
Demir Dışı Metaller Sektörü ve KOK'lar

Prof. Dr. Ülkü Yetiş

ODTÜ

Çevre Mühendisliği Bölümü

Başlıca Demir Dışı Sektörler

Önemli KOK Kaynakları

- İkincil Cu, Al, Pb (BAT/BEP tedbirleri alınmadan)
- Alaşımlar; metallerin ergitilmesi

Minör KOK Kaynakları

- Döküm
- İkincil Cu, Al, Pb (BAT tedbirleri ile)

Diğer

KOK Kaynakları

Üç temel neden:

- Tam olmayan yanma
- Öncüllerin fırın içinde oluşumu
- Düşük sıcaklıklarda basit organik bileşikler (uçucu kül) ve klorun PCDD/PCDF oluşturması (de Novo Sentezi)

KOK Oluşum Teorileri

İki Temel Teori:

1. Öncüller

PCB'lerin, poliklorlu benzenle organiklerin, uçucu kül (katı, k) reaksiyonu

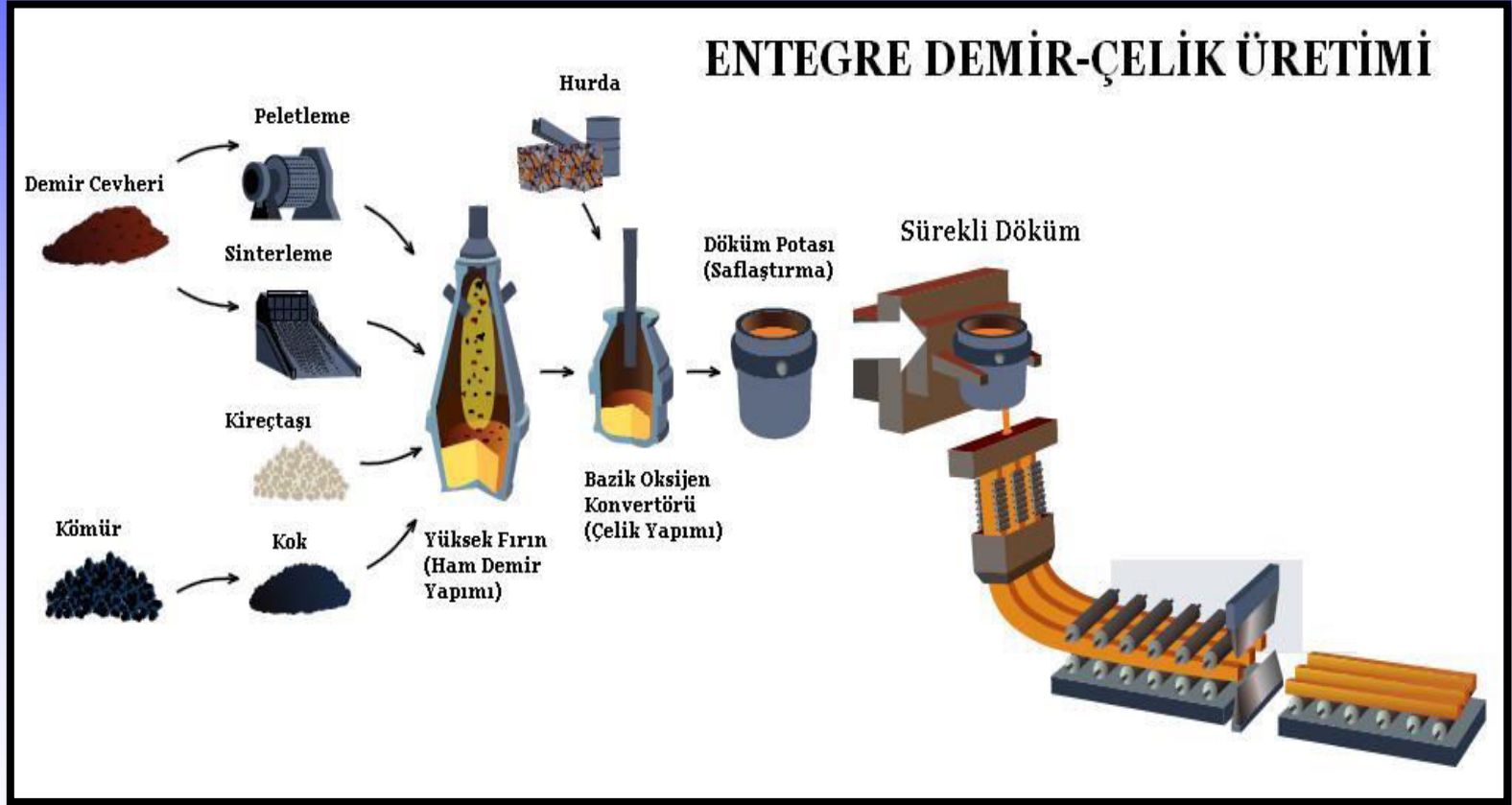
Uçucu kül çok kompleks bir yapı, tesisten tesise çok değişiyor!

2. De Novo

KOK'ların, partiküler organik karbon, klor ve oksijenin uçucu külde bulunan metallerin (Cu, Fe, Al) katalizörlüğünde oluşması

Demir elik

Entegre Demir Çelik Üretimi



Sinter Fabrikası ve elikhane

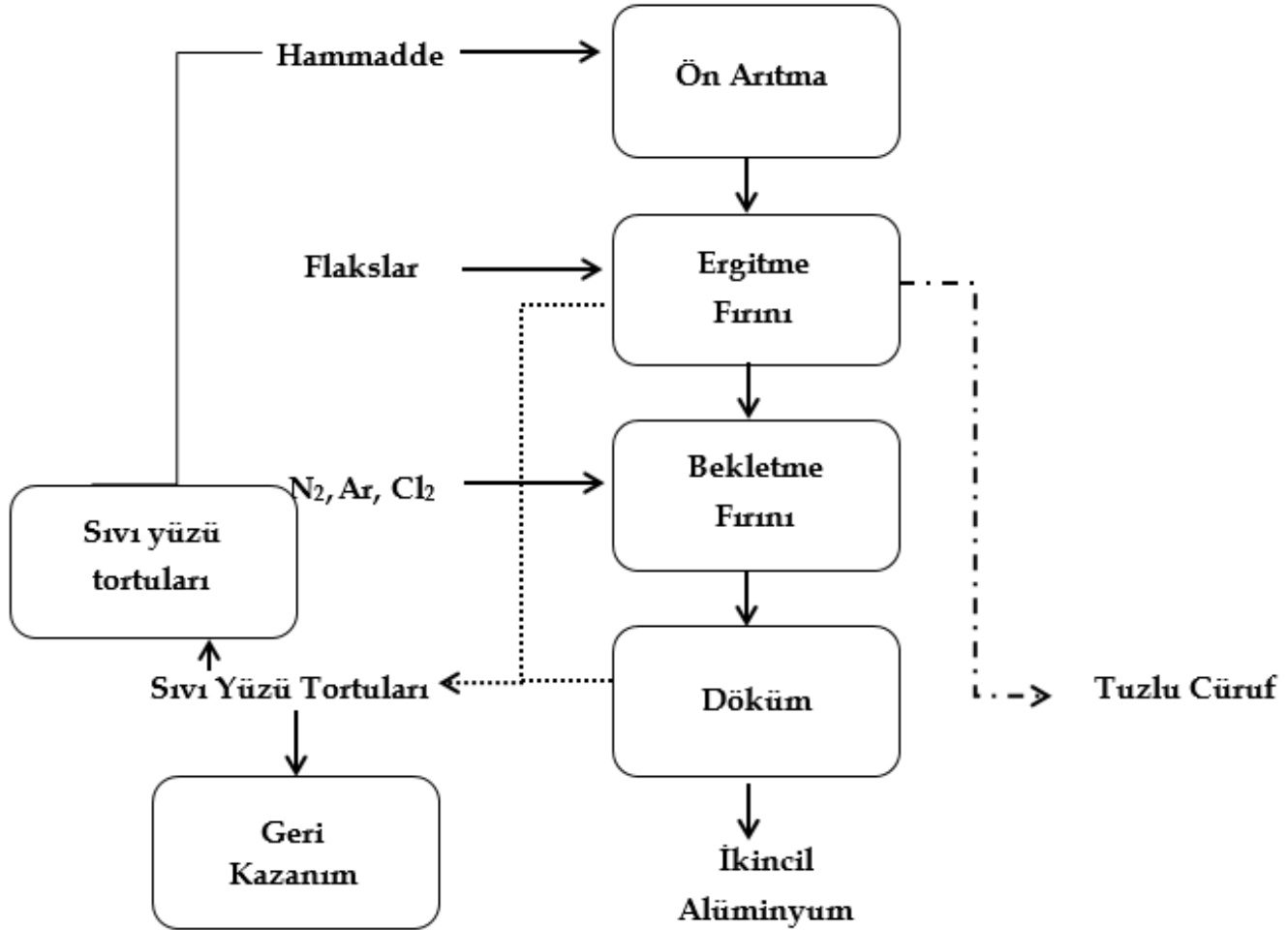
- Başlıca KOK'lar
 - PCDD/F
 - PAH
 - PCB



- Poliklor dibenzodioksinler (PCDD) ve Poliklor dibenzofuranlar (PCDF)
- Polibrom dibenzodioksinler
- Polibrom dibenzofuran
- Poliklor bifeniller (PCB)
- Polihalojen dibenzodioksinler
- Polihalojen dibenzofuranlar

İkincil Alüminyum

İkincil Alüminyum

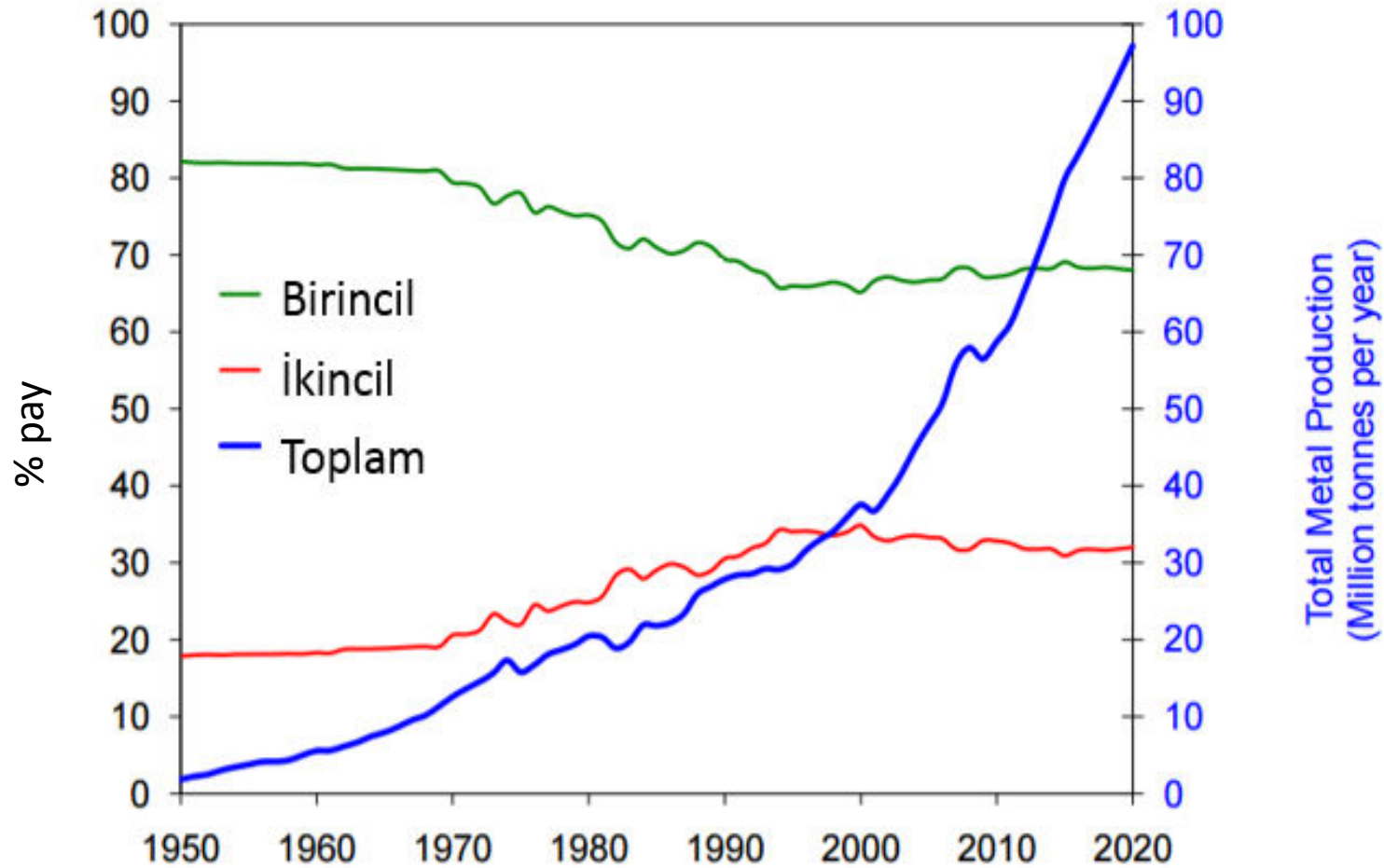


Mg giderimi gerekiyorsa; klor gazı kullanılıyor...

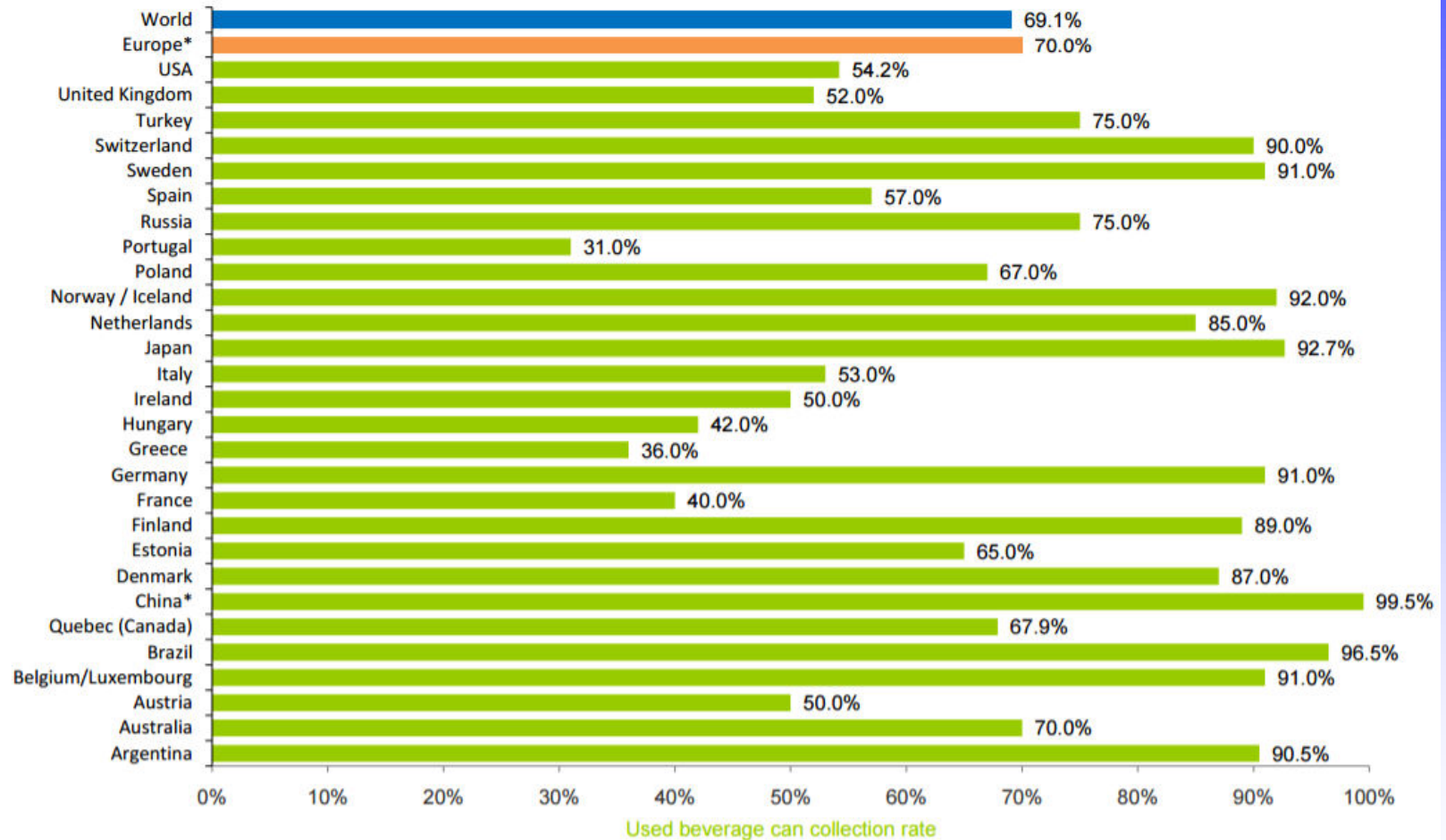
Birincil ve ikincil alüminyum

Birincil Alüminyum Endüstrisi	İkincil Alüminyum Endüstrisi
Yüksek yatırım maliyeti	Düşük yatırım maliyeti
Üretime geçme süreci uzun	Üretime geçme süreci kısa
Yüksek enerji tüketimi	Düşük enerji tüketimi
Doğal boksit kaynaklarının hammadde olması	Boksit kaynaklarının kullanımında tasarruf
Yüksek oranda kirli gaz salınımı	Düşük oranda kirli gaz salınımı

Dünya'da Al Üretimi



Al Kutu Geri Dönüşümü



* Includes unregistered collection

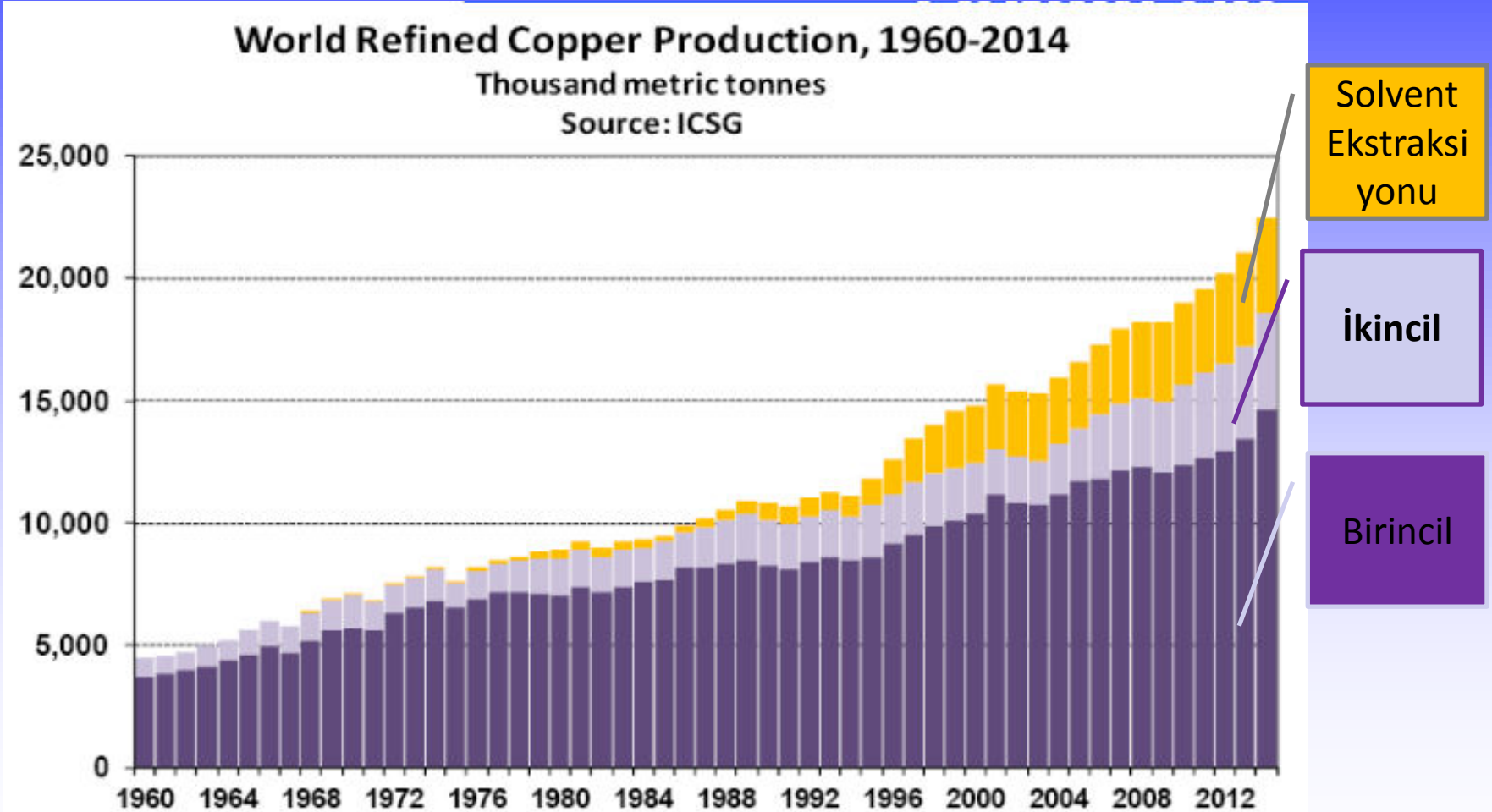
Figure 12: Global Aluminium Beverage Can Collection Rate

UNEP, İkincil Al KOK Emisyon Faktörleri

Proses	Emisyon Faktörü $\mu\text{g TEQ/ton Al}$
Toz kontrolsüz veya basit kontrollü ısı işlem	150
Torba filtreler ve kireç ilaveli ısı işlem	35
Kurutma (ön işlem)	10
Optimum (BAT/BEP)	0.5

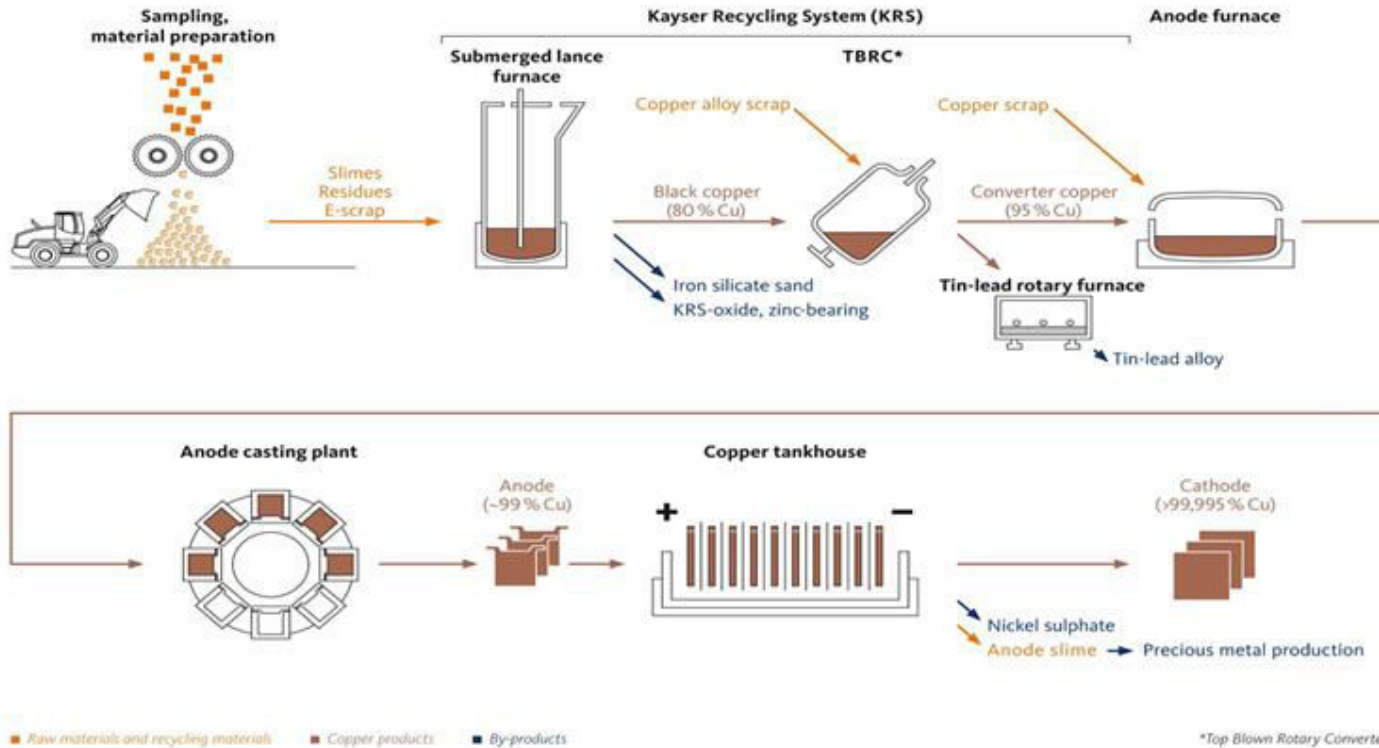
İkincil Bakır

Dünya Bakır Üretimi



İkincil Bakır

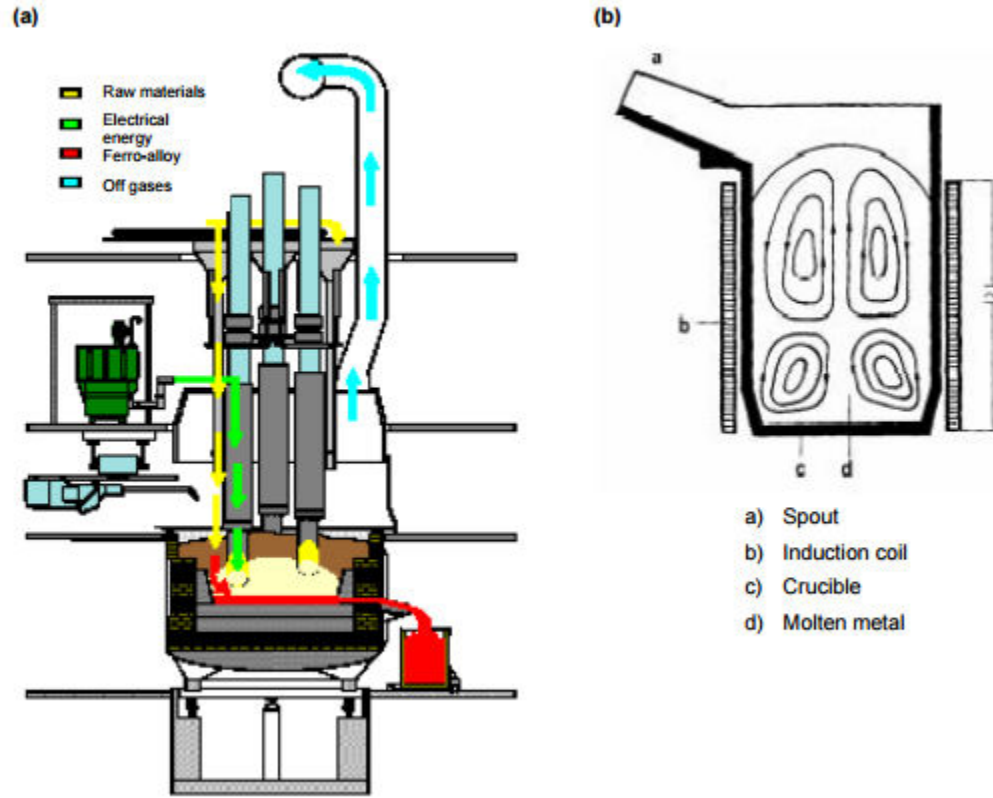
From copper recycling-materials to cathodes



İkincil Cu; daha yüksek PCDD/PCDF oluşumu; Cu'in katalitik etkisi nedeniyle...

İkincil Bakır

Figure 1: Rotary electric arc furnace (a), and crucible induction furnace (b)



Source: European Commission 2001b.

- Fırın tasarımı PCDD/PCDF oluşumu açısından kritik...
- Elektrik fırınları dizel/fuel oil kullananlara göre daha az emisyon (partiküler madde)...

Dioksin/Furanlar Kaynakları

- Ön işlemler (minör)
- Tam olmayan yanma
- De novo sentezi
 - Hurdada bulunan yağ ve diğer organikler küçük parçacıklara dönüşür, bu parçacıklar organik ve inorganik klor ile reaksiyona girerek PCDD/PCDF'ler oluşturur
 - Hurdada bulunan plastikler, organoklorlar PCDD/PCDF oluşturur, Cu ve Fe katalizörlük yapar
- Eklenen kimyasallar

PCDD/F Emisyonları-İkinci Al

PCDD/F emisyonları, mg TEQ /ton		
En düşük	En yüksek	Ortalama
0.0053	17	3,5



Ministry for the
Environment
Manatū Mō Te Taiao

**Dioxin and Furan Emissions to Air
from Secondary Metallurgical
Processes in New Zealand**



ELSEVIER

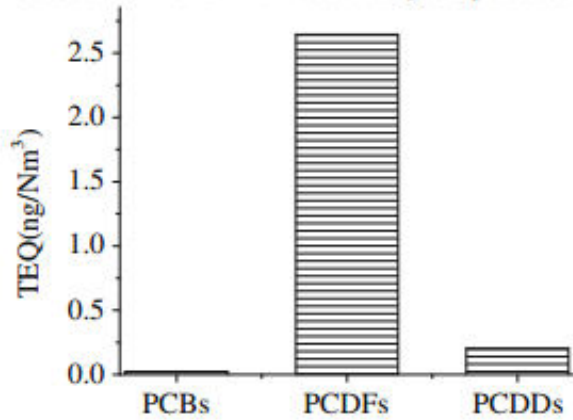
Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

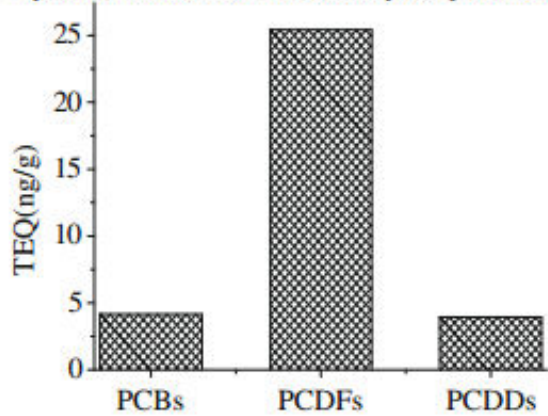
journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Gaseous emission from secondary Cu production



Fly ash emission from secondary Cu production

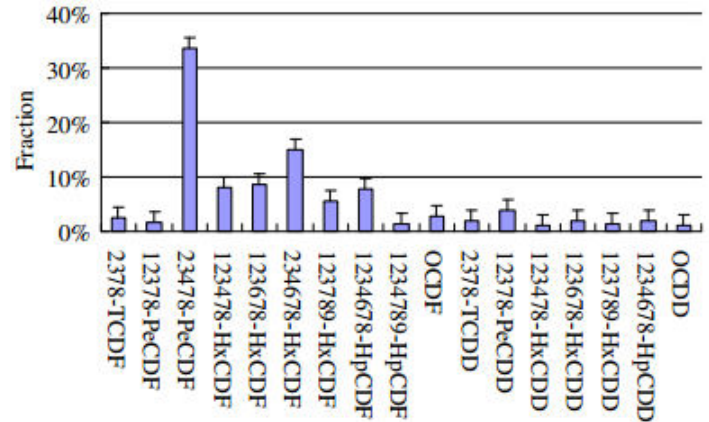


PCDD/Fs and Heavy Metals in Fly Ash from Secondary Copper Production

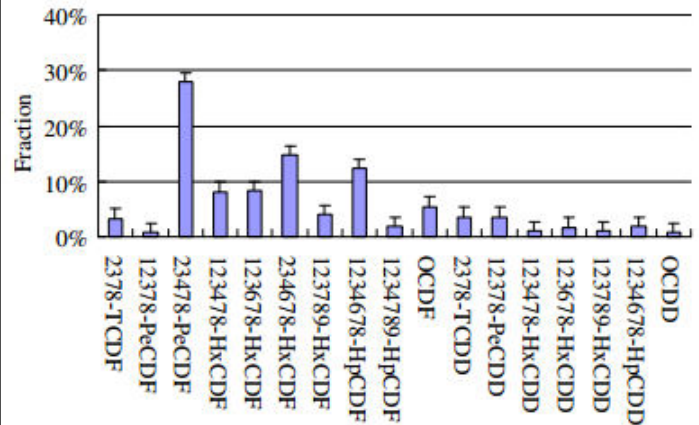
Liu, Ke Xiao, Liang, J. H. / Journal of Environmental Science and Health: Part A: Environmental Health and Toxicology and Hazardous Waste, 43(12), 2008, pp. 1173-1178

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

Fly ash emission from secondary Cu production



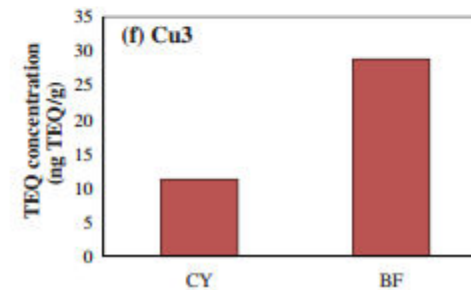
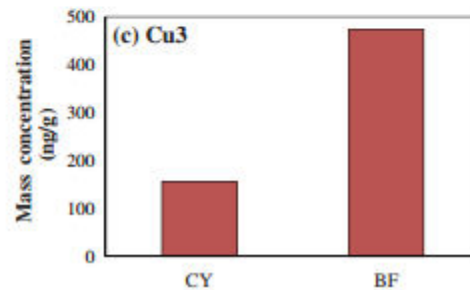
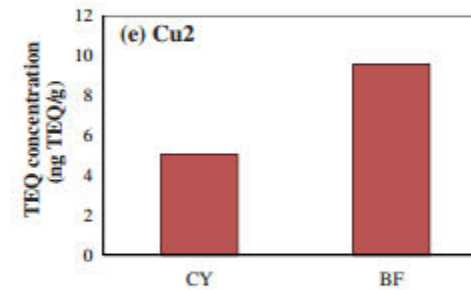
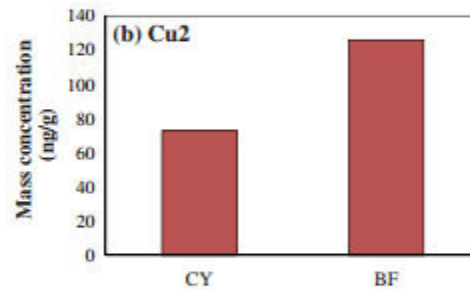
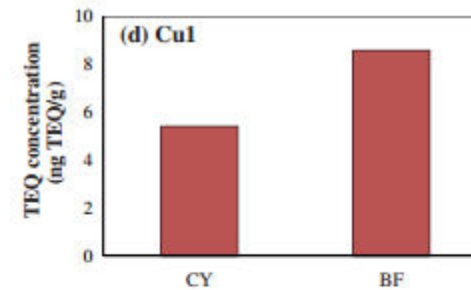
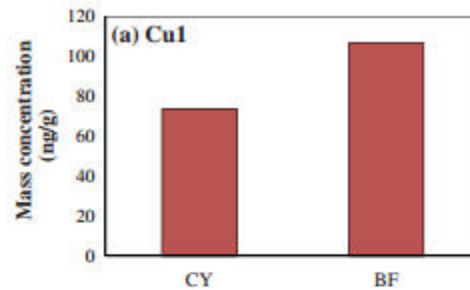
Gaseous emission from secondary Cu production



Characteristics of PCDD/F emissions from secondary copper smelting industry

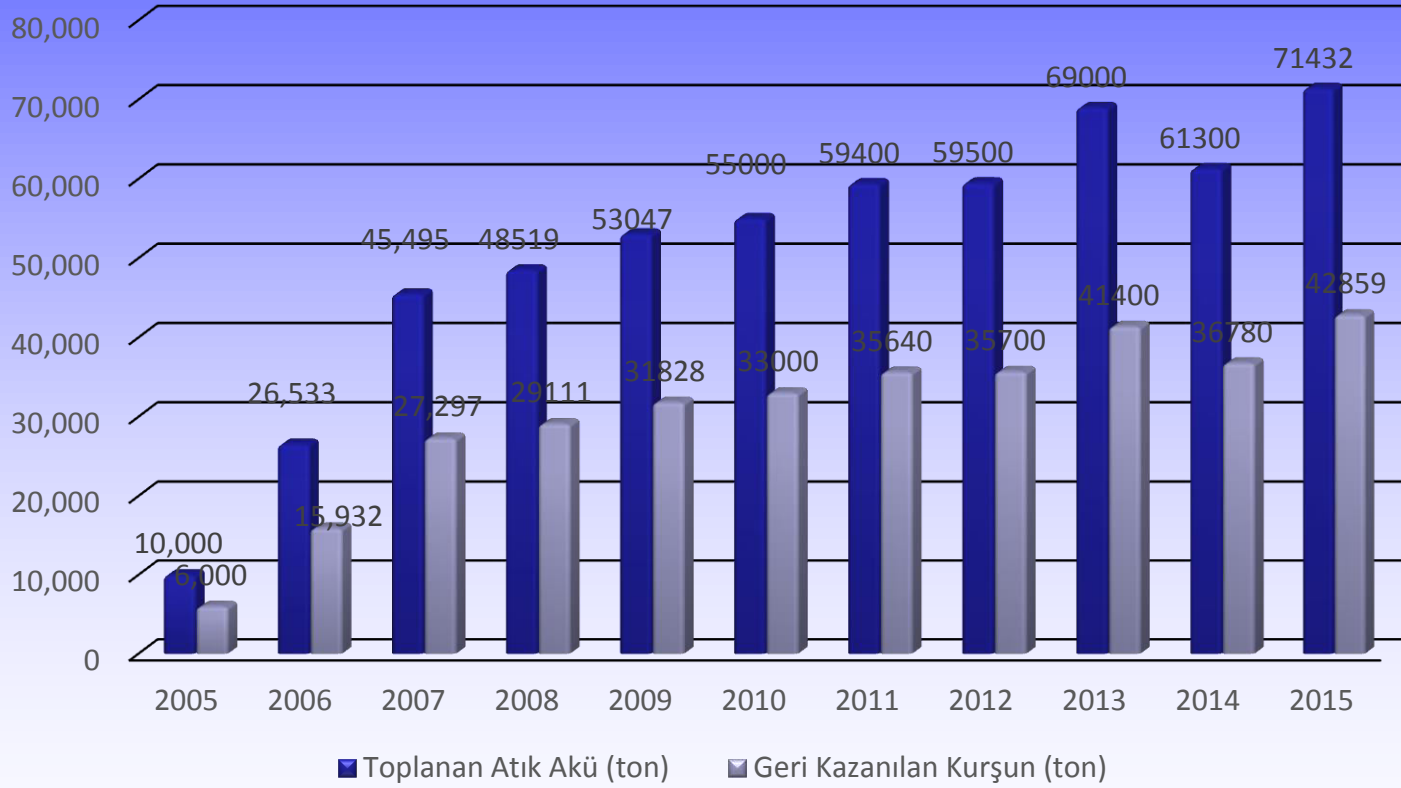
Pao Chen Hung, Chia Chia Chang, Shu Hao Chang, Moo Been Chang  

- CY: Siklon
- BF: Torna filtre

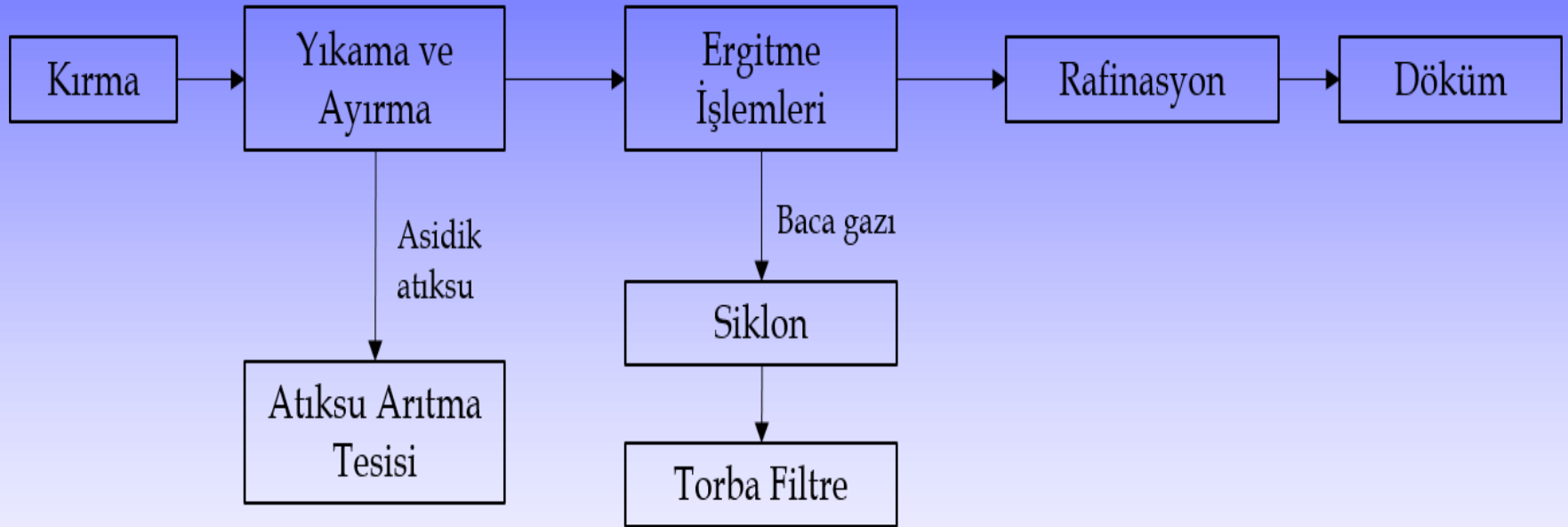


İkincil Kurşun

Akü Geri Dönüşümü



Atık akü geri kazanımındaki süreçlerin akış şeması



Ergitme Fırınları

Fırın tipi	Kullanılan kurşun türü
Reverber fırın	Hurda veya diğer ikincil malzemeler
Yüksek fırın	Konsantreler, birçok ikincil malzeme
Döner fırın	Hurda veya diğer ikincil malzemeler
ISA Smelt fırını	Ara bileşikler, konsantreler ve ikincil malzemeler
QSL fırını	Konsantreler ve ikincil malzemeler
Kivcet fırını	Konsantreler ve ikincil malzemeler
Mini Smelter fırını	Hurda

Ergitme Fırınları, KOK Emisyonları

Fırın tipi	ng TEQ /ton Pb
Reverber fırın	0,63-8,32
Yüksek fırın	0,10-0,77
Döner fırın	0,28-0,21

Magnezyum

Magnezyum Üretimi

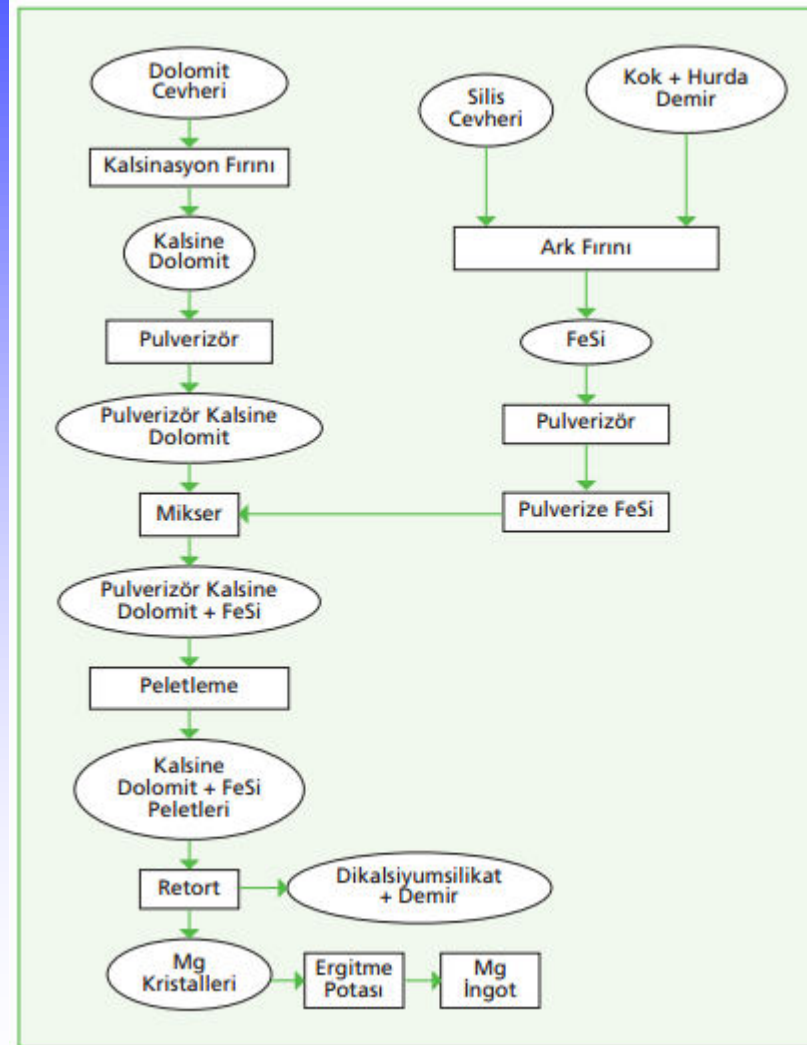
YÖNTEMLER

- Termal
 - Elektrolitik
- Pidgeon Prosesi (termal)
 - 30.000 ton/yıl



Uzun Yıllar Sonra Ülkemizde Bir Ekstraktif Metalurji Tesisi Kuruldu; Eczacıbaşı Esan Birincil Magnezyum Üretim Tesisi. Tesis Türkiye'de İlk Magnezyum Tesisi Olmasının Yanısıra, Avrupa'nın da Tek Birincil Magnezyum Üretim Tesisi Olma Özelliğini Taşıyor.

Pidgeon Prosesinin Akım Şeması



Finlandiya

Section VI.B.3: Magnesium Production

DRAFT 22/04/04

Guidelines on Best Available Techniques (BAT) for Magnesium Production

Process Type	Source Source	Emissions (ng/Nm ³)	Unit Mass/t (ug/t TEQ)
Electrolytic	From Chlorination of off gas treatment.	0.8	12
	From Chlorination vent gas	0.8	28
	From electrolysis/chlorination		13
Thermal	Reduction, refining and melting	0.08	3
Norsk Hydro Process			<1.0

UNEP

Emission Factors in the Magnesium Industry¹² (UNEP)

PCDD/PCDFs

Classification

Emission factors – ug TEQ/t of Mg

AIR **Water** **Land** Product Residue

1. Production using <u>MgO/C</u> thermal Treatment in <u>Cl₂</u> no effluent, limited gas treatment.	250	9000	NA	<u>NA</u>	0
2. Production using <u>MgO/C</u> thermal treatment.	50	30	NA	<u>NA</u>	<u>NA</u>
3. Thermal reduction process	3	ND	NA	<u>NA</u>	<u>NA</u>

Atıksu Emisyonlarında PCDD/F

Section VI.B.3: Magnesium Production

DRAFT 22/04/04

Guidelines on Best Available Techniques (BAT) for Magnesium Production

Proses	Emisyon Faktörü	
	ng/Nm ³	ng/ton Mg
Electrolytic	100	13
Thermal	0,08	3
Norsk Hydro Process		<0,1



Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China

Zhiqiang Nie, Minghui Zheng*, Wenbin Liu, Bing Zhang, Guorui Liu, Guijin Su, Pu Lv, Ke Xiao

Table 2

Emission factors of unintentional POPs in concentration and TEQ from the magnesium smelting processes.

	GOx		GRe	
	$\mu\text{g t}^{-1}$	ng TEQ t^{-1}	$\mu\text{g t}^{-1}$	ng TEQ t^{-1}
PCDD/Fs	6.3	366	0.8	45.9
dl-PCBs	4.5	14.2	13.8	4.4
PCNs	3319	32.0	9.0	0.1
PeCBz	1314	–	11.7	–
HxCBz	814	81.7	8.3	0.7
Total	5458	494	44	51

Teşekkürler...