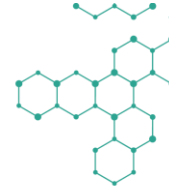




KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM **G**
TOPLUMSAL ATILIM, KALKINMA
VE İNANÇ KURUM MÜHÜRLE GÜÇLENME



Tekstilde deri boyama (kloranil) ve terbiye (alkali ekstraksiyonu)

Özet

PCDD ve PCDF ile kontaminasyon hem tekstil hem de deri ürünlerinde meydana gelebilir. Tekstil ve deri endüstrilerinde PCDD/PCDF, ham maddenin (ör. Pamuk, yün veya diğer lifler, deri) korunması için klorlu kimyasalların, özellikle pentaklorofenol ve kloronitrofen gibi maddelerin kullanımından ve dioksinle kirlenmiş boyarmaddelerin (ör. Dioksazinler veya ftalosianinler) kullanımından kaynaklanır. Daha küçük miktarlarda PCDD/PCDF, terbiye sırasında ve işlemden kaynaklanan çamurların yakılması sırasında oluşabilir.

Yukarıda listelenen boya pigmentlerine alternatifler mevcuttur ve listelenenler uygulanmamalıdır. Pentaklorofenol ve kloronitrofen için olası alternatifler arasında 2- (tiosianometiltiyo) benzotiyazol (TCMTB), *o*-fenilfenol (oPP), 4-kloro-3-metilfenol (CMK) ve 2- *n*-oktil-4-izotiazolin-3-on (OIT) bulunur.

Mevcut en iyi tekniklerle ilgili olarak tekstil ve deri ürünlerinin PCDD/PCDF ile kontaminasyonu önlemek için en etkili birincil önlem, üretim zincirlerinde dioksinle kirlenmiş biyosit ve boyar maddelerin kullanılmamasıdır. Ayrıca, yukarıda bahsedilen kimyasallardan herhangi biri kullanılıyorsa, düşük konsantrasyon (örneğin damıtılmış veya başka şekilde saflaştırılmış kimyasallar) içeren seriler tercih edilmelidir. PCDD/PCDF oluşumunu önlemek için mümkün olduğu ölçüde tekstil, döşeme, deri ürünleri ve halının yakılmasından kaçınılmalıdır.

Atık su arıtımı atığını ve yüzdürme çamurunu yakarken PCDD/PCDF oluşumunu ve salınımını önlemek veya en aza indirmek için endüstriyel kazanlar gibi mevcut en iyi teknikler uygulanmalıdır. Bununla birlikte, çevreye duyarlı diğer teknikler de araştırılmalıdır.

1. Tekstil endüstrisi

1.1 Giriş

Tekstil endüstrisi en karmaşık üretim zincirlerinden birini sergiliyor. Küçük ve orta ölçekli işletmelerin hakim olduğu bölünmüş ve heterojen bir sektördür; örneğin, 2000 yılında Avrupa Birliği'nde 114.000 şirket yaklaşık 2.2 milyon kişiyi istihdam etmiştir (Avrupa Komisyonu 2003b). Talep büyük ölçüde üç ana son kullanımdan kaynaklanmaktadır: giyim, ev eşyaları ve endüstriyel kullanım.

Tekstil ve giyim zinciri, hammaddelerin (suni elyaflar) üretiminden yarı mamul ürünlere (iplikler, dokuma ve örme kumaşlar ile terbiye işlemleri) ve nihai veya tüketici ürünlerine (halılar, ev tekstili, giyim ve endüstriyel kullanım tekstilleri) kadar tüm üretim döngüsünü kapsayan çok sayıda alt sektörden oluşmaktadır.



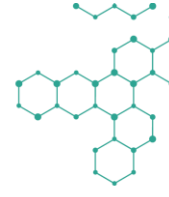
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM **G**
TOPLUMSAL AKTİVİTE, KALKINMA
VE BİYOMÜHÜR MÜHÜRLEME GÜÇLENE DENEYİ



1.2 Süreç tanımı

Dokuma ve örme kumaşlar, kumaş hazırlama, boyama, baskı ve terbiye gibi su yoğun ıslak işleme aşamalarından (terbiye olarak da bilinir) geçene kadar bitmiş ürünlere işlenemez. Doğal lifler genellikle yapay liflerden daha fazla işlem aşaması gerektirir. Bertaraf edilmeden önce arıtılması gereken çok çeşitli kirleticiler içeren nispeten büyük miktarlarda atık su üretilir. Kimyasal banyoların ısıtılmasında ve soğutulmasında, kumaşların ve ipliklerin kurutulmasında önemli miktarda enerji kullanılır.

Kumaş hazırlama işlemi, haşıl sökme, ovma ve ağartma, yakma ve merserizasyon gerektirir. Boyama işlemleri, tekstile renk ve karmaşıklık katmak ve ürün değerini artırmak için üretimin çeşitli aşamalarında kullanılır. Tekstil endüstrisi tarafından kullanılan boyalar büyük ölçüde sentetiktir. Son işlem, kimyasal veya mekanik işlemleri kapsar (EPA 1997).

Tekstil endüstrisindeki temel çevresel kaygılar, boşaltılan su miktarı ve taşıdığı kimyasal yüküdür. Diğer önemli konular ise enerji tüketimi, hava emisyonları, katı atıklar ve kokulardır.

Üretim zincirinde çok sayıda adım olmasına ve çevresel kaygıların ortaya çıkmasına rağmen, poliklorlu dibenzo-p-dioksinlerin (PCDD) ve poliklorlu dibenzofuranların (PCDF) üretimi bireysel üretim adımlarıyla ilişkilendirilemez.

Bunun yerine, PCDD/PCDF'nin, PCDD/PCDF ile kontamine olmuş pestisit ve boyaların uygulanmasıyla tekstil üretim sürecine girdiği ve PCDD/PCDF kontaminasyonunun üretim zincirinin çeşitli aşamalarında taşındığı gerçeğine daha fazla dikkat edilmelidir. Bireysel aşamalara, uygulanan çözücülere ve fiziksel çevreye bağlı olarak, PCDD/PCDF ya tekstil ürünüde kalır ya da atık olarak boşaltılır.

1.3 Stockholm Sözleşmesi Ek-C'de listelenen kimyasalların kaynakları

Tekstil üretim zincirinde, terbiye işlemleri tipik olarak PCDD/PCDF oluşumunun kaynağı değildir (Horstmann ve ark. 1993). Daha ziyade, PCDD/PCDF içeren boyaların ve pigmentlerin kullanımı ve bazı ülkelerde PCDD/PCDF ile kontamine olmuş fungusitlerin pamuk gibi bitmemiş hammaddeleri işlemek için kullanılması, tespit edilen PCDD/PCDF kaynakları gibi görünmektedir.

Atık suların arıtıldığı ve çamurun çıkarıldığı ve yakıldığı tekstil üretim zincirinde yeni PCDD/PCDF oluşumu meydana gelebilir. Bu tür tesisler tipik olarak modern olarak kabul edilir. Bu nedenle, mevcut en iyi teknikleri ve en iyi çevresel uygulamaları oluşturan önlemler aşağıdakilerin üzerinde odaklanacaktır:

- Dioksin ile kirlenmiş kimyasalların tekstil üretim zincirine sokulmasıyla PCDD/PCDF kontaminasyonu;
- Belirli atıkların termal bertaraf işlemlerinde PCDD/PCDF'nin yeni oluşumu.

1.3.1 Dioksin ile kirlenmiş malzemelerle PCDD/PCDF kontaminasyonu

PCDD/PCDF ile kontamine olduğu bilinen kimyasallar iki amaç için kullanılır ve aşağıda listelenen kimyasalları içerir (Avrupa Komisyonu 2003b):



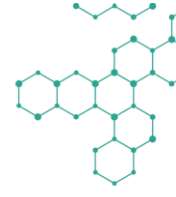
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM 
TOPKÜLTÜREL ATILIM, KALKINMA
VE İNŞAAT KURUMU MÜHÜRLEME VE YERLEŞTİRME



- Defoliant veya fungusit: Pentaklorofenol ve 2,4,6-triklorofenil-4' - nitrofenil eter1 (kloronitrofen);
- Boyalar: Kloranil bazlı dioksazin ve ftalosiyenin bazlı boyalar.

Çeşitli kökenli ve lifli tekstillerin analizinden elde edilen sonuçlar, pentaklorofenolün hammaddeler üzerinde, özellikle de pamuk üzerinde geçmişte bir biyosit olarak kullanıldığına ve belki de hala kullanılıyor olduğuna dair güçlü göstergeler vermiştir. PCDD/PCDF dağılımı, pentaklorofenolün tekstilde PCDD/PCDF'nin ana kaynağı olduğunu açıkça ortaya koymuştur.

Kloronitrofenin tekstil endüstrisinde uygulandığına dair yayınlanmış hiçbir bilgi bulunmamasına rağmen, birçok uygulamada pentaklorofenolün yerini aldığı için bu tür kullanım göz ardı edilemez (Masunaga, Takasuga ve Nakanishi 2001; UNEP 2003).

1.3.2 Termal bertaraf işlemlerinde PCDD/PCDF oluşumu

Tekstil üretim zincirinde, atık suların veya atık suların yakılan çamurlar oluşturduğu birkaç aşama vardır: örneğin, yün temizleme işleminde buharlaşan atık sulardan veya halı desteğinden pigment baskı macunu veya lateks içeren atık sulardan. Herhangi bir yakma işleminde olduğu gibi, PCDD/PCDF oluşturulabilir: bu çamurlar, özellikle ahşap gibi hammaddelere uygulanan g-heksaklorosikloheksan (g-HCH, lindan), dieldrin veya DDT gibi ekto parazitisitlerden nispeten yüksek klorür içeriği ve organik olarak bağlanmış klor içerir. (Avrupa Komisyonu 2003b; UNEP 2003).

Lindane, dieldrin ve DDT'nin kullanım olasılığı ile ilgili olarak, tüm büyük üretici ülkeler koyun tedavisi için organoklorin pestisitlerinin kullanımını yasaklamıştır, ancak bazı eski Sovyetler Birliği ülkelerinden ve Güney Amerika'dan gelen yünlerin saptanabilir konsantrasyonlarda lindan içerdiğine dair kanıtlar vardır (Avrupa Komisyonu 2003b).

Son olarak, tekstil endüstrisinde polibromlu difenil eterler ve klorlu parafinler (C10-13 kloroparafinler) gibi polibromlu alev geciktiriciler kullanılır. Tüm halojenli alev geciktiriciler, yakıldığında PCDD/PCDF oluşumunda rol oynar (Avrupa Komisyonu 2003b).

Kir giderme ve gres geri kazanım döngüsü, atık suyun buharlaşması ve çamurun yakılması ile birleştirilirse, su ve enerjinin tam geri dönüşümü ile su tasarrufu ve bertaraf edilecek katı atık miktarının azaltılması açısından ek çevresel faydalar elde edilir. Yakma fırınının sıcaklığı PCDD/PCDF'yi yok etmek için yaklaşık olarak 1,200°C olacaktır. Baca külleri bir torba filtrede çıkarılacaktır. Bu tür entegre bir kir giderme ve gres geri kazanım döngüsünün gaz emisyonlarında 0.02 ng I-TEQ/Nm³ tespit edilmiştir (Avrupa Komisyonu 2003b, s. 278). Bununla birlikte, bu teknoloji karmaşıktır ve çok yüksek sermaye maliyetleri ve yüksek işletme maliyetleri içerdiği bildirilmektedir.

Flotasyondan kaynaklanan çamur susuzlaştırıldığında ve daha sonra döner bir fırında termal olarak rejenere edildiğinde bir yakma fırını da mevcut olabilir. Baca gazı bir son yakıcı (yaklaşık 850°C)



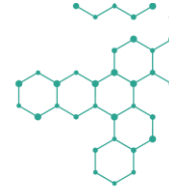
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM G
TOPLUMSAL ATILIM, KALKINMA
VE BİYOMÜHÜR MÜHÜRLEME GÜÇLENE DENEYİ



içinde yakılır ve 120°C'lik bir sıcaklıkta ortam havasına salınır. Çamur fabrikasında linyit kok için rejenerasyon tesisinden gelen çıkış gazlarında PCDD/PCDF konsantrasyonu 0.004 ng I-TEQ/Nm₃ (%11 O₂) olarak bulundu (Avrupa Komisyonu 2003b, s. 415-417).

Yün ovma atık sularının atık su arıtımından elde edilen çamur için bazı ülkelerde deneyimler şöyledir:

- Tuğla yapımında (kil ile karıştırılmış) çamur kullanılmalı veya diğer uygun geri dönüşüm yolları benimsenmeli;
- Çamurda potansiyel olarak bulunan pestisitlerden organik olarak bağlanmış klordan kaynaklanan PCDD/PCDF emisyonlarını kontrol etmek veya önlemek için önlemler alınması koşuluyla, çamur ısı geri kazanımı ile yakılır.

Daha fazla bilgi için, endüstriyel tesis geri kazanım kazanları için mevcut en iyi teknikler ve en iyi çevresel uygulamalar ile ilgili rehberliğe danışılmalıdır (bkz. Bölüm 4).

2. Deri arıtma

2.1 Giriş

Tabakhane endüstrisi, özellikle deri arıtma işlemi, ham postları ve deriyi geniş bir ürün yelpazesinin üretiminde kullanılabilen işlenmiş deriye dönüştürmekten oluşur.

Tüm süreç, bir dizi karmaşık kimyasal reaksiyon ve mekanik işlem içerir. Bunlar arasında tabaklama, deriye stabilitesini ve temel karakterini veren temel aşamadır. Tabakhaneler genellikle gelişmekte olan ülkelerde zanaat faaliyetleri de dahil olmak üzere küçük işletmelerdir (Avrupa Komisyonu 2003a).

2.2 Süreç Tanımı

Tabaklama endüstrisi, ilgili su deşarjları ve biyositler, yüzey aktif maddeler ve organik çözücüler gibi bazı kimyasalların kullanımı ile potansiyel olarak kirliliği yoğun bir endüstridir.

Bir tabakhane üretim süreci dört aşamaya ayrılabilir:

- Post ve deri depolama ve tabaklama hazırlık işlemleri;
- Tabakhane işlemleri;
- Tabaklama sonrası işlemler;
- Terbiye işlemleri.

2.3 Stockholm Sözleşmesi Ek-C'de listelenen kimyasalların kaynakları

Şimdiye kadar, deri fabrikalarında veya çevresinde PCDD/PCDF kontaminasyonu hakkında herhangi bir veri rapor edilmemiştir.



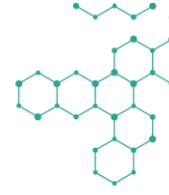
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM
TOPLUMSAL AKTİVİTE, KALKINMA
VE İNANÇ KURUMU MODELLERİ GÜÇLENE DİRNEĞİ



Bununla birlikte, ticari deri ürünlerinin kontaminasyonu bildirilmiştir ve PCDD/PCDF modeline dayanarak, esas olarak tekstil endüstrisinde tanımlanan süreçlerin deri ürünlerinde ve emisyonlarda PCDD/PCDF oluşumundan da sorumlu olduğu varsayılabılır (UNEP 2003).

Kontaminasyonun birincil kaynağı pentaklorofenol gibi görünüyor. Bu varsayım, 19893'te Almanya'daki yasağından bu yana deri eşyalarındaki PCDD/PCDF konsantrasyonlarının azaldığı gerçeğiyle vurgulanmaktadır (Avrupa Komisyonu 1996).

3. Tekstil ve deri üretim zincirlerinde kullanılan kimyasallarda PCDD/PCDF konsantrasyonları

Tablo 1, boyaların üretiminde kullanılan biyositler ve kimyasallar için literatürde bildirilen PCDD/PCDF konsantrasyonlarının aralığını özetlemektedir. Bazı bilgilerin oldukça eski olduğu ve artık mevcut durum için geçerli olamayacağı unutulmamalıdır. Bununla birlikte, tarihsel değerlendirme için ve daha önce üretilen bazı partilerin hala kullanılabilirliğinden veya bu kimyasallarla işlenmiş tüketim malları hala dünyanın bazı bölgelerinde bulunabileceğinden, burada yer alan bilgiler değerli olabilir.

Tablo 1. Biyositlerde ve boya pigmentlerinde/boya maddelerinde PCDD/PCDF konsantrasyonları

Kimyasal adı	Ülke veya kullanım	Konsantrasyon (ng I-TEQ/kg)	Not
Biyositler			
PCP Pentaklorofenol	Çin, Avrupa, ABD	800,000–4,445,000	Farklı üretim süreçleri
PCP-Na Pentaklorofenolün sodyum tuzul	Çin, Avrupa, ABD	500–3,374,000	Farklı üretim süreçleri
CNP Kloronitrofen	Japonya	400/300,000	Eski / yeni teknoloji
Boya pigmentleri/başlangıç malzemeleri/boya			
Kloranil	Dioksazin boyalarının üretimi için başlangıç malzemesi	100–3,065,000	Farklı üretim süreçleri
Karbazol menekşe moru	Boya pigmenti	211,000	
Blue 106	Dioksazin boya	19,502–56,428	



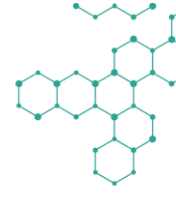
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM 
TOPLUMSAL ATILIMI, KALKINIMA
VE İYİNEF KURUM MODELLEERİ GELİŞTİRME ÖRNEĞİ



4. Mevcut en iyi teknikler ve en iyi çevre uygulamaları

Genel iyi yönetim uygulamaları arasında personel eğitimi, ekipman bakımı (ve dokümantasyonu), kimyasal depolama, taşıma, dozlama ve dağıtım ve süreçlerin girdi ve çıktıları hakkında geliştirilmiş bilgi bulunur.

Tekstil hammaddeleri hakkında bilgi, kirlilik transferlerini yönetmede çok önemlidir.

Ham yün lifleri, pentaklorofenol ve kloronitrofenol de dahil olmak üzere pestisitler, bazen organoklor pestisitler ile kontamine olabilir. Etkili yıkama ve yün ovma (örneğin perkloroetilen ile) genellikle çözücü fazında bulunan tüm yağ ve pestisitleri etkili bir şekilde kaldıracaktır.

Zanaat faaliyetleri için, sorumlu makamlar temel temizlik ve iş güvenliğinin iyileştirilmesini savunmalıdır. Bilgilendirme ve bilinçlendirme programları yapılmalıdır.

Tekstil ve deri ürünlerinde PCDD/PCDF kontaminasyonunun birincil kaynakları, PCDD/PCDF ile kontamine olduğu bilinen fungusitler ve boyalar gibi ilgili üretim veya terbiye zincirlerinde uygulanan kimyasallardır.

Tekstil ve deri ürünlerinin PCDD/PCDF ile kirlenmesini önlemek için en etkili birincil önlem, bu kimyasalların üretim zincirlerinde kullanılmamasıdır.

Yukarıda belirtilen kimyasallardan herhangi biri kullanılıyorsa, düşük konsantrasyon içeren partiler (örneğin damıtılmış veya başka şekilde saflaştırılmış kimyasallar) tercih edilmelidir.

Atık su arıtımından ve flotasyondan çamur yakarken PCDD/PCDF oluşumunu ve salınımını önlemek veya en aza indirmek için mevcut en iyi teknikler uygulanmalıdır. Bununla birlikte, çevreye duyarlı diğer teknikler de araştırılmalıdır.

5. Alternatifler

Tekstil ve deri endüstrilerinde PCDD/PCDF'nin ortaya çıkması öncelikle pentaklorofenol ve bazı boya pigmentleri gibi dioksin ile kirlenmiş kimyasalların kullanımı ile bağlantılı olduğundan, bu kimyasalların dioksin içermeyen kimyasallarla değiştirilmesi alternatif olacaktır. Örneğin, Almanya'da pentaklorofenolün koruyucu olarak fazdan çıkarılmasından sonra, aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

- 2 - (tiyosiyano)metiltio) benzotiyazol (TCMTB; CAS No. 21564-17-0);
- *o*-fenilfenol (oPP; CAS No. 90-43-7);
- 4-kloro-3-metilfenol (CMK; CAS No. 59-50-7);
- 2-n-oktil-4-izothiazolin-3-on (OIT; CAS No. 26530-26-1).



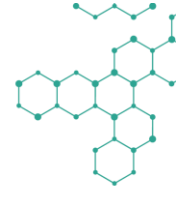
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM 
TOPLUMSAL ATILIMI, KALKINIMA
VE BİYAY GİRİŞİM MÜHÜRLEMLERİ GÜÇLEME PROJESİ



Yukarıda belirtilen kimyasallar, çevre için pentaklorofenolden daha az tehlikeli olarak değerlendirilir, ancak doğal olarak güvenli değildir. Daha güvenli alternatif kimyasallar araştırılmalıdır. PCDD/PCDF oluşumunu önlemek için mümkün olduğunca tekstil, döşeme, deri ürünleri ve halıların yakılmasını önlemek çok önemlidir.

6. İzleme

Dioksin ile kirlenmiş lifleri, yünleri veya tekstilleri tanımlamak için basit bir gösterge yoktur.

Bazı analizler, tekstilde pentaklorofenol ve PCDD/PCDF konsantrasyonları arasında bir korelasyon olmadığını doğruladı, ancak dioksin dağılımı pentaklorofenolün kaynak olması gerektiğine dair güçlü göstergeler vermiştir. Pentaklorofenol suda çözünür olduğundan ve son işlem ve son yıkama işlemlerinde çıkarılacağından, PCDD/PCDF elyafı adsorbe ettiğinden ve tekstilde kalacağından bu bulgular mantıklıdır. Deri ürünleri için çoğu durumda, pentaklorofenol ve PCDD/PCDF arasında nitel bir korelasyon bulunmuştur.

İthal tedarik de dahil olmak üzere tekstil ve deri endüstrisinden olası PCDD/PCDF kaynaklarını izlemek için ulusal kapasite oluşturulmalı/güçlendirilmelidir. Atık sularda pentaklorofenolün izlenmesi konusunda daha fazla rehberliğe ihtiyaç vardır.



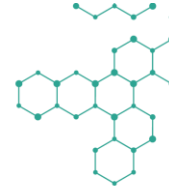
SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE





KOK
TEKSTİL
EĞİTİM PROJESİ

TAKIM 
TOPLUMSAL ATILIM, KALKINMA
VE BİYAY GİRİŞİM MÜHÜRLEHİ GÜÇLENE ÖRNEĞİ



Referanslar

EPA (United States Environmental Protection Agency). 1997. *Textile Industry*. Sector Notebook Project EPN3 10-R-97-009. EPA, Office of Compliance Sector Notebook Project, Washington, D.C.

Avrupa Komisyonu. 1996. "Commission Decision of 26 February 1996 Concerning the Prohibition of Pentachlorophenol (PCP)." *Official Journal* No. L 068, 19/03/1996 P. 0032-0040. 96/211/EC: Notified by Denmark.

Avrupa Komisyonu. 2003a. *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Avrupa Komisyonu. 2003b. *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain. eippcb.jrc.es.

Horstmann M., McLachlan M.S., Reissinger M. and Morgenroth M. 1993. "An Investigation of PCDD/F Formation during Textile Production and Finishing." *Organohalogen Compd.* 11:417–420.

Masunaga S., Takasuga T. and Nakanishi J. 2001. "Dioxin and Dioxin-Like PCB Impurities in Some Japanese Agrochemical Formulations." *Chemosphere* 44:873–885.

UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. UNEP, Geneva. www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2005.pdf.



SGP GEF
Küçük Destek
Programı
TÜRKİYE

