayinin temel faaliyet alanı olarak tanımlanmaktadır (Thomson ve Kite, 2006).

İnsanoğlu, ilk çağlardan itibaren derinin kendine özgü özelliklerini keşfetmiş ve hemen hemen her kültür bu değerlendirilmeye hazır ham maddeyi çeşitli amaçlarla kullanmaya yönelik özel teknikler geliştirmiştir. Ham deri esaslı ürünleri bu kadar eşsiz kılan en önemli özelliklerinden biri, elde edildikleri hayvan türlerine bağlı olarak her birinin onlarca santimetrekareden, altı, yedi ya da daha büyük metrekaresine kadar değişen tabaka halindeki kompleks fiziki yapılarıdır (Thomson ve Kite, 2006).

Ham deri kullanım alanına ve işleme şekillerine göre çeşitlilik göstermektedir. Deri ve deri ürünleri sektörü; ayakkabı sanayi, deri eşya sanayi, deri işleme sanayi, deri konfeksiyonu ve deri kimyasallarından oluşmaktadır. Deri endüstrisinde deriye uygulanacak olan işlemlerin belirlenebilmesi için ham derinin cinsine bakılmaktadır. İşlenecek olan deriden hangi ürün elde edileceği öncelikle belirlenmektedir. Bu öncelik ham deriye yapılacak alt kategorizasyon işlemlerini kolaylaştırmaktadır (Thomson ve Kite, 2006). Ham deriye uygulanacak işlemler açısından derinin işlenecek tesise hangi durumda geldiği de önemli olmaktadır.

Deri endüstrisi en fazla kirlilik oluşturan ve işleme sırasında oldukça yüksek miktarlarda atıksu oluşturan endüstrilerden biridir. Atıksuya karışan kimyasal maddeler alıcı ortamda toksik etki yaparak çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden modern teknolojiler kullanılarak deri imalatı yapılmaktadır. İmalat aşamasında en son tekniklerin kullanılmasına rağmen ham deri, işleme tesislerine üzerinde yün, kıl, yağ ve et parçaları ile gönderilmektedir. Derinin bu parçalarından ayrılması deri işleme sanayinin kirlilik miktarının artmasına ve oluşan atıksuyun arıtımının zorlaşmasına neden olmaktadır.

Ham derinin işlenmesi sırasında kullanılan su, kimyasallar, deriden kopan yağ ve et parçaları deri endüstrisi atıklarını oluşturmaktadır. Bu atıklar miktarca fazla olup değerlendirme ve tekrar kullanma olanakları oldukça kısıtlıdır (Toptaş, 1993). İşleme sırasında oluşan atıkların özellikleri; uygulanan işlemin süresine, türüne ve kullanılan kimyasal maddelerin cinsine göre değişmektedir (Downing, 1981). Deri işlenmesi sırasında kullanılan suyun hepsi atıksuya dönüşmektedir ve derinin istenilen hale getirilebilmesi için, proseslerde kullanılan teknolojiye göre tüketilen su miktarı değişiklik göstermektedir. Krom gibi tabaklayıcıların kullanılması halinde çok miktarda su sarfiyatı olurken, bitkisel tabaklayıcı maddelerin kullanılması halinde ise daha az su sarfiyatı mümkün olabilmektedir. (Topbaş ve ark, 1998).

2. Türkiye’de Deri Endüstrisi

1970’li yıllara kadar gelişmiş ülkelerin deri ve deri mamulleri sanayinde söz sahibi oldukları görülmektedir. Ancak, bu sanayi dalının yoğun emek gerektiren bir sanayi olması, işçilik maliyetlerinin yüksekliği ve sanayinin çevre üzerindeki olumsuz etkileri gelişmiş ülkelerin deri üretimini önemli ölçüde terk etmelerine neden olmuştur. Aralarında Türkiye'nin de bulunduğu

gelişmekte olan bazı ülkelerin deri mamulleri üretiminde ve ihracatında sağladığı başarılarla, gelişmiş ülkelerin deri üretimini terk etmeleri önemli ölçüde rol oynamaktadır (Bitlisli ve ark., 2001). Deri endüstrisi, Türkiye’de 1970’li yıllardan itibaren önem kazanmış, mevcut dışa açılma politikalarının etkisi ile 1980’li yıllarda çok hızlı gelişim gösteren bir endüstri haline gelmiştir. 1990’lı yıllarda doğu bloğu ülkelerinden gelen yoğun talep etkisi ile sektör, yapılan yatırımlarla daha da büyümüştür. 1997 Asya ve 1998 Rusya ekonomik krizlerinin etkisiyle sektör zarara uğramış, ithalat ve ihracatta azalma meydana gelmiştir. 2000 yılında üretim artışı gözlenirse de 2001 yılında Türkiye’de yaşanan ekonomik kriz nedeniyle bu artış devam etmemiştir. Yaşanan bu olumsuzluklara rağmen deri endüstrisi Türkiye’de önemli bir ekonomik değere sahip olmuştur (<http://www.itkib.org.tr>).

2015 yılı deri ve deri ürünleri sektörü Mart ayı ihracat raporuna göre; Türkiye deri ve deri ürünleri 2015 Ocak-Mart döneminde, %9,4 düşüş göstermiştir. Deri ve deri ürünleri ihracatının toplam ihracat içindeki payı yaklaşık %1’dir.

Tablo 1. Türkiye'nin genel ihracatında deri ve deri ürünleri ihracatının payı (İhracatçı birlikleri kayıt rakamları / Nisan 2015)

Birim: 1.000 ABD \$	2013 Yıllık	2014 Yıllık	Değişim	2014 Ocak-Mart	2015 Ocak-Mart	Değişim
Türkiye genel ihracatı	151.626.709	157.622.057	%4,0	38.426.901	35.816.409	-%6,8
Deri ve deri ürünleri ihracatı	1.942.238	1.823.147	-%6,1	412.254	373.460	-%9,4
Deri ve deri ürünleri ihracatının genel ihracat içindeki payı %	%1,3	%1,2		%1,1	%1,0	

Türkiye’de 13 adet Deri Organize Sanayi Bölgesi mevcut olup bunlar ağırlıklı olarak Marmara ve Ege Bölgesinde faaliyet göstermektedir (www.itkib.org.tr). Çalışır durumdaki tabakhanelere örnek olarak Uşak, Çorlu, Tuzla (İstanbul), Menemen (İzmir), Bursa, Manisa, Gönen (Balıkesir) verilirken Çanakkale, Isparta, Denizli ve Niğde’de de küçük büyük deri işleme tesisleri bulunmaktadır (www.turkishleather.com). Üretim kapasiteleri açısından Türk deri işleme endüstrisi Avrupa’da İtalya ve İspanya’dan sonra üçüncü sırada yer almaktadır (www.itkib.org.tr). Küçükbaş deri işleme göz önüne alındığında Türkiye Dünya’da Çin, Hindistan ve İtalya’nın ardından 4. büyük ülke; Avrupa’da İtalya’nın ardından 2. ülke konumundadır (www.turkishleather.com).

2.2. Avrupa’da Deri Endüstrisi

İtalya, deri endüstrisinde iş gücü ve üretim açısından Avrupa’da birinci sıradadır. İspanya ve Fransa ikinci sırada yer alırken Almanya ve İngiltere de deri endüstrisi bakımından önemli ülkelerdendir. Diğer Avrupa Birliği ülkelerinde de dinamik bir endüstri olmakla beraber Portekiz bu konuda gelecek vaat eden ülke konumundadır (European Commission, 2001). 1997 yılında Avrupa Birliği’nde deri üretiminin % 65’ini dünyada ise % 15’ini İtalya tek başına oluşturmaktaydı. İtalya’da 2400 fabrika bulunurken İspanya’da yaklaşık 255, Portekiz’de 100 ve Almanya’da 40’tan az fabrika bulunmaktadır. İtalya’daki üretim tesisleri diğer ülkelere göre daha küçük çaptadır. Avusturya’da endüstriyel bazda 7 tesis bulunurken 60 tane de küçük

çapta tesis bulunmaktadır (European Commision, 2001). Avrupa Birliği'nde deri üretim tesisleri azalmaya devam etmektedir. Son yüzyılda ise deri endüstrisi kapasitesinin dörtte birini, iş gücünün ise üçte birini kaybetmiş durumdadır (European Commision, 2001) .

Tablo 2. Türkiye deri ve deri ürünleri ihracatı ilk 10 ülke 2015 Mart ayı verileri (İhracatçı birlikleri kayıt rakamları / Nisan 2015)

Birim: 1.000 \$	2014 Mart	2015 Mart	Değişim %	2014 Ocak-Mart	Pay %	2015 Ocak-Mart	Pay %	Değişim %
Rusya Federasyonu	23.269	31.842	36,8	82.350	20	68.059	18,2	-17,4
İtalya	11.848	11.871	0,2	30.409	7,4	33.338	8,9	9,6
Irak	12.770	11.757	-7,9	31.556	7,7	31.716	8,5	0,5
Almanya	10.552	7.399	-29,9	29.926	7,3	27.480	7,4	-8,2
İngiltere	6.744	5.830	-13,6	21.045	5,1	17.165	4,6	-18,4
Fransa	3.905	3.783	-3,1	14.526	3,5	12.350	3,3	-15,0
Suudi Arabistan	3.509	2.694	-23,2	10.071	2,4	10.485	2,8	4,1
Hollanda	2.315	3.625	56,6	5.075	1,2	9.458	2,5	86,4
Çin	3.890	3.581	-7,9	13.329	3,2	9.270	2,5	-30,5
Ukrayna	5.339	1.688	-68,4	18.667	4,5	7.928	2,1	-57,5
İlk 10 ülke toplamı	84.140	84.069	-0,1	256.954	62,3	227.249	60,8	-11,6
Diğer ülkeler ve S.Bölgeler	59.685	60.201	0,9	155.459	37,7	146.285	39,2	-5,9
AB (28) toplamı	51.097	48.864	-4,4	143.938	34,9	143.283	38,4	-0,5
Toplam Deri Ve Deri Ürünleri İhracatı	143.825	144.270	0,3	412.413	100	373.534	100	-9,4

3. Deri Endüstrisi - Çevre

Önemli kirletici endüstrilerden biri olan deri sanayi ekolojik açıdan tüm dünyada sıkı bir şekilde denetlenmektedir. Ham deri mamul hale dönüştürülürken, istenilen ürünün şekline, özelliğine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak hacmi ve kirlilik yükü değişiklik gösteren katı, sıvı ve gaz formunda atıklar açığa çıkmaktadır (8. Kalkınma Planı, 2001). Bu atıklar gerek insan sağlığı ve doğadaki canlılar gerekse çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olarak deri sanayinin ekonomideki getirilerine rağmen çevreyi kirleten bir sanayi dalı olarak görülmesine neden olmaktadır (Alexander, 1990; Bitlisli, 1999). Bu nedenle, deri üretiminin Organize Sanayi bölgelerinde yapılarak, atıksu arıtımının ortak arıtma tesislerinde yapılması tercih edilmektedir. Dünyada, çevre ile uyumlu deri üretimi ve deri atıksularının farklı arıtma teknolojileri ile arıtımına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerdeki tüketiciler son derece bilinçli hareket ederek insan sağlığına ve çevreye olumsuz etki göstermeyen ürünleri tercih etmektedir. Dolayısıyla, deri sanayinde de çevreyi daha az kirleten yöntemlerin kullanılması, katı ve sıvı atıkların miktarının

azaltılması ve değerlendirilmesi üzerinde hassasiyetle durulmaktadır. Bu bağlamda, 'Eko-Deri', 'Bio-Deri', 'Green-Leather' olarak tanımlanan deri tiplerini kapsayan yeni kavramlar doğmuştur. Söz konusu kavramlar, derinin çevre dostu üretim metotları ile yapıldığını aynı zamanda da ürünün insan sağlığına ve doğaya uyumlu olduğunu ifade etmektedir. Atıkların kontrolü ve değerlendirilmesi, kroma alternatif yeni tabaklama maddelerinin bulunması ve biyoteknolojik yaklaşımlar çerçevesinde temiz üretim teknolojilerinin kullanılması sektörde meydana gelecek en önemli gelişmelerin başında gelmektedir (Dix, 2001; Thanikaivelan ve ark., 2004).

4. Deri Üretim Prosesleri ve Sonrasında Oluşan Atıksu Karakterizasyonu

Derinin işlenmesi sırasında proses değişikliğinden dolayı farklı özelliklere sahip atıksular oluşmakta olup bu atıksular giren ham maddelerin ve istenilen ürünün özelliğine göre değişiklik göstermektedir. Deri üretiminde kullanılan prosesler, işlenecek ham deri türüne ve üretim tesisinin yapısına göre değişiklik gösterse de deri üretim prosesleri; ön işlemler (pre-tanning), tabaklama (tanning), tsalak bitirme işlemleri (post-tanning) ve son işlemler (finishing) olarak dört ana kategoride incelenmektedir.

4.1. Ön işlemler

Ham derinin işlenmesi sırasında deri; ıslatma, kireçleme, kıl giderme gibi ön işlemlerden geçirilmektedir. Bu aşamada deri, üzerinde bulunan et parçalarından kurtarılarak ileri proseslerde kullanılan kimyasalların deriye nüfus etmesi kolaylaştırılmaktadır. Ön işlem prosesleri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

4.1.1 Islatma

Ham deri çoğunlukla koruma amacıyla geçici olarak tuzlanıp saklanmaktadır. Islatma işlemindeki amaç tuzlanmış derinin su kazanarak tekrar ilk ham haline dönmesini sağlamaktır. Bu amaçla ıslatma aşamasında bol miktarda su ve az miktarda koruyucu maddeler kullanılır (Thanikaivelan ve ark., 2005). Islatma işlemi genelde yıkama teknelerinde gerçekleşir ve iki aşamadan oluşur. Deri; kir ve tuzun giderildiği birinci aşama sonrasında ana ıslatma aşamasından geçer. Islatma teknelerindeki su, bakteri üremesini engellemek amacıyla 8 saatte bir değiştirilir. Bu işlem sırasında kullanılan katkı maddeleri yüzey aktif madde, enzim preparatları, bakterisitler ve alkali ürünlerdir (Karabay, 2008). Çözünmüş halde bulunan sodyum klorürün atıksudan giderilmesi kolay bir işlem değildir. İşlem sonucu deriden ayrılan tuz, deri endüstrisinden kaynaklanan kirliliğin ana bileşenlerinden birini oluşturmaktadır. Deri atıksuyunun toprağa deşarj edilmesi durumunda toprakta aşırı tuzluluk meydana getirmektedir. Islatma işleminde oluşan atıksuyun içeriğinde ayrıca tuzda çözünen proteinler ve diğer organik maddeler bulunmakta olup bunlar da atıksuyun BOİ ve KOİ yüklerinde artışa neden olmaktadır. Islatma işleminde oluşan atıksuyun ayrı bir akımla güneşte buharlaştırma havuzlarına iletilmesiyle tuzun geri kazanımı yapılarak bu problem büyük ölçüde çözülmektedir (Thanikaivelan ve ark., 2005).

4.1.2 Kireçleme-kıl giderme

Kireçleme-kıl giderme en önemli ön işlemlerden biri olup, bu işlemdeki amaç derideki kıl, tüy,

yağ, doku ve et kalıntılarının giderilmesidir. Doku giderme işleminden sonra kıl; kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve sodyum sülfür (Na_2S) ile eritilerek giderildiği gibi kimyasallar ile zayıflatılıp mekanik olarak da giderilebilmektedir. Bu işlemde kireç ve sodyum sülfür ile birlikte önemli ölçüde su kullanılmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005). Derideki kıllar giderildikten sonra kireçleme işlemine tabi tutulan deriler kuvvetli alkali banyoya daldırılıp kabartılarak derinin kolajen yapısı ortaya çıkartılmaktadır. Daha sonra deriler ayırma işlemiyle iki veya üç tabakaya ayrılmaktadır (Özgunay ve ark., 2007).

Kireçleme işlemi sonucu belirgin miktarlarda biyolojik oksijen ihtiyacı, toplam çözünmüş madde ve sülfür içeren atıksu oluşumunun yanında önemli miktarlarda kireç çamuru, doku kalıntıları ve kıl içeren katı atık da oluşmaktadır.

4.1.3 Kireç giderme ve sama

Kireçleme işlemi sonrasında deri, kıl ve doku kalıntılarında arındırılrsa da pH değeri yüksek kalmaktadır. Kireç giderme işleminde amaç, derinin daha sonraki işlemlerde kullanılacak kimyasallara direnç göstermemesi için pH seviyesinin düşürülerek nötralize olmamasını sağlamaktır (Özgunay ve ark., 2007). Bu işlemde kullanılan maddeler amonyum klorür ve amonyum sülfat gibi zayıf asit tuzlarıdır (Thanikaivelan ve ark., 2005). Burada kullanılan kimyasallar atıksudaki amonyum yükünün başlıca kaynağını oluşturmaktadır (Karabay, 2008). Sonraki sama işleminde enzimatik uygulama ile istenmeyen proteinler ve kısa kıllar tamamen giderilmektedir. Bu işlemde kullanılan ticari enzim preparatlarının çoğunluğu pH 8,2-8,8 veya 3,5-4,5 aralığında verimli olmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005). Sama işlemi sonrasında derinin yapısındaki fazla olan doğal yağın giderilmesi ve derideki yağın homojen olarak dağılmasını sağlamak için yağ giderme işlemi uygulanmaktadır (Özgunay ve ark., 2007).

4.1.4 Pikle işlemi

Pikle işleminde; asit çözeltileri ile derinin pH'sı 3 civarına getirilerek, bir sonraki adım olan tabaklama işleminde kullanılan maddelerin derinin içine homojen olarak nüfuzunun sağlanması amaçlanmaktadır (Gtz, 2002). Bu işlemde yüksek miktarlarda sülfürik asit ve sodyum klorür kullanılır (Thanikaivelan ve ark., 2005). Tuzlar, asit ilavesi nedeniyle derinin kabarmasını engellemek; fungusit ve bakterisitler ise koruma amaçlı kullanılmaktadır (Gtz, 2002). Bitkisel tabaklama söz konusu olduğunda ise kapsamlı bir pikle işlemine gerek kalmamaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005).

4.2. Tabaklama

Ön işlemler uygulandıktan sonra deri, tabaklama işlemine hazır duruma getirilir. Tabaklama işlemi deriye kararlı bir form vermek ve yüksek ısı dayanıklılığı sağlamak için tabaklama maddeleri yardımıyla gerçekleştirilir. Tabaklamada kullanılan maddeler mineral, bitkisel ve sentetik organik maddeler olarak sıralanabilir. Deriye verdiği eşsiz özellikleri ile en çok kullanılan mineral tabaklama maddesi kromdur (Özgunay ve ark., 2007). Kromla tabaklama işleminden geçen deri daha yumuşak, hafif ve parlak olmaktadır. Dünya çapında üretilen derilerin %90'ı krom içermektedir (Thanikaivelan ve ark., 2005).

4.2.1 Kromla tabaklama

Pikle işleminden sonra düşük pH'da krom (III) tuzları ilave edilir ve kromu sabitlemek için pH yavaş yavaş baz eklenerek yükseltilir. Bu işlem, krom iyonları ile kolajen dokudaki serbest

karboksil grupların çapraz bağ oluşturmaya dayanmaktadır (Karabay, 2008). Bu işlem sonrasında deri; yüksek ısıya ve bakteri üremesine dayanıklı hale gelmiş olup (Gtz, 2002); yüksek işleme, yüksek hidro-termal kararlılık ve çok yönlü uygulama özellikleri kazanmaktadır (Karabay, 2008).

4.2.2 Bitkisel tabaklama

Bitkisel tabaklama işleminden geçen deri daha yoğun, mat ve kahverengi olup gün ışığıyla temasında koyulaşma eğilimindedir. Ayrıca düşük hidro-termal kararlılık, sınırlı suya dayanıklılık ve hidrofilik özellik göstermektedir (Karabay, 2008). Bitkisel tabaklama işleminde tabaklama maddelerinin konsantrasyonu başlangıçta düşük tutulup işlem ilerledikçe yavaş yavaş artırılır. Tabaklama maddesinin derinin içine işlemesi yaklaşık 3 hafta sürmektedir (www.epa.gov). Daha sonra istenilen kalınlıkta deri elde etmek için tıraşlama işlemi uygulanmaktadır.

4.3. Islak bitirme işlemleri

Islak bitirme işlemleri nötralizasyon, ağartma, retenaj, boyama ve yağlama adımlarından oluşmakta olup bu işlemler genellikle tek bir proses içerisinde gerçekleştirilmektedir (Karabay, 2008).

4.3.1 Nötralizasyon

Nötralizasyon işleminde tabaklanmış derinin pH'ı retenaj, boyama ve yağlama işlemlerine uygun hale getirilir. Zayıf alkali maddeler (sodyum veya amonyum bikarbonat, format veya asetat) kullanılarak işlem gerçekleştirilir. Bu işlemden sonra deri kurumaya bırakılabilir ve 'beyaz krust' adı verilen bir yan ürün elde edilmiş olur (Karabay, 2008).

4.3.2 Ağartma

Bitkisel tabaklama yapılmış olan derilerde lekeleri gidermek için veya retenaj ve boyama işleminden önce derinin rengini açmak için ağartma işlemi uygulanır. Bu işlem ağartıcı kimyasallar kullanılarak veya derinin güneş ışığına maruz bırakılmasıyla yapılmaktadır (Karabay, 2008).

4.3.3 Retenaj

Retenaj işlemi, elde edilecek olan ürünün özelliklerini geliştirmek amacıyla retenaj maddeleri kullanılarak yapılan bir işlemdir. Bu işlem deride mevcut olan yapısal farklılıkların giderilmesi ve muntazam bir yapı oluşturulması için yapılmaktadır (Özgunay ve ark., 2007). Retenaj işleminde pek çok kimyasal kullanılır. Bunlardan bazıları bitkisel tabaklama ekstraktları, aldehitler, reçineler ve mineral tabaklama maddeleridir (Karabay, 2008).

4.3.4 Boyama

Boyama işlemi sonucunda derilerin istenen renkte olması sağlanır. Tipik boya maddeleri su bazlı asit boyalar olup, bazik boyalar daha az tercih edilmektedir. Değişik özelliklerde ve

fizikokimyasal dayanıklılığa sahip boyalar bulunmaktadır (Karabay, 2008).

4.3.5 Yağlama

Bu işlemde, deriye özgü özellikleri kazandırmak ve önceki işlemlerde kaybettiği yağı geri kazandırmak amaçlanmaktadır. Kullanılan maddeler bitkisel veya hayvansal kaynaklı yağlar olabildiği gibi mineral yağ bazlı sentetik ürünler de olabilir. Bu işlemden sonra deri, fiksasyon için formik asitle asitlendirilir ve genellikle dışındaki yağın içine geçmesi için yıkanır (Karabay, 2008).

4.4 Son işlemler

Retenaj, boyama ve kurutma işlemlerinden geçen krust birkaç işleme daha tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerin amacı deriyi daha yumuşak hale getirmek ve küçük hataları kapatmaktır. Deri organik çözücü veya su bazlı boya ve vernik ile işlenerek (Gtz, 2002) derinin direnci artırılır, görünümü düzelir ve yüzeyi homojen bir hal alır. Bu işlemden sonra deriye son şekli verilerek işlem konfeksiyon aşamasıyla sonlandırılmaktadır (Özgunay ve ark., 2007).

5. Deri Endüstrisi Proses Suyu Kullanımı

Deri işlenmesi sırasında, üretim alanlarının ve ekipmanların temizliği, prosesler sonucunda derideki istenmeyen kalıntı ve parçaların uzaklaştırılması, ham derilerinin dolaplarda yıkanması ve ıslatılması, deri ile kimyasal maddenin bütünleşmesi ve boyama sonrasında kullanılan kimyasalların taşınması amacı ile su kullanılmaktadır.

Deri endüstrisinde su kullanımı; yıkamada ve üretim proseslerinde, derinin cinsine, işlemlerin dolap veya havuzlarda gerçekleşmesine bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir. Deri endüstrisi üretim prosesi kesikli ve genellikle dolaplarda gerçekleştirilen proseslerdir. Dolaplardaki proses suları boşaltıldıktan sonra dolaplar ya dolap hacmi kadar suyla doldurularak yıkanmakta ya da dolap dönerken içine su püskürtülerek yıkanmaktadır. Deri endüstrisinde su kullanımı, uygulanan proseslere bağlı olmakla beraber, oluşan atıksu miktarının kullanılan su miktarına eşit olduğu kabul edilir. Su kullanımı genel olarak ön işlemlerde yüksek olmakla birlikte tabaklama işlemi sonrasında ciddi miktarlara ulaşmaktadır (IFC, 2007). İşlenen 1 kg deri için yaklaşık olarak 35-40 litre su harcanmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005).

Tablo.3 Konvansiyonel deri üretimi sırasında herbir proseste kullanılan su miktarları (Ludvik, 2000)

Proses	Deşarj / Ham Deri (m ³ /t)
Islatma	7-9
Kireçleme	9-15
Kireç Giderme, Sama	7-11
Tabaklama	3-5
Islak Bitirme İşlemleri	7-13
Son İşlemler	1-3
Toplam	34-56

6. Deri Endüstrisi Atık Profili ve Karakterizasyonu

Deri endüstrisinde ham derilerin ıslatılması, derilerle kimyasal maddelerin reaksiyona girebilmesi, deri kalıntılarının uzaklaştırılması ve üretimin temizlenmesi sırasında önemli miktarlarda su kullanılmakta olup, tamamı atıksuya dönüşmektedir (Artan, 1984; Tünay, 1996). Genel olarak deri endüstrisi atıksularında organik ve inorganik madde, yüksek miktarda tuz, amonyak, yağ ve gres, askıda katı madde, kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan krom, sülfür, fenoller ve mikrokirleticiler bulunmaktadır (Bailey ve ark., 1984; Macchi ve ark., 1991). Kromla tabaklama prosesinde, deri üretiminde kullanılan kromun sadece %60-80'lik kısmı deriye geçmektedir, kalan kısmı ise atıksuya karışarak çevresel problemlere neden olmaktadır (Nriagu ve ark., 1988).

Deri işleminin değişik kademelerinde; tuz, zırnık, kireç, amonyum sülfat, sülfürik asit, zayıf organik asitler, krom, soda, sodyum format, boyar maddeler, yağlar, tanenler, selülozik esaslı solventler, su bazlı cilalar, pigment boyalar, non iyonik deterjanlar ve diğer çeşitli maddeler kullanılmakta ve bu maddeler atıksuya karışmaktadır (Kestioğlu, 2000).

Amonyak, sülfat ve klorür, deri atıksuyunda bulunan başlıca inorganik maddelerdir. Klorür, derinin yüksek tuzluluğu nedeniyle, sülfat da sülfürik asidin yoğun kullanımı nedeniyle atıksuya geçmektedir (Alibardi, 2008). Tuzlama ve diğer bazı işlemler, toplam çözünmüş katı madde olarak ölçülen tuzların/elektrolitlerin atıksu akımında bulunmasına neden olurlar. Klorürün yaklaşık %60'ı, derinin korunması için kullanılan tuzların ıslatma işleminde deriden ayrılması ile meydana gelir. Kalan kısmı ise pikle işleminde ve az da olsa tabaklama ve boyama işlemlerinde oluşur. Aynı zamanda amonyum klorür ve sodyum klorür kullanımı da toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonunu artırır (Alibardi, 2008).

Islatma, kıl giderme, kireçleme gibi ön işlemler sonrası oluşan atıksu genelde birlikte toplanmaktadır. Bu atıksuda; kan, doku parçaları, deri kalıntıları, kıl gibi organik maddeler ve askıda katı madde yükünü önemli ölçüde artırıcı maddeler olabilmektedir. Organik yükün (BOİ ve KOİ) yaklaşık %75'i bu işlemler sonucunda oluşmaktadır. Ayrıca kıl giderme işlemi toplam askıda katı madde parametresinin ana kaynağıdır (Alibardi, 2008).

Kireç giderme ve sama işlemleri sonucu oluşan atıksu; sülfat, amonyum tuzları ve kalsiyum tuzları içerebilir ve zayıf alkali özelliktedir. Pikle ve tabaklama işlemlerinden sonra oluşan atıksuyun özelliği kullanılan tabaklama tekniklerine bağlıdır. Son işlemlerde oluşan atıksu ise cila polimerleri, solventler, renk pigmentleri ve koagülant içermektedir (Alibardi, 2008). Tablo 4'de deri işlenmesi sırasında oluşan atıksu ve karakterizasyonları verilmiştir.

Tablo 4. Literatürde belirlenmiş olan deri atıksu çıkış havuzları ortalama karakterizasyonları

Para metre ler	Islatma		Kıl giderme kireçlik		Sama kireç		Turşu	Krom tabakla ma	Yeniden tabaklama		Referansla r
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	
pH	6	10	12,5	13	6	11	4	3,2	4	10	Cassano ve ark., 2001
Sıcaklık,	10	30	10	25	20	35	-	-	20	60	Cassano ve ark., 2001
BOI, mg/l	2000	5000	500	2000	1000	4000	100	250	6000	1500	Cassano ve ark., 2001
KOI, mg/l	3000	600					1000	3000			Sundarapandiyan ve ark., 2010
	5000	11800	20000	40000	2500	7000	800	400	15000	75000	Cassano ve ark., 2001
	31000		58000		53	25	2900		4365		Tunay ve ark., 1995
TSS, mg/l	25000	40000					30000	70000			Sundarapandiyan ve ark., 2010
	2300	6700	6700	25000	2500	10000					Cassano ve ark., 2001
TDS, mg/l	22000	33000					29000	67000			Sundarapandiyan ve ark., 2010
Cl, mg/l	15000	30000					20000	30000			Sundarapandiyan ve ark., 2010
	17000	50000	3300	25000	2500	15000	2000	5000	8950	10000	Cassano ve ark., 2001
Sülfit, mg/l	0	700	2000	3300	25	250					Sundarapandiyan ve ark., 2010
Cr(III), mg/l	-	-	-	-	-	-	-	4100	0	3000	Cassano ve ark., 2001
NH ₃ -N, mg/l	850		380		3800		670			530	Tunay ve ark., 1995

7. Deri Endüstrisi Atıksuyunun Arıtımı

Deri endüstrisi atıksuları yüksek miktarda kirletici madde konsantrasyonu içermesi sebebiyle arıtılması güç atıksulardandır. Üretimde yeni teknolojilerin kullanılması, üretimde kullanılan su miktarını azaltsa da kirlilik yükünün artmasına neden olmaktadır (Tünay ve ark., 1995). Kirlilik miktarının artması tuzluluk, toksisite, askıda katı madde ve azot yükünü artırarak arıtma alternatiflerini karmaşık hale getirmektedir (Genceli, 1997). Arıtma sisteminin daha basit ve etkili yapılması için derinin işlenmesi sırasında krom ve sülfür içeren atıksular ayrı toplanıp ön işlemler uygulanarak daha sonra diğer atıksular ile birleştirilmektedir.

Sülfürlü atıksular; kıl giderme işlemi sırasında yıkama suları sonucu oluşmakta, bu atıksuların arıtılmasında genellikle dengeleme sonrası sülfür oksidasyonu, nötralizasyon ve karbonizasyon prosesleri uygulanmaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

Kromlu atıksuların ön işlem uygulanarak arıtılması ile kromun geri kazanımı sağlanarak tehlikeli atık oluşumu azaltılmaktadır. Ayrım yapıldığı durumda basit çöktürme işleminin uygulanması yeterli olurken, yapılmadığı durumda krom giderimi için kimyasal çöktürme uygulanmaktadır (Kabdaşlı ve Tünay, 1992).

Literatürde deri atıksuyun arıtılmasına yönelik; koagülasyon-flokülasyon (Naumczyk, 2005; Tadesse ve ark., 2006), membran filtrasyonu (Hafez ve ark., 2002; Suthanthararajan ve ark., 2004), kimyasal arıtma ve membran filtrasyonu (Fababuj-Roger ve ark., 2007), elektrofenton (Kurt ve ark., 2007), elektrooksidasyon ve biyolojik arıtma (Szpyrkowicz ve ark., 2005), biyolojik arıtma ve kimyasal oksidasyon (Di Iaconi ve ark., 2002), ozonlama ve biyolojik arıtma (Balakrishnana ve ark., 2002), ileri oksidasyon (Schrank ve ark., 2004a) (Schrank ve ark., 2004b, Schrank ve ark., 2005), iyon değişimi (Tiravanti ve ark., 1997) ve adsorpsiyon (Namasivayam ve ark., 1990, Tahir ve ark., 2007) gibi birçok arıtım metodu denenmiştir.

Deri endüstrisi için SKKY Tablo 12: Deri, deri mamulleri ve benzeri endüstrilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları adlı tabloda 2 saatlik ve 24 saatlik kompozit numune kontrollerinde karşılaştırılmasına esas alınacak standart parametre değerleri Tablo 5'de gösterilmiştir.

Literatürde; deri atıksularının deşarj standartlarını sağlayacak şekilde arıtımının amaçlandığı birçok çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda sayısız farklı arıtım metodu ve bunların kombinasyonları incelenmiştir. Bu çalışmada; mevcut çalışmalardan elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak incelenmiş ve rapor edilmiştir.

Tablo.5 Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları Su kirliliği kontrol yönetmeliği (Çevre ve Şehircilik Bakanlığının S.K.K.Yönetmeliđi, Tablo 12)

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	200
Askıda Kati Madde (AKM)	(mg/L)	125	-
(Değişik Satır: Rg-24.4.2011-27914)	(mg/L)	120	90
Toplam Kjeldahl-Azotu (*)	(mg/L)	60	45
Toplam Kjeldahl-Azotu (**)			
Yağ Ve Gres	(mg/L)	30	20
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	2	1
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5	0.3
Toplam Krom	(mg/L)	3	2
Balık Biyodeneyi (Zsf)	-	4	4
pH	-	6-9	6-9
(Ek Satır:RG-24/4/2011-27914)	(Pt-Co)	280	260
Renk			

7.1. Fiziksel arıtım yöntemleri

Deri endüstrisi atıksuları kaba maddelerin giderilmesi amacı ile fiziksel arıtma işlemine tabi tutulmaktadır. Atıksudan deri parçaları, kıl, yün ve kavaleta atıkları gibi çözünemeyen askıda kati maddeler uzaklaştırılarak giriş yükünün azaltılması sağlanmaktadır. Deri atıksuyunda fiziksel olarak kullanılan yöntemler homojenizasyon, sülfür ve krom oksidasyonu ve ön çöktürme prosesleridir. Derinin işlenmesi sırasında kesikli prosesler kullanılması atıksuyun farklı karakterizasyonlara sahip olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden dengeleme prosesi deri endüstrisi için önemli proseslerden biridir.

7.1.1 Ön çöktürme ve dengeleme proseslerinin deri atıksu arıtımına etkisi

Deri endüstrisi atıksuları; kireçlik prosesinden kaynaklanan alkali karakteri yüksek, sülfür ve krom konsantrasyonu fazla sepileme sularına sahiptir. Bu atıksuların ayrı toplanıp arıtılması arıtım verimliliği açısından oldukça önemli olmaktadır. Tablo 6'da dengeleme ve ön çöktürme işlemlerinin atıksuya olan etkisi verilmiştir (Ateş ve ark., 1997).

Ateş ve ark., (1997) yaptıkları çalışmada deri atıksuyunda ön çöktürme prosesi ile ise %73 AKM, %51 KOİ, ve %64 krom giderme verimleri elde edilmiştir.

Kabdaşlı ve ark., (1993) kireçlik prosesinden çıkan giriş konsantrasyonunun sırasıyla 9650 mg/l KOİ, 925 mg/l toplam TKN ve 1326 mg/l krom olan deri atıksuyuna sülfür oksidasyonu uygulandıktan sonra diğer atıksu akımları ile birleştirilerek basit çöktürme prosesine tabi tutulmuştur. Basit çöktürme ile pH:8,1 olduğu koşullarda %74,1 KOİ, %12,4 toplam TKN ve %90,5 toplam krom giderimi, pH:8,5'e çıkartılması durumunda ise sırasıyla %77,8 TKOI ve %99,5 toplam krom giderim veriminin olduğu gözlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında pH'ın krom gideriminde oldukça önemli etkisinin olduğunu ve basit çöktürme işlemiyle diğer proseslerin giderim verimlerine olumlu etkisinin olduğu görülmektedir.

Tablo.6 Ön çöktürme ve dengeleme prosesinin atıksu karakterine olan etkisi (Ateş ve ark., 1997)

Parametre	Birim	Ham atıksu	Dengeleme çıkışı	Ön çöktürme çıkışı
Toplam KOI	mg/l	5094	4506	2216
Çözünmüş KOI	mg/l	2336	1345	1187
BOI ₅	mg/l	1760	1402	958
AKM	mg/l	2229	2988	794
UAKM	mg/l	-	-	506
TKN	mgN/l	358	367	226
Organik Azot	mgN/l	223	209	62
NH ₃ -N	mgN/l	135	159	164
Toplam P	mgP/l	-	-	5,1
Toplam Cr (Cr ⁺³)	mg/l	116	132	41
Sülfür (S ⁻²)	mg/l	51	47	27

Song ve ark., (1999) yapmış oldukları çalışmada deri atıksuyuna basit çöktürme işlemi uygulanmış, Tablo 7’de proses sonucu elde edilen giderim verimleri özetlenmiştir.

Basit çöktürme işleminin, deri atıksuyundan KOI, BOI₅, krom ve askıda katı maddenin giderim verimine önemli etkisinin olduğu görülmektedir. Krom konsantrasyonu giderimi incelendiğinde ilk 1 saatte %71, 3 saatin sonunda ise %83,2 ve 20 saat sonunda %86,1 giderim olduğu gözlenmektedir.

Tünay ve ark., (1994) deri üretimi yapan firmadan aldıkları numunelere basit çöktürme işlemi uygulayarak %20-40 KOI, %7-12 TKN ve %68-90 krom giderim verimi elde etmişler, ancak NH₃-N konsantrasyonunda önemli bir değişim gözlememişlerdir. Tünay ve ark., (1999) yaptıkları diğer bir çalışmada giriş amonyak konsantrasyonunun 200 mg/l olan deri endüstrisi atıksuyuna pH: 8,5-9,3 ve 10 olduğu durumda magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi uygulamış, çıkış amonyum konsantrasyonları pH 8,5’de 25 mg/l, pH 9,3’de 24 mg/l ve pH 10’da 67 mg/l olarak ölçülmüştür. Tünay ve ark., (1999) yapmış oldukları çalışmada sülfür oksidasyonu uygulanmış deri atıksuyuna magnezyum amonyum fosfat çöktürmesi 3 farklı durumda uygulanmıştır. İlk durumda pH 7,82’de atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve fosfat eklenmiş amonyak konsantrasyonu 1797 mg/l’den 312 mg/l’ye indirilmiştir. İkinci durumda pH: 8,08’de atıksuya kalsiyum konsantrasyonunun 2/3’ü kadar fosfat aşısı eklenmiş, çıkış amonyak konsantrasyonu 244 mg/l olarak ölçülerek %86 giderim verimi gözlenmiştir. Son durumda atıksuya amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum amonyak konsantrasyonu kadar magnezyum ve amonyak ile kalsiyum konsantrasyonlarının toplamı kadar fosfat eklenmiş pH 7,96’da amonyak konsantrasyonu 150 mg/l’ye düşürülerek %92 giderim verimi elde edilmiştir.

Tablo.7 Deri atıksuyunun basit çöktürme prosesiyle elde edilen giderim verimleri (Song ve ark, 1999)

Parametre	Ham numune	Basit çöktürme süresi					
		1 saat	Giderim verimi %	3 saat	Giderim verimi %	20 saat	Giderim verimi %
pH	9	8,6		8,5		8,2	
AKM (mg/l)	1500	375	75	358	76,1	339	77,4
TÇM (mg/l)	29000	27651	4,7	26589	8,3	25222	13,0
TCr (mg/l)	100	28,8	71,2	16,78	83,2	13,95	86,1
KOI (mg/l)	5000	3116	37,7	2926	41,5	2864	42,7
BOI ₅ (mg/l)	1500	1112	25,9	1046	30,3	1010	32,75

Yapılan bütün çalışmalar dengeleme ve ön çökeltme işlemlerinin biyolojik ve kimyasal arıtma öncesi atıksu kalitesini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

7.2. Kimyasal arıtım yöntemleri

Deri endüstrisi atıksuları yüksek miktarda toksik kirletici ve askıda katı madde içermesi nedeniyle, akım ayırımı yapılması tercih edilmekte; sülfürlü atıksular sülfür oksidasyonu ile kromlu atıksular ise kimyasal çöktürme işlemine tabi tutularak giderim veriminin yükseltilmesi amaçlanmaktadır.

Deri endüstrisinde tabaklama işlemi sırasında kullanılan krom, atıksuyun kirlilik miktarını değiştirmektedir (Szpyrkowicz ve ark., 1991). Krom (+6)'nın insan sağlığı üzerinde kansorejen etkisi bulunduğu rapor edilmiştir (Rao ve ark., 1998). Derinin işlenmesi sırasında az miktarda krom (+6)'nın kullanılması bile atıksuyun arıtımını olumsuz etkilemektedir (Kalender, 1981; Şengül, 1991). Krom (+6)'nın deri atıksuyundan gideriminde kullanılan en yaygın yöntem kimyasal çöktürme prosedir (Tünay ve ark., 1991). Çöktürme işleminde kullanılan demir sülfür, sülfirik asit, sodyum sülfid, bisülfat, demir (II) sülfat gibi kimyasallar krom ve diğer toksik kirleticilerin giderimi için tercih edilmektedir (Şengül, 1991).

İşlenecek ürünün istenilen niteliklerde boyanması sırasında, renkli atıksu oluşmaktadır. Deri endüstrisinde yaygın olarak; asit, sülfür, metalik ve anyonik boyar maddeler kullanılmaktadır. Deri atıksularında bulunan, tek bir proses ile giderimin zor olduğu boyar maddeler, giderilmediği takdirde; sulama ve içme sularına karışarak insan sağlığına zarar vermektedir. Kimyasal ve biyolojik, kimyasal ve fiziksel prosesler gibi birkaç prosesin kombinasyonları ile atıksuyun giderim verimi arttırılmaktadır. Ancak, kimyasal arıtım sistemlerinde çıkan çamur miktarının fazla olması prosesin dezavantajını oluşturmaktadır.

Atıksudan krom gidermek için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrokoagülasyon, çözücü özütleme, çökeltme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters ozmoz, diyaliz, elektrodializ, adsorpsiyon, filtrasyon ve buharlaştırma gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir (Mohan and Pittman, 2006). Kullanılan bu yöntemler içerisinde en ekonomik yöntem kimyasal arıtım gibi görünse de çamur miktarının fazla olması ve istenilen çıkış değerlerinin sağlanamaması kimyasal çöktürme işleminin dezavantajlarını oluşturmaktadır.

Pehlivanoğlu ve ark., (1998) deri atıksuyunda KOI giderimi üzerine yaptıkları çalışmada; alum ile %68, demir sülfat ile %71 ve demir 3 klorür ile %69 KOI giderim verimi elde etmişlerdir.

Kabdaşlı ve Tünay (1992) yaptıkları çalışmada deri atıksuyuna sülfür oksidasyonu sonrasında kimyasal çöktürme işlemi uygulanmıştır. KOI konsantrasyonunu 4490 mg/l'den %73,9 verimle 1170 mg/l'ye, TKN konsantrasyonunu 925 mg/l'den %34,1 verimle 610 mg/l'ye, 1326 mg/l giriş konsantrasyonu olan kromun ise tamamının uzaklaştırıldığı görülmüştür. Ateş ve ark., (1997) yaptıkları çalışmada deri endüstrisi atıksuyuna kimyasal çöktürme işlemi uygulanmış, giriş konsantrasyon değerleri ve elde edilen giderim verimleri Tablo 8'de özetlenmiştir.

Tablo.8 Deri atıksuyuna uygulanan kimyasal çöktürme işlemi sonucu oluşan giderim verimleri (Ateş ve ark., 1997)

Parametre	Ham Atıksu	Kimyasal Çöktürme	Verim %
T. KOI (mg/l)	5756	1050	82
S. KOI (mg/l)	1150	-	-
TKN (mg/l)	363	208	43
Sülfür (mg/l)	78	24	69
Toplam Krom (mg/l)	42	<0,5	99
AKM (mg/l)	2640	248	91

Şengül ve ark., (1993) yaptıkları çalışmada deri atıksuyuna kimyasal çöktürme yöntemi uygulanmış, 400 mg/l $MnSO_4$ katalizörü kullanarak %72 sülfür giderimi elde edilmiştir. 400 mg/l $FeCl_3$ ilave edildiğinde %87, 900 mg/l $FeCl_3$ ilave edildiğinde ise %93 sülfür, %100 krom ve %52 KOI giderim verimleri gözlenmiştir. Talınlı (1994), yaptığı çalışmada kireç, alum ve farklı kimyasallar kullanarak deri endüstrisi atıksuyunda kimyasal çöktürme işlemi uygulamış, atıksuya 2000 mg/l kireç ile 1,5 mg/l polielektrolit ilave edilmiştir. pH'ın 11 olduğu durumda Giriş KOI'si 7800 mg/l'den 2900 mg/l'ye, BOI konsantrasyonu %58 verimle 1450 mg/l'ye ve krom konsantrasyonu %97 verimle 3 mg/l'ye düşürülmüştür. Deri atıksuyunda renk gideriminin kimyasal yöntemlerle arıtımı üzerine Solozhenko ve ark., (1995) yaptıkları çalışmada koagülasyon prosesini kullanarak atıksudan azo aktif sarı boyada %50 giderim verimini rapor etmişlerdir. Literatürde deri atıksuyunun kimyasal yöntemlerle arıtıldığı çalışmalar Tablo 9'da özetlenmiştir.

Tablo 9. Deri atıksuyun kimyasal yöntemle arıtım prosesleri

Atıksu	Arıtım yöntemi	Koşullar	Giderim verimi, %	Referans
Kompozit deri atıksuyu	Koagülasyon/ Flokülasyon	Demir 3 klorür + Kalsiyum hidroksit	KOI %87	Garrote ve ark., 1995
Dinlendirme tankı sonrası deri atıksuyu	Kimyasal koagülasyon	Alüminyum sülfat + demir klorür	AKM %38-46 KOI %37 Krom %74-99	Song ve ark., 2004
Deri atıksu	Koagülasyon/ Flokülasyon	600 mg/l Alum + 2 mg/l Polielektrolit	KOI %82 AKM %85 Cr %97	Lofran ve ark., 2006
Deri atıksu	Koagülasyon/ Flokülasyon	400 mg/l Alum + 2 mg/l Polielektrolit	KOI %77 AKM %85 Cr %98	Lofrano ve ark., 2006
Deri atıksu	Koagülasyon	1000 mg/l Demir 3 klorür + 2 mg/l Polielektrolit	KOI %77 AKM %83 Cr %99	Lofrano ve ark., 2006
Deri atıksu	Koagülasyon	800 mg/l Alum	KOI %30-37 AKM %38-46 Cr %74-99	Song ve ark., 2003
Deri atıksu	Koagülasyon	70 mg/l Alum + 70 mg/l Demir klorür	KOI %81 AKM %100 TDS %57 Cr %99	Islam ve ark., 2011

Deri endüstrisi atıksuları çoğunlukla KOI ve BOI₅ parametresi ile karakterize edilmektedir. Endüstriden kaynaklanan atıksuyun kimyasal çöktürme işlemi ile organik madde giderimi üzerine olan etkisi Tablo 10'da özetlenmiştir. Deri atıksuyunun karmaşık bir yapıya sahip olması, ayrıca biyolojik olarak ayrışabilirliğinin zor olması nedeniyle basit ve kimyasal çöktürme prosesleri atıksu kalitesini iyileştirse de, biyolojik arıtma prosesinin uygulanması zorunlu olmaktadır.

Tablo.10 Kimyasal çöktürmenin deri endüstrisi atıksularında KOI giderimine olan etkisi

Kullanılan kimyasal	Giriş KOI (mg/l)	Dozaj	pH	Çıkış KOI (mg/l)	Verim %	Referans
Alum	8200	200	7,0	5440	34	Talınlı, 1994
FeCl ₃		200	8,5	7800	5	
Alum+Kireç		150+250	8,3	4370	47	
FeCl ₃ +Kireç		100+250	8,8	4740	43	
Kireç		2000	11,0	3100	63	
Alum+Poli	6144	300+2	8,0	1315	79	Ateş ve ark., 1997
	4183	400+2	8,5	947	77	
FeCl ₃	4775	2000	8,5	1460	69	Kabdaşlı ve Tünay, 1992
	5060	2000	8,5	1330	74	
	13790	2000	8,5	2300	84	
	9690	2000	8,5	1950	80	
	10380	2500	8,5	2230	79	
	26100	2500	8,5	1720	93	

7.3. Biyolojik arıtım yöntemleri

Deri endüstrisi atıksuları yüksek miktarda organik madde içermektedir ve bu maddelerin büyük bir kısmı proteinlerden kaynaklanmaktadır. Biyolojik arıtma ile organik maddenin gideriminde en önemli etken organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliği ve ayrışma hızıdır. Deri endüstrisi atıksularındaki organik maddelerin bir kısmının ayrışmaması ya da zor ayrışabilmesi arıtma verimini zorlaştırmaktadır. Deri endüstrisi atıksularının BOI₅/KOI oranı biyolojik ayrışabilirlik açısından oldukça önemlidir ve yapılan ölçümler bu oranının 0,26-0,46 arasında değiştiğini göstermektedir (Thackston, 1973; Ateş ve ark., 1997). Basit çöktürme ve kimyasal çöktürme ile bu oran 0,5-0,54'e kadar yükselmektedir (Thackston, 1973; Talınlı, 1994).

Deri atıksuyunda bulunan kirleticilerin giderilmesi için kullanılan biyolojik arıtma yöntemleri genellikle uzun havalandırılmalı aktif çamur prosesleri, ardışık anaerobik-aerobik havalandırma, oksidasyon hendeği, ardışık kesikli aktif çamur prosesi, toplu biyofilm reaktör (SBBR), akışkan yatak ve yukarı akışlı anaerobik çamur yatak (UASB) prosesleridir (Srinivasan ve Murthy, 2009). Bu prosesler aerobik ve anaerobik olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir.

7.3.1 Deri atıksuyunun aerobik arıtımı

Aerobik arıtım, oksijenli ortamda mikroorganizmaların atıksuyun içindeki organik maddeleri parçalayarak giderilmesi prosesidir. Mikroorganizmaların organik maddeleri oksitlemesi sonucunda, biyokütle ve çamur gibi yeni atıklar oluşmaktadır. Aerobik proseslerin enerji maliyetinin yüksek oluşu ve proses sırasında oluşan atık aktif çamur miktarının fazla olması aerobik arıtımın en önemli dezavantajlarıdır.

Son yıllarda birçok boya çeşidini atıksudan giderebilen mikroorganizma ve mantar türleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002; Fu ve Viraraghavan, 2001). Deri endüstrisinde kullanılan boyaların, Bjerkandera sp. (Axelsson ve ark., 2006), Ganoderma sp. (Revankar ve Lele., 2007), Pleurotus ostreatus (Hou ve ark., 2004), Trametes sp. (Maalej ve ark., 2009) ve Trametes versicolor (Srinivasan ve Murthy, 2009) gibi türler ile atıksudan giderildiği bilinmektedir. Deri atıksuyunun organizmalar ile aerobik arıtımı üzerine yapılmış çalışmalar Tablo 11.'de özetlenmiştir.

Tablo 11. Deri atıksuyunun çeşitli organizmalar ile aerobik arıtımı

Organizma	Giderim verimi				Referans
	KOI	BOI	Krom	Sülfür	
Thiobacillus ferrooxidans	%65	%72	%5		Mandal ve ark., 2010
Mixed	%46-85	%65-93			Rajasimman ve ark., 2007
Vibrio sp.	%87,5	%90			Ramteke ve ark., 2010
Trichoderma sp.			%97,39		Vankar ve Bajpai, 2008
Pseudomonas sp.	%81	%85		%100	Sekaran ve ark., 1996
S. aureus	%32		%77		Song ve ark., 2003

Talınlı (1994) kimyasal çöktürme işlemine tabi tutulan atıksuyu biyolojik arıtma sistemine beslemişlerdir. Girişte 2900 mg/l olan KOI konsantrasyonu %78 verimle 650 mg/l'ye, 1450 mg/l olan BOI₅ konsantrasyonunu %86 giderme verimiyle 200 mg/l'ye düşürülmüştür.

Pazarcıbaşı ve ark., (2011) *P. ostreatus* MCC07 kullanarak deri endüstrisinde sıklıkla kullanılan Acid Black 24 boyasının renk giderimini, çalkalamalı ve statik şartlar altında incelemiştir. Renk giderimi, çalkalamalı ve statik koşullar altında sırasıyla %98,7 ve %80,2 olarak rapor edilmiştir. Park ve ark., (2007) benzer sonuçları *Funalia trogii* ile elde etmişlerdir.

Revankar ve Lele, (2007) yaptıkları çalışmada *Amaranth* boyasının *Ganoderma* sp. WR-1 suşu ile nişasta maya ortamında %96 oranında giderildiğini gözlemlemiştir.

Leta ve ark., (2004) deri atıksuyunun aktif çamur prosesi ile arıtımı üzerine yaptıkları çalışmada % 98 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir.

Deri atıksuyunun aerobik arıtımı ile ilgili yapılmış çalışmalar Tablo 12'de özetlenmiştir.

Tablo.12 Deri atıksuyunun aerobik arıtım teknolojileri

Atıksu Karakterizasyonu	Arıtım yöntemi	Süreç koşulu	Verim	Referans
Kromlu Deri Atıksuyu	Laboratuvar Ölçekli Aktif Çamur Prosesi	KOI: 2000-3560 mg/l BOI: 700-1410 mg/l Amonyum Azotu: 18-56 mg/l	%84-92 BOI	Ram ve ark., 1999
Ön işlemden geçirilmiş deri atıksuyu	Ardışık Kesikli Reaktör	Reaktörün toplam çamur yaşı 20 gün Aerobik çamur tutma süresi 12 gün	Nitrifikasyon ve denitrifikasyon süreci boyunca 120 mg/l ye kadar krom giderimi	Farabegoli ve ark., 2004
Deri Atıksu	Ardışık kesikli reaktör	Organik yükleme hızı 0,6 kg KOI m ³ /d 34 g NaCl /l HRT:5 gün	%95KOI %93PO ₄ ⁻³ %96TKN %92AKM	Lefebvre ve ark., 2005
Deri atıksu	Ardışık kesikli reaktör	12 saat SBR Yükleme hızı 1,9–2,1kg/m ³ /d	%80–82 KOI % 78–80TKN %83–99 NH ₃ -N	Ganesh ve ark., 2006
Deri Atıksu	Aktif çamur prosesi	KOI: 1320-54000 mg/l, BOI: 840- 18640 mg/ l	%80 KOI	Hyder ve ark ., 2007
Deri Atıksu	Aktif çamur prosesi	KOI: 2016 mg/l BOI: 1520 mg/l AKM: 700 mg/l	%88 KOI %97 BOI %88 AKM	Pramod ve ark., 2010

7.3.2 Deri atıksuyunun anaerobik arıtımı

Anaerobik arıtım, organik ve inorganik maddelerin oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılması ile gerçekleşir. Biyolojik arıtım sırasında asit bakterileri tarafından organik maddeler organik asitlere, organik asitler de metanojenler tarafından metan ve CO₂ gazlarına dönüştürülür. Aerobik arıtım ile karşılaştırıldığında anaerobik arıtımın en önemli avantajları, daha az enerji gerektirmesi, proses sırasında açığa çıkan metan gazının yüksek enerjipotansiyeli, ekipmanların yer ihtiyacının daha az olması ve daha düşük çamur oluşumu olarak sıralanabilir.

Lefebvre ve ark., (2006) deri atıksuyunun yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörlerde giderimini inceledikleri çalışmalarında; 0,5 kg KOI/m³.gün organik yükleme hızında, 5 günlük hidrolik bekleme süresinde %78 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Aynı atıksuyu anaerobik reaktör sonrası aerobik reaktöre beslediklerinde ise KOİ gideriminin %96 seviyesine yükseldiğini belirtmişlerdir. Deri atıksuyunun hibrit yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik

reaktörlerde iki farklı hidrolik bekleme süresinde arıtımının incelendiği bir çalışmada; 370 gün boyunca işletilen reaktörlerde, anaerobik arıtmanın %65 ile %89 oranıyla gerçekleştiği rapor edilmiştir (Banu ve Kaliappan, 2007). Deri atıksuyunun yukarı akışlı anaerobik sabit biyofilm reaktörde arıtımının incelendiği bir çalışmada; farklı hidrolik bekleme süreleri ve organik yükleme hızlarında KOİ giderimi ve metan oluşumunu takip edilmiştir. KOİ gideriminin %60 ile %75 arasında değiştiğini, metan oluşum hızının ise 0,36 m³ CH₄/kg KOİ olduğu rapor edilmiştir (Song ve ark., 2003). Rajasimman ve ark., (2007) deri atıksuyunun yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörde 5 ile 12 kg/m³gün aralığında değişen organik yükleme hızlarında arıtımını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda KOİ giderimini %46 ile %85; BOİ giderimini ise %65 ile %93 arasında rapor etmişlerdir.

Deri atıksuyunun anaerobik arıtımı ile ilgili literatürde rapor edilen diğer çalışmalar Tablo 13.'de özetlenmiştir.

Tablo 13. Deri atıksuyunun anaerobik arıtım teknolojileri

Atıksu Karakterizasyonu	Arıtım yöntemi	Süreç koşulları	Giderim verimi	Referans
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı anaerobik filtre	HBS: 0,5; 0,75; 1; 2,5 ve 5 gün	% 98 KOİ	Daryapurkar ve ark., 2001
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı anaerobik filtre	HBS: 3 gün OYH: 6	%78 KOİ	Kahnal ve Huang, 2003
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktör	HBS: 2,5 gün	%88 KOİ	Banu ve Kaliappan, 2007
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı anaerobik filtre	HBS: 1; 2 ve 2,5 gün OYH: 0,6-12,96 kg KOI/m ³ gün	%92 KOİ	Vijayaraghavan ve Ramanujam, 1999
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı anaerobik filtre	HBS: 1,5; 2 ve 2,5	%89 KOİ	Vijayaraghavan ve Murthy, 1997
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktör	OYH: 6	%60 KOİ	Cacciari ve ark., 2006
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktör	HBS: 0,75; 1,25 OYH: 0,8-2	%75 KOİ	Shin ve ark., 1997
Deri tabaklama suyu	Yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktör	HBS: 5 gün OYH: 0,5	%77 KOİ	Lefebvre ve ark., 2006
Deri atıksuyu	Yukarı akışlı anaerobik filtre	HBS: 3,5	%80 KOİ	Genschow ve ark., 1996

7.4 İleri arıtım yöntemleri

Her geçen gün azalan tatlı su rezervleri; atıksuların arıtılıp geri kazanımına ve endüstrilerde tekrar kullanımına yönelik ihtiyacı arttırmış, bu noktada ileri arıtma teknolojileri önem kazanmıştır. İleri arıtım prosesleri deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında özellikle amonyağın arıtılması ve biyolojik arıtma çıkışı atıksuyun kalitesini iyileştirmek amacıyla önemlidir. Bu amaçla organik ve askıda katı madde giderilmesi amacıyla aktif karbon filtreleri, amonyağın giderilmesi için distilasyon, etanolde amonyum sülfat çöktürmesi, ters osmoz ve iyon değişimi gibi ileri arıtım yöntemleri kullanılabilir (Kabdaşlı ve Tünay, 1992). Literatürde deri atıksularına sıklıkla uygulanan ileri arıtım prosesleri; ileri oksidasyon, adsorbsiyon ve membran prosesleridir.

7.4.1 İleri oksidasyon prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri; daha az işletim problemlerine sahip olmaları ve daha yüksek giderim verimi elde edilmesi ile özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında son yıllarda sıklıkla rapor edilmektedir (Gogate ve Pandit, 2004a). Literatürde deri atıksularının arıtımında biyolojik arıtmayı takiben ozon, fenton, foto fenton, ozon/UV, fotokimyasal ve elektrokimyasal gibi ileri oksidasyon prosesleri kullanımına sıklıkla rastlanmaktadır (Sevimli ve Sarıkaya., 2002).

Sauer ve ark., (2006) deri atıksuyunda KOI giderimi üzerine, ileri oksidasyon proseslerinin (H_2O_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$ ve TiO_2/UV) verimini karşılaştırdıkları çalışmalarında, H_2O_2 konsantrasyonunun artmasıyla renk veren boyanın parçalanma oranının arttığını; fazla miktarda H_2O_2 dozlarının ise boya giderimine olumsuz etkide bulunduğunu gözlemlemişlerdir. 4 saat içerisinde H_2O_2/UV prosesinde, %60 oranında KOI giderimi elde edilirken, tüm prosesler için KOI giderim verim sıralaması $UV < H_2O_2/UV < TiO_2/H_2O_2/UV < TiO_2/UV$ şeklinde rapor edilmiştir.

Literatürde deri atıksuyunun arıtımında fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri sıklıkla denenmiş, yapılan çalışmalar Tablo 14.'de özetlenmiştir.

7.4.1.1 Fenton Prosesi

Fe^{+2} iyonunun asidik ortamda hidrojen peroksit ile reaksiyonu fenton prosesini oluşturmaktadır. Fenton prosesi; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürme olmak üzere 4 kademe gerçekleştirilmektedir (Bidga, 1995). Demir ve hidrojen peroksitin ucuz olması ile prosesin kolay uygulanabilir olması, fenton prosesinin avantajlarını oluşturmaktadır.

Deri atıksuyunun fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılan literatür çalışmaları Tablo 15'de özetlenmiştir.

Tablo.14 Deri Atıksuyu Fotokimyasal İleri Oksidasyon Teknolojileri

Atıksu	Giriş (mg/l)	Arıtım yöntemi	Koşullar	Giderim verimi %	Referans
Koagülasyon/ Flokülasyon Deri Atıksu	2365 mg/l	Fotokataliz (UV/TiO ₂)	Reaktör hacmi 2 L 15 W Orta basınçlı cıva lambası Çalışma Şartları pH 3, 7, 11, TiO ₂ 1 g/l, t: 2 saat	pH:3 %6 KOI pH:3 %11 TOC %15 BOI pH:7	Schrank ve ark., 2004
Deri Atıksu	130 mg/l	(UV/H ₂ O ₂)	pH 3, 7, 11 H ₂ O ₂ 200-1000 mg/l T 28°C	Giderim sonuçlarına (<%50) 2 saat arıtma sonrası pH 3 ve başlangıç Hidrojen peroksit konsantrasyonu 400 mg/l de erişilmiştir. pH 7 ve pH 11 de TOK eliminasyon oranında değişim gözlenmemiştir.	Schrank ve ark., 2005
Koagülasyon deri atık su	200-800	UV/H ₂ O ₂	Reaktör hacmi 2 L 80 W yüksek basınçlı cıva buharlı lamba Işık şiddeti 1.64 × 10 ⁻⁴ Einstein /dak. Çalışma Şartları H ₂ O ₂ : 0,3-0,6-0,9- 1,8 g/l pH 2,5,t: 0-3 h	%60 KOI giderimi t:4 saat H ₂ O ₂ 0,5 g/l	Pokrywiecki Sauer ve ark., 2006
Pıhtılaşmış Tabakhane atık su	200-800	Fotokataliz (UV/TiO ₂)	15 W UV-lambası (300- 410 nm, maksimum emiyon 355 nm). pH 2,5, TiO ₂ 1 g/l, t: 0-3 saat	%19-66 KOI %92 BOI t: 1 saat	Pokrywiecki Sauer ve ark., 2006
(Asit kırmızı 151) sentetik çözüm deri asit boya ve anyonik yüzey aktif madde, Tamol®,	0,005% (m/v) asit 151 boya + 0,009% surfaktan + 14.12 mg/l Cr(VI) 0,1 mol /l Na ₂ SO ₄	Foto- Elektrokim yasal	Reaktör hacmi 250 ml TiO ₂ elektrotta çalışılmış. Referans elektrot Ag/AgCl UV ışık kaynağı (315– 400 nm) Çalışma şartları pH 2, t: 0-60 dk	%100 renk %98–100 Cr(VI) %95 TOC	Paschoal Monteiro ve ark., 2009
Sentetik tanen sentetik çözüm (ST)	300	Foto- Fenton (UV/Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Reaktör hacmi:2 L pH 3, 40-45 °C H ₂ O ₂ : 0,3–0,6 g/l FeSO ₄ : 150-750 mg/l T:0-30 dk	H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 300/750 (w/w) %78 KOI	Lofrano ve ark., 2007b
Dengelenmiş deri atık su	11.878	Foto- Fenton (UV/Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Reaktör hacmi 500 mL Fe ²⁺ 0,4-0,5 g/l H ₂ O ₂ 15-30 g/l pH 3, t: 2 saat	0,4 g/l Fe ²⁺ ve 15 g/l H ₂ O ₂ %90 KOI %50 AKM	Módenes ve ark., 2012

Tablo.15 Deri atıksuyun fenton prosesi ile arıtım teknolojileri

Atıksu özellikleri	KOI girişi mg/l	Metot	Koşullar	Verim	Kaynak
Ham atıksu	1803	Fenton	Reaktör hacmi 500 ml pH: 2,5, T: 25°C, Fe ²⁺ : 1 g/L, H ₂ O ₂ : 15 g/L, t: 20-240 dakika	t: 20 dak' da %70 KOI t: 240 dakika %90 KOI	Dantas ve ark., 2003
Koagülasyon /Seyreltilmiatıksu	130	Fenton	A 15 W Orta basınçlı cıva lamba kuvars UV kaynağı Reaktör hacmi 2000 ml FeSO ₄ 7 H ₂ O 50-240 mg/l H ₂ O ₂ 100-500 mg/l t: 2 saat	% 80 KOI	Schrank ve ark., 2005
Tabaklama maddelerinin, sentetik solisyonları (ST)	ST: 300	Fenton	Reaktör hacmi 500 ml pH 3-3,5, H ₂ O ₂ 600 mg/l FeSO ₄ 400-750 mg/l 40-45 °C	ST:H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/500 (w/w) pH 3 –T: 40°C %80-90 KOI	Lofrano ve ark., 2007
Deri atıksu	350 6300	Fenton	Reaktör hacmi 500 ml pH: 3, T 40-45 °C H ₂ O ₂ 0,15–0,6 g/l FeSO ₄ 500-750 mg/l t: 0-30 dk	H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/750 w/w. %68 KOI	Lofrano ve ark., 2010b
Yağ giderici madde solisyonları	350 6300	Fenton	Reaktör hacmi 500 ml pH:3, T:40-45 °C, t:0-30 dk H ₂ O ₂ 600 -1200 FeSO ₄ 750-1000 w/w.	H ₂ O ₂ /FeSO ₄ : 600/1000 (w/w) %72 KOI	Lofrano ve ark., 2010b
Yağlar (OL)	OL: 300	Fenton	Reaktör hacmi 500 ml pH 3-3,5, H ₂ O ₂ 600 mg/l FeSO ₄ 400-750 mg/l 40-45 °C	H ₂ O ₂ /FeSO ₄ 600/750 (w/w) pH:3 T:43 °C %95 KOI	Lofrano ve ark., 2007

7.4.1.2 Ozonlama prosesi

Ozonlama prosesi deri atıksuyun arıtımında literatürde sıklıkla rapor edilmiştir (Tablo.16). Deri atıksuyun arıtımında kullanılan ozonlama prosesleri ve çalışma koşulları Tablo 16'da özetlenmiştir.

Tablo 16. Deri atıksuyu ozonlama prosesi literatür çalışmaları

Atıksu	KOI (mg/l)	Metot	Koşullar	Verim %	Kaynak
Deri atıksuyunda Koagülasyon/Flokülasyon	2365	Ozon	pH 3-7-11 O ₃ akış hızı 2,6 g O ₃ /h t: 60 dak.	%17 KOI %12 toplam organik karbon (TOC) %24 BOI	Schrank ve ark., 2004
Çökeltmiş deri atıksuyu	1785 835	Ozon	O ₃ akış hızı 21,6-42,8-59,9-76,0-93,6 mg/dak. T: 5-10-15-10 dakika	%6 KOI Ozon akış hızı 42,8 mg/dak.	Dogruel ve ark., 2004
Deri boya sentetik solisyonu	30-65-180-360	ozon	pH: 4-7-9-11 O ₃ uygulama dozu 1,6 mg/l t: 10-20-30-40-50 dk	En fazla renk giderimi %97 t: 20 dakika, pH:7	Srinivasan ve ark., 2009
Ham deri atıksuyu RTW	5000 2000 300	ozon	pH 4-7-11 O ₃ akış hızı 2×10^{-3} , 4×10^{-3} , 6×10^{-3} m ³ /dak t: 20-120 dak.	Ham deri atıksu %20 KOI pH 11, t: 80 dak O ₃ giriş hızı: 6×10^{-3} m ³ /dak.	Preethi ve ark., 2009
Biyolojik arıtılmış deri atıksuyu	2900		Ozonlama ünitesi Ardışık Kesikli Biyofiltre Granül Reaktörün (SBBGR) bir ekipmandır. Akış oranı 2 m ³ /h ve 0,25m ³ sonunda ozonlanmış atıksu SBBGR’de son biyolojik ayrışma için geri döndürülür.	%97 KOI %96 TSS %91 TKN %98 yüzey aktif maddeler %96 renk	Di Iaconi ve ark., 2010
Ön Alkalileştirilmiş Deri atıksu	2177	Ozon	pH 3, 6, 9 Ozon akış hızı 1 ve 8 g/saat t: 10, 20, 40, 60, 90 ve 120 dak, T: 27°C	%30-%70 KOI Ozon akış hızı 1-8 g/saat içeriğinde 120 dak.	Houshyar ve ark., 2012
Biyolojik olarak arıtılmış(BTW)	1785 835	Ozon	O ₃ akış hızı 21,6-42,8-59,9-76,0-93,6 mg/dak. T: 5-10-15-10 dakika	%30 KOI t: 5 dak. ozon akış oranı 42,8 mg/dak	Dogruel ve ark., 2004
Seyreltilmiş tabakhane atıksuyu (dRTW)	5000 2000 300	ozon	pH 4-7-11 O ₃ akış hızı 2×10^{-3} , 4×10^{-3} , 6×10^{-3} m ³ /dak t: 20-120 dak.	%60 KOI pH 11, t: 80 dak O ₃ giriş hızı: 6×10^{-3} m ³ /dak.	Preethi ve ark., 2009

7.4.1.3 Elektrokimyasal arıtım yöntemleri

Koagülasyon, çöktürme, adsorpsiyon, absorpsiyon ve flotasyon gibi mekanizmaları içeren elektrokimyasal arıtım; çevreye uyumlu bir arıtım prosesi olması nedeniyle son yıllarda atıksu arıtımında önem kazanmıştır. Elektrokimyasal proseslerde, atıksuya uygulanan elektriksel akım ile oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışır, flotasyona uğrayan bu kolloidler sıyrıcılar vasıtasıyla toplanır ve uzaklaştırılır. Bu işlem için gerekli ekipmanların nispeten pahalı olması, elektrokimyasal proseslerin en önemli dezavantajıdır.

Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} veya Fe^{+2}) elektrotları proses aşamasında atıksuda $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksit bileşiklerini meydana getirmektedir. Bu hidroksitler atıksuda bulunan kirleticileri adsorbe ederek çökelmelerini sağlamaktadır (Üstün ve ark., 2004).

Vlyssides ve ark., (1997) deri atıksuyunu elektroliz ile arıtımı üzerine çalışmışlardır. %83 KOİ, %26 toplam askıda katı madde, %100 çözünebilir krom giderim verimleri elde edildiği rapor edilmiştir. Ancak enerji tüketim maliyetinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Bayar ve ark., (2012) Direct Red 23 boyar maddesi ile yaptıkları elektrokoagülasyon çalışmasında, 150 devir/dakika karışım hızında ve 5 mM NaCl konsantrasyonunda 30 dakika sonunda, %98 renk giderimi rapor etmişlerdir.

Tablo 17’de deri atıksuyun elektrokimyasal yöntemlerle arıtıldığı çalışmalar özetlenmiştir.

7.4.2 Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon; farklı adsorbanlar kullanılarak atıksuda bulunan maddelerin, bir ara yüzey üzerinde birikmesi işlemidir. Sistemin verimi; yüzey yapılarına, atıksuyun ve adsorbanların kimyasal özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Bu proseste en sık kullanılan adsorban aktif karbon olmakla beraber; doğal zeolit, bentonit, kil ve montmorillonit de kullanılmaktadır.

Abalı ve ark., (2014) deri atık suyunun klinoptilolit ve aktif klinoptilolit kullanımıyla arıtımını araştırdıkları çalışmalarında; sırasıyla %50 KOİ, %55 AKM, %33 BOİ ve %80 krom(VI) adsorpsiyon verimleri elde etmişlerdir. Toprak ve Girgin (1999) yaptıkları bir çalışmada 3120 ppm krom içeren deri atık su ile adsorpsiyon deneyleri yürütmüşlerdir. HNO_3 ve H_2SO_4 ile aktive edilmiş klinoptilolit ile sırasıyla 0,624 mg/g ve 0,201 mg/g krom adsorpsiyonu elde edildiği rapor edilmiştir. 100 ppm krom konsantrasyonunda ise bu değerlerin sırasıyla 0,045 mg/g ve 0,019 mg/g seviyelerine gerilediği belirtilmiştir. Ayoub ve ark., (2011) aktif karbon ile adsorpsiyon prosesinde; %97 askıda katı madde, %99 görünen renk ve bulanıklık, %87 toplam fosfor, %99,7 krom, %71 kimyasal oksijen ihtiyacı ve %57 biyokimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri elde etmişlerdir. Baccar ve ark., (2009) deri tabaklamada kullanılan black dycem boyası ile yaptıkları çalışmada *Trametes versicolor*, *Ganoderma lucidum* ve *Irpex lacteus* çürükçül mantarlarının renk giderimine etkisini araştırmışlardır. Adsorpsiyon ve biyodegradasyon mekanizmalarıyla gerçekleşen renk gideriminde, en yüksek boya giderim verimi (%88) ve hızı *Trametes versicolor* mantarı ile elde edilmiştir.

Tablo.17 Deri atıksuyunun arıtımında kullanılan elektrokimyasal yöntemler

Atıksu tipi	Arıtma teknolojisi	Süreç koşulu	Giderim verimi	Referans
Ham deri atıksuyu	Elektrokimyasal Arıtım	Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar 7-8 volt Akım yoğunluğu 2 A/dm ²	Yüksek miktarda amonyak giderimi sağlanmıştır	Szpyrkowicz ve ark., 1995
İkinci arıtım sonrası deri atıksuyu	Elektrokimyasal Arıtım	Ti/Pt, Ti/PbO ₂ , ve Ti/MnO ₂ anotları ve Ti katotları	Deri atıksuyunun verimli arıtımı elde edildi	Rao ve ark., 2001
Ortak Atıksu Arıtma Tesisi suyu	Elektrokimyasal Arıtım	Paralel plakalı Ti / Pt-Ir anot ve paslanmaz çelik katot	Giderimde farklı akım yoğunlukları etkilidir	Szpyrkowicz ve ark., 2001
Koagülasyon sonrası deri atıksuyu	Elektrokimyasal Arıtım	Ti/Ir O ₂ Anot Akım yoğunluğu 4A/dm ² reaksiyon süresi 30 dk	%78,9 amonyak	Min ve ark., 2004
Ham deri atıksu	Elektrokimyasal Arıtım	Giriş KOİ: 2810 mg/l pH 3, 5, 7,2 H ₂ O ₂ : 840, 1670, 3340, ve 5010 mg/l Elektriksel güç:1,2 4, 15 W	840 mg/l H ₂ O ₂ koşulunda %70 KOİ 1670 mg/l H ₂ O ₂ koşulunda %58 KOİ	Kurt ve ark., 2007
Kompozit deri atıksuyun	Elektro koagülasyon	Başlangıç pH (7-9) Akım yoğunluğu (15,7-24,6 Am ⁻²)	%95 krom	Kongjao ve ark., 2008
Sentetik deri atıksuyu (STW) Asitleme Atıksuyu (PW)	Elektrokimyasal oksidasyon	Giriş KOİ:10.715 pH:3-9 Akım yoğunluğu 0,006-0,024 A/cm ² Tuz konsantrasyonu 10-40 g/l NaCl t: 120 dk	STW: %89 KOİ PW: %79 KOİ Akım yoğunluğu 0,012 A/cm ² pH:9 Tuz konsantrasyonu 30 g/l NaCl	Sundarapand iyan ve ark., 2010
Deri atıksuyu	Elektrokimyasal oksidasyon	Alüminyum ve çelik katot ve alüminyum anotları akım yoğunluğu 75 A/m ² 45 dakika boyunca	%90'dan daha fazla, BOİ ₅ , KOİ, bulanıklık, krom, demir ve nitrat giderilmiştir.	Benhadji ve ark., 2011

7.4.3 Membran prosesi

Deri atıksularının arıtımında membran prosesleri, derilerin işlenmesinde kullanılan krom gibi kimyasal maddelerin geri kazanımında ve atıksuların arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Literatürde kromun su ortamından uzaklaştırılmasında yaygın olarak kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, iyon değiştirme gibi metotlar kullanıldığı rapor edilmekle birlikte membran teknolojisinin uygulanması ile diğer arıtma proseslerindeki dezavantajlar ortadan kaldırılmış

olacaktır. Kimyasal çöktürme gibi klasik metotlar, verimlerinin düşük olması nedeniyle deri atıksuyun arıtımında istenilen limitleri sağlamada yeterli olmamaktadır. Kimyasal yöntemler ile çöktürülen ağır metal iyonlarının geri kazanımı mümkün olmayıp, çöktürme sonucu oluşan çamurun bertarafı arıtma veriminde dezavantaj oluşturmaktadır (Guo ve ark. 2005). Membran prosesinin kullanımı ile, klasik arıtma sistemlerindeki birçok problem giderilerek kimyasal arıtmadaki kimyasal madde kullanımından kaynaklanan çamur ve biyolojik arıtmada mikroorganizma inhibisyonu problemi (Fababuj-Roger ve ark., 2007) ortadan kaldırılmaktadır. Çok sayıda temel işlem ve proses gerektiren klasik arıtma sisteminin yerine membran prosesleri kullanımının fiyat ve performans açısından da daha uygun olduğu yapılan çalışmalardan görülmektedir.

Drioli ve Romano (2001), ön-iyileştirme amaçlı, tabaklama havuzundan gelen krom atıksularını mikrofiltrasyon (MF)/ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyondan (NF) oluşan iki fazlı bir prosesten geçireerek geri kazanılabilmesi üzerine yapmış oldukları çalışmada, kimyasal çöktürme ile yapılan konvansiyonel geri kazanımdan oluşan ürünlere göre, organik içerik oranının az olmasından dolayı NF ile konsantre edilmiş krom çözeltilerinin daha yüksek kalitede olduğu ve eğer gerekirse konsantre krom çözeltisinin geleneksel tekniklerle daha fazla geri kazanılabileceğini belirtmişlerdir. Hafez ve ark., (2002) yaptıkları çalışmada 7-16 bar basınçta ters osmoz membranı ile deri atıksuyundan kromun giderilmesini araştırmışlardır. Atıksuyun NaCl konsantrasyonu 40000- 50000 mg/L civarında iken krom konsantrasyonu ise 1300-2500 mg Cr⁶⁺/L aralığında bulunmuştur. Hazırlanan sentetik numunelerde ise, farklı tuz konsantrasyonlarının kromun giderilmesinde ve geri kazanımında etkisi iki farklı sentetik numunede araştırılmıştır. İlk numunede, Cr miktarı arttıkça membranın giderme kapasitesinin azaldığını, ikinci numunede ise, kromlu sudaki tuz miktarının artması ile suyun geri kazanım oranının düştüğü ortaya koyulmuştur. Cuartes-Urbe ve ark., (2006) tarafından pikle işleminden kaynaklanan atıksulara benzer özellikte sentetik çözeltiler hazırlayarak nanofiltrasyon membranının davranışını tespit etmişler ve süzüntü akısında, klorür ve sülfat tutunmasında iletkenliğin etkisi araştırmışlardır. 85 mS/cm iletkenliğe sahip besleme çözeltisinin nanofiltrasyon membranından geçirilmesi ile 18 L/m².saat akı elde edildiğinde klorür tutunması ise %20'nin altında bulunmuştur. Farklı klorür konsantrasyonlarında hazırlanan sentetik çözeltilerde düşük klorür tutunması nedeniyle akı değerlerinin de yakın olduğu görülmüştür. Düşük pH oranında membranın izoelektrik noktasına yakın olması nedeniyle, iyonlar arasında ve membran yüzeyinde etkileşimin çok az olduğu, basınç ve tuz konsantrasyonunun artması ile, sülfat tutunma oranının arttığı, klorür tutunma oranının ise azaldığı tespit edilmiştir.

Fababuj- Roger ve ark., (2007) krom tabaklama ve ilk işlemlerden gelen atıksular üzerinde ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranlarını denemişlerdir. Ters osmoz membranının ön arıtımı için, 3 kDa, 10 kDa, 30 kDa ve 100 kDa MWCO değerlerine sahip polietersülfon yapıda ultrafiltrasyon membranlar kullanmışlardır. Bu membranları farklı basınç (1bar, 2 bar, 3 bar) değerlerinde çalışmışlar ve en uygun ultrafiltrasyon membranı olarak 30 kDa MWCO değerine sahip membranı seçmişlerdir. Ters osmoz membranının 30 bar basınçta, süzüntü akı değeri 40 L/m².saat olarak elde edilmiştir. Elde edilen süzüntü suyunda ise, %98 oranından daha fazla KOİ ve iletkenlik giderim verimi olduğu belirlenmiş ve bu süzüntünün tekrar tabaklama işleminde kullanılabilir kalitede olduğu ifade edilmiştir.

Literatürde deri atıksuyunun arıtımında ve geri kazanımında kullanılan diğer membran prosesleri Tablo 18'de gösterilmiştir.

Yapılan birçok çalışmada geri kazanım sonucunda elde edilen süzüntü ve konsantratın deri üretiminde kullanımı sonucunda deri kalitesinde de bir probleme neden olmadığı tespit

edilmiştir.

Tablo.18 Deri atıksuyun arıtımında membran prosesleriyle arıtım çalışmaları

Atıksu	Membran tipi	Koşul	Sonuç	Kaynak
Pikle ve tabaklama	Nanofiltrasyon membranı (poliamid yapıdaki DK-2540)	12 bar basınç 300 L/s akış hızı 25°C sıcaklık	%90 sülfat giderimi	Galiana-Aleixandre ve ark., 2005
75 ms/cm civarında iletkenliğe sahip Pickle prosesi atıksuyu	Nanofiltrasyon membranı	15 bar basınç, 400 L/sa akış oranı ve 25 °C sıcaklık	pH değerinin akı ve iyon tutma açısından etkili olmadığı ve elde edilen süzüntü akısının ilk yıkamada, konsantrantın ise yüksek oranda sülfat ile tekrar pickle edilebilmektedir.	Bes-Pia ve ark., 2008
Deri atıksu	Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membran		kıl sökme sıvılarından, ultrafiltrasyon ile sodyum hidrosülfidin %30'u, kireç ve enzimlerin %15'i, proses sularının %9'unun geri kazanımı	Scholz ve ark., 2003

7.5 Kombine Prosesler

Arıtımı oldukça zor olan deri atıksuyunun arıtımı sırasında karşılaşılan problemler, yeni teknolojilere ihtiyaç doğurmuştur. Bu nedenle, birçok konvansiyonel ve ileri arıtım proses kombinasyonları denenmiş ve rapor edilmiştir.

Viero ve ark., (2002) yapmış oldukları çalışmada, konvansiyonel deri atıksu arıtma tesisi ile membran sistemlerini birleştirmişlerdir. Tekrar tabaklama ve son işlemlerden kaynaklanan atıksular dengeleme tankı, koagülasyon, çöktürme, biyolojik arıtma ve çamur arıtım ünitelerinden oluşan konvansiyonel bir arıtma sisteminde arıtılmaktadır. Bu tesisten elde edilen arıtılmış sular ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranlarından geçirilerek sulardaki sertliği gidermek amaçlanmıştır. Nanofiltrasyon membranının %54 giderim verimiyle ultrafiltrasyon membranına göre daha iyi kalsiyum giderim verimi sağladığı görülmüştür. Ayrıca %50 oranında da KOI giderimi elde edildiği rapor edilmiştir. Arıtılmış süzüntü suyunun tekrar tabaklama işlemi için uygun olduğu ve deri üretiminde kullanılması durumdafiziksel ve kimyasal kalite değerlendirmelerinin olumlu sonuç verdiği bulunmuştur.

Gisi ve ark., (2009) klasik aktif çamur ve onu takip eden ters ozmos prosesiyle deri atıksuyundan KOİ giderimi üzerine yürüttükleri çalışmalarında; aktif çamur prosesiyle %67 KOİ giderimi ve takip eden membran prosesi ile bu değer %97,4'e yükseltildiği rapor etmişlerdir. Di Iaconi ve ark., (2001) ardışık olarak kimyasal ve biyolojik arıtma üzerine yaptıkları çalışmada %97 KOİ ve %99,9 toplam askıda katı madde giderimi elde etmişlerdir. Doğruel ve Germirli Babuna (2006), yaptıkları çalışmada biyolojik arıtma esnasında ozon ile kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozonlama noktasının belirlenmesini araştırmışlardır. Ön ve son ozonlama sistemi ile karşılaştırıldığında, biyolojik arıtmada kolay parçalanabilir organik maddenin giderilmesinin ardından 40 mg/dakika'lık optimum ozon akısında uygulanan prosenin, biyolojik arıtma için en uygun seçenek olduğu belirlenmiştir.

Fabiani ve ark., (1996) kimyasalların kullanımı ve maliyetin azaltılmasını sağlamak amacı ile kromlu atıksu çözeltilerinin kireç ya da NaOH ile çöktürülmesi ve filtrepresden geçirilerek kromhidroksit keki oluşmasını sağlamışlardır. Mikrofiltrasyon (seramik membran) ve ultrafiltrasyon ilavesi ile %28'lik bir krom geri kazanımı elde edilmiştir.

Hafez ve El-Manharawy (2004), deri endüstrisi atıksuyundan krom gideriminde iki basamaklı ters osmoz sistemi kullanmışlar vekimyasal arıtmadan çıkan kromlu suyu krom geri kazanımı için direkt ters osmoz sistemine beslemişlerdir. Birinci safhadan çıkan konsantre su, ikinci safhaya besleme suyu olarak verilerek, sistemde krom geri kazanım oranı %55 olarak tespit edilmiştir. Her iki safhadan geri kazanılan üretim suyu, ters osmoz membranları ile arıtılmış ve ters osmoz sisteminde krom giderme veriminin %99,5 olduğu saptanmıştır.

Cassano ve ark. (1996) membran prosesini, çökeltme ve bozulmaya dayanan konvansiyonel geri kazanım prosesi ile birleştirmişlerdir. Çökeltme ile elde edilen krom lipotik bileşikler, metaller ve diğer kirliliklerin etkisi ile zayıf kalitededir. Kromun kalitesini arttırmak için UF ve NF işlemleri sisteme ilave edilmiştir. Elde edilen krom, deri üretiminde test edilerek kullanılabilirliği belirlenmiştir. Yapılan çalışmada çamurun kolay geri kazanımı ve uzaklaştırma maliyetinin azaltıldığı gözlenmiştir.

Feng ve ark., (2007) deri atıksuyunda alüminyum ve paslanmaz çelik elektrotları kullanarak 1 amperden düşük akımda KOİ, amonyum, toplam organik madde giderimi üzerine çalışmışlar, atıksuyunun arıtılabilirliğini kimyasal koagülasyon, biyolojik ve foto parçalama gibi farklı prosesler ile denemişlerdir. Çalışma sonucunda çeliğin alüminyuma göre sülfat gideriminde %90 verim ile daha yüksek verime sahip olduğu gözlenmiştir. Bu proseste sırasıyla çelik elektrot ile koagülasyon, filtreleme ve alüminyum elektrot ile koagülasyon işlemi uygulanmış, %68 KOİ, %43,1 amonyum, %55,1 TOC, %96,7 sülfat ve %84,3 renk giderim verimleri elde edilmiştir (Feng ve ark., 2007).

Literatürde deri atıksuyun arıtımında denenen kombine metotlar ve elde edilen giderim verimleri Tablo 19'da özetlenmiştir.

Tablo.19 Deri atıksuyun arıtımında kullanılan kombine prosesler

Arıtım yöntemi	Kirleticiler	Koşullar	Giderim verimi	Referans
Ardışık kesikli biyofilm reaktör+kimyasal oksidasyon (ozon)	KOİ, Amonyak ve AKM	Ozon debisi: 8,7 mg O ₃ /dak Çamur üretimi: 4 kg AKM/kg KOİ	%97 KOİ %98 NH ₄ -N %99,9 AKM	Iaconi ve ark., 2002
Ardışık kesikli biyofilm reaktör + ozonlama	KOİ, TKN ve AKM	Çamur üretimi: 4 kg/kg KOİ; Organik yükleme: 2,6 kg KOİ/m ³ gün	%96 KOİ %92 TKN %98 AKM	Iaconi ve ark., 2003
Biyolojik+Aktif karbon	KOİ, BOİ, sülfat ve sülfat	Hacimsel yükleme hızı: 0,7376 m ³ /m ³ .gün Yüzey yükleme hızı: 0,2438 m ³ /m ² .gün	%87 KOİ %96 BOİ %100 sülfat %40 sülfat	Kennedy ve ark., 2004
Elektrokimyasal+biyolojik	KOİ, Amonyak	Çamur üretimi: 1,37 kg/m ³ gün; Elektroliz süresi: 49 dk	%80 KOİ	Szpyrkowicz ve ark., 2005
Ardışık kesikli biyofilm reaktör + ozonlama	KOI, AKM, TKN, BOI, renk	TSS çamur üretimi: 0,4 kg AKM/kg KOI	Yüksek giderim verimi ve düşük çamur miktarı (0,1 kg çamur / m ³ arıtılmış su)	Iaconi ve ark., 2009

8. Sonuç

Deri endüstrisi atıksuları, deriye uygulanan teknolojik proseslerin çeşitliliğine göre çok yüksek konsantrasyonlarda ve farklı özelliklerde kirleticiler içermektedir. Bu durum deri atıksuların arıtılmasında alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalara hız kazandırmıştır. Literatür araştırmaları incelendiğinde dengeleme, ön çöktürme, sülfür ve krom oksidasyonu, aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım prosesleri, ozon, fenton, foto fenton, ozon/UV, fotokimyasal ve elektrokimyasal gibi ileri oksidasyon prosesleri, adsorbsiyon prosesleri, membran prosesleri ve bu proseslerin kombinasyonları deri atıksuyunun arıtımına yönelik kullanıldığı görülmektedir. Derinin işlenmesi sırasında atıksuya karışan bazı kirleticiler bu atıksuyun klasik yöntemlerle arıtımını zorlaştırabilmekte ve arıtma maliyetini arttırabilmektedir. Bu nedenle, deri sanayinde çevreyi daha az kirleten yöntemlerin bulunması ve kroma alternatif bitkisel tabaklama maddelerinin kullanılması önem arz etmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde, arıtımın daha ekonomik ve kısa reaksiyon sürelerinde yüksek performans gösteren yöntemler üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bununla beraber arıtma veriminin arttırılması amacıyla çeşitli arıtım kombinasyonlarının denenmesine, ve elde edilen suyun tekrar proseste kullanılmasına yönelik çalışmalara ağırlık verilmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

- Alexander K (1990). Cleaner Technologies İn The Tanning Industry. British Leather Confederation. Northampton, England.
- Alibardi, L., 2008. Innovative Treatments Of Tannery Sludge, Università Degli Studi Di Padova, Ph. D. Thesis.
- Ayoub, G M., Hamzeh, A., And Semerjian, L, Post Treatment Of Tannery Wastewater Using Lime/Bittern Coagulation And Activated Carbon Adsorption. Desalination, 2011, 273, Pp 359–65.
- Ateş, E., Orhon, D., Tünay, O. (1997) Characterization Of Tannery Wastewaters For Pretreatment Selected Case Studies, Wat. Sci. Tech., Vol.36, No.2-3, 217-223
- Axelsson, J., Nilsson, U., Terrazas, E., Aliaga, T.A., Welander, U., (2006). Decolorization Of The Textile Dyes Reactive Red 2 And Reactive Blue 4 Using Bjerkandera Sp. Strain Bol 13 İn A Continuous Rotating Biological Contactor Reactor. Enzyme And Microbial Technology, 39, 32–37
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A., (2009). Preparation Of Activated Carbon From Tunisian Olivewaste Cakes And İts Application For Adsorption Of Heavy Metal Ions. Journal Of Hazardous Materials, 162, 2-3, 1522–1529.
- Bailey, D.G., Tunick, M.H., Friedman, A.A., Rest, G.D., “Aneorobic Treatment Of Tannery Waste”, Proceedings Ind., Waste Conf., Cilt 38, S. 673-682, 1984.
- Balakrishnana, P. A., Arunagiria, A., Rao, P. G. (2002). Ozone Generation By Silent Electric Discharge And İts Application İn Tertiary Treatment Of Tannery Effluent, Journal Of Electrostatics, 56, 77-86.
- Benhadji, Amel., Ahmed Mourad, Taleb., And Maachi, Rachida., (2011), Electrocoagulation And Effect Of Cathode Materials On The Removal Of Pollutants From Tannery Wastewater Of Rouïba. Electrocoagulation And Effect Of Cathode Materials On The Removal Of Pollutants From Tannery Wastewater Of Rouïba, Desalination, 277, Pp 128-134.
- Bes-Pıa, A., B. Cuartes-Urıbe, Mendoza-Roca, J.A., M.V. Galıanaaleixandre, Iborra-Clar, M.I., M.I. Alcaına-Miranda. 2008. Pickling Wastewater Reclamation By Means Of Nanofiltration. Desalination. 221:225-233.
- Bayar S., Boncukcuoglu R., Fil B.A., Yılmaz A.E. (2012). Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Direct Red 23 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi. İğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.,2(2), 21-28
- Bidga, R.J. 1995. Consider Fenton’s Chemistry For Wastewater Treatment. Chemical Engineering Progress. 91 (12), 62-66.
- Bitlisli B O, Başaran B, Sarı Ö, Akyüz F (2001). Küreselleşme Ve Sanayileşme, Türk Deri Sanayisindeki Muhtemel Değişim Ve Gelişimlerin Değerlendirilmesi. Tmmob Sanayi Kongresi, İstanbul.
- Bitlisli B O (1999). Yağ Alma Flottelerindeki Doğal Yağların Deri Yağlamada Kullanılabilirliği Üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,

İzmir.

- Cassano, A., E., Drioli, Molinari, R., C. Bertolutti, 1996. Quality Improvement Of Recycled Operation By Membrane Processes. Desalination. Vol. 108:193-203.
- Cassano A, Molinari R, Romano M, Drioli E. Treatment Of Aqueous Effluent Of The Leatherindustry By Membrane Processes. A Review. J Membr Sci 2001;181:111–26.
- C.B.Ü. Fen Bil. Dergisi (2014) 11 –24, 2014 /Yüksel Abalı, Banu Öztekin, Murat Çanlı, Kamil Şirin Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorbsiyonu
- C.J. Song, Williams, R.G.J. Edyvean, Tannery Waste Water Treatment, Environmental Engineering Science 20 (6) (2003) .
- Cuartes-Urribe, B., A. Iborra-Clar, Bes-Pia, A., J.A. Mendoza-Roca, Gailana-Alexandre, M.V., M.I. Iborra-Clar. 2006. Nanofiltration Of A Simulated Tannery Wastewater: Influence Of Chlorides Concentration. Desalination. 191:132-136.
- Çevre Ve Orman Bakanlığı (2009).Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi. Deri Sektörü, Rehber Doküman, Ankara.
- Çinar, Ö., Hasar, H. Ve Kinaci, C., (2006). Modeling Of Submerged Membrane Bioreactor Treating Cheese Whey Wastewater By Artificial Neural Network, Journal Of Biotechnology, 123, 204-209.
- Dantas Tlp, José Hj, Moreira Rfpm. Fenton And Photo-Fenton Oxidation Of Tannery Wastewater. Acta Sci Technol 2003;25:91–5.
- Decarolis Jr., J.F. Ve Adham, S., (2007). Performance Investigation Of Membrane Bioreactor Systems During Municipal Wastewater Reclamation, Water Environment Research, 79, 2536-2550
- Di Iaconi, C., Lopez, A., Ramadori, R., Di Pinto, A. C., Passino, R. (2002). Combined Chemical And Biological Degradation Of Tannery Wastewater By A Periodic Submerged Filter (Sbbr), Water Research, 36, 2205-2214.
- Dix J P (2001). Chemical Deveelopments Leading To Cleaner Production. Basf, Word Leather, February/March, Germany.
- Di Iaconi C, Del Moro G, De Sanctis M, Rossetti S. A Chemically Enhanced Biological Process For Lowering Operative Costs And Solid Residues Of Industrial Recalcitrant Wastewater Treatment. Water Res 2010;44:3635–44.
- Drioli, E., M.,Romano, 2001. Progress And New Perspectives On Integrated Membrane Operations For Sustainable Industrial Growth. Ind. Eng.Chem.Res. Vol. 40:1277-1300.
- Dogrueel S, Genceli Ea, Babuna Fg, Orhon D. Ozonation Of Non Biodegradable Organics İn Tannery Wastewater. J Environ Sci Health 2004;7:1705–15.
- Doğrueel, S., Germirli Babuna, F., (2006). Deri Endüstrisi Atıksuyu İçin Biyolojik Arıtma Sırasında Ozonlamanın Optimizasyonu. İtüdergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 16, 1-3, 91-102

- Downing, A.L. (1981), Industrial Waste Water Treatment Course Notes, Delft, Holland.
- European Commission, 2001. Ippc, Reference Document On Best Available Techniques For The Tanning Of Hides And Skins.
- Fababuj-Roger, M., Mendoza-Roca, J. A., Galiana-Aleixandre, M. V., Bes-Pia, A., Cuartas-Urbe, B., Iborra-Clar, A. (2007). Reuse Of Tannery Wastewaters By Combination Of Ultrafiltration And Reverse Osmosis After A Conventional Physicalchemical Treatment, *Desalination*, 204, 219-226.
- Fabiani, C., F., Ruscio, Spadoni, M., M., Pizzichini, 1996. Chromium(III) Salts Recovery Process From Tannery Wastewaters. *Desalination*. 108:183-191.
- Farabegoli G, Carucci A, Majone M, Rolle E. Biological Treatment Of Tannery Wastewater In The Presence Of Chromium. *J Environ Manage* 2004;71:345–9.
- Feng J., Sun Y., Zheng Z., Zhang J., Li S., Tian Y., Treatment Of Tannery Wastewater By Electrocoagulation, *Journal Of Environmental Sciences* 2007, 19, P. 1409–1415.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., (2001). Fungal Decolorization Of Dye Wastewaters. *Bioresource Technology*, 79, 251-262
- Galiana-Aleixandre, M.V., A. Iborra Clar, Bes- Pia, A., J.A., Mendoza Roca, Cuartas-Urbe, B., M.I., Iborra-Clar. 2005. Nanofiltration Of Sulfate Removal And Water Reuse Of The Pickling And Tanning Processes In Tannery. *Desalination*. 179:307-313.
- Ganesh R, Balaji G, Ramanujam Ra. Biodegradation Of Tannery Wastewater Using Sequencing Batch Reactor-Respirometric Assessment. *Bioresour Technol* 2006;97:1815–21.
- Garrote, Ignacio J., Bao, Manuel., Castro, Pablo., And Bao Manuel, J., (1995), Treatment Of Tannery Effluents By A Two Step Coagulation/Flocculation Process, *Water Research*, 29, Pp 2605- 2608
- Genceli, E.A., 1997. Deri Endüstrisi Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirliği Ve Kinetik Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Gisi, S.D., Galasso, M., Feoa, G.D. (2009). Treatment Of Tannery Wastewater Through The Combination Of A Conventional Activated Sludge Process And Reverse Osmosis With A Plane Membrane. *Desalination*, 249, 337–342.
- Gtz, 2002. Treatment Of Tannery Wastewater, *Naturgerechte Technologien, Bau- Und Wirtschaftsberatung (Tbw) GmbH*.
- Gogate, P. R. And Pandit, A. B. (2004a) A Review Of Imperative Technologies For Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies At Ambient Conditions, *Advances In Environmental Research*, 8, 501-551.
- Guo, Z.R, G. Zhang, Fang, J., X., Duo. 2005. Enhanced Chromium Recovery From Tanning Wastewater. *Journal Of Cleaner Production*. 14:75-79
- Haydar S, Aziz J. A, And Ahmad M. S, Biological Treatment Of Tannery Wastewater Using Activated Sludge Process, *Pakistan Journal Of Engineering And Applied Sciences*, 2007, 1, Pp 61-66.
- Haydar S, Aziz Ja. Coagulation-Flocculation Studies Of Tannery Wastewater Using Cationic

- Polymers As A Replacement Of Metal Salts. *Water Sci Tech* 2009;59:381–90.
- Hafez, A. I., El-Manharawy, M. S., Khedr, M. A., (2002). Ro Membrane Removal Of Unreacted From Spent Tanning Effluent, A Pilot-Scale Study, Part 2, *Desalination*, 144, 237-242.
- Hafez, A. And S. Samir El-Mariharawy. 2004. Design And Performance Of The Two-Stage/Two-Pass Ro Membrane System For Chromium Removal From Tannery Wastewater. Part3. *Desalination*. 165:141-151.
- Hou, H., Zhou, J., Wang, J., Du, C., Yan, B., (2004). Enhancement Of Laccase Production By *Pleurotus Ostreatus* And Its Use For The Decolorization Of Anthraquinone Dye. *Process Biochemistry*, 39, 1415–1419.
- Houshyar Z, Khoshfetrat Ab, Fatehifar E. Influence Of Ozonation Process On Characteristics of Pre-Alkalized Tannery Effluents. *Chem Eng J* 2012;191:59–65.
- [Http://Www.Itkib.Org.Tr/İhracat/Disticaretbilgileri/Raporlar/Dosyalar/Tanitim_Deri_Turkce.Pdf](http://www.itkib.org.tr/ihracat/disticaretbilgileri/Raporlar/Dosyalar/Tanitim_Deri_Turkce.Pdf)>
- [Http://Www.Turkishleather.Com/Dtg/Staticpages/Showpage.aspx?fname=Altsektorler.Htm#İndprocc](http://www.turkishleather.com/dtg/staticpages/showpage.aspx?fname=altsektorler.htm#indprocc)>
- Ifc, 2007. Environmental, Health, And Safety Guidelines Tanning And Leather Finishing.
- Iaconi, C., Ramadori, R. And Lopez, A. (2009). The Effect Of Ozone On Tannery Wastewater Biological Treatment At Demonstrative Scale, *Bioresource Technol.*, 100, 6121-6124.
- Iaconi, D., Lopez, A., Ramadori, R. And Passino, R. (2003). Tannery Wastewater Treatment By Sequencing Batch Biofilm Reactor, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (14), 3199-3205.
- Iaconi, D., Lopez, A., Ramadori, R., Pinto, D. And Passino, R. (2002). Combined Chemical And Biological Degradation Of Tannery Wastewater By A Periodic Submerged Filter (Sbbr), *Water Res.*, 36, 2205–2214.
- Iaconi, D., Pinto, D., Ricco, G. And Tomei, M. (2002). Treatment Options For Tannery Wastewater I: İntegrated Chemical And Biological Oxidation, *Ann Chim.*, 92 (5-6), 531-539
- Kabdaşlı, I. And Tünay, O., 1992. Deri Endüstrisinde Arıtma Uygulamaları, İtü 3. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu.
- Kabdaşlı, I. And., Tünay, O. And Orhon, D. 1993. The Treatability Of Chromium Tannery Wastes, *Wat. Sci. Tech.*, 28(2), 97-105
- Kalender, A., “Deri Sanayi Sıvı Atıklarının Aktif Çamur Metodu İle Tasfiyesinin Kinetiği Üzerine Bir Araştırma”, Doktora Tezi, İ.T.Ü., 1981
- Karabay, S., 2008. Waste Management İn Leather Industry, M.Sc.Thesis, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Kennedy, L.J., Das, K.M. And Sekaran, G. (2004). İntegrated Biological And Catalytic Oxidation Of Organics/İnorganics İn Tannery Wastewater By Rice Husk Based Mesoporous Activated Carbon—*Bacillus Sp.*, *Carbon*, 42, 2399–2407.

- Kestioğlu, K. (2000). Bursa Deri Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi Etüt-Fizibilite Raporu, Bursa
- K.M.N. Islam, Ahmed Kamruzzaman Khaled Misbahuzzaman, Majumder, Milan Chakrabarty, Efficiency Of Different Coagulants Combination For The Treatment Of Tannery Effluents: A Case Study Of Bangladesh, *African Journal Environmental Science And Technology* 5 (6) (2011) 409–419.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 1, 47-55.
- Kongjao S, Damronglerd S, Hunsom M. Simultaneous Removal Of Organic And Inorganicpollutants İn Tannery Wastewater Using Electrocoagulation Technique. *Korean Jchem Eng* 2008;25:703–9.
- Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M. T. (2007). Reduction Of Cod İn Wastewater From Anorganized Tannery Industrial Region By Electrofenton Process, *Journal Of Hazardous Materials*,143, 33-40.
- Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijosa M, Thanasekaran K, Moletta R. Anaerobic Digestionof Tannery Soak Liquor With An Aerobic Post-Treatment. *Water Res* 2006;40:1492–500.
- Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijosa M, Thanasekaran K, And Moletta R, Halophilic Biological Treatment Of Tannery Soak Liquor İn A Sequencing Batch Reactor, *Water Research*, 2005, 39, Pp 1471–1480.
- Leta, S., Assefa, F., Gumaelius, L., And Dalhammar, G., (2004), Biological Nitrogen And Organic Matter Removal From Tannery Wastewater İn Pilot Plant Operations İn Ethiopia, *Applied Microbiology Biotechnology*, 66, Pp 333–9.
- Lofrano,G. V. Belgiorno, M. Gallo, A. Raimo, S. Meric, Toxicity Reduction İn Leather Tanning Wastewater By Improved Coagulation Flocculation Process, *Global Nest Journal* 8 (2) (2006) 156–158.
- Lofrano G, Meric S, Belgiorno V, Napoli Rma. Fenton's Oxidation Of Various Based Synthetic Tannins (Syntans). *Desalination* 2007a;211:10–21.
- Lofrano G, Meriç S, Inglese M, Nikolaou Ad, Belgiorno V. Fenton Oxidation Treatment Oftannery Wastewater And Tanning Agents: Synthetic Tannin And Nonylphenol Ethoxylate Based Degreasing Agent. *Desalin Water Treat* 2010b;23:1–8.
- Lofrano G, Meriç S, Belgiorno V, Nikolaou A, Napoli Rma. Fenton And Photo-Fentontreatment Of A Synthetic Tannin Used İn Leather Tannery: A Multi Approach Study. *Water Sci Technol* 2007b;55:53–61.
- Lourenço, N.D., Novais, J.M., Inheiro, H.M., (2001). Effect Of Some Operational Parameters On Textile Dye Biodegradation İn A Sequential Batch Reactor. *J Biotechnol*, 89, 163–174.
- Ludvik, J., 2000. The Scope For Decreasing Pollution Load İn Leather Processing, Unıdo.
- Maalej-Kammoun, M., Zouari-Mechichi, H., Belbahri, L., Woodward, S., Mechichi, T., (2009). Malachite Green Decolourization And Detoxification By The Laccase From A Newly İsolated Strain Of *Trametes Sp.* *International Biodeterioration And Biodegradation*, 63, 600–606.

- Macchi, G., Pagano, M., Santari, M., Tiravanti, G., “A Bench Scale Study On Chromium Recovery From Tannery Sludge”, *Water Research*, Cilt 25, Sayı: 8, S. 1019-1026, 1991.
- Mandal, T., S. Maity, D. Dasgupta And S. Datta, 2010. Advanced Oxidation Process And Biotreatment: Their Roles In Combined Industrial Wastewater Treatment. *Desalination*, 250: 87-94.
- Min Ks, Yu Jj, Kimyj, Yun Z. Removal Of Ammonium Fromtannery Wastewater By Electrochemical Treatment. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2004;A39:1867–79.
- Módenes An, Espinoza-Quiñones Fr, Borba Fh, Manenti Dr. Performance Evaluation Ofan Integrated Photo-Fenton – Electrocoagulation Process Applied To Pollutant Removal From Tannery Effluent In Batch System. *Chemical Engineering Journal* 2012;197:1–9.
- Monteiro Paschoal Fm, Anderson Marc A, Zanon Mv. Simultaneous Removal Of Chromium And Leather Dye From Simulated Tannery Effluent By Photoelectrochemistry. *J Hazard Mater* 2009;166:531–7.
- Mohan, D. And C.U. Pittman, 2006. Activated Carbons And Low Cost Adsorbents For Remediation Of Triand Hexavalent Chromium From Water. *J. Hazard. Mater. B*, 137: 762-811. Doi: 10.1016/J.Jhazmat.2006.06.060
- Namasivayam, C., Yamuna, R. T. (1999). Studies On Chromium (Iii) Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto Biogas Residual Slurry And Its Application To Tannery Wastewater Treatment, *Water,Air, And Soil Pollution*, 113, 371-384.
- Naumczyk, J., Rusiniak, M. (2005).Physicochemical And Chemical Purification Of Tannery Wastewaters, *Polish Journal Of Environmental Studies*, 14, 789-797.
- Nriagu, J. D., Nieboer, E., *Advances In Environmental Science And Technology*, 20, 1988.
- Özgunay, H. Ve Diğ., 2007: Characterization Of Leather Industry Wastes, *Polish J. Of Environ. Stud.* 16,6, 867-873.
- Pazarcıbaşı, M.B., Karaboz, İ., Koçyiğit, A., Özdemir, G., Yaşa, İ., (2011). Deri Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyaların Renk Gideriminde *Pleurotus Ostreatus Mcc07* Suşunun Kullanımı. *C.B.U. Journal Of Science*, 7, 2, 21–30.
- Pokrywiecki Sauer T, Casaril L, Bertoldi Oberziner Al, Jose J, Peralta H, Muniz Moreira R.Advanced Oxidation Processes Applied To Tannery Wastewater Containing Direct Black 38—Elimination And Degradation Kinetics. *J Hazard Mater* 2006;B135:274–9.
- Pramod W, Ramteke S, Awasthi S, Srinath T And Joseph, Babu, Efficiency Assessment Of Common Effluent Treatment Plant (Cetp) Treating Tannery Effluents, *Environmental Monitoring And Assessment*, 2010, 169, Pp 125-131.
- Preethi V, Parama Kalyani Ks, Iyappan K, Srinivasakannan C, Balasubramaniam Nn,Vedaraman N. Ozonation Of Tannery Effluent For Removal Of Cod And Color. *J Hazardmater* 2009;166:150–4.
- Ram Bpk, Bajpai, Parwana Hk. Kinetics Of Chrome-Tannery Effluent Treatment By

- Theactivated Sludge System. *Process Biochem* 1999;35:255–65.
- Rajasimman, M., M. Jayakumar, E. Ravindranath And K. Chitra, 2007. Treatment Of Solid And Liquid Wastes From Tanneries In An Uasb Reactor. *Proceedings Of The 60th Annual Session Of Indian Institute Of Chemical Engineers, Chemcon-2007, Kolkatta, India.*
- Ramteke, P.W., S. Awasthi, T. Srinath And B. Joseph, 2010. Efficiency Assessment Of Common Effluent Treatment Plant (Cetp) Treating Tannery Effluents. *Environ. Monitor. Assessment*, 10.1007/S10661-009-1156-6
- Rao, C. P., Kaiwar, S. P., Srinivasa R., “M.S.Chromium Toxicity: Spectral And Electrochemical Studies Of Cr(VI) Reduction By Biomimicking Molecules”, *International Journal Of Environmental Studies*, Cilt 54, Sayı : 2, S. 131, 1998.
- Rao Nn, Somasekhar Km, Kaul Sn, Szyrkoicz L. Electrochemical Oxidation Of Tannerywastewater. *J Chem Technol Biotechnol* 2001;76:1124–31.
- Revankar, M.S., Lele, S.S., (2007). Synthetic Dye Decolorization By White Rot Fungus, *Ganoderma Sp. Wr-1. Bioresource Technology*, 98, 775–780.
- Sauer, T.P., Casaril, K., Oberziner, A.L.B., Jose, H.J. And Moreira, R.F.P.M. (2006) Advanced Oxidation Processes Applied To Tannery Wastewater Containing Direct Black 38— Elimination And Degradation Kinetics, *Journal Of Hazardous Materials*, B135, 274-279.
- Sevimli, M. F. Ve Sarikaya, H. Z. (2002) Ozone Treatment Of Textile Effluents And Dyes: Effect Of Applied Ozone Dose, Ph And Dye Concentration, *Journal Of Chemistry And Biotechnology*, 77, 842-850.
- Sekaran, G., K. Chitra, M. Mariappan And K.V. Raghavan, 1996. Removal Of Sulphide In Anaerobically Treated Tannery Wastewater By Wet Air Oxidation. *J. Environ. Sci. Health A.*, 31: 579-598.
- Schrank, S. G., Jose, H. J., Moreira, R. F. P. M., Schröder, H. Fr. (2004a). Elucidation Of The Behavior Of Tannery Wastewater Under Advanced Oxidation Conditions, *Chemosphere*, 56, 411-423.
- Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H. Fr. (2004b). Comparison Of Different Advanced Oxidation Process To Reduce Toxicity And Mineralisation Of Tannery Wastewater, *Water Science And Technology*, 50(5), 329-334.
- Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr. (2005). Applicability Of Fenton And H₂O₂/Uv Reactions In The Treatment Of Tannery Wastewaters, *Chemosphere*, 60, 644-655.
- Scholz, W. Ve M. Lucas. 2003. Techno-Economic Evaluation Of Membrane Filtration For The Recovery And Re-Use Of Tanning Chemical. *Water Research*. Vol. 37:1859-1867.
- Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V., (1995). Decolourization Of Azodye Solutions By Fenton's Oxidation. *Wat. Res.*, 29, 2206-2210.
- Song, Z., Williams, Cj., And Edyvean, Rgj., (2004), Treatment Of Tannery Wastewaterby Chemical Coagulation, *Desalination*, 164, Pp 249–59.
- Song, K-G., Kim, Y. Ve Ahn, K-H., (2008). Effect Of Coagulant Addition On Membrane Fouling And Nutrient Removal In A Submerged Membrane Bioreactor, *Desalination*,

221, 467-474.

- Song, Z., C.J. Williams And R.G.J. Edyvean, 2003. Tannery Wastewater Treatment Using An Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor (Uafbr). *Environ. Eng. Sci.*, 20: 587-599.
- Srinivasan, S.V., Murthy, D.V.S., (2009). Statistical Optimization For Decolorization Of Textile Dyes Using *Trametes Versicolor*. *Journal Of Hazardous Materials*, 165, 909–914.
- Suthanthararajan, R., Ravindranath, E., Chitra, K., Umamaheswari, B., Ramesh, T., Rajamani, S. (2004). Membrane Application For Recovery And Reuse Of Water From Treated Tannery Wastewater, *Desalination*, 164, 151-156.
- Sundarapandiyan S, Chandrasekar R, Ramanaiah B, Krishnan S, Saravanan P. Electrochemical Oxidation And Reuse Of Tannery Saline Wastewater. *J Hazard Mater* 2010;180:197–203.
- Szpyrkowicz, L., Rigoni-Stern, S., Grandi, F.L., “Pilot Plant Studies On Tannery Wastewater Treatment With The Objective To Reduce Sludge Production”, *Water Science & Technologies*, Cilt 23, Sayı : 10-1, S. 1863-1871, 1991.
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S. N., Neti, R. N. (2005). Tannery Wastewater Treatment By Electro-Oxidation Coupled With A Biological Process, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 35, 381-390.
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J., Zilio-Grandi, F., (1994). Electrochemical Treatment Of Tannery Wastewater Treatment Using Ti/Pt And Ti/Pt/Ir Electrodes. *Wat. Res.*, 29, 517-524
- Szpyrkowicz L, Kelsall Gh, Kaoul Sn, De Faveri M. Performance Of Electrochemical reactor For Treatment Of Tannery Wastewaters. *Chem Eng Sci* 2001;56:1579–86.
- Şengül, F., “Endüstriyel Atıksuların Özellikleri Ve Arıtılması”, D.E.Ü., İzmir, 1991.
- Şengül, F., And Gürel, O., 1993. Pollution Profile Of Leather Industries Waste Characterization And Pretreatment Of Pollutants, *Wat. Sci. Tech.*, 28,(2), 87-97
- Tadesse, I., Isoaho, S. A., Green, F. B., Puhakka, J.A. (2006). Lime Enhanced Chromium Removal İn Advanced İntegrated Wastewater Pond System, *Bioresource Technology*, 97, 529-534.
- Thackston, E.I., 1973. Secondary Treatment Of Wastes From An Alum Tannery. *Proceedings Of The 28th Industrial Waste Conference*, Purdue University.
- Tahir, S.S., Naseem, R. (2007). Removal Of Cr(III) From Tannery Wastewater By Adsorption On To Bentonite Clay, *Separation And Purification Technology*, 53, 312-321.
- Talinli, İ., 1994. Pretreatment Of Tannery Wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, 29(9), 175-178
- Thanikaivelan P, Rao R R, Nair U B, Ramasami T (2004). Progress And Recent Trends İn Biotechnological Methods For Leather Processing
- Thanikaivelan, P. Ve Diğ., 2005: Recent Trends İn Leather Making: Processes, Problems, And Pathways, *Critical Reviews İn Environmental Science And Technology*, 35:37–79.

- Thomson R, Kite M (2006) Conservation Of Leather And Related Materials. Elsevier, Oxford.
- Tiravanti, G., Petruzzelli, D., Passino, R. (1997). Pretreatment Of Tannery Wastewaters By An Ion Exchange Process For Cr(III) Removal And Recovery, Water Science And Technology, 36(2-3), 197-207.
- Topbaş Vd., 1998 Topbaş, M. T., Brohi, A. R., Karaman, M. R., (1998). Çevre Kirliliği. T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara, Türkiye
- Toprak R., Girgin İ., Aktifleştirilmiş Klinoptilolit İle Deri Sanayi Atık Sularından Kromun Giderilmesi, 1999
- Toptaş, A. , “Deri Teknolojisi”, İstanbul, 1993
- Tunay O, Kabdasli I, Orhon D, Ates E. Characterization And Pollution Profile Of Leather Tanning Industry İn Turkey. Water Sci Technol 1995;32:1–9.
- Tünay, O., Övez, S., Alp, K., Şakar, S., Sunter, İ. “Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtılması”, Teknoloji İletimi Semineri No 1, O. Tünay, D. Orhon Ve A. Bederli (Eds.), Sayfa 306, 1991
- Tünay, O., Orhon, D. And Kabdaşlı, I., 1994. Pretreatment Requirements For Leather Tanning Industry Wastewaters, Wat. Sci. Tech., 29(9), 121-128
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. And Cansever, G., 1999. Use And Minimization Of Water İn Leather Tanning Processes, Wat. Sci. Tech., 40(1), 237-244
- Üstün, G.E., Solmaz, S.K.A, Kestioğlu, K., Organize Sanayi Bölgelerinde Atıksu Arıtımı, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2004;9-1
- Www.Epa.Gov/Ttnchie1/Ap42/Ch09/Final/C9s15.Pdf , Alındığı Tarih: 12 Ocak 2010.
- Vankar, P.S. And D. Bajpai, 2008. Phyto-Remediation Of Chrome-VI Of Tannery Effluent By Trichoderma Species. Desalination, 222: 255-262.
- Vlyssides A. G., İsrailides C. J. (1997): “Detoxification Of Tannery Waste Liquors With An Electrolysis Siystem”, Environmental Pollution, Vol. 97, P. 147-152.
- Vijayaraghavan, K. & Murthy, D. V. S. 1997. Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters. Bioprocess Engineering, 16, 151-155.
- Vijayaraghavan, K, Ramanujam TK, and Balasubramanian N. 1999. In Situ hypochlorous acid generation fort he treatment of distillery spent wash. Industrial Engineering Chemistry Research 38:2264-2267
- Yonar, T. (2005a) Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi Ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Bursa, 194 S.
- Zhou, H. And Smith, D. W. (2002) Advanced Technologies İn Water And Wastewater Treatment, J. Environ. Eng. Sci., 1, 247-264.
8. Kalkınma Planı (2001). Deri Ve Deri Mamulleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.