

Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü

Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi

DERİ SEKTÖRÜ

Rehber Doküman

2012

Türkiye
2012

Bu kitapçık LIFE – Third Countries Programı LIFE06/ TCY/TR/292 HAWAMAN projesi kapsamında hazırlanmıştır. Hazırlık aşamasında Türkiye Deri Sanayicileri Derneği katkı sağlamıştır.



ÖNSÖZ

Deri sektörü uzun yıllardır ülkemiz ekonomisinin hem ihracat hem de istihdam boyutunda önemli bir yer teşkil etmektedir. Ayrıca üretim yaparken çevre ve insan sağlığına da büyük önem vermektedir.

Sektörümüz, yurt içinde miktar ve kalite bakımından yetersiz olan hammaddesini, yurt dışından ithal ederek karşılamaktadır. Bugün deri sektörü faaliyetine devam etmesi için ihtiyaç duyduğu hammaddenin (ham derinin) önemli bir bölümünü ithal etmektedir. İthal edilen ham deri ülkemizde işlenerek ayakkabı, çanta, kemer, deri giyim vb. nihai ürünlere dönüştürülmektedir. Bu kapsamda **deri ve deri ürünleri sektörümüz Avrupa Birliği içerisinde İtalya'dan sonra ürün kalitesi ve üretim miktarı açısından İKİNCİ sırada, dünya da ise deri üreticisi ülkeler arasında ilk 10 içerisinde yer almaktadır.**

Türk deri ve deri ürünleri sektörü aynı zamanda çevreye saygılı üretime de önem vermektedir. Zira 1990'lı yılların başında İstanbul Deri Organize Sanayi Bölgesi'ne taşınma esnasında Türk deri ve deri ürünleri sektörünün ilk arıtma tesisi kurulmuştur. Halen faaliyetine Avrupa Birliği normlarına uygun devam eden arıtma tesisimiz, deri üretimi yapılan diğer bölgelerimize de örnek olmuş, sosyal sorumluluk kapsamında bu bölgelerimizde de arıtma tesisleri inşa edilerek faaliyete alınmıştır.

Bu kapsamda Çevre ve Orman Bakanlığımız ile birlikte geliştirdiğimiz ve sektörümüzün içeriği hakkında önemli ve güncel bilgiler içeren "**Deri Sektörü Atık Klavuzu**"nun ilgili tüm kesimler için faydalı olmasını ve işbirliği içerisindeki çalışmalarımızın gelişerek devam etmesini temenni ederiz.

Yönetim Kurulu

Başkan Vekili

Cengiz Sınal

İÇİNDEKİLER

1	GİRİŞ	1
2	GENEL BİLGİLER	1
3	DERİ ÜRETİMİ.....	2
4	SIĞIR VE KOYUN (ELBİSELİK) DERİLERİNİN İŞLENMESİ .3	
4.1	ISLATMA	3
4.1.1	Tavsiyeler.....	4
4.1.2	Atıklar ve Değerlendirilmesi (Atık kodu: 04 01 01).....	5
4.2	KIL GİDERME VE KİREÇLİK.....	5
4.2.1	Tavsiyeler.....	6
4.2.2	Atıklar ve Değerlendirilmesi (Atık Kodu: 04 01 02).....	7
4.3	KİREÇ GİDERME VE SAMA	8
4.4	YAĞ GİDERME	8
4.5	PİKLAJ	9
4.6	KROM TABAKLAMA	10
4.6.1	Tavsiyeler.....	10
4.6.2	Atıklar ve Değerlendirilmesi	11
4.7	İKİNCİ TABAKLAMA (RETENAJ).....	12
4.7.1	Tavsiyeler.....	12
4.8	BOYAMA/SON İŞLEMLER (FİNİSAJ)	13
5	İLAVE BİLGİLER.....	13

1 GİRİŞ

Bu rehber dokümanın gayesi, deri tabaklama sektörünü ve tabaklama prosesini genel hatları ile tanıtmak, tabaklama aşamalarında kullanılan kimyasalları, oluşan atıkları tanımlamak, geri kazanılması ve bertarafıyla ilgili bilgi vermektir. Ayrıca, deri tabaklamada atık miktarının azaltılması gayesiyle geliştirilmiş veya geliştirilmekte olan yeni teknolojiler hakkında sektöre yol göstermektir.

2 GENEL BİLGİLER

Ham deri kaynağı olarak çoğunlukla sığır, koyun gibi insanın beslenmesi amacı ile yetiştirilen hayvanların yanı sıra, az miktarlarda sürüngenler, balıklar ve kuşların derileri kullanılmaktadır. Ham derilerin önemli bir kısmı, insanın et ihtiyacının karşılanması için beslenen hayvanların kesimi sonrası yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Normal şartlar altında kolaylıkla kokuşabilen, kurutulduğunda kırılganlaşan ham deri, başta "tabaklama" olmak üzere bir dizi kimyasal ve mekanik işlemlerden geçirildikten sonra, kullanmakta olduğumuz derinin fiziksel özelliklerine ulaşır. Bu haldeki deri, bir ara ürün olup, işlenerek ayakkabı, giysi gibi deri mamulleri ile mobilya gibi günlük hayatta kullanılan eşyalara dönüştürülürler.

Kimyasal ve mekanik işlemler sırasında önlem alınmadığında, hava, toprak, yer üstü ve yer altı sularının kirlenmesine yol açabilir. Bu olumsuz etkilerin asgariye indirilmesi için önemli maliyetler gerektiren bir dizi tedbir alınması gerekmektedir. Bu maliyetlerin azaltılması için deri sanayinin, toplu arıtma tesislerine sahip organize deri sanayi alanlarında üretimlerini gerçekleştirmeyi tercih etmektedir. Bunun yanı sıra gerek yeni ve çevre ile uyumlu üretim teknolojileri ve gerekse arıtma teknolojileri konularında dünyada yoğun çalışma ve iyileştirme çalışmaları sürdürülmektedir.



Resim 2.1: Ham Deri örneği.

Kaynak: Güven Deri; Deri işleme fabrikasından bir görüntü/Fotograf Anja Schwetje

3 DERİ ÜRETİMİ

20. yüzyıl öncesinde deri üretiminde, yağ, şap ve bitkisel tanenler kullanılırken; 20.yüzyıl başında krom tuzlarının tabaklamada kullanılmaya başlanması ile deri üretimi kabuk değiştirmiştir. Krom tuzlarının kullanılmasıyla birlikte proses süresi kısaltılmış, derinin ısıya, ışığa, yırtılmaya karşı dayanıklılığı arttırılmış; deriye, yumuşaklık ve mükemmel boyanabilirlik kazandırılmıştır. Günümüzde tabaklanan derilerin % 80-90'ının tabaklanmasında krom tuzları kullanılmaktadır.

Deri üretimi, dünyada ağırlıklı olarak sığır, koyun elbiselik, koyun kürk, keçi derileri kullanılarak yapılmaktadır.

4 SIĞIR VE KOYUN (ELBİSELİK) DERİLERİNİN İŞLENMESİ

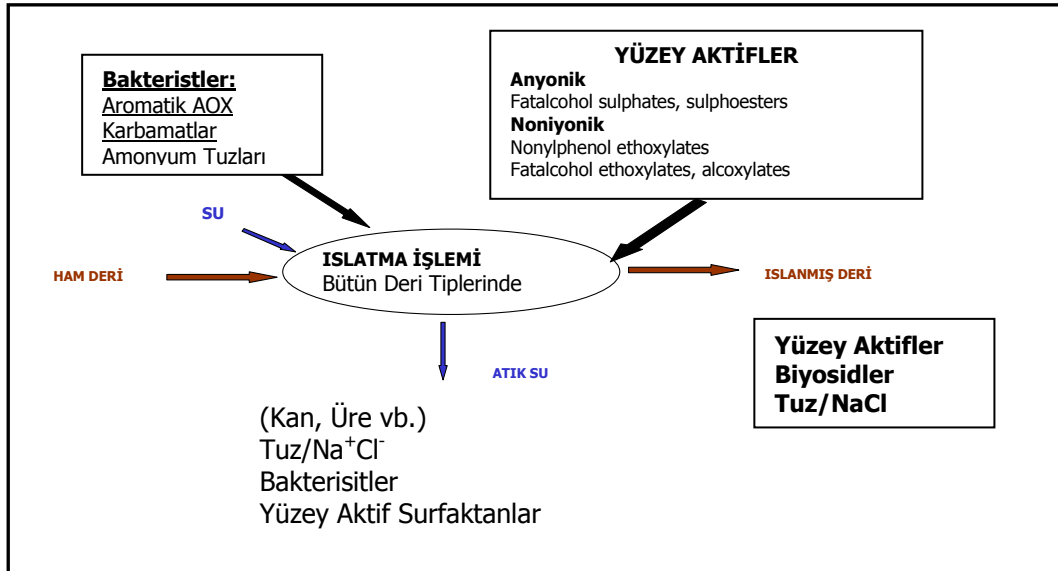
Genel yaklaşım olarak, siğir derisinden ayakkabılık, giysilik ve astarlık deri üretiminde; koyun derisinden ise giysilik deri üretiminde yararlanılır. Bu derilerin işleme prosesleri, kullanılan kimyasallar ve atık çıktılarının birbirine büyük oranda benzerlik göstermesi nedeni ile aynı kapsamda incelenmektedir.

Halen dünyada uygulanmakta olan deri işleme prosesi aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır:

1. Islatma
2. Kıl giderme ve kireçlik
3. Kireç giderme ve sama
4. Yağ giderme
5. Piklaj
6. Tabaklama
7. Retenaj
8. Boyama/ Finisaj

4.1 ISLATMA

Kurutularak veya tuzlanarak konserve edilmiş ham deriye kimyasalın nüfuz edebilmesi için derinin ıslanması gerekmektedir. Islatma işlemine ait kimyasal girdiler ve atık su ile birlikte çıktılar aşağıdaki şemada gösterilmektedir. Bu aşama, siğir, koyun (elbiselik), koyun (kürklük), keçi gibi tüm deri çeşitleri için uygulanan bir işlemdir. Temelde yüzey aktif ıslatıcılar ve biyosidler kullanılır. Islatma işlemi sonucunda, ham deri ile birlikte taşınan tuz, kan ve üre yanında, ıslatma işleminde kullanılan biyosidler ve yüzey aktif ıslatıcılar atık suyun içeriğini oluştururlar.



Şekil 4.1: Islatma işleminde girdi ve çıktılar



Resim 2.2: Islatılmış Deri örneği.

Kaynak: Güven Deri; Deri isleme fabrikası/Fotoğraf Anja Schwetje



Resim 2.3: Islatma Tankı

Kaynak: <http://www.guvenleather.com/guvenleather.html>

4.1.1 Tavsiyeler

Tuz (eğer varsa) ve diğer çözünebilir maddelerin (kirlilik ve kan gibi) yoğunlaştırılması amacıyla ters akım yıkama sistemi kullanılarak su tüketimi en aza indirilebilir.

Konservasyon işleminde yararlanılan tüm antiseptiklerin kullanımı düzenli olarak gözden geçirilmelidir.

Bu aşamada ek olarak uygulanabilecek temiz teknoloji, ıslatmadan sonra taze derilerin etlenmesidir. Bu işlem daha az ve nötr pH değerine sahip etleme atığının oluşmasını sağlar. Bu işlem sonucu düşük miktarda et atıkları oluşur. Yağın geri kazanımı söz konusu olduğunda, taze derilerin etleme atıkları hidrolize edici kireçlik işlemine maruz kalmamış olmaları nedeniyle kireçli derilerin etleme atıklarından daha değerlidir. Bu şekilde elde edilen

don yağı miktar olarak daha fazladır, istenmeyen serbest yağ asidi içeriği çok düşüktür ve dolayısıyla kalitesi daha yüksektir.

Bu yönetime ilişkin önemli bir sorun ise deri üzerinde dışkı olduğunda etleme bıçaklarının deriyi kesmesi ve ekonomik olarak kabul edilmez bir şekilde deriye zarar vermesidir. Deri üzerinde kurumuş dışkının ıslatmadan başka yöntemlerle uzaklaştırılması zordur. Bununla birlikte, dışkının ıslentiden önce uzaklaştırılması zorunludur. Dışkı kontaminasyonu ile ilişkili sorunlar, kalite güvencesi veya temiz deri projesi dahilinde yetiştirilen hayvanların derilerini kullanmak suretiyle önlenemez. Bu projeler genelde, dışkı kontaminasyonunu en aza indiren hayvancılık uygulamalarını gerekli kılarlar.

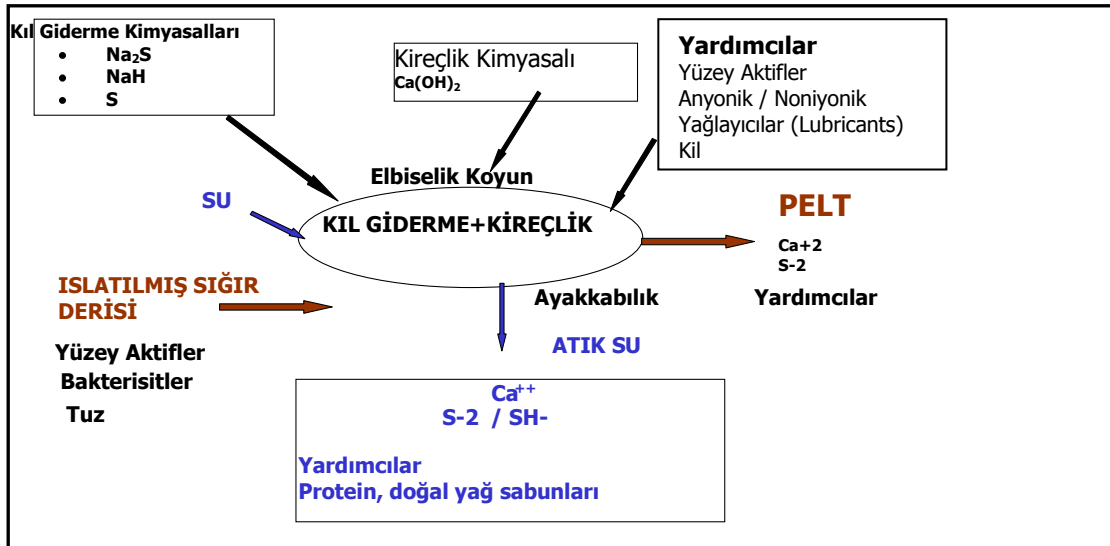
4.1.2 Atıklar ve Değerlendirilmesi (Atık kodu: 04 01 01)

Ham deri budama atıkları (kulak, kuyruk gibi) ve ön etleme işleminde ortaya çıkan leşlerden doğal yağ kazanılabilir ve bu leşler ayrıca hayvan yemi üretiminde kullanılabilir. Bu amaçla kullanılacak leşler mutlak suretle temiz olmalı ve içersinde minimum miktarda mineral ihtiva etmelidir.

En önemlisi bu leşler yüksek kalitede iç yağ için değerli bir kaynaktır. Kireçlik işlemi sonunda yapılan etlemede ortaya çıkan leşlerin aksine, ön etleme leşleri enzimatik proses için pH ayarlamasına çok az ihtiyaç duymaktadır. Bu tip leşlerden elde edilen verim daha yüksek ve yağ kalitesi daha fazladır. Çünkü bunlar etleme öncesinde kireçlik leşlerinin aksine uzun alkali muamelesine tabi tutulmamışlardır.

4.2 KIL GİDERME VE KİREÇLİK

Kürk, süet gibi yün örtüsünün korunduğu deri çeşitlerinin üretiminde bu işlem uygulanmaz. Esas olarak, derinin yünsüz ya da kılsız olarak kullanıldığı deri üretiminde uygulanan bir işlemdir. Kıl giderme ve kireçlik işleminin birlikte yapıldığı bu aşamada, kullanılan ana kimyasallar sodyum sülfür, sodyum hidrosülfür ve kireçten oluşmaktadır.



Şekil 4.2: Kıl giderme ve kireçlik işleminde girdi ve çıktılar

Kıl giderme ve kireçlik işleminden sonra derilere etleme (kavaletto) denilen mekanik işlem yapılarak derinin et yüzündeki yağ ve et fazlalıkları alınır veya fabrikanın tercihine bağlı olarak derinin bir miktar inceltilmesi yapılır. Bu aşamada çıkan deri atıklarına kireçleme atıkları denir ve bu atıklar yan ürün olarak değerlendirilmelidir. Tablo 4.1'de söz konusu atık 04 01 02 kod numarası ile verilmektedir.

Tablo 4.1: Dericilik işletmelerinde üretilen atıklar

Atık Kodu	Tanım
04 01	Deri ve Kürk Endüstrisinden Kaynaklanan Atıklar
04 01 01	Sıyırma ve kireçleme ile deriden et sıyırma işleminden kaynaklanan atıklar
04 01 02	Kireçleme atıkları
040103*	Sıvı halde olmayan çözücüler içeren yağ giderme atıkları
Tabaklama atıkları	
040104	Krom içeren sepi şerbeti
040105	Krom içermeyen sepi şerbeti
040106	Saha içi atıksu arıtımından kaynaklanan krom içeren çamurlar
040107	Saha içi atıksu arıtımından kaynaklanan krom içermeyen çamurlar
040108	Krom içeren tabaklanmış atık deri (çivitli parçalar, tıraşlamalar, kesmeler, parlatma tozu))
040109	Perdah ve boyama atıkları
Diğer atıklar	
040199	Başka bir şekilde tanımlanmamış atıklar

Öneriler: * ile işaretli atık kodları: tehlikeli atık

4.2.1 Tavsiyeler

Kıl giderme ve kireçlik işlemlerinde kullanılmakta olan sodyum sülfür ve sodyum sülfhidrat kirleticiliği çok yüksek kimyasallardandır. Bu nedenle, kullanım oranlarının azaltılması ile ilgili dünyada yaygın uygulamalar bulunmaktadır.

Ayrıca, sodyum sülfür, sodyum sülfhidrat ve kireç yerine enzim kullanılarak kılı parçalamadan geri kazanmak ve böylece, atık yükünün önemli oranda azaltılması ile ilgili dünyada uygulamalar mevcuttur. Endüstride kabul gören birkaç adet kılın korunduğu kıl giderme yöntemi vardır. Ancak, bu yöntemlerin her birinde kıl eritme aşamasının olması nedeniyle, geride kalan kısa kılların giderilmesi için bunların tam bir etki sağlayamadıkları kabul edilmiştir.

Eğer kontrol tabakhane iyi bir şekilde yapılıyorsa, doğrudan geri kazanım yöntemi, uygulanabilir bir yöntemdir. Bu yöntemle sodyum sülfürden %40'a kadar ve kireçten %50'ye kadar bir oranda tasarruf sağlanabilir. Karışık atık sudaki KOİ değerinin % 30-40 ve azot miktarının %35 oranında azalmasını sağlayabilir.

Kıl giderme ve derinin liflerinin açılması işlemleri iki aşamada yapılmazsa, üretilen derinin kalitesi bu geri kazanma işleminden olumsuz bir şekilde etkilenebilir. Bunun nedeni, erimiş kıldan gelen süspanse haldeki melanin ve çözünmeyen kütükül parçalarının mekanik hareketin etkisi ile cildin içine girmesi ve cildi kirletmesidir.

Bu temiz teknoloji sığır derisinden ayakkabı yüzçük derisi üreten birkaç büyük tabakhane endüstrileştirilmiştir. Bu yöntemde başarı, kılın nasıl uzaklaştırıldığına ve geri kazanılmadan önce geri kazanılacak sıvıların ne kadar iyi temizlendiğine bağlıdır.

4.2.2 Atıklar ve Değerlendirilmesi (Atık Kodu: 04 01 02)

Kireçlik görmüş derilerin budanması esnasında ortaya çıkan atıklar, kireçlik sonrası etleme atıkları ile birlikte ham yağ, jelatin, sosis zarı, köpek sakızı üretiminde kullanılabilir.

Metan Üretimi:

Tabaklanmamış atıklar tarımsal, evsel ve balık üretiminde oluşan atıklarla birleştirilerek metan üretimi için kullanılabilir. Danimarka ve İsveç'te bu konuda üretim yapan tam teşekküllü üniteler mevcuttur.

Kireçlik etlemesi leşleri tabakhane çamuru ile karıştırıldıktan sonra 10 mm'lik boyutlara düşürülmekte, mikrobiyal aktivitenin başlaması için ısıtılmakta ve bozulmaya uğratarak metan üretimi yapılmaktadır. Bozulma ünitesine konan 1 kg organik materyalden 25-30 gün arasında 350 °C'de üretilen gaz miktarı (%75 metan ihtiva eden) 615 litre olarak tahmin edilmektedir. Ülkemizde uygulamada olmamakla birlikte, arta kalan katı madde fazının içermiş olduğu krom miktarı göz önünde bulundurularak toprağı geliştirici bir materyal şeklinde tarımsal alanlara bir kompost madde gibi uygulanabildiğı ülkeler bulunmaktadır. Bu teknik özellikle gerekli ısı girişı minimum seviyede olan ılıman iklime sahip ülkeler için uygundur. Bu sistemin başarılı bir şekilde uygulanması için karışım materyalinin organik madde miktarının en az %70 seviyesinde olması zorunludur. Bu konuda Hindistan'da endüstriyel boyutta bir ünite de üretim yapılmaktadır.

Yağ ve Protein Kazanımı:

Hayvansal yağ ve protein kazanımını gerçekleştirmek için yapılan hidroliz ya sıvı hidrolizi (asit veya alkali katalizörleri vasıtasıyla) veya 35 °C de enzimatik parçalama ile iki şekilde olmaktadır. Hidroliz veya enzimatik parçalanma işleminden sonra yağ, protein ve suyu birbirinden ayrı fazlarda ayırtırmak için emülsiyon en az 50 °C ye kadar ısıtılmalıdır. Protein fazı % 5-10 arasında protein içermektedir.

Kireçlik leşleri enzim muamelesinden önce mutlaka asitlendirilmelidir. Bu leşlerden ham yağ verimi düşük olmaktadır. Çünkü kireçlik işleminde yağlar önemli miktarda hidrolize uğramaktadırlar. Bunun yanında elde edilen yağın kalitesi de düşük olmaktadır. Çünkü yine kireçlik işleminin hidrolitik etkisinden dolayı yüksek miktarda serbest yağ asidi ihtiva etmektedirler.

Bu prosesin yan ürünü olarak gaz halinde hidrojen sülfür, merceptanlar ve koku oluşmaktadır. Bu nedenle bu gazların su ile yıkama veya NaOH ve Na-hipoklorit içeren bir sistem ile tüketilmesi gerekmektedir. Fakat bazı yerlerde, enerji üretimi için bu gazlar boylerlerin hava girişlerinden geçirilirler ve bu şekilde bir temizlik işlemi gereksinimi ortadan kalkmış olur. Bazı durumlarda, kükürt gazını yakalamak için boylerden önce bir demir metaline gereksinim duyulmaktadır.

Böyle bir sistemin ilk kuruluş ve işletim maliyeti göz önüne alınarak, olayın ekonomik olması için günde en az 10 tonluk materyalin işlenmesi gerekmektedir.

İkinci bir teknoloji ise 35- 40 °C'de hidrojen peroksit ve sülfürik asit ile muameleyi içermektedir. Bunun için leşleri ilk olarak 50-200 mm boyutlarında parçalamak gerekmektedir. Bu proses neticesinde iki farklı faz üretilmektedir ki bunlar birbirinden

mekanik su giderme ile ayrıştırılmaktadırlar. Yağ fazı su fazından ayrıldığında orijinal leş ağırlığının % 10- 12.5 arasında yağ verimi olmaktadır. Protein fazı (%20- 25 kuru madde içerir) ise kurutulduktan sonra ya hayvan yemi ya da gübre olarak kullanılabilir. Bu teknolojinin ekonomik olabilmesi için günde en az 10 tonluk materyalin işlenmesine gereksinim vardır.

Kompost Yapımı:

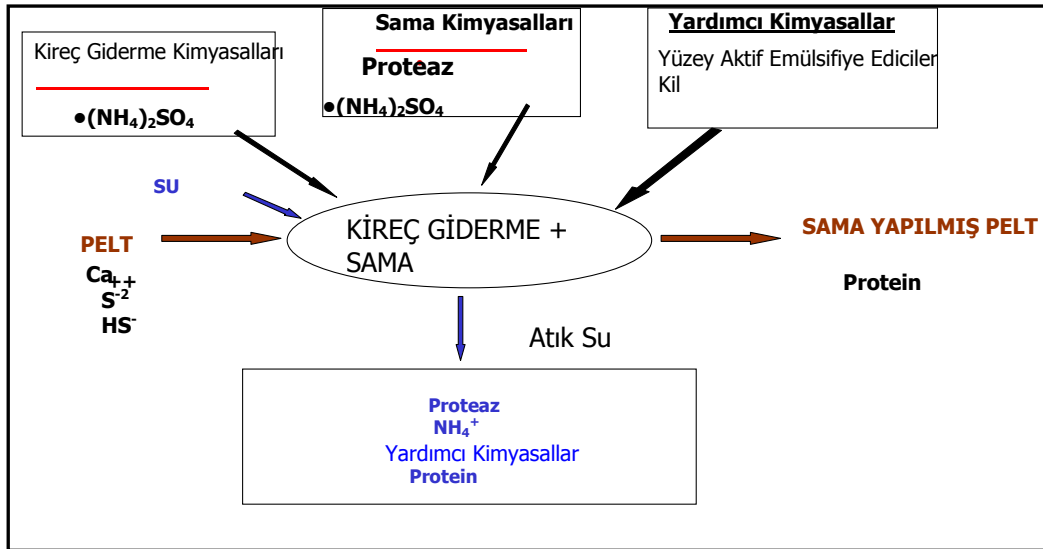
Atık kireçlik leşleri ile diğer karbon kaynakları karıştırılıp havalandırıldıktan sonra bu karışım kompost olarak kullanılabilir.

Kılları koruyarak yapılan kıl giderme işlemlerinde geri kazanılan kılların kullanımı konusunda kayda değer birçok rapor bulunmaktadır. Örnek verilecek olursa bu kıllar; keçe üretiminde, yavaş bozulabilen saksı kaplarının yapımında, keratin hidrozoatları olarak, kozmetik ve farmakolojik ürünler (şampuan, amino asitler v.b) içersinde kullanılabilir.

Kıl giderme işleminde geri kazanılan kıllar var olan bir kompost işlemine eklenebilir çünkü bunlar iyi bir azot ve organik karbon kaynağıdır.

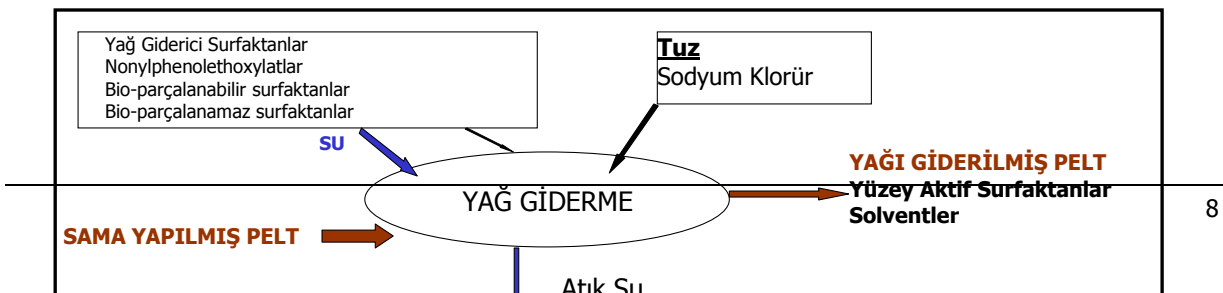
4.3 KİREÇ GİDERME VE SAMA

Üretim prosesinin bu aşamasında, atık yükünün ana bileşeni amonyum tuzlarıdır. Dünyada bugün amonyum tuzlarının alternatifi olan zayıf asitler de kullanılmaktadır. Kürklük koyun derisi üretim prosesinin bu aşamasında, sadece sama işlemi uygulanmaktadır. Kireçlik işlemi yapılmadığından dolayı kireç giderme işlemi de yapılmamakta ve dolayısı ile amonyum tuzları kullanılmamaktadır.



Şekil 4.3: Kireç giderme ve sama işleminde girdi ve çıktılar

4.4 YAĞ GİDERME

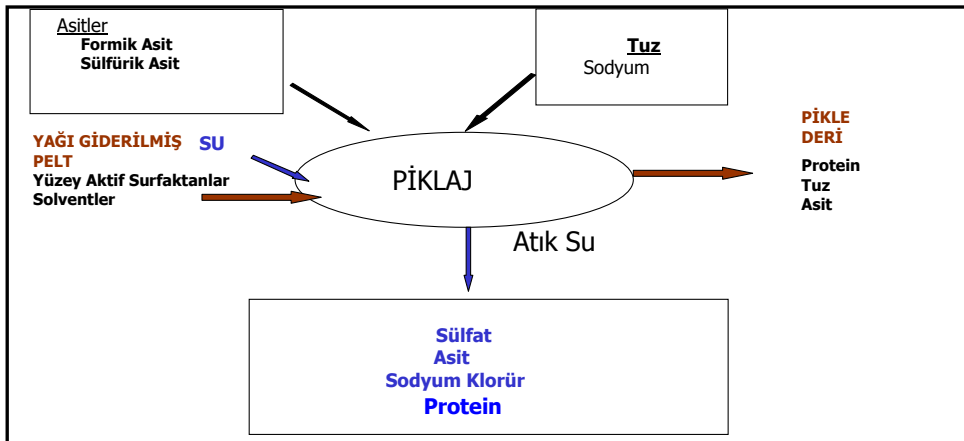


Şekil 4.4: Yağ giderme işleminde girdi ve çıktılar

Yağ giderme işleminde solvent kullanımının çevresel açıdan mahsurları bilinmektedir. Bu konuda alternatif yöntemler kullanılmaktadır. Solventsiz yöntemlerin kullanımı daha yüksek miktarda yüzey aktif maddelerin kullanılmasını beraberinde getirir. Etoksile yağ alkollerini, daha kolay parçalandıkları ve daha yaygın olan etoksile alkil fenollerin Avrupa Birliğinde kullanımı sınırlandırıldığı için etoksile alkil fenollerin yerine etoksile yağ alkollerini kullanılmaktadır. Doğal yağ ve yüzey aktif maddelerden dolayı (1g/l doğal yağın KOİ değeri yaklaşık 2,900 mg/l, 1g/l etoksile alkilfenolün KOİ değeri yaklaşık 2,300 mg/l'dir) sulu yöntemde oluşan KOİ değeri 200,000 mg/l kadardır. Sulu yağ gidermede yağın tamamen giderilmesi, işlemin yağın erime noktası üzerindeki bir sıcaklıkta yürütülmesi ile sağlanacaktır. Ancak, yağın erime noktası genelde derinin büzülme sıcaklığına çok yakındır. Örneğin, koyun derisi yağının erime noktası yaklaşık 42 °C'dir, oysa pikle koyun derisinin büzülme sıcaklığı yaklaşık 50 °C'dir. Sıcaklığın deriye zarar verme olasılığından dolayı yağ gidermede yağın erime noktası üzerindeki sıcaklıklar kullanılmaz. Derideki yağ, dispersiyonu sınırlayan lipositlerin yapısında da bulunabilir.

4.5 PİKLAJ

Piklaj aşamasında küçükbaş veya büyükbaş deriler, asitler ve sodyum klorür ile konserve edilirler ve nakledilebilir hale getirilirler veya tabaklama aşamasına hazırlanırlar. Bu aşamada, ana girdi tuz, formik asit ve sülfürik asittir. Çıktı olarak ise, kullanılan bu kimyasallara çözünmüş deri proteini eklenir.



Şekil 4.5: Piklaj işleminde girdi ve çıktılar

Pikle ve tabaklama işlemleri ayrı yapıldığında, pikle flottesinin geri kazanılması işlemiyle tuzda %80 ve pikle asidinde de %20-25 oranında bir tasarruf sağlanabilir. Pikle ve tabaklama işlemleri bir arada yapılsa dahi nötral elektrolit tüketilmiş likörden geri kazanılabilir ve piklede tekrar kullanılabilir.

Ancak, analitik verilerin yokluğunda sistemdeki formiyatın büyük bir kısmının ya derideki ya da çözeltideki kroma bağlanacağı düşünülmelidir.

%150'nin üzerinde flottenin kullanıldığı kürklü koyun derilerinde pikle ve tabaklama sıvılarının geri kazanımı güncel ve uygulanan bir uygulamadır. Sama flottelerinin geri kazanılması da mümkündür.

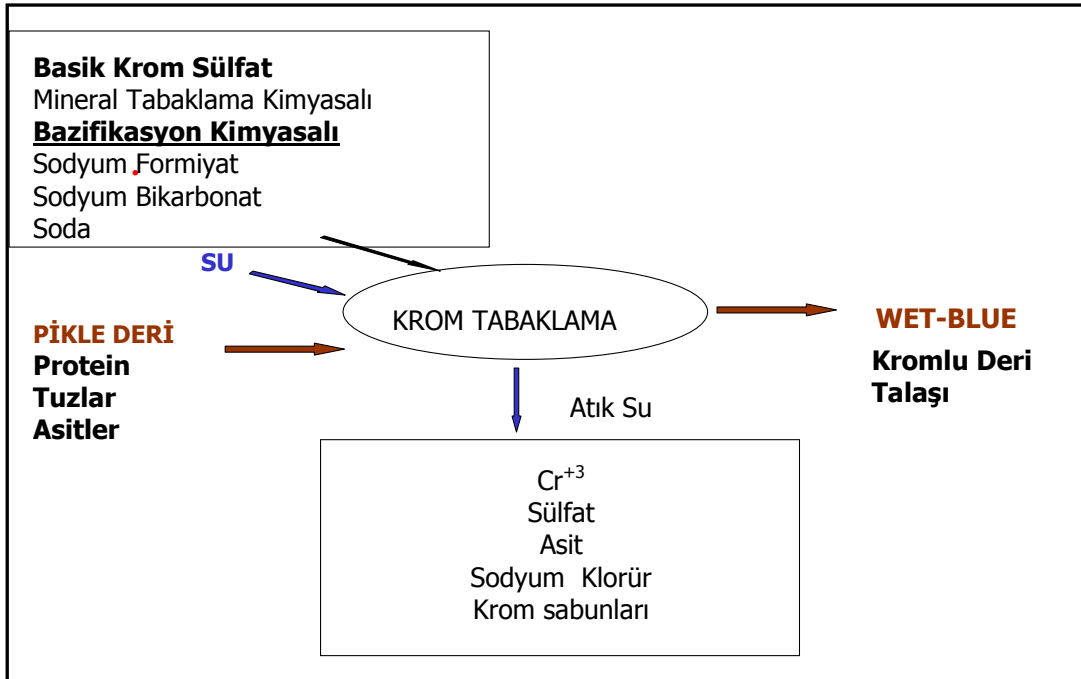
Pikle flottesindeki tuz konsantrasyonları, şişirici olmayan asitlerin kullanımı ile de azaltılabilir fakat derinin özellikleri bu uygulamadan etkilenebilir.

4.6 KROM TABAKLAMA

Krom tabaklama tuzları günümüzde tabaklama işlemlerinin %80-90'ında kullanılmaktadırlar. Tabaklama işlemi için ancak 3 değerli krom kullanılmaktadır ve bu kimyasalın yerine başka bir kimyasal kullanılarak aynı kalitede deri elde etmek mümkün değildir.

Bazik krom (III) sülfatın günümüzde de kullanılmasının nedeni çevreye deşarjının kolay kontrol edilmesi ve çevreye az zarar vermesidir.

Kanserojen olarak bilinen krom (VI) deri üretim aşamalarında kullanılmamaktadır.



Şekil 4.6: Krom tabaklama işleminde girdi ve çıktılar

4.6.1 Tavsiyeler

Krom tabaklama flottelerinin doğrudan geri kazanımı, dikkatli ve kontrollü bir şekilde uygulandığında, atık suda tabaklamadan kaynaklanan krom belirgin bir oranda sınırlanabilir. Bu işlem çok iyi uygulanırsa, geleneksel tabaklama işleminde kullanılan kromun %20'sinden, yünlü koyun derilerinde kromun %50'sinden ve kullanılan tuz miktarından önemli bir oranda tasarruf sağlanabilir.

Bitkisel tabaklama krom tabaklama için geleneksel bir alternatiftir; kuru dolaplama işlemi ile veya kapalı devre teknelerde yapıldığında atık azaltılabilir. Büyük kirlilik yükü oluşturması ve biyolojik parçalanmasının yavaş olması nedeniyle geleneksel bitkisel tabaklama işleminin krom tabaklamadan daha iyi bir çevre dostu ürün olduğu söylenemez. Bitkisel tabaklanmış derinin düşük hidrotermal stabilitesine sahip olması, doldurucu bir efekt vermesi ve hidrofilik özellik göstermesi nedeniyle kullanım alanları sınırlıdır. Ultrafiltrasyon ile bitkisel tabaklama flottelerinin geri kazanılma işlemi Avrupa'daki birçok tabakhane de uygulanmaktadır ve geri kazanılan tanenler tabaklama işleminde kullanılabilir.

Polimer veya aldehit çapraz bağlayıcı ile kondanse edilmiş bitki polifenollerini kullanarak; organik tabaklama maddeleri ile yapılan tabaklamayla kromlu derinin yüksek hidrotermal stabilitesine denk, mineral tabaklama maddesinin kullanılmadığı deriler üretilebilir. Ancak, bunlar daha dolgun ve hidrofilik olduklarından kromla tabaklanmış derinin özelliklerine sahip değillerdir.

Semi-metal tabaklamayla eşit hidrotermal stabilitesi olan kromsuz deriler üretilebilir. Bu işlemde bir metal tuzuyla, tercihen alüminyum (III) tuzu ve hidrolize tanenler şeklinde pirogallol grupları içeren bir bitki polifenolünün karışımı kullanılır.

Her bir işlemin yaşam döngüsü analizi de göz önünde bulundurulmalıdır.

4.6.2 Atıklar ve Değerlendirilmesi

Deri işleminin bu aşamasından açığa çıkan atıklar Tablo 4.1'de belirtildiği gibi krom içeren tabaklama çözeltileri için atık kodu: 040104 'tür ve krom içeren deri atıkları ise 040108 atık kodu ile dikkate alınmalıdır. Bu aşamada açığa çıkan atıklarla ilgili aşağıdaki iyileştirmeler yapılabilir.

Deri Mukavva Üretimi:

Birçok ülkede firmalar, deri mukavva üretimi için kromlu ve bitkisel tabaklanmış deri talaşlarından, kromlu derilerin (wet-blue) budama atıklarından ve yarmalarından, kürkçülerin taşlama (tozak) atıklarından yararlanmaktadır. Ancak kullanacakları bu materyallerin kaliteleri üretimlerine uygun olması gerekmektedir. Deri lifleri latex ile karıştırılmakta ve koagülasyon işleminin ardından karışımın suyu uzaklaştırılmakta, preselenmekte ve kurutulmaktadır. Nihai ürün ya ayrılmış tabaklar halinde veya sürekli (kontinüe) materyal halinde elde edilmektedir.

Kimyasal Hidroliz:

Bir jelatin üreticisi kromlu deri talaşlarını magnezyum oksit ile karıştırmakta ve sıcak su ekstraksiyonu sonucunda %50 jelatin ihtiva eden ekstrakt elde etmektedir. Bu işlemde krom ihtiva eden çamur atık olarak ortaya çıkmaktadır.

Protein ekstraksiyonu magnezyum oksidin enzim ile birlikte kullanımı ile daha da iyileştirilebilir. Sıvı proteinler endüstriyel uygulamalar için kullanılır. Ortaya çıkan krom keki krom tabaklamada tekrar kullanım için geri kazanılır. Magnezyum oksit yerine kireç, sodyum hidroksit gibi alkaliler endüstriyel olarak kullanılabilir.

Asit hidrolizi konsantre sülfürik asit ve buhar enjeksiyonunun kullanımına dayanmaktadır. Elde edilen hidrozat fosfatlar ile nötralize edilmekte ve üzerine çeşitli organik maddeler katılarak gübre üretilmektedir.

Protein hidrozatları çeşitli endüstriyel kullanım alanları bulmaktadırlar örneğin; deri

sanayisinde retenaj maddesi olarak, kauçuk endüstrisinde koagülasyon maddesi, yüzey aktif maddelerde katkı maddesi, beton üretiminde plastifiyen madde olarak kullanılabilirler.

Termal Muamele:

Çeşitli laboratuvar ve endüstriyel denemeler ortalama %50 krom oksit ihtiva eden kül üretmek için kromlu deri atıklarının termal olarak muamele edilebileceğini göstermişlerdir. Kül içerisindeki krom oksit, krom kimyasalları sanayinde hammadde olarak kullanılan sodyum kromite benzerlik göstermektedir. Sodyum kromit deri sanayinde kullanılan krom tabaklama tuzlarının ve birçok diğer krom kimyasalının hammaddesi olan kromata dönüştürülür.

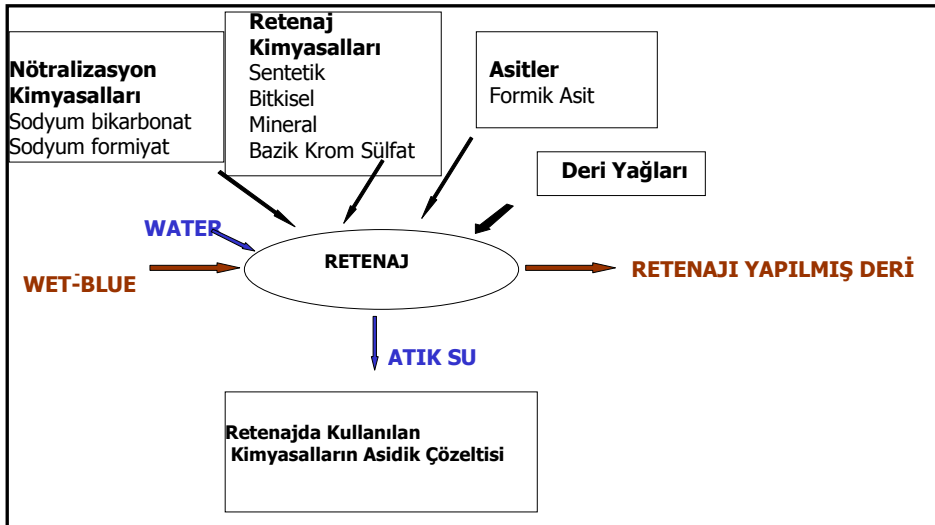
Enzimatik Muamele:

Kromlu deri talaşlarının enzimlerle muamelesi sonucunda yüksek kalitede ve değerli hidrozoat veya jelatinleşebilen protein ve protein ihtiva eden krom çamuru oluşmaktadır. Hidrozoat retenaj maddeleri olarak, köpük stabilize edici olarak, chipwood ve gypsum sanayilerinde kullanılabilir. Krom çamuru bir dikromat indirgeme tesisinde krom sülfat üretmek amacıyla kullanılabilir. Bu tip geri kazanım tesisleri Çek Cumhuriyeti ve ABD’de hali hazırda tam kapasite çalışmaktadırlar.

Tuğla Yapımı:

Güney Afrika’da belli miktarda kromlu talaş atığı kil ile karıştırılarak tuğla yapımı amacıyla kullanılmaktadır.

4.7 İKİNCİ TABAKLAMA (RETENAJ)



Şekil 4.7: İkinci tabaklama işleminde girdi ve çıktılar

4.7.1 Tavsiyeler

Retenaj işleminde krom kullanılması gerektiğinde krom tabaklamadaki faktörler bu işlem içinde göz önünde bulundurulmalıdır. Çevre açısından sağlıksız, özellikle benzidin ve diğer yasaklanmış aromatik aminleri içeren boyaların ve yağlama maddelerinde halojenlenmiş yağların kullanılmaması temiz teknolojinin esaslarını oluşturmaktadır. Sıntanlar, boyalar ve yağların yüksek tüketimi de sağlanmalı ve her aşamada deri ile reaksiyonunun kimyasal prensipleri ve koşulları optimize edilmelidir.

4.8 BOYAMA/SON İŞLEMLER (FİNİSAJ)

Finisaj işlemi sonrasında, boyalı budama atıkları ve zımpara tozu atıkları ortaya çıkmaktadır.

Su bazlı finisaj kullanımı temiz işlemin temelini oluşturur ancak; doğal olarak çapraz bağlayıcıların kullanılma zorunluluğu unutulmamalıdır. Finisajda kullanılan kimyasallar çevresel açıdan istenmeyen ağır metaller veya kullanımı sınırlanmış diğer ürünleri içermemelidir. Sprey boyama yöntemi için düşük miktarda solvent içeren su bazlı formülasyonlar bulunmaktadır. Finisaj ürünleri çevre ve işçi sağlığı yönetmelikleri tarafından düzenlenen geçerli sınırlamalara uygun olmalıdır. Kullanılan ekipmanlar çok kapsamlıdır. Roller-coating veya curtain-coating makineleri çevre açısından en uygun olanlardır ancak; bunlar her deri türü için kullanılamazlar. Diğer türler için, tasarruf edici spreyleme birimleri ve yüksek hacimli, düşük basınçlı sprey tabancalarıyla (HVLP) çevreye deşarj edilen atık azaltılabilir.



Resim 4.1: Finisaj işlemi

Kaynak: <http://www.guvenleather.com/guvenleather.html>

5 İLAVE BİLGİLER

Deri ve deri atıkları ile ilgili diğer ayrıntılı bilgilere aşağıdaki adreslerden ulaşılabilir:

Çevre ve Şehircilik Bakanlığının internet adresi www.csb.gov.tr

Türkiye Deri Sanayicileri Derneğinin internet adresi www.tdsd.org.tr

1. Best Available Techniques Reference Documents (BREFs) of the European IPPC Bureau (Integrated Pollution Prevention and Control)
<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/> -> BREF Tanning of hides and skins

2. North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance Many documents and case studies

<http://www.p2pays.org> -> search -> tannery / tanneries

3. IFC - World Bank Group Environmental, Health, and Safety Guidelines

<http://www.ifc.org/ifcext/sustainability.nsf/Content/EnvironmentalGuidelines> -> Tanning and Leather Finishing

4. UNIDO - UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION

<http://www.unido.org/index.php?id=o4531> -> publications -> free publications -> industrial sectors -> leather industry

e.g. "MASS BALANCE IN LEATHER PROCESSING", "CHROME MANAGEMENT IN THE TANNERY", "THE SCOPE FOR DECREASING POLLUTION LOAD IN LEATHER PROCESSING"

5. US Environmental Protection Agency

<http://www.epa.gov> -> search -> tanneries / leather

NOTLAR

NOTLAR



T.C.
ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK
BAKANLIĞI