

Retenaj İşlemi Sırasında Ortaya Çıkan Atık Sıvıların Çevre Kirliliği Açısından İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma¹

Gürbüz GÜLÜMSER² Selime ÇOLAK³

Summary A Study on the Environmental Pollution of Waste Water Occurred During the Retanning Process

In this resarch, the analysis of COD, phenol, total nitrogen, pH and solid material were made in order to determine the pollution charge resulted from the retanning waste water of some leather manufacturing factories in İzmir, Manisa and Uşak. At the result of the research, it has been determined that, the pollution charge of the retanning waste water was found too high to give to the environment.

Key word: retanning, waste water, environment

Giriş

Deri sanayinin kullandığı hammadde ve kimyasallar çevreyi yüksek oranda kirleten unsurları taşımaktadır. Buna bağlı olarak deri işletmeleri bir taraftan arıtılması zor ve pahalı olan önemli miktarda sıvı atıkları oluştururken, öte yandan da değerlendirilmesi ve imha edilmesi değişik yöntemleri gerektiren farklı karakterdeki katı atıkları ortaya çıkarmaktadır. Organik bir materyal olan ham deri mamul hale gelinceye kadar bir dizi yaş ve kuru işlem basamaklarından geçmektedir. Her işlem basamağında kullanılan kimyasallar ve bunların deriye kazandırdığı özellikler farklıdır. Buna bağlı olarak her işlem basamağında oluşan sıvı ve katı atıkların miktarları ve kirlilik yükleri de değişiklik göstermektedir.

Deri işlentiğinde yaş işlem basamaklarından biri olan retenaj işlemi ile mamul deri bir çok özellik kazanmaktadır. Bununla birlikte retenaj işlemi sonucunda kirlilik düzeyi yüksek atıksular oluşmaktadır.

¹ E.Ü.Araştırma Fon Saymanlığı tarafından desteklenmiştir.

² Doç.Dr., E.Ü. Müh. Fak. Deri Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir

³ Yrd.Doç.Dr., E.Ü. Müh. Fak. Deri Mühendisliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir

Nitekim deri işleminde en yüksek kirlilik yükünün kireçlik (% 41) ve retenaj (% 35) işlemlerinden kaynaklandığı belirtilmektedir (2). Çevresel kirlenmenin önlenmesi sadece arıtma sistemlerin kurulmasına bağlı olmayıp, üretim proseslerinin ve kirlilik kaynaklarının belirlenerek bunların azaltılması veya ortadan kaldırılması yönündeki önlemlerin alınması ile mümkündür. Bu çalışma ile Ege bölgesinin bazı illerindeki deri fabrikalarında retenaj işlemi neticesinde ortaya çıkan kirlilik yükünün dağılımı ve tespiti amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Araştırma materyalini Ege bölgesinde İzmir, Manisa, Uşak illerindeki bazı deri fabrikalarında retenaj işlemi sırasında ortaya çıkan atıksular oluşturmaktadır.

Yöntem

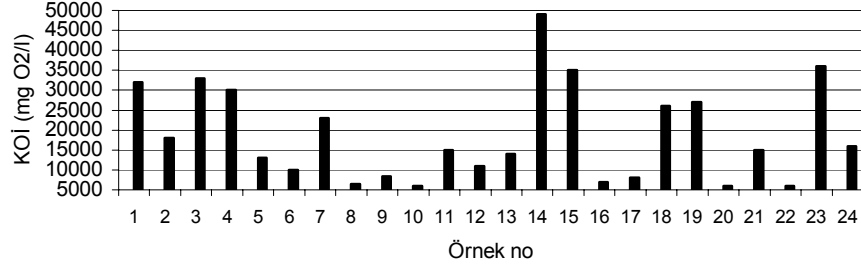
Atıksu analizleri E.Ü. Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuvarında yapılmıştır. Atıksuların kimyasal oksijen içeriği (KOİ), toplam azot (N) ve fenol içerikleri Merck SQ 300 markalı cihaz ile fotometrik olarak aletin kataloğunda belirtildiği şekilde, pH ; Schott markalı pH metrede ve toplam katı madde miktarı ise, (12)' ye göre tespit edilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Kimyasal Oksijen İhtiyacı

KOİ biyolojik aktivite için zararlı toksik maddeler içeren evsel ve endüstriyel atıksuların organik madde belirlemesi için kullanılan en önemli parametrelerden biridir (5). Bu parametre atıksuların bünyesindeki organik maddelerin kuvvetli kimyasal oksidasyon maddeleri yardımı ile oksidasyonu sırasında harcanan oksijen miktarını ifade eder (12).

Retenaj aşamasındaki KOİ değerlerinin, tabaklama ve yağlama maddelerinin yetersiz tüketiminden ve kullanılan kimyasalların niteliğinden kaynaklandığı belirtilerek, bunun 30.000-45.000 mgO₂/l olduğu ve kirlilik yükünün % 35' ni oluşturduğu bildirilmektedir (2). Klasik reçete uygulanmış retenaj işleminde KOİ değeri 23.000 mgO₂/l polimer maddeler kullanılarak yapılan retenaj işleminde ise KOİ değeri 6400 mgO₂/l olarak verilmiştir (4).



Şekil-1: Atıksulardaki toplam KOİ miktarı

Karasularına direk deşarj edilecek dericilik atıksuların KOİ miktarının 50-450 mgO₂/l , kanalizasyona deşarj edilecek dericilik atıksularında ise bu değerin 300-3000 mgO₂/l arasında olması gerektiği bildirilmiştir (10). Yine Çevre Bakanlığının deri, deri mamülleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarında olması gereken KOİ değerleri; 2h' lik kompozit numune için 250 mgO₂/l , 24h'lik kompozit numune için 200 mgO₂/l olarak belirtilmiştir (1).

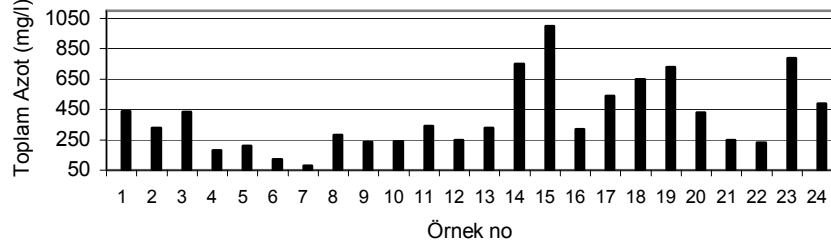
Çizelge 1 ve Şekil 1 incelendiğinde örneklere ait KOİ değerlerinin 6 000 - 49 000 mgO₂/l arasında değiştiği ve ortalama olarak 18 792 mgO₂/l olduğu görölmektedir. Ortalama değer olarak verilen bu değer kaynaklarla karşılaştırıldığında genelde örnek KOİ değerlerinin daha düşük olduğu, ancak Dix' in bildirdiği polimer maddeler ile retenaj yapılan atıksu KOİ değerinden yüksek bulunmuştur. Örneklerin bu kadar geniş KOİ değerleri göstermesini retenajda kullanılan kimyasal maddelerin niteliğinden ve bunların yetersiz tüketiminden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Deşarj parametreleri ile karşılaştırıldığında ise atıksuların arıtmadan doğrudan alıcı ortamlara verilmesinin uygun olmadığını belirtebiliriz.

Toplam Azot (N)

Azot atıksularda genellikle amonyak azotu, nitrit azotu, nitrat azotu ve organik azot halinde bulunup, yüzeysel ve kirletilmiş sularda ölçülmesi gereken bir kriterdir.

Tabaklama prosesinin en belirgin fonksiyonu derideki çözünebilir proteinlerin deriden uzaklaşarak suda çözünmeyen maddeler ile yer değiştirmesidir. Bu formdaki proteinler, kılın dekompozisyon ürünleri ve kullanılan kimyasal maddelerin yapısındaki azot içeriği tabakhane atıksularının en önemli azot kaynağıdır. Deri

işlentisi sırasında tabaklanan deri ağırlığının % 2' si kadar toplam azotlu maddenin atıksuya deşarj edildiği ifade edilmektedir (7).



Şekil-2: Atıksulardaki toplam azot miktarı

Karasulara doğrudan deşarj edilen dericilik atıksularının azot miktarının 3-10 mg/l arasında olması gerektiği bildirilmiştir (10). Endüstriyel kaynaklı atıksulardaki amonyak azotunun seviyeleri belirtilirken deri sanayi için azot konsantrasyonu 83-159 mg/l olarak verilmiştir (9).

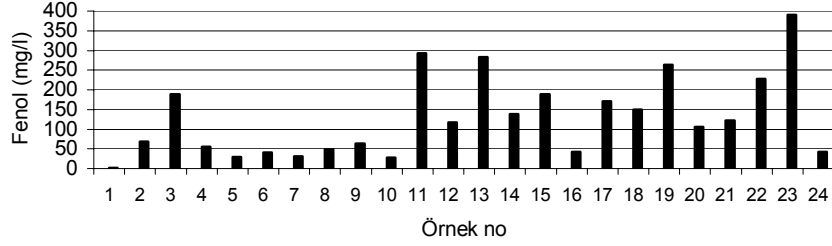
Toplam azot bakımından çizelge-1 incelendiğinde araştırma değerlerinin 80-1000 mg/l gibi geniş bir aralıkta değiştiği ve ortalama olarak 402 mg/l olduğu görülmektedir. Bu değerlerin verilen deşarj limitlerinden çok yüksek olması nedeniyle retenaj atıksularının alıcı ortamlara doğrudan verilmesi uygun değildir. Ancak bunların azot miktarları düşürülerek ve arıtıldıktan sonra deşarjı uygundur.

Fenol

Retenaj işlemi sırasında tabaklayıcı özelliğe sahip pek çok madde kullanılmaktadır. Bunların içinde bitkisel, sentetik tanenler ve reçinelerin kullanımı çok yaygındır. Bu tür maddelerin yapısında deri proteini ile reaksiyona giren fenolik gruplar yer almaktadır.

Atıksulardaki fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir (3). Fenol içeren atıksuların toksik ve kimyasal oksijen ihtiyacının yüksek olması çevresel açıdan önem taşımaktadır (8). Bunun yanında bu tür maddeler arıtma tesislerinin performansını da olumsuz yönde etkilemektedir (4).

Şekil 3 ve çizelge 1' de incelendiğinde örneklerimizdeki fenol içeriklerinin 2-292 mg/l arasında değiştiği ve ortalama olarak 129 mg/l bulunduğu anlaşılmaktadır.



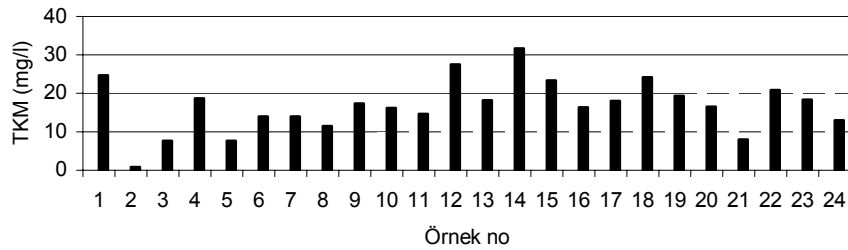
Şekil-3: Atıksularındaki fenol miktarı

Atıksuların alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında, kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan alt yapı tesisleri için fenol değeri 20 mg/l, kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesisleri için 10 mg/l verilmiştir (6). Bazı endüstriyel atıksularda belirlenmiş fenol miktarları içinde tabaklama ve yaş bitim işlemleri için 4.5-5.5 mg/l olarak tespit edilmiştir (9).

Araştırmaya ait örneklerde fenol içereklerinin büyük bir kısmının yüksek olması nedeniyle retenajda fenol içermeyen kimyasalların kullanılmasını önerebiliriz.

Toplam Katı Madde

Yüksek oranda katı madde içeren sular içme suyu ve endüstriyel amaçlarla kullanılamazlar (11). Arıtma tesisi çıkışında katı madde konsantrasyonunun belli bir limit değerini aşması, dip çamuru oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil-4: Atıksulardaki toplam katı madde miktarı

Resmi gazetede yayınlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde, atıksulardaki askıda katı madde miktarının 2h' lik kompozit numunelerde 200 mg/l, 24h' lik kompozit numunelerde ise 150 mg/l olması gerektiği bildirilmiştir.

Araştırma örneklerinde toplam katı madde miktarlarının 0.9-31.69 mg/l arasında değiştiği, ortalama 16.78 mg/l olarak bulunmuştur (çizelge 1). Toplam katı madde miktarının, askıda katı madde miktarı ile filtre edilebilir katı maddelerin toplamı olduğu düşünüldüğünde; örneklerdeki toplam katı madde miktarlarının Su Kontrol Yönetmeliğindeki sınır değerlerin çok altında olduğu, dolayısıyla alıcı ortama direk verilebilecek özellikte olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge-1: Retenaj atıksularında bazı parametrelere ait sonuçlar

Örnek No	Toplam Azot N(mg/l)	Fenol (mg/l)	KOİ (mgO ₂ /l)	Toplam Katı Madde (mg/l)	PH
1	440	2	32 000	24,70	4.9
2	330	68	18 000	0,90	4.4
3	434	188	33 000	7,73	4.8
4	181	56	30 000	18,72	4.6
5	210	30	13 000	7,68	4.1
6	120	40	10 000	13,96	4.0
7	80	31	23 000	13,99	4.5
8	280	49.5	6 500	11,56	3.8
9	235	63	8 500	17,32	3.9
10	240	27	6 000	16,09	3.8
11	340	292	15 000	14,72	4.2
12	250	117	11 000	27,55	4.1
13	330	283	14 000	18,20	4.2
14	750	138	49 000	31,69	5.0
15	1000	188	35 000	23,41	4.9
16	320	42	7 000	16,40	4.0
17	540	171	8 000	17,97	3.9
18	650	150	26 000	24,17	4.6
19	730	264	27 000	19,37	4.7
20	430	106	6 000	16,44	3.9
21	250	122	15 000	8,02	4.1
22	230	227	6 000	20,83	4.0
23	790	391	36 000	18,32	5.0
24	490	43	16 000	13,05	4.3
Ortalama	402	129	18 792	16,78	4.3

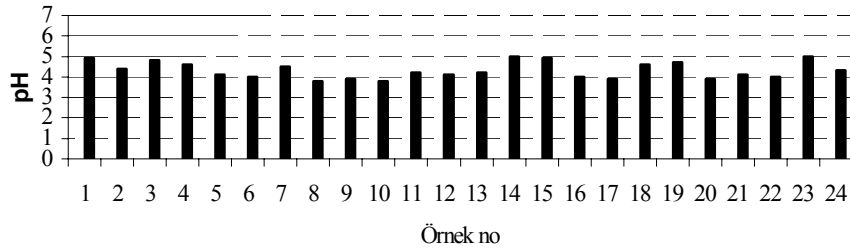
pH

Biyolojik yaşam için uygun olan hidrojen iyon konsantrasyon aralığı oldukça dardır. Su kaynaklarındaki mikro ve makro yaşamın korunması ve istenmeyen kimyasal reaksiyonların önlenmesi için pH'nın 6-9 arasında tutulması gerekir (5). Bu pH aralığındaki atıksuların genelde ekosisteme doğrudan bir etkisi sözkonusu

olmamakla beraber dolaylı olarak önemlidir. Çünkü pH 7.0' den 8.0' e çıktığında amonyağın balıklara karşı toksitesi 10 kat artabilmektedir.

Atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartlarında kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesisleri için pH değeri 6.5-10, kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesisleri için ise 6.0-10.0 olarak verilmiştir (6).

Deri ve deri mamulleri için belirtilen atıksu deşarj yönetmenliğinde atıksulardaki pH değeri 2 ve 24 saatlik kompozit numune için 6-9 olarak verilmiştir (1).



Şekil-5: Atıksulardaki pH değerleri

Şekil 5 ve çizelge 1 incelendiğinde retenaj atıksularında pH'nın 3.8-5.0 arasında değiştiği görülmektedir. Bu değerler yukarıdaki deşarj limitlerinin altındadır. Buda retenaj işlemindeki kimyasalların deriye fikse olması amacıyla flottelerinin asitlendirilmesinden, dolayısıyla işlemin karakterinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle retenaj atıksularının alıcı ortama verilmeden önce pH değerlerinin dengelenmesi gerekir.

Sonuç

Araştırma verilerine göre atıksuların KOİ, fenol, toplam azot ve toplam katı madde değerleri yüksek, pH ise düşük bulunmuştur. Dolayısıyla retenaj işlemi sonucunda elde edilen atıksuların kirlilik yükleri alıcı ortamlara deşarj edilemeyecek kadar yüksektir. Bu nedenle arıtma sistemine verilmesi gereken retenaj atıksıvılarında kirlilik yüklerinin düşürülmesi gereklidir. Bu amaçla gereğinden fazla kimyasal madde kullanımının önüne geçilmeli, tabaklama maddelerinin, yağların ve boyaların deri tarafından alınımını arttırılarak banyodaki kimyasalların tüketimi tam olarak gerçekleştirilmeli ve retenaj atıksıvılarında kirlilik yaratmayan ya da daha az kirlilik yükü

oluşturan, çevre ile dost kimyasalların kullanıldığı işlenti teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması sağlanmalıdır.

Özet

Bu araştırmada Ege Bölgesi illerinden İzmir, Manisa ve Uşak' ta deri işlenti yapan bazı fabrikalardaki retenaj atıksıvılarından kaynaklanan kirlilik yüklerini tespit etmek amacıyla, KOİ, fenol, toplam azot, pH toplam katı madde analizleri yapılmıştır. Araştırma sonucu, işletmelerden alınan retenaj atıksularındaki kirlilik yüklerinin alıcı ortamlara doğrudan verilemeyecek kadar yüksek olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Retenaj, Atıksu, Çevre

Kaynaklar

1. Anon, 1988. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı: 19919.
2. Anon, 1995. Ecological Production, Leather, Vol:197, No:4637, p:86-92.
3. Bülbül, G., Aksu, Z., 1997. Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Ca-Aljinat'a Tutuklanmış P. putida ile Giderilmesinin Kesikli Karıştırmalı Tepkime Kabında Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, Vol:21, p:175- 181.
4. Dix, J. P., 2000. Chemical Developments Leading to Cleaner Production, Part:2 Wet Post- Tanning operations and finishing, World Leather, August/September, P:48-54.
5. Duran, M.,Demirer, G.N., 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB, Çevre Mühendisleri Odası, Ankara.
6. Egemen, Ö., 1999. Çevre ve Su Kirliliği,E.Ü. Su ürünleri Fakültesi Yayınları, No:42, Bornova-İzmir
7. Eye, J.D., 1978. The Chemistry and Technology of Leather, Vol:III, Robert Krieger Publishing Company, Inc., Krieger Drive, Malabar, Florida 32950.
- 8.Körbahti, B., ve Salih, B., Tanyolaç, A., 2001. Fenol İçeren Atıksuların Elektrokimyasal Oksidasyonu Sırasında Elde edilen Polimerik Ürünlerin İncelenmesi, 2000' li Yıllarda Şehir ve Sanayide Atıklar ve Arıtımı Uluslararası Sempozyumu ve Sergisi, 17-20 Mayıs, İstanbul.
9. Patterson, W.J. 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology, Butterworth Publishers, p:235-255, 371-391, 80 Montvale Avenue, Stoneham, MA 02180.
- 10.Springer, H., 1994. Treatment of Industrial Waste of the Leather Industry-Is it Still a Major Problem?, JALCA, Vol:89, p:153-182.
- 11.Şengül, F., Müezzinoğlu, A., 1993. Çevre Kimyası, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, No:228, D.E.Ü. Müh.Fak. Basım Ünitesi, İzmir
- 12.Şengül, F., Türkman, A., 1991. Su ve Atıksu Analizleri, , Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bornova- İzmir

