



# 2011 ATIK YÖNETİMİ SEMPOZYUMU

16-21 Nisan 2011

Antalya

## PCB'LERİN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ ve PCB İÇEREN EKİPMANLARIN ARINDIRILMASI ve/veya BERTARAF TEKNOLOJİLERİ

**Dr. Kadir GEDİK**

Akdeniz Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Bölümü





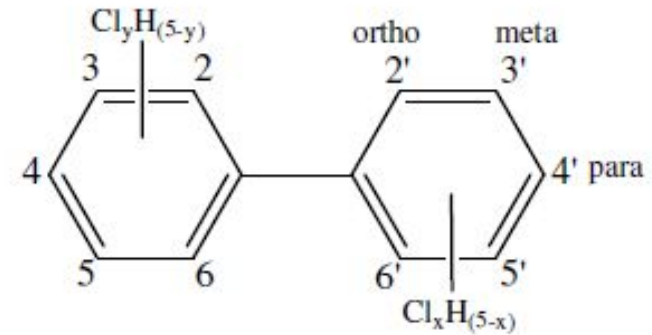
# PCB'LERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

---

- Tanıtım
- Global üretim/kullanım
- Doğaya salınım
- Toprak/su/hava ortamındaki durum
- Ülkemizde yapılan çalışmalar

# Poliklorlu Bifeniller (PCB)

- Sentetik organik kimyasallar
- İki aromatik halkaya (bifenil) çeşitli sayılarda (1-10) klorun bağlanması
- 209 teorik PCB bileşiği (congener)
- Parçalanmaya karşı direnç
- Yanmazlık
- Isıl kararlılık
- Yalıtkanlık





# PCB: Tarihçe ve Global Üretim

- 1880'lerde Alman literatüründe tanımlanma
- 1929'da Swann kimyasal ürünler şirketi tarafından ilk ticari üretim (Anniston, A.B.D.)
  - General Electric; alevlenme geciktirici
- [Global üretim](#)
- [Global kullanım](#)
- Kullanım alanları
  - Kapalı uygulamalar
  - Yarı kapalı uygulamalar
  - Açık uygulamalar



**PCBler hala kullanımda!!**

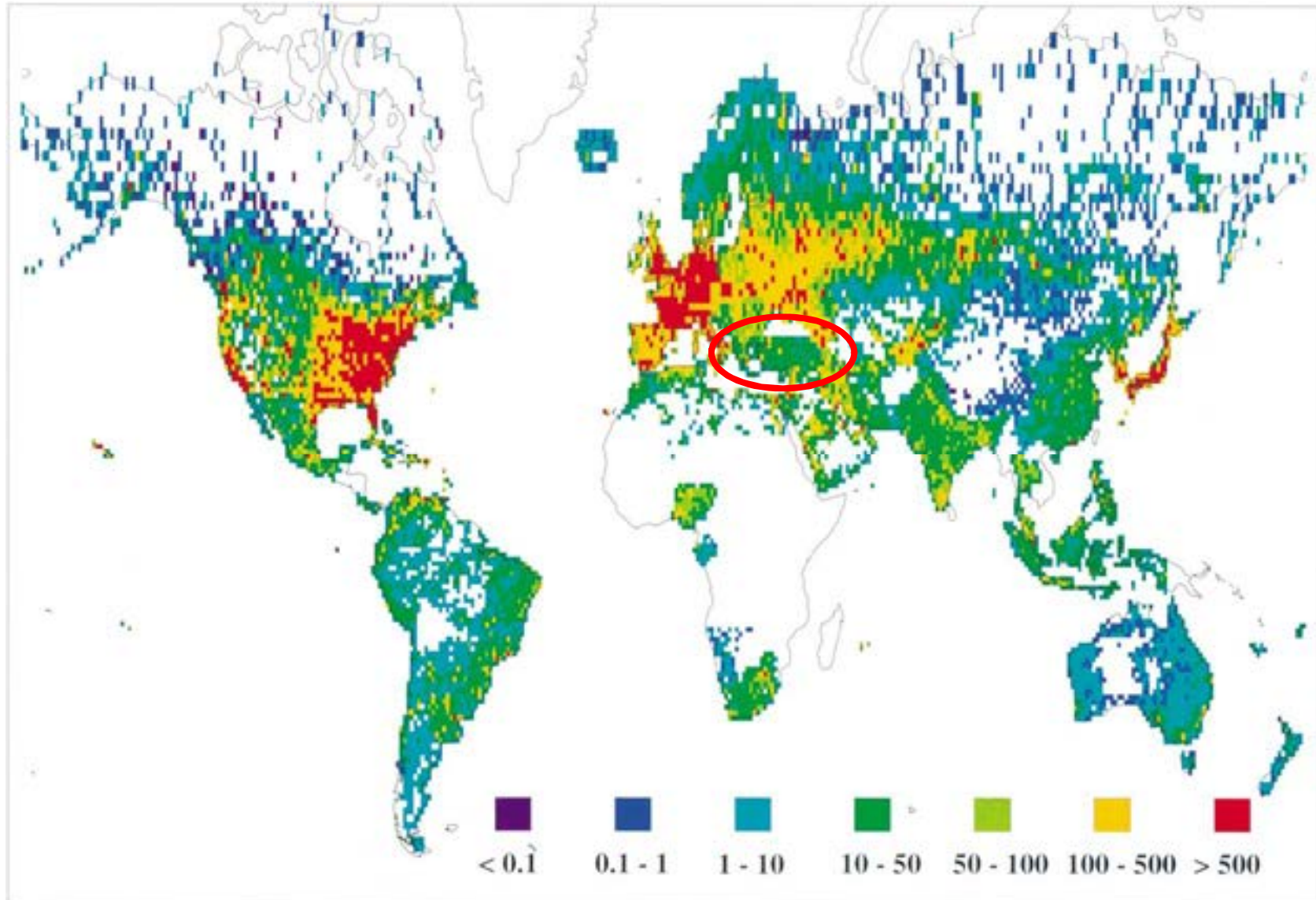
# Toplam Global PCB Üretimi (ton)

Total PCB production as reported in the literature (in tonnes)

Producer	Country	Start	Stop	Amount	%
Monsanto	USA	1930	1977	641,246	48.4
Bayer AG	West Germany	1930	1983	159,062	12.0
Orgsteklo	U.S.S.R. (Russia)	1939	1990	141,800	10.7
Prodelec	France	1930	1984	134,654	10.2
Monsanto	U.K.	1954	1977	66,542	5.0
Kanegafuchi	Japan	1954	1972	56,326	4.2
Orgsintez	U.S.S.R. (Russia)	1972	1993	32,000	2.4
Caffaro	Italy	1958	1983	31,092	2.3
S.A. Cros	Spain	1955	1984	29,012	2.2
Chemko	Czechoslovakia	1959	1984	21,482	1.6
Xi'an	China	1960	1979	8,000	0.6
Mitsubishi	Japan	1969	1972	2,461	0.2
Electrochemical Company	Poland	1966	1970	1,000	<0.1
Zaklady Azotowe	Poland	1974	1977	679	<0.1
Geneva Industries	USA	1971	1973	454	<0.1
Total	Global	1930	1993	1,325,810	100

(Breivik vd., 2007, Science of the Total Environment)

## Tahmini kümülatif global PCB kullanımı (ton)



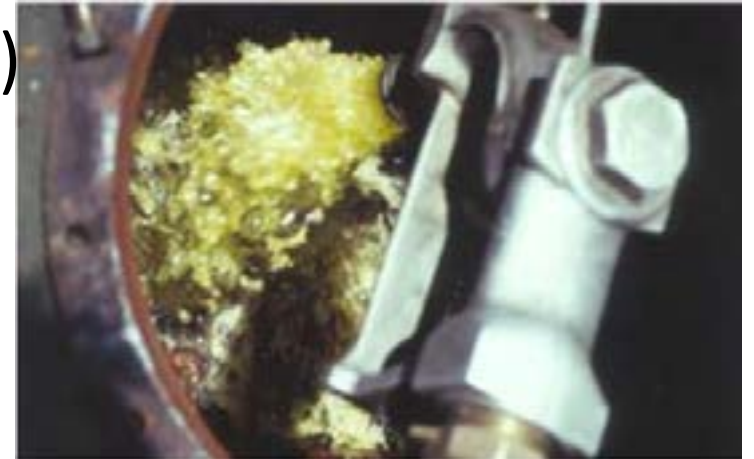
(Breivik vd., 2002, Science of the Total Environment)



# PCB: Doğaya Salınım

---

- Bilinçli yada bilinçsiz ama insan eliyle...
  - atıklardan
  - halen kullanımdaki ekipmanlardan sızma
  - ...
- Karışımlar halinde (örn. madeni yağlar)
  - Askarel: Aroclor+TCB (%30-70)
  - Sovtol





# PCB: Doğaya Salınım

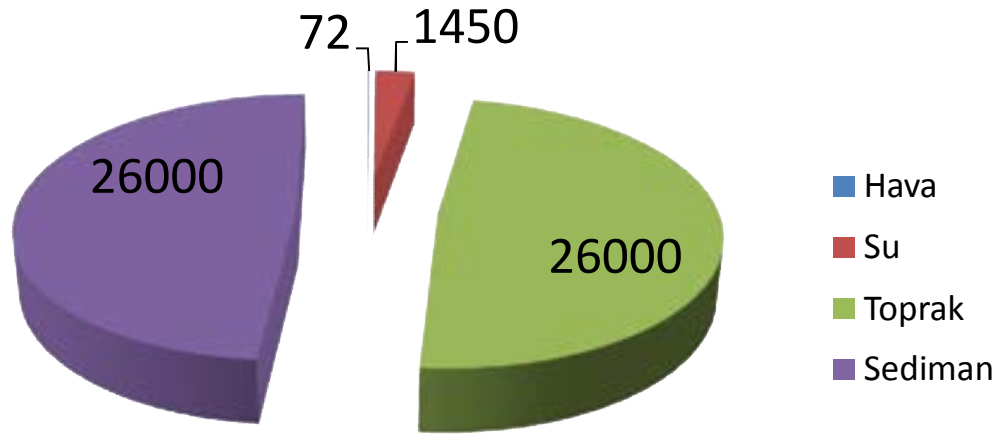
---

- Endüstriyi cezbeden özellikleri çevrede kendisini
  - Kalıcılık ([toprak, su ve havadaki davranışı farklı](#))
  - Birikme ([canlılarda biyo-artış](#))
  - Toksikite
- Çevredeki ilk PCB kirlilik durumu
  - Elektrik endüstrisi 1960'larda "phenols" kimyasalının kullanıldığı ekipmanları mecburi kılmaya çalışırken
  - Sören Jensen (New Scientist, 1966)
  - 1935 yılında toplanan numunelerde DDT ararken PCB'leri belirliyor

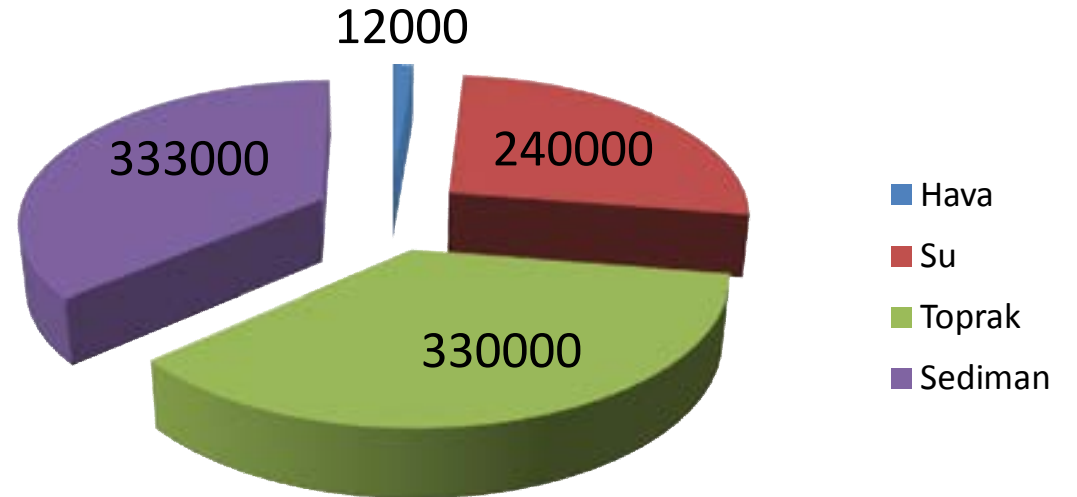


# PCB'lerin Doğadaki Bozunması (saat)

PCB 28 Yarılanma Süresi

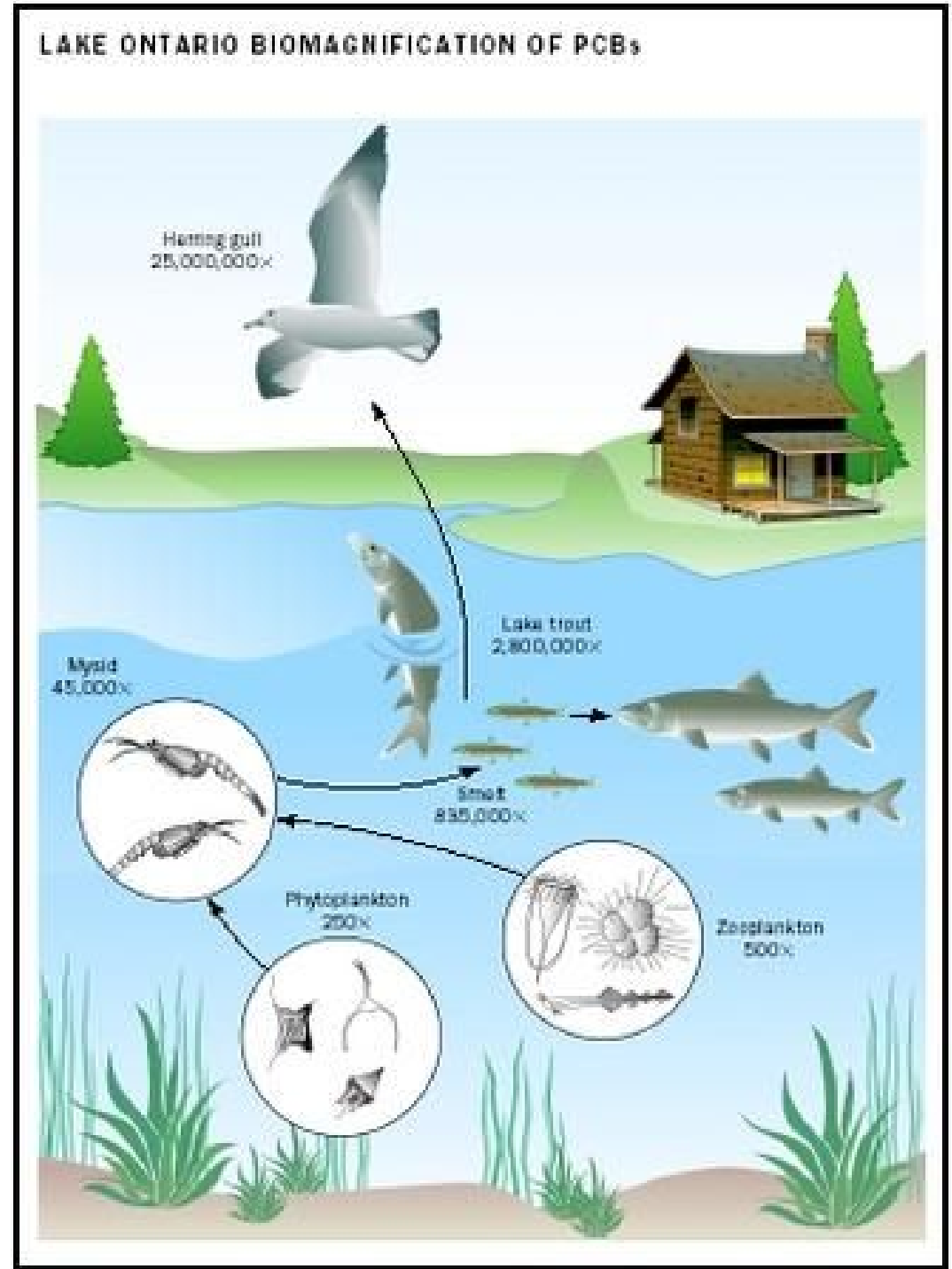


PCB 180 Yarılanma Süresi



# PCB'lerin Biyo-birikimi

- Yağ dokusunu tercih etmelerinden dolayı giderek artan derişimlerde canlılarda birikirler



# PCB: Toprak Kirliliği

---

- Çevredeki global PCB kirliliğinin tahminen %99'u toprak ve sedimanda yer almakta (Erickson, 2001)
- PCB içeren madeni yağlar doğaya karıştığında, açık renkteki sıvı zamanla koyulaşır



# Ülkemizdeki PCB kaynaklı toprak kirliliği çalışmaları (ng/g)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
Ankara	1997-2008	Kırsal, Endüstriyel	$\Sigma_{Ar1260}$	TSA-464*	Yeniova, 1998 İmamoğlu vd., 2007 Demircioğlu vd., 2009
Antalya	1998	Tarımsal	$\Sigma_{29}$	0.344	Meijer vd., 2003
İzmir	2001-2006	Kırsal, Kentsel, Endüstriyel	$\Sigma_{7-41}$	0.23-805	Greenpeace, 2002 Çetin, 2007 Bozlaker, 2008
Hatay	2008	Endüstriyel	$\Sigma_{41}$	17±17	Odabaşı vd., 2008

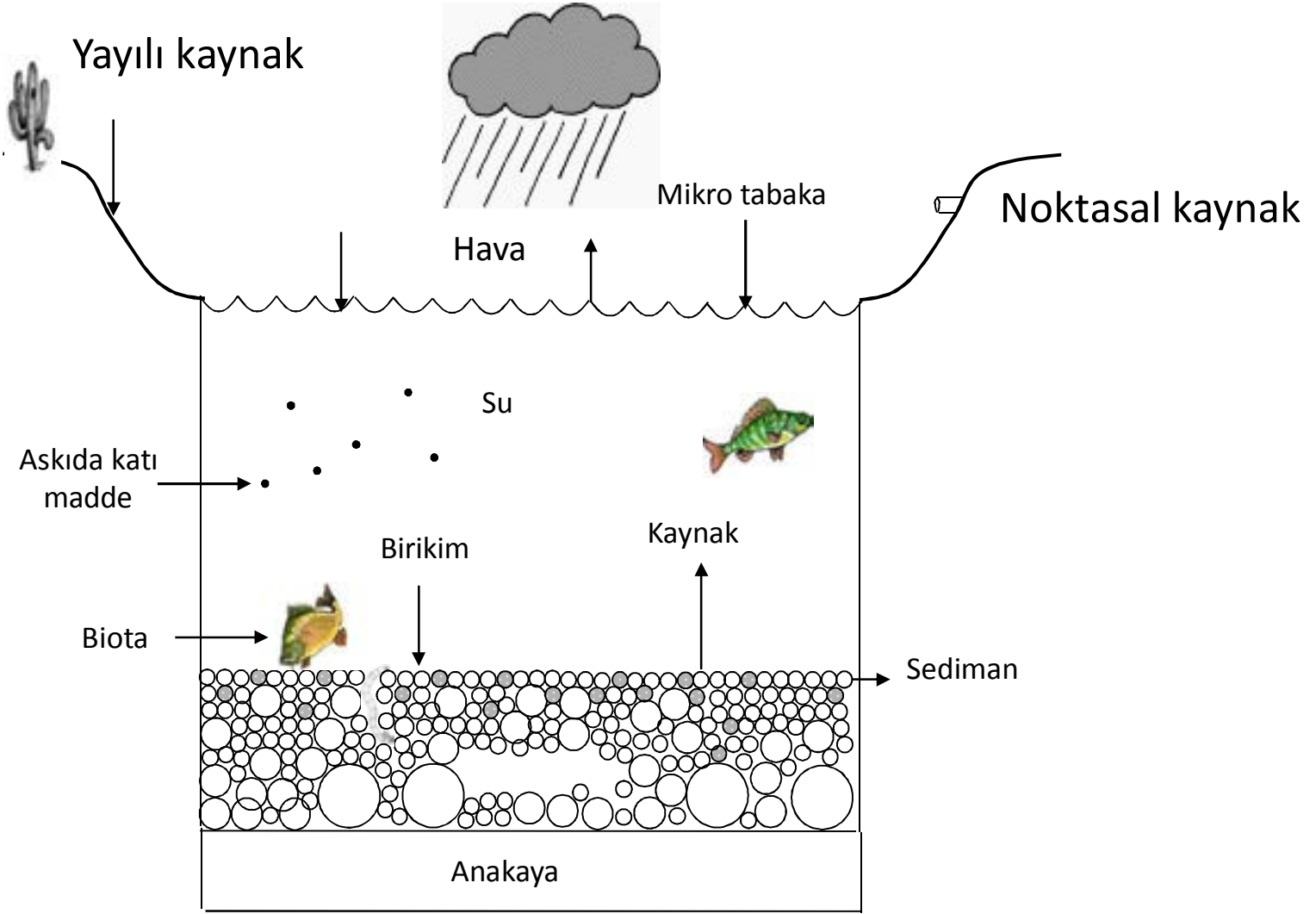
TSA: Tayin Sınırı Altında



# PCB: Su Kirliliği

---

- Kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan en önemli ortam
- PCB karışımlarının üretimin herhangi bir aşamasında kullanıldığı endüstriyel atıksular
  - Karbonsuz kopya kağıdı üretimi
  - Boya üretimi...
- PCBlerin sucul ortamdaki dağılımı
  - Su
  - Askıda katı madde
  - Sediman
- PCB çözünürlüğü su ortamındaki derişimini sınırlamaktadır



## PCB'lerin su ortamındaki akıbeti

# PCB: Su Kirliliği

---

- Organik içeriği yüksek askıdaki partiküller PCBlerin taşınımını kolaylaştırmaktadır

$$\frac{AKM}{Suda \text{ çözünmüş}} = \frac{2}{1} \quad (\text{Saginaw Nehri, A.B.D.; Verbrugge vd., 1995})$$

- Sediman en önemli birikme ortamı
  - Kirlenmiş bölgelerde ise en önemli kirletici kaynağı
  - PCB'lerin çevrede izlenmesine yönelik ilk çalışma, **1980**

# Ülkemizdeki PCB kaynaklı su kirliliği çalışmaları (ng/l)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
İzmit	1999	Kentsel kıyı	$\Sigma_{\#16-\#209}$	1.96-23.2	Telli-Karakoç vd., 2002
Ordu Sinop	1999-2000	Kentsel kıyı	$\Sigma_{Ar1254+1260}$	TSA	Kurt, 2004
İzmir	2005	Kentsel kıyı	$\Sigma_{29}$	0.25-0.39	Odabaşı vd., 2008
Konya	-	Su ve atıksu	$\Sigma_6$	0.27-2377	Tor vd., 2003 Aydın vd., 2004 Aydın vd., 2004

TSA: Tayin Sınırı Altında

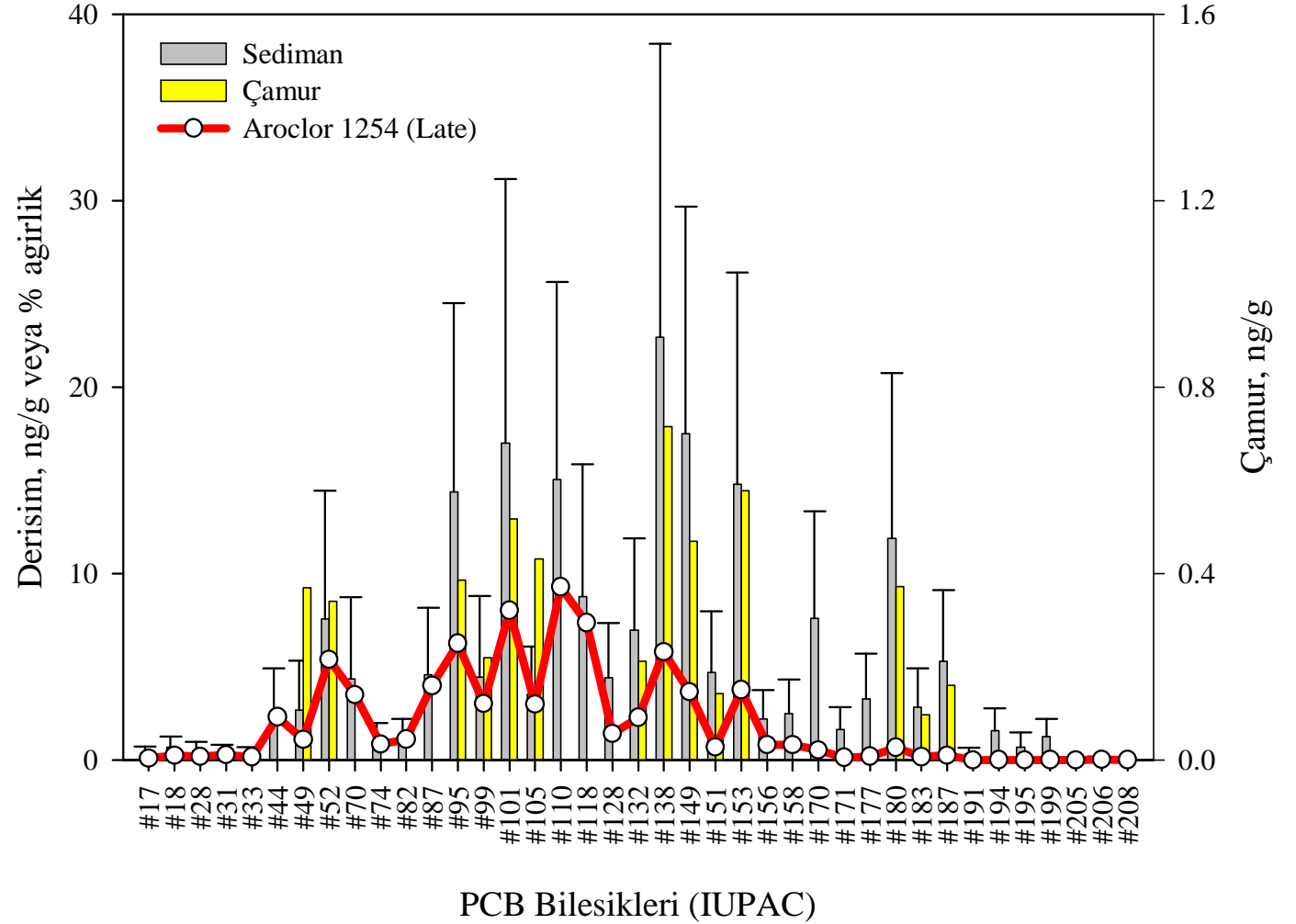


# Ülkemizdeki PCB kaynaklı sediman kirliliği çalışmaları (ng/g)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
Mersin	1979	Kentsel kıyı	$\Sigma_{Ar1254}$	<2-4	Baştürk vd., 1980
İstanbul	1995	Kırsal	$\Sigma_{Ar1254}$	0.3-4.9	Fillmann vd., 2002
			$\Sigma_{Ar1260}$	<0.06-1.55	
			$\Sigma_{13}$	0.45-4.43	
Ankara	1999-2000	Kırsal, Endüstriyel	$\Sigma_{Ar1254}$ $\Sigma_{Ar1260}$	TSA	Bakan vd., 2004
İzmir	2001	Endüstriyel	$\Sigma_7$	17±17	Greenpeace, 2002
İstanbul	2007	Kentsel	$\Sigma_{18}$	0.02-540	Okay vd., 2008
Akdeniz Ege	1979-...	MEDPOL	$\Sigma_{Ar1254}$ $\Sigma_{Ar1260}$	TSA-513	Yemenicioğlu vd., 2003; 2004;2006 Küçüksezgin vd., 2006 Tuğrul vd., 2005; 2007; 2008

# Ülkemizdeki PCB kaynaklı sediman kirliliği

- Seyitömer Termik Santrali, Kocapınar deresi
- 1974-1977
- < 1% toplam Aroclor 1254 üretimi



(Gedik ve Imamoglu; 2011, Environmental Science and Pollution Research)



# PCB: Hava Kirliliği

---

- Düşük klorlu PCB bileşikleri (1-4) yarı uçucu organikler sınıfında
- PCB kaynakları;
  - Yerel/bölgesel
    - Kirlenmiş sahalar
    - Bertarafı uygun yöntemlerle yapılmamış atıklar,
    - Uygun koşullarda saklanmayan PCB içeren ekipmanlar
    - Klorlu organiklerin uygunsuz yakılması
  - Global taşınım
    - UNEP-Global Çevre Ajansı tarafından yapılan modelleme çalışmalarında ülkemize Avrupa'dan PCB taşındığı belirtilmektedir

# Ülkemizdeki PCB kaynaklı hava kirliliği çalışmaları (ng/m<sup>3</sup>)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
İzmir	2004-2007	Kentsel, Endüstriyel	$\Sigma_{36-41}$	0.31-3.37	Çetin vd., 2007 Odabaşı vd., 2008 Bozlaker vd.,, 2008
Bursa	2004-2005	Kentsel, Endüstriyel	$\Sigma_{41}$	0.02-1.6	Cindoruk vd., 2007; 2008
Konya	2006-2007	Kentsel	$\Sigma_6$	0.11	Özcan vd., 2009



# BERTARAF TEKNOLOJİLERİ

---

- PCB içeren ekipmanlar
- Bertaraf teknolojileri
- Dünyadaki durum
- PCB kazaları





# PCB: Kullanım Alanları

---

- Kapalı uygulamalar
  - Normal koşullarda PCB kaçağının olmayacağı sistemler
- Yarı kapalı uygulamalar
  - PCB içeren madeni yağların işletim veya kullanım sürecinde özellikle birleşim noktalarından (conta gibi) sızma ihtimali olabilecek sistemler
- Açık uygulamalar
  - Farklı içerikteki maddelerin bileşiminde yer alan, çevreyle doğrudan etkileşimi olabilecek sistemler



# PCB: Kullanım Alanları

- Kapalı uygulamalar
  - Trafo
  - Kondansatör
  - Lamba balastı
  - Elektrik kablosu...
- Yarı kapalı uygulamalar
  - Hidrolik sistemler
  - Isı transfer sistemleri...
- Açık uygulamalar
  - Madeni yağ
  - Boya
  - Plastikleştirici...

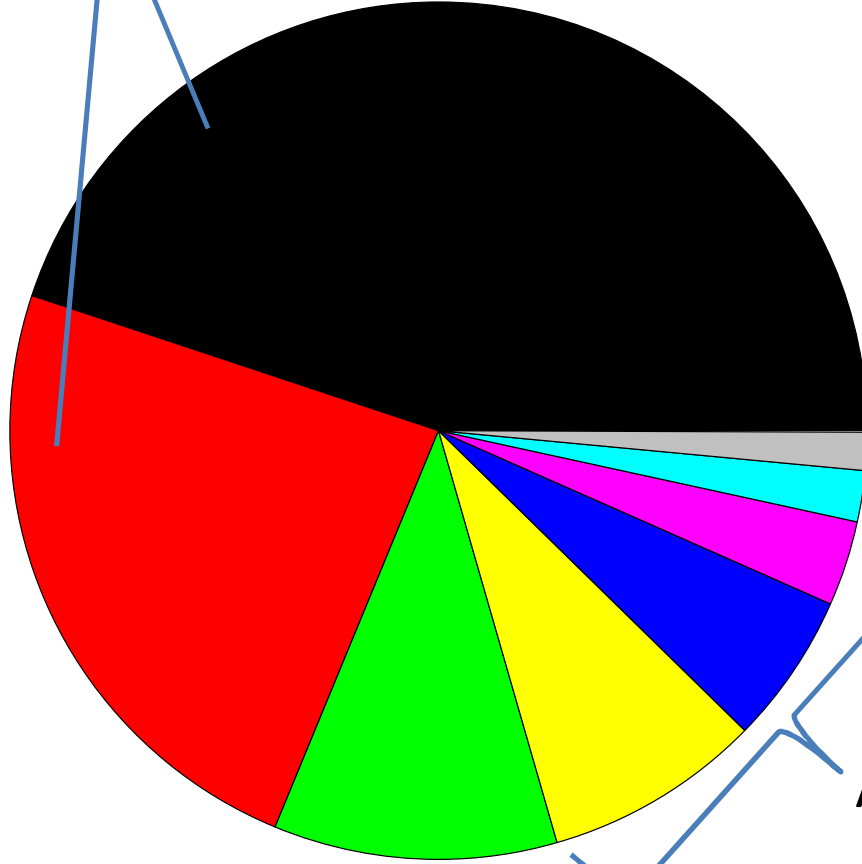




# 1930-1975 yılları arası A.B.D.'de PCB kullanımının dağılımı (Durfee vd., 1976)

Elektrik endüstrisi (kapalı uygulamalar)

%75



- Kondansatör (44.9%)
- Trafo (23.9%)
- İhraç (10.7%)
- Plastikleştirici (8.2%)
- Hidrolik ve Yağlayıcı (5.7%)
- Karbonsuz kopya kagidi (3.2%)
- Cesitli kullanımlar (1.9%)
- Isı transferi (1.4%)
- Petrol katkisi (0.1%)

Açık ve yarı-kapalı uygulamalar

%25





# PCB: Bertaraf

---

- Öncelikli yapılacaklar (Basel Sözleşmesi)
  - Kararlaştırma
  - Envanter çıkarılması
  - Envanter analizi
  - Strateji belirlenmesi
  - Rasyonelleştirme
  - Teknoloji seçimi
  - Uygulama



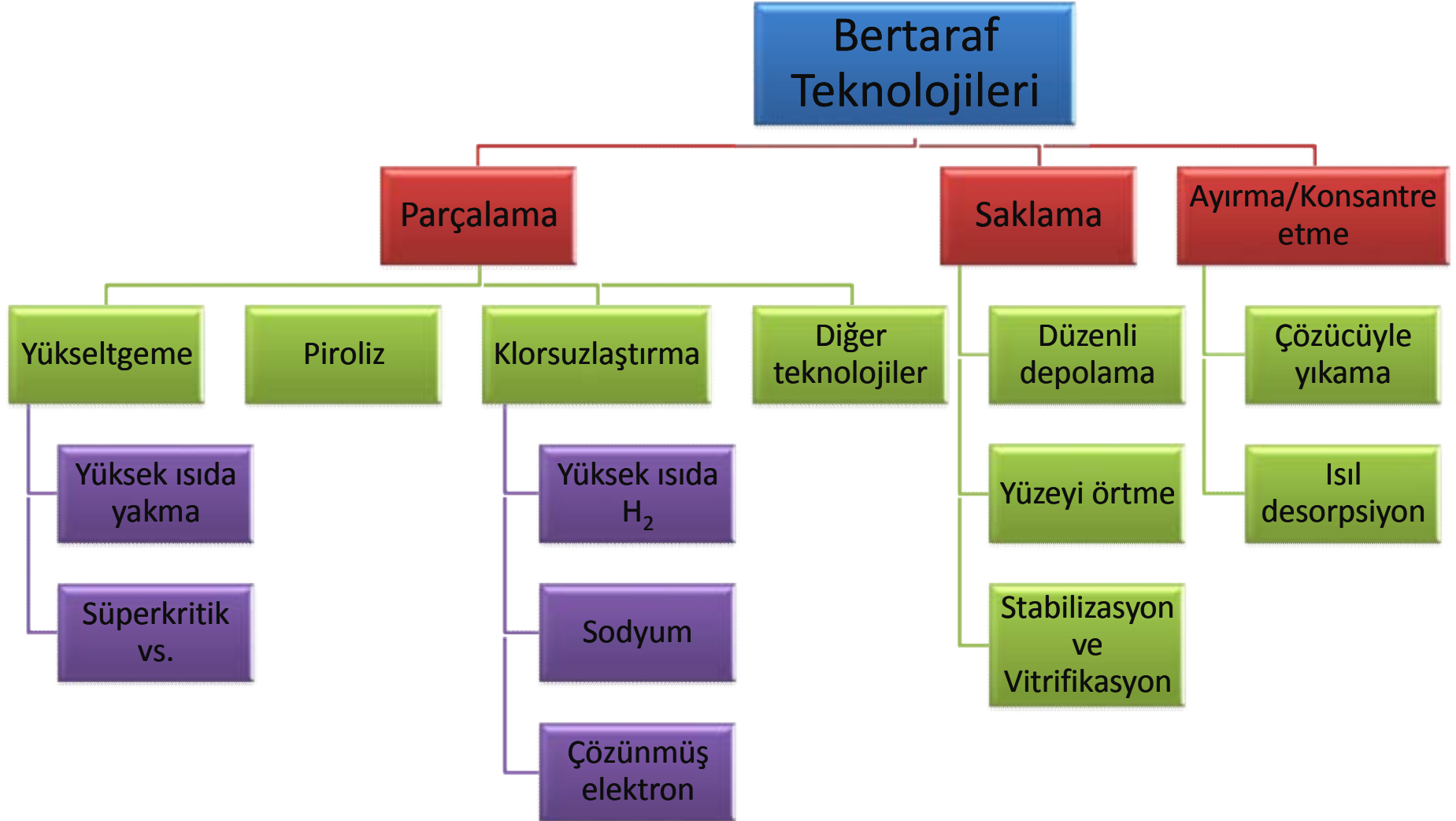
# PCB: Bertaraf Teknolojileri

---

- PCB içeren atık türlerinin belirlenmesi teknoloji seçiminde önemli rol oynamaktadır
- Tek bir bertaraf teknolojisi tüm atık türleri için ekonomik olmayabilir
- Envanter çalışmasıyla ülkemiz koşullarına yönelik bertaraf teknolojilerinin belirlenmesi



# PCB: Bertaraf Teknolojileri





# PCB: Bertaraf Teknolojileri

---

- Geçmişte kullanılan yöntemler PCB içeren atıkların çevreyle doğrudan temasını engellemek veya azaltmak üzerine kurulu
- Günümüzde sürdürülebilir çevre koruma ilkeleri ışığında bu tür atıkların tamamen yok edilmesine yönelik olan teknolojiler ön planda
- PCB içeren atıklara yönelik bertaraf teknolojilerinin asıl amacı;
  - Toksik etkisini en aza indirmek amacıyla ısı veya kimyasal enerjiyle yapısını bozmak
  - Zararsız yan ürünlere dönüştürebilmek



# PCB: Yüksek Isıda Yakma

- En yaygın kullanılan bertaraf teknolojisi
- Uygun koşullar sağlandığında %99.99'a varan parçalanma verimi
  - Çalışma sıcaklığı  $> 1,100^{\circ}\text{C}$
  - Alıkoyma süresi  $> 2$  saniye
  - Tamamen yanma için yeterli oksijen ( $> \%6$  v/v)
  - Gaz fazının tamamıyla karışmasını kolaylaştırmak için türbülans





# PCB: Yüksek Isıda Yakma

---

- Yakma sonrası her tür yan ürünün kontrolü yapılmalıdır;
  - Poliklorlu dibenzodioksin ve furan oluşumu
  - NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, PM oluşumu
- İzaydaş Tehlikeli Atık Yakma Tesisi
- Çimento fırınları
  - İşletim sıkıntılarından dolayı yalnızca bazı ülkeler izin vermekte
  - Tesislerin lisans alması zorunlu
- PCB içeren atıklar Avrupa Birliği ülkelerine gönderiliyor (Dağlı, 2008)



# PCB: Klorsuzlaştırma

---

- Klordan arındırılmış madeni yağların veya ekipmanların tekrar kullanımı/geri dönüşümünü sağlayan teknolojiler grubu
- Gaz Fazında Kimyasal İndirgeme (GFKİ)
  - PCBlerin yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında  $H_2$  ile  $CH_4$ ,  $HCl$  ve hidrokarbonlara dönüştürülmesi
  - Eco Logic (Kanada ve Avustralya)



# PCB: Klorsuzlaştırma

---

- Baz Katalizörlü Parçalanma (BKP)
  - PCB içeren madeni yağlar ve PCB ile kirlenmiş toprak
    - Kirlenmiş maddenin alkali ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) ile karıştırılması
    - Sıcaklık  $> 300^\circ\text{C}$  ve uygun katalizör varlığında hidrojen transferine dayalı bir yöntem (hidrojenasyon)
  - 100000 ppm =  $< 2$  ppm, su buharı ve  $\text{NaCl}$  son ürün
  - Taşınabilir bir teknoloji
  - PCB Gone (Avustralya, Amerika...)





# PCB: Otoklavlama

---

- Özellikle trafo ve kondansatörlerin PCB'den arındırılması için kullanılan bir teknoloji
- Elektrik ekipmanlarının;
  - Seramik, tahta gibi kısımları yakılarak
  - Metal kısımları geri dönüşüme gönderilerek maliyet düşürülebiliyor
- YIY teknolojisi ile paralel çalışan taşınabilir bir teknoloji
- Dezavantajı ise yüksek miktarda PCB atığına ihtiyaç duyulması (>2000 ton)

# PCB: Isıl Desorpsiyon

---

- PCB ile kirlenmiş toprakların temizlenmesi
- Buldukları katı yüzeyinden buharlaştırma yöntemiyle uzaklaştırılması
  - Yüksek sıcaklıkta ısıl desorpsiyon (320-560)°C
  - Düşük sıcaklıkta ısıl desorpsiyon (90-320°C)
- Buhar fazındaki kirleticiler adsorbentle tutulabilir veya doğrudan yakma ünitesine gönderilir



# PCB: Düzenli Depolama

---

- PCB içeren atıkların tehdit oluşturduğu ancak uygun mühendislik tasarım ve kontrolleriyle çevreye verilebilecek zararın en aza indirildiği yöntem
- Gelişmiş ülkelerde PCB içeren atıklar için tercih edilen bir yöntem değildir
- Evsel atıkların kabul edildiği düzenli depolama sahaları PCB içeren atıklar için uygun değildir
- Tehlikeli atıklar için özel olarak tasarlanmış düzenli depolama tesisleri kullanılmalıdır



# PCB: Uygulanmakta Olan Teknolojiler

---

## Trafo ve kondansatör

- Yakma
- Çözücüyle yıkama ve yeniden dolum
- Vitrifikasyon
- Yüksek ısıda H<sub>2</sub> ile klorsuzlaştırma
- Plasma parçalama



# PCB: Uygulanmakta Olan Teknolojiler

## Madeni yağ

- Yakma
- Klorsuzlaştırma
  - Sodyum
  - Yüksek ısıda H<sub>2</sub>
- Plazma
- Çözücüde konsantrasyon ve HCl'e dönüştürme
- Bir katıyla birlikte vitrifikasyon



# PCB: Uygulanmakta Olan Teknolojiler

## Toprak/Sediman

- Klorsuzlaştırma
  - Kimyasal süreçler (BCD, sodyum, APEG)
  - Biyolojik süreçler
- Yüzeyi örtme
- Stabilizasyon/Vitrifikasyon
- Yakma
- Termal desorpsiyon ve ek yöntemler
- Çözücüyle yıkama ve ek yöntemler
- Kimyasal yükseltgeme
- Düzenli depolama



# PCB: Kontrolsüz Bertaraf

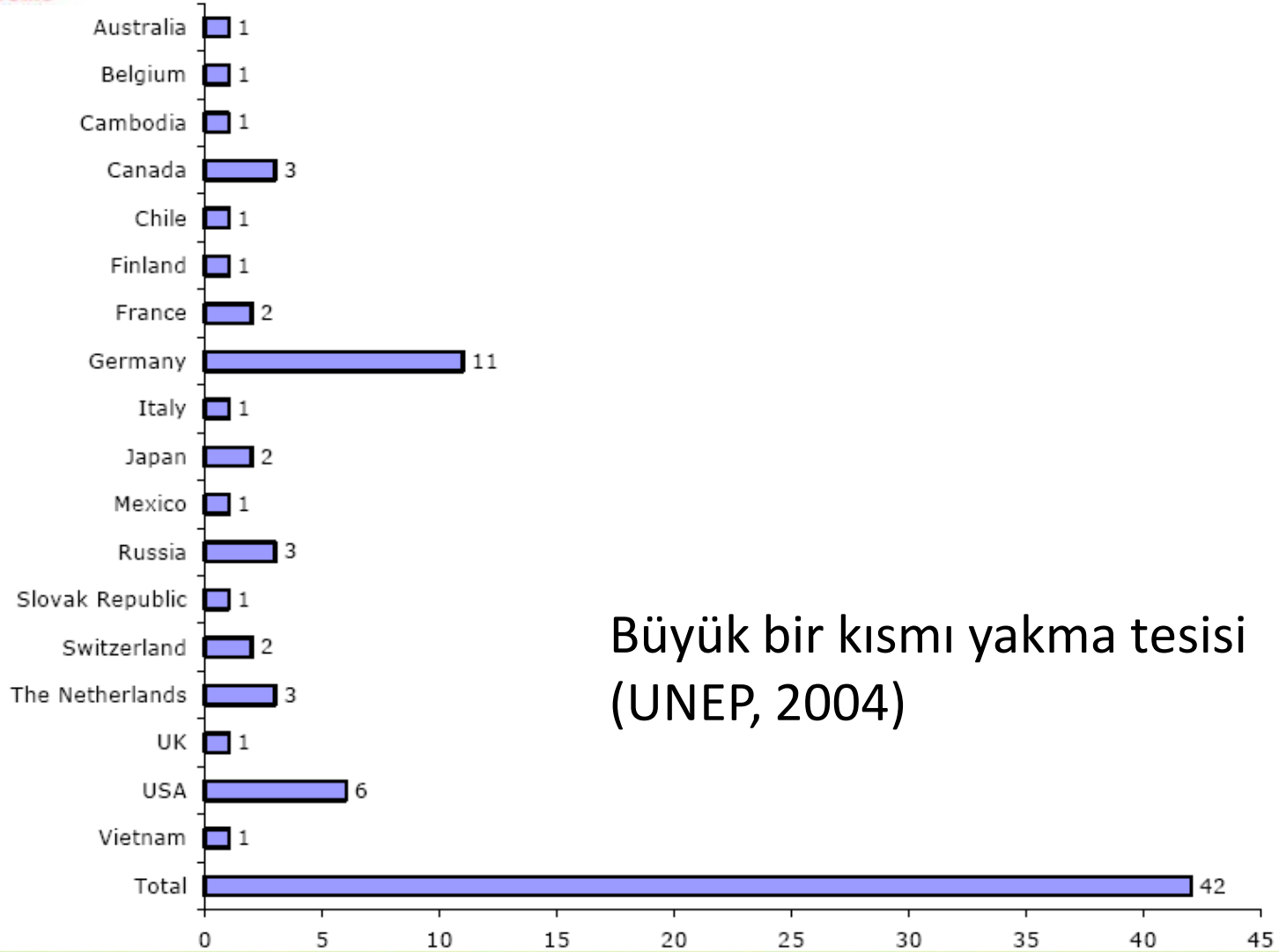
---

- Bilinçsiz yakılan PCB'li atıklar kendisinden daha toksik olan poliklorlu dioksinler ve furanların oluşumuna sebep olur
- Bakır ve alüminyum geri kazanımı için hurdalıklara gönderilen trafo ve kondansatörler PCB içeren madeni yağların çevreye karışmasına neden olabilir
- Mevcut evsel atık depolama tesislerinin PCB içeren atıklar için kullanılması uzun vadede su kaynaklarına ve çevreye zarar verebilir
- Her türlü kontrolsüz bertaraf seçeneği PCB ile kirlenmiş ortamlarda hacimsel veya miktarsal artışa neden olur
- Bu da bertaraf maliyetlerini artırır



# PCB: Dünyada Kullanılan Bertaraf Teknolojilerinin Ülke Bazında Dağılımı

Ülke



Büyük bir kısmı yakma tesisi  
(UNEP, 2004)

Tesis sayısı





# PCB: Yaklaşık Maliyet

Atık tipine ve kullanılan teknolojiye bağlı (UNEP, 2004)

PCB içeren/kirlenmiş atık türü	Maliyet (\$/ton)
Madeni yağlar	30-3700
Metalik ekipman	620-3870
Metalik olmayan ekipman	370-3870
Trafolar	175-3000
Kondansatörler	960-2300
Katı madde	310-1850
Toprak/Sediman/Çamur	120-1850



# PCB Vakaları

Yıl	Yer	Olay	Tutar (\$)
1968	Yusho Japan	PCB ile kirlenmiş (3000 ppm) pirinç yağının yaklaşık 1000 kişi tarafından tüketilmesi	bilinmiyor
1979	Billings Montana	Forkliftin trafoya çarpmasıyla 2800 litre (1000 ppm) trafo yağının yeme karışması. Yem piyasadan çekiliyor ancak yemi tüketen hayvanlar itlaf ediliyor	100,000,000
1981	Binghamton NY	Trafonun yanması neticesinde 680 litre askarel sıvısı tüm binaya bulaşıyor. PCB, furan ve dioxin kirliliği yanında şahısların açtığı davaların tutarı 2 milyar \$ aşıyor. Binanın değeri ise 17 milyon \$.	50,000,000
1983	San Francisco	Yangın esnasında 200 litre askarelin havalandırma sistemine karışması. Çalışanların açtığı davaların tutarı 500 milyon \$ aşıyor.	21,000,000
1984	IREQ	670 litre askarel içeren trafonun test edilmesi esnasında çıkan yangın	15,000,000



# PCB Vakaları

Yıl	Yer	Olay	Tutar (\$)
1985	New Mexico	30 yıllık trafoda başlayan yangınla PCBlerin tüm binayı sarması ve 2 yıl süren temizleme çalışmaları	20,000,000
1986	Kenora, Ontario	Trans-Canada otobanının 150 km'lik kısmına 380 litre askarel sıvısının dökülmesi. Yolun 70 km'lik kısmı yenileniyor.	10,000,000
1986	Smithville, Ontario	8000 ton PCB atığının düzensiz depolanması sonucu su kaynağının kirlenmesi	48,000,000
1998	Ankara	PCB ile kirlenmiş toprak (460 ppm) kazınıyor. Akıbeti meçhul...	bilinmiyor



# 2011 ATIK YÖNETİMİ SEMPOZYUMU

16-21 Nisan 2011  
Antalya

## TEŞEKKÜRLER...

**Dr. Kadir GEDİK**

Akdeniz Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Bölümü

