



Klor-Alkali Üretim Tesisleri

SEKTÖREL UYGULAMA KILAVUZU
(TASLAK)

*Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik
Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi*

İçindekiler

1. GİRİŞ.....	1
2. Klor-ALKALİ ÜRETİM PROSESİ	2
2.1.Klor-Alkali Üretimi	2
2.1.1. Civa Hücresi Tekniği	7
2.1.2. Diyafram Hücre Tekniği	8
2.1.3. Membran Hücre Tekniği	9
2.2. Klor Gazı Üretimi, Depolanması ve Transferi	9
2.2.1. Soğutma İşlemleri	10
2.2.2. Nemli Klor Gazının Temizleme İşlemleri.....	10
2.2.3. Kurutma	10
2.2.4. Kuru Klor Akımının Temizlenmesi.....	10
2.2.5. Basınçlandırma	11
2.2.6. Sıvılaştırma	11
2.2.7. Transfer ve Depolama	11
2.3. Sud Kostik (NaOH) Üretimi, Transfer ve Depolanması	11
2.4. Hidrojen Üretimi, Depolanması ve Transferi.....	12
2.5. Potasyum Hidroksit Üretimi	12
2.6. HCl ve Hidroklorik Asit Üretimi.....	12
3. EMİSYON KAYNAKLARI	14
3.1. Elektroliz Hücresi Kaynaklı Emisyonlar	14
3.2. Klorun Proses Edilmesi, Transfer, Depolama ve Sevkiyatı.....	15
3.3. Hidrojen Tesisleri	17
4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ.....	18
5. ÖLÇÜM VE İZLEME	19
6.KAYNAKLAR.....	20

1. GİRİŞ

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı için hazırlanan ve T.C. Kalkınma Bakanlığı tarafından desteklenen “Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi” kapsamında hazırlanan bu Sektörel Uygulama Kılavuzları dizisi, sanayi tesislerindeki emisyon kaynaklarının ve bu kaynaklardan atmosfere verilen emisyonların belirlenmesi, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile bu emisyonların önlenmesi/azaltılması amacıyla ilgili sanayi tesisi çalışanları ve Bakanlık çalışanlarına yol gösterici olması amacıyla hazırlanmıştır. Bu kılavuzlarla;

- Bakanlık merkez ve taşra teşkilatları tarafından yürütülen tesis inceleme, kontrol ve denetim işlemlerinin kolaylaştırılması ve ülke çapında eş uygulamanın sağlanması,
- Sektördeki tesisler ile bunlara ölçüm hizmeti veren kurum ve kuruluşların ölçüm/izleme çalışmalarında uygulama birliğinin sağlanması,
- Tesislerin izin ve denetim süreçlerinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’na yapacakları beyanlarda veri kalitesinin yükseltilmesi,
- Tesislere emisyon azaltma ve kontrol çalışmalarında yardımcı olunması hedeflenmektedir.

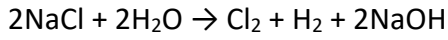
Klor-alkali üretim tesislerini ele alan bu kılavuz kapsamında, öncelikle sektörde yaygın olarak kullanılan üretim süreçleri tanıtılmış, daha sonra bu süreçlerde emisyon oluşumuna neden olan kaynaklar belirlenmiş, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile emisyon azaltım teknikleri konusunda bilgiler verilmiştir.

2. KLOR-ALKALİ ÜRETİM PROSESİ

2.1.Klor-Alkali Üretimi

Klor-alkali tesislerinde tuzlu (NaCl) sudan elektroliz yoluyla klor, hidrojen ve sodyum hidroksit ile bunların ikincil reaksiyon adımlarında hidrojenklorür (HCl), sodyum ve potasyum vb. tuzlar elde edilir. İlk adımda elektrolizle elde edilen üç maddenin hepsi sanayide kullanılan önemli girdilerdir. Klor-alkali sektörünün asıl ürünü klordur. Tekstil ve kağıt sektörlerinde ağartıcı, temizlik ve dezenfektan sektöründe ana girdi olan klor; günümüzde en çok organik kimya endüstrisi (örneğin; polivinil klorür-PVC) hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Elektroliz sırasında, sulu çözeltideki tuz (NaCl):



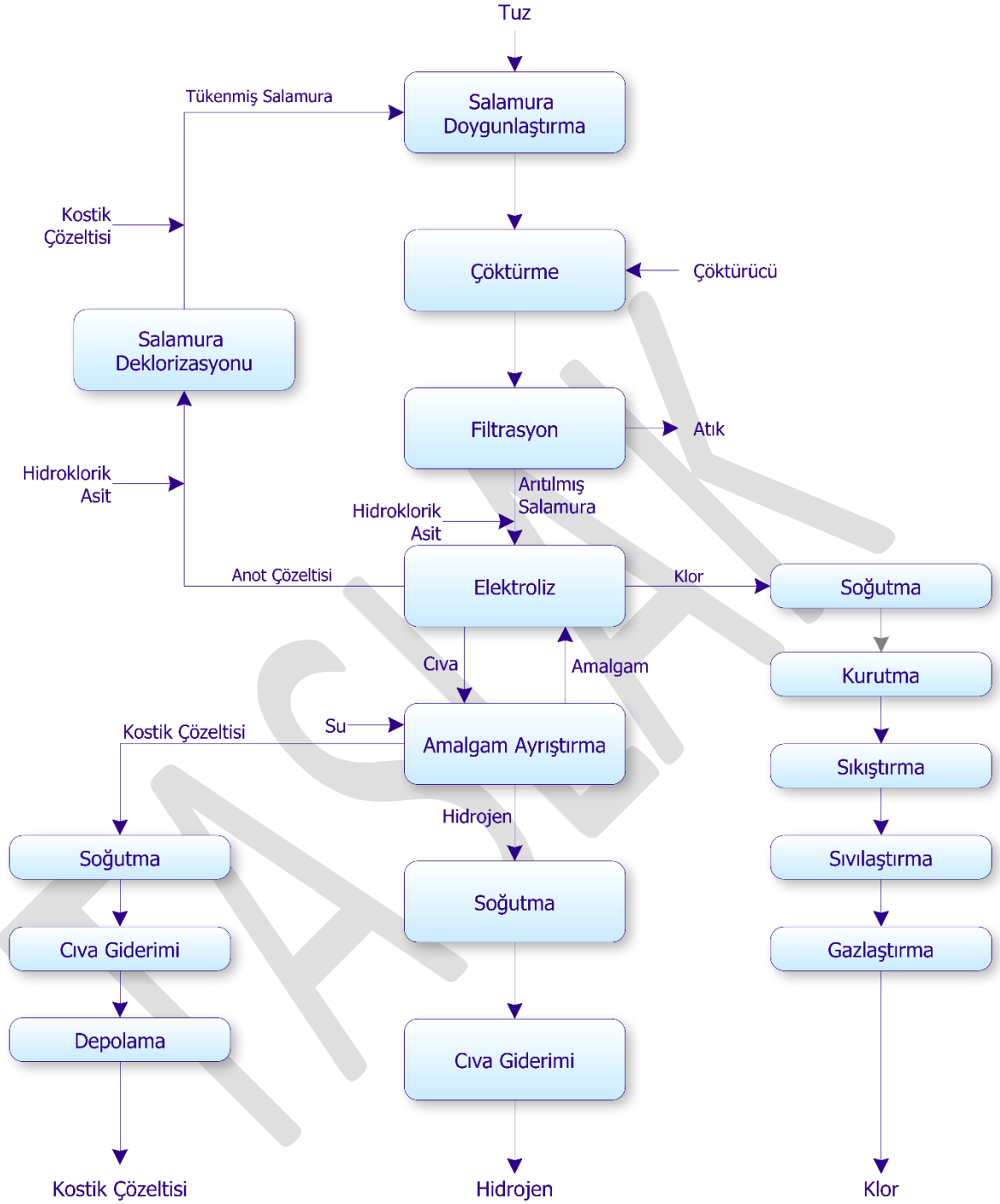
uyarınca üçlü ürüne dönüşür. Bu ürünlerden klor (Cl₂) gazı anoda (+ kutup), diğerleri katoda (- kutup) giderler. Anot ve katoda giden maddelerin temasını engellemek esastır. Geçmişten günümüze bu işlem için civa hücreli, diyafram hücreli ve membran hücreli teknolojiler kullanılmaktadır. Bu üç teknik, elektrotlarda görülen reaksiyonlara ve elde edilen klorun ve kostik/hidrojenin nasıl ayrı tutulduğuna bağlı olarak farklılaşmıştır.

Hammadde olarak sodyum klorür (NaCl) yerine potasyum klorür (KCl) çözeltisi kullanarak, sodyum hidroksit (sud kostik-NaOH) yerine, potasyum hidroksit (KOH) elde eden tesisler de vardır.

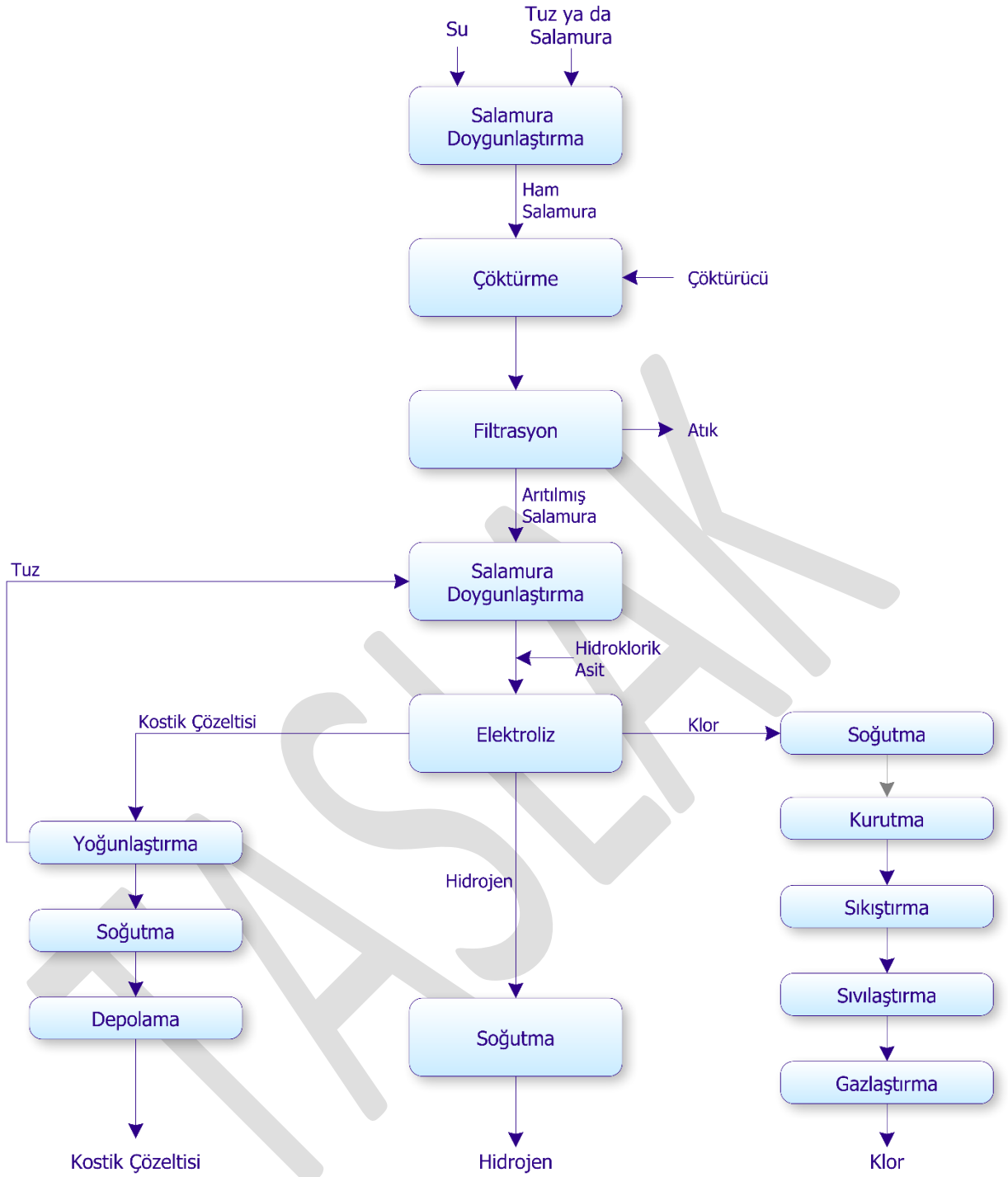
NaOH üretimi için NaCl yerine kireç-soda prosesi ile çalışan prosesler de kullanılabilir. Bunlar sodyum karbonat (soda-Na₂CO₃) mineralinin bol ve ucuz olduğu ülkeler için uygun olabilmektedir. Çok aşındırıcı kimyasallarla oldukça zorlu koşullarda olmak üzere elektrokimyasal prosesler yerine kimyasal yöntemlerle de klor gazı üretilebilir. Ancak bunlar çok az görülen uygulamalardır.

Yukarıda sayılan üç temel klor-alkali üretim tesis türünden, civa hücre tekniğine sahip yeni tesis kurulumu çevresel endişelerden dolayı tercih edilmemektedir. Bunun yerine diyafram hücreli sistem ve ağırlıklı olarak membran hücreli klor-alkali tesisleri kurulmaktadır. Bununla birlikte halen küresel klor-alkali tesis kapasitesinin büyük kısmı civalı tesislere aittir. Eskiye tesislerde değişim gerektikçe bu tesisler sökülmekte, yerini membran hücreli tekniklere bırakmaktadır.

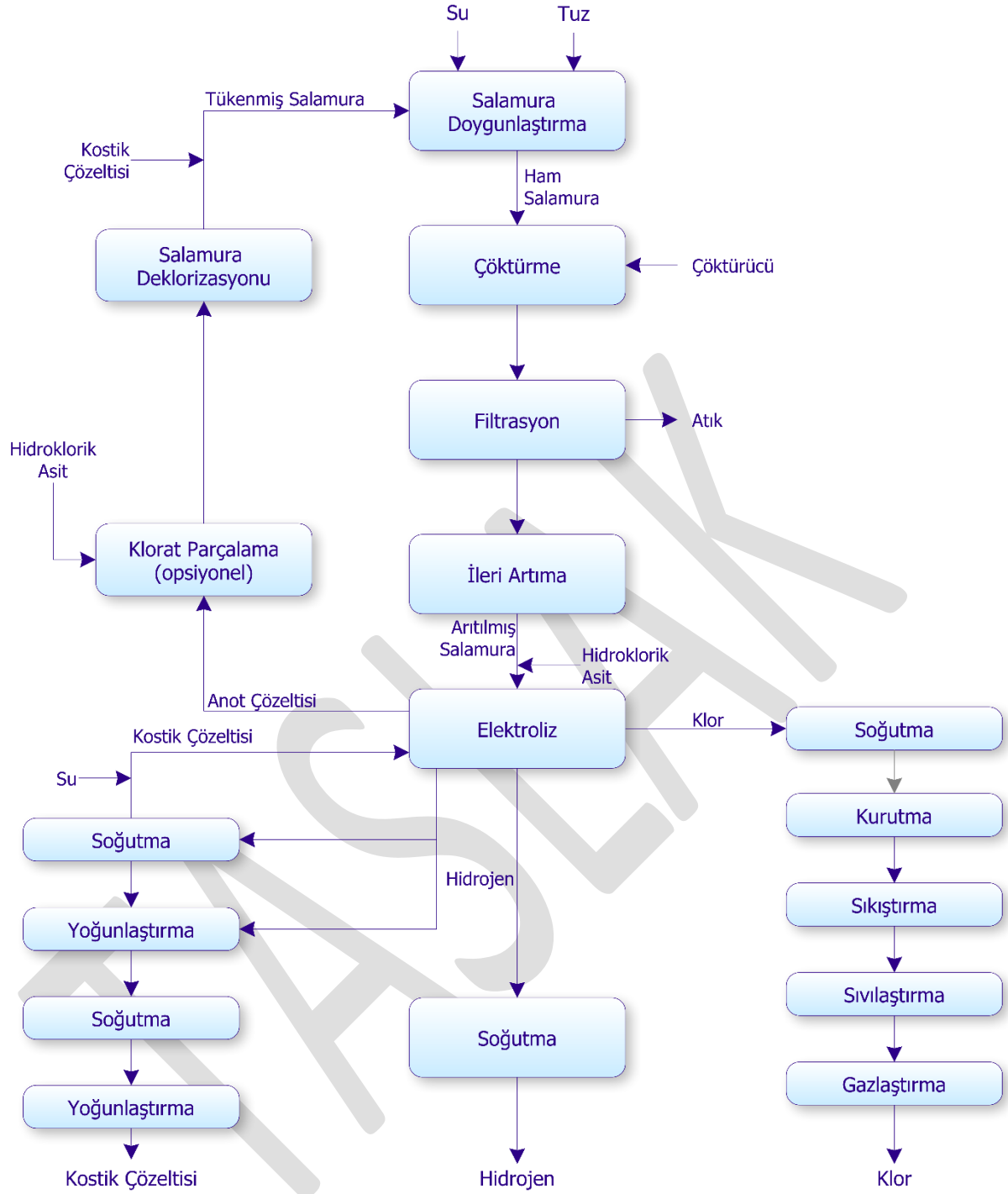
Tuzlu suyun hazırlanmasında üretim yöntemine göre farklı talepler gelmekle birlikte en az %96-97 NaCl içeren tuz ile çözelti hazırlamak esastır. Tuzlu suyun doğru akımla yapılan elektrolizi sonunda klor, hidrojen ve NaOH elde edilir. Elektroliz hücrelerine bağlı olan üç farklı proses için akım şemaları Şekil 1, 2 ve 3'te verilmektedir.



Şekil 1. Cıva hücreli klor-alkali tesis akım şeması



Şekil 2. Diyafram hücreli klor-alkali tesis akım şeması



Şekil 3. Membran hücreli klor-alkali tesis akım şeması

Klor-alkali üretimi temelde elektroliz yoluyla tuz çözeltisinin ayrıştırılarak;

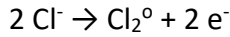
- Anotta klorür iyonlarının oksitlenip Cl_2 gazına dönüşmesi
- Katotta ise hidrojen ve sud kostik oluşumu

gerçekleşir. Civalı elektroliz hücresinde katod zeminde akan civa akımıdır. Katota giden sodyum, civa ile amalgam (Na-Hg) oluştururken, hidrojen (H_2) gaz olarak çıkar. Elektroliz

hücresinde hidrojenin çıkışı ile hidroksit (OH⁻) iyonları zenginleşir. Amalgamdaki sodyum ise hücreden dışarıya akarak bir amalgam parçalayıcı (denuder) ünitesine girer. Amalgam burada parçalanır, civa geriye döndürülür, sodyum ise OH⁻ iyonları ile NaOH çözeltisi haline gelir. Membran veya diyafram hücreler tekniklerinde ise uygun malzemeden ayırıcı yarı-geçirgen perdeler kullanılarak katot ve anot reaksiyon odaları ayrı tutulur.

Kullanılan yöntemlere göre anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

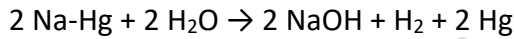
Anot reaksiyonları: Her üç yöntemde de aynı olmak üzere;



Katot reaksiyonları:

- Civa hücreli tesislerde; $\text{Na}^+ + \text{e}^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Na-Hg}$

şeklinde amalgam oluşur ve ardından amalgam (Na-Hg) parçalayıcıda



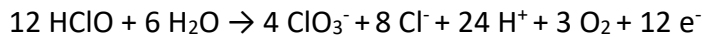
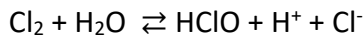
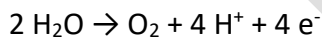
- Diyafram ve membranlı hücrelerde: $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$

Elektroliz ürünlerinin miktarı birim miktardaki ürüne göre ifade edilir; buna elektrokimyasal birim (ECU) denir. Tesisten tesise değişse de her tesiste bu büyüklük sabittir;

1070 - 1128 kg NaOH (% 100'lük) / 1 ton Cl₂

28 kg H₂ / 1 ton Cl₂

Yukarıdaki üretim reaksiyonlarının yanı sıra başka bazı reaksiyonlar da olur, bu da verimin düşmesine yol açar. Bu yan reaksiyonların başında suyun parçalanıp çözünmüş halde serbest gaz oksijen ve H⁺ (anotta ortamdaki Cl⁻ ile birlikte hipokloröz asit-HClO) ve suda çözünmüş kloratlara (ClO₃⁻) dönüşmesi gelir:



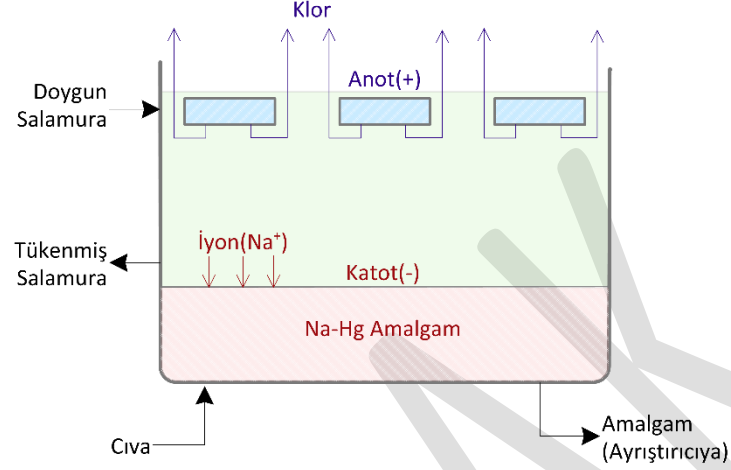
Hipokloröz asit, ClO⁻ (hipoklorit) anyonları ile birleşerek klorat (ClO₃⁻) anyonlarını oluşturur:



Bu son dört yan reaksiyonu, ortam pH değerini düşürerek baskılamak mümkündür.

2.1.1. Civa Hücresi Tekniği

Yeni tesislerde bu sistem kullanılmamakla birlikte, klor-alkali üretim tesislerinde halen kullanılan eski bir tekniktir. Hücreler, elektriğin topraklanmaması için zeminden izole edilir. Çoğunlukla hücreler, birinin katodu diğerinin anoduna seri bağlanarak çalıştırılır. Şekil 4'te civa hücresinin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. Civalı elektroliz hücresi

Bir elektroliz hücresi ve yatay ya da düşey yerleştirilmiş bir amalgam parçalayıcı ile ürün elde edilir. Yaklaşık olarak ağırlıkça %25'lik tuzlu su, uzun ve eğimli yatay bir kanaldan akıtılırken, kanalın alt kısmından da ince bir film tabakası halinde civa onunla birlikte grafit yüzeyler üzerinden akar. Kanalın üst kısmında ise anotlar dizilmiştir.

Tuzlu su hücreye 60-70 °C'de girer, bu sıcaklıkta tuzlu suyun iletkenliği en yüksek, civanın akışkanlığı daha iyidir. Tuzlu su üstte anot ve altta civa (katot) arasından akarken elektroliz gerçekleşir; Cl^- anyonları anoda giderek Cl_2 gazı oluştururken, Na^+ ise katoda göçer ve metalik sodyum (Na) meydana getirir. Anot üstünde depolanan Cl_2 gazı temizlenmeye gönderilir. Elektroliz sırasında da bir miktar ısınma olur ve sıvılar hücre içinde 75-85 °C'ye çıkar. Civanın üst yüzeyinde ağırlıkça %0,2-0,4 Na içeren amalgam (Na-Hg) oluşturan elementel sodyum (Na), amalgam-civa akımıyla birlikte elektroliz bölgesinden çıkar, parçalayıcı üniteye gider. Bu parçalayıcıda NaOH ve H_2 gazı ayrılır, civa ise serbest kalır ve hücreye geri döndürülür. Elde edilen sodyum hidroksit %50 civarında konsantrasyona sahiptir. Bu ayırmada sodyum amalgamdan hemen uzaklaşır, suda NaOH haline geçer ve ayrılır. Hidrojen ise sodyumdan daha fazla süreyle civaya doymunluk düzeyinde bağlı kalır. Elektroliz hücresini terk eden tuzlu suda bir miktar klor gazı bulunur, bu suyu yeniden sisteme döndürmeden önce Cl_2 gazını uzaklaştırmak gereklidir.

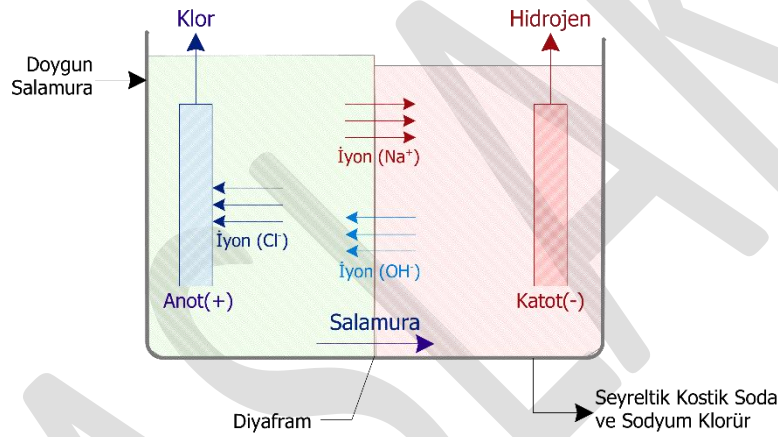
Civa hücreli tesisler, elde edilen klor gazı içinde hiç oksijen kalmadığı için ve sonuçta %50'lik oldukça derişik bir sud kostik elde edildiğı için diğer iki yöntemden daha üstündür. Ama yukarıda anlatılan nedenlerle hücrede patlama riskinin düşük olması için tuz çözeltisinin çok

saf olması gerekir. Ayrıca, daha yüksek voltajda çalışmaları için enerji sarfiyatları diğer iki elektroliz sisteminden daha fazladır.

Amalgamın parçalanması 90-130 °C'de olur; hem içeri beslenen amalgam sıcaktır, hem de oluşan reaksiyonlar ortama ısı verir. Amalgam parçalayıcı ünite, gaz kaçırmaz kapağı olan bir kanaldır. Yatay tipte olanlar hafif eğimli olarak (%1-2,5) yatay yerleştirilir, kauçuk gibi elektrik geçirgenliği olmayan bir iç kaplama ile anoda gelen agresif kimyasal maddelerden korunmuştur.

2.1.2. Diyafram Hücre Tekniği

Klor-alkali tesislerinin 1880'li yıllardan kalan ilk örnekleri bu teknikle çalışmaktaydı. Civa hücrelerine göre çok daha basit olan bu yöntemde tuzlu su ve kostik soda karışım halindedir. Şekil 5'te diyafram tipi elektroliz hücresinin şematik görüntüsü verilmiştir.



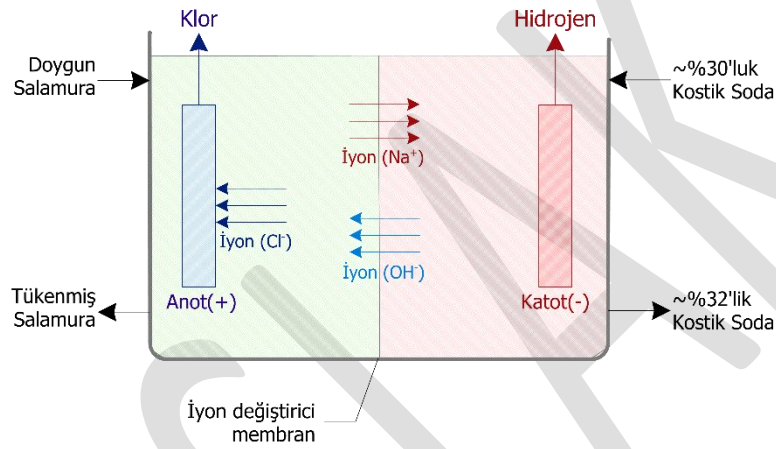
Şekil 5. Diyafram tipi elektroliz hücresi

Anot etrafındaki bir diyafram, ulaşan klor gazını ayırmaktadır ama katoda giden hidrojen ve kostik soda birliktedir. Katot çıkış sıvısı ağırlıkça %10-12 NaOH ve %15-17 NaCl içerir. Bu sıvı buharlaştırılarak NaOH %50'lere çıkarılır. Bu buharlaşma sırasında NaCl tuzunun önemli kısmı çökelir ve çözeltideki konsantrasyonu önce ağırlıkça %7'lere kadar indirilir. Ürünün elde edildiği daha ileri buharlaşmada ise tuz konsantrasyonu %1'lere kadar indirilir. Çökelen tuz saflaştırmış halde olup, elektrolizin başına döndürülerek tuzlu su hazırlamada kullanılır.

Anot reaksiyonlarında ise suyun elektrolizi ile az miktarda oksijen oluşur, sıvı içinde anodik oksitleme ile kloratlar ve hipokloröz asit meydana gelir. Diyafram hücresinden tek geçişte ağırlıkça %25 tuzlu sudan, sodyum miktarının yarısına karşı gelen miktarda sodyum içeriğine sahip olan sud kostik elde edilir. Civa hücresinde ise aynı verim sadece %16'dır. Buna karşılık, tuzlu suyun diğer iki teknikteki kadar aşırı temiz olması gerekmediği gibi, elektroliz hücresinde elektrik tüketimi de bu yöntemler arasında en düşük olandır.

2.1.3. Membran Hücre Tekniği

Günümüzde en gelişmiş tesisler membran hücreli elektrolize dayanan tesislerdir. Bu hücrelerde anot ve katot bölgesi iyon ileten bir membranla birbirinden ayrılmıştır. Tuzlu su anot bölgesine girer, klorür (Cl^-) iyonları elektron vererek (Cl_2^0) halinde anoda toplanırken, serbest kalan sodyum iyonları (Na^+), her mol sodyum başına 3,5-4,5 mol H_2O ile beraber membrandan geçerek katoda yönelir. Bu bölgede sodyum, suyun elektrolizi ile ayrılan OH^- hücrenin içerisinde ağırlıkça %32'lik sud kostik çözeltisi meydana getirir. Bu çözelti bir miktar demineralize su eklenerek %30'lara ayarlanır. Sistemden sürekli çözelti alınırken, bir kısmı katot girişine geri döndürülür. Eksilen tuz ise tamamlanarak katoda geri verilir. Şekil 6'da membran tipi elektroliz hücresinin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6. Membran tipi elektroliz hücresi

Elektrolizden çıkan %30-33'lük sud kostik, diyafram yönteminde olduğu gibi buharlı evaporatörlerde %50'lik oluncaya kadar deriştirilir. Başka bir deriştirme yöntemi de tesiste henüz çalışır halde civa hücreli elektroliz sistemleri varsa, oradan gelen akımla beraber amalgam parçalayıcılara vermektir. Böylece membran ve civa hücreli sistemler entegre edilmiş olur.

Bu yöntemde anot bölgesinde bir miktar oksijen, hipoklorit ve klorat oluşur. Bu nedenle elde edilen klor içinde az miktarda oksijen (% 0,5-2) bulunabilir. Kostik soda içinde de 10-50 mg/kg kadar sodyum klorat kalır. Bunları engellemek üzere özel kaplamalı anotlar kullanıldığı gibi, anot bölgesinde pH düşürülerek de çalışılmaktadır.

2.2. Klor Gazı Üretimi, Depolanması ve Transferi

Elektroliz hücresinden çıkan klor, tüketime gönderilmeden önce soğutma, temizleme, kurutma, basınçlandırma, sıvılaştırma işlemlerinden geçirilir. Bu suretle kirli (N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 ve iz miktarda klorlu hidrokarbonlar içeren), nemli (elektrolizden çıkışta doyumluk seviyesinde) ve tuzlu su damlacıkları taşıyan (80-90 °C civarında) sıcak gaz, soğutulur ve kuru temiz gaz haline gelir. Klor her durumuyla şiddetli bir oksitleyici olduğundan özel

malzemeden yapılmış ünitelerde üretilir, depolanır ve transfer edilir. Kuru klor 100 °C'nin altında metallerle fazla zarar vermez ama metallerle (demir için 150-250 °C) belli sıcaklıklarda ani tutuşma özelliğine sahiptir. Kuru klorun (200 ppm'den az nemli) karbon çeliği ile temas etmesinde sakınca yoktur. Daha fazla nem, klorun tantal ve titanyum hariç metalleri hızla aşındırmasına yol açar. Çeşitli alaşımlar, cam, porselen, plastik ve grafit de kullanılabilir.

2.2.1. Soğutma İşlemleri

Soğutma işlemleri iki şekilde yapılır: dolaylı soğutma; titanyum yüzeyli dikey tüp şeklinde eşanjörlerde gerçekleştirilir. Doğrudan soğutma ise; giren tuzlu suyla veya benzeri akışkanlarla klor gazının sprey kulelerde yıkanması ile yapılır.

2.2.2. Nemli Klor Gazının Temizleme İşlemleri

Elektrolizden çıkan klor gazı tuzlu su damlacıklarından cam elyafı veya kuvarz granül dolgu veya elektrostatik filtrelerden geçirilerek mekanik olarak ayrılır.

2.2.3. Kurutma

Mekanik filtre işlemlerinden sonra, gaz içindeki su buharı (%1-3) da klor gaz akımından ayrılmak zorundadır. Bu kurutma işlemi konsantre sülfürik asit (%96-98) ile ters akım prensibine göre yıkama yapan kulelerde gerçekleştirilir. Kullanılmış sülfürik asit bazı tesislerde vakum altında ısıtılarak yeniden konsantre edilir ve kuleye geri devredilir.

2.2.4. Kuru Klor Akımının Temizlenmesi

Sülfürik asitli kurutma kulesi çıkışında klor gazı akımında H₂SO₄ damlacıkları olabilir, bunların ayrılması için yüksek verimli damlacık tuzaklarına ihtiyaç vardır.

Tuzlu su ile birlikte sisteme giren organik maddeler kuru gaz akımında iz halde kalabildikleri gibi, elektroliz sırasında bunların azotlu olanları ve amonyum tuzu formunda su ile birlikte gelen maddelerdeki azot, ortaya çıkan klor ile bazı reaksiyonlar verebilir. Azot triklorür bu reaksiyonlardan biri ile ortaya çıkar. Organik kirleticiler, azot triklorür, karbondioksit, brom ve hidrojenin kurutulmuş klor gazı akımından arındırılması için şu işlemler yapılabilir:

- organikler için aktif karbon adsorpsiyon yatakları,
- organikler ve azot triklorür için karbon tetraklorür ile absorpsiyon/desorpsiyon,
- azot triklorür için derişik HCl ile yıkama,
- organikler, azot triklorür, karbon dioksit ve brom için sıvı klor ile yıkama,
- hidrojen ve azot triklorür için UV radyasyonu ile parçalama

2.2.5. Basınçlandırma

Kurutulan ve temizlenen klor gazı istenen basınç değerine bağlı olarak santrifüjlü, pistonlu veya rotary kompresörlerde 3-4 bar ile 16 bar arasında basınçlı hale getirilebilir. Sıkıştırma işlemi sıcaklığı yükselttiği için gazlar basınç kademelerinde, kademeler arasında ve işlem sonunda soğutulur. Sıcaklık her noktada 120 °C'nin altında olmalıdır. Aksi halde demir malzemeye şiddetli reaksiyon ve patlama olabilir. Purge sistemi ile havaya klor kaçması engellenmek zorundadır.

2.2.6. Sıvılaştırma

Sıvı klor akımından beklenen saflık derecesine bağlı olarak, uygun sıcaklık/yüksek basınç kombinasyonları seçilerek, klor gazının sıvılaştırılması mümkündür. Tek kademede gazın %90-95'i sıvılaştırılabilir, kalan gaz kısmında hidrojen zenginleşir. Bu karışımda hidrojenin alt patlama limiti (LEL) değerine ulaşmamasına dikkat edilmelidir. Çok kademeli sıvılaştırıcılarda ise %99,8 sıvılaştırılabilen Cl_2 gazı verimliliğine ulaşılabilir. Ancak bu kez kalan gazlarda hidrojenin patlama kontrolü için içine inert gaz basılır. Ya da kalan gazlardaki hidrojen bir kolonda klorla birleştirilerek HCl elde edilir, suyla yıkanarak hidroklorik aside dönüştürülür.

Kalan kuyruk gazlardaki klor kalıntısı hipoklorit, $FeCl_3$ (demir III klorür), HCl vb. şeklinde tutulabilir. Bu ek işlemlerden arta kalan klor gazı ise bir klor absorberine gider, ya da karbon tetraklorür (CCl_4) solventi ile absorpsiyonla tutulduktan sonra solventin desorpsiyonla ayrılması esnasında derişik klor gazı elde edilir.

Klor sıvılaştırması sırasında sıcaklığı düşürebilmek için soğutucu gazlar kullanılır.

2.2.7. Transfer ve Depolama

Sıvı klor dış ortam sıcaklığında veya düşük derecelerde depolanır. Bulunduğu sıcaklıkta gazın buhar basıncı değerine karşı gelen basınçlar sağlanır. En çok kullanılan ve ekonomik olan sıcaklık-basınç kombinasyonu 200°C ve 7 bar'dır. Gerek tesis içinde ve yakınlarında, gerekse kilometrelerce mesafelere gaz klor veya boru hatları kullanılarak sıvı klor transfer edilebilir. Kullanım öncesi sıvı klorun buharlaştırılarak gaz hale gelmesi gereklidir.

2.3. Sud Kostik Üretimi, Transfer ve Depolanması

Kostik soda korozif bir madde olup, depolanma ve transfer/nakil işlemleri için özel malzeme kullanılır. Depolarda sıcaklık donma noktasının altına düşürülmez, iklimi suyun donma sıcaklığı olan 0 °C'na inen günlerde %32'lik sud kostik çözeltisi 5° C, %50'lik çözelti 12 °C sıcaklığın altına indirilmesi. Bu amaçla depolarda buharlı veya elektrikli ısıtma yapılır. Korozyona karşı içten kaplamalı depolar kullanılır. Depodaki hava payında sud kostik içerisinde çözülmüş olarak gelen hidrojen gazı birikebilir, bu yüzden üstten havalandırma borusu olan depolar kullanılır.

2.4. Hidrojen Üretimi, Depolanması ve Transferi

Elektroliz hücresinden çıkan hidrojen gazı hacimce %99,9 ve üstünde saflıktadır. Az miktarda kalan su buharı, sud kostik ve tuz yoğunlaştırılarak ayrılır ve üretime veya kostik işlemlerine geri döndürülür. Daha ileri temizlik için çeşitli yöntemler kullanılarak soğutma ve eğer üretiminde civalı elektroliz hücresi tekniği kullanılmışsa civa ayırması yapılır. Hidrojen basınçlandırılırken içinde O₂ bulunmamalıdır. Bu nedenle sürekli izleme yapılır ve gerekirse alarm verilir ve duruşa geçer.

Hidrojen satışı boru hattı ile ve 100 bar üstünde basınçlandırıldıktan sonra yapılır. Veya özel tankerlerle 300 bar ve üstünde basınçlı olarak sevkiyat olur. Bu ikinci yüksek basınçlandırma kompresörleri ile çalışırken bir kez daha oksijen izlemesi yapılır.

2.5. Potasyum Hidroksit Üretimi

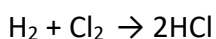
NaCl yerine KCl çözeltisi ile çok benzer bir elektrolizleme yoluyla potasyum hidroksit (KOH) üretilir. Doğal bir potasyum klorür cevherinden (mesela silvinit) ön zenginleştirme (çözeltiden kristallendirme, flotasyon veya elektrostatik ayırma) ile elde edilen KCl, sulu çözeltisinden elektroliz yoluyla KOH'e dönüştürülür. Bu işlemler tıpkı NaOH elde edilirken olduğu gibidir. Sadece cevher içindeki safsızlıklar farklı olabilmektedir. Örneğin, KCl çözeltisi çok daha fazla brom içerir, bu da elde edilen klor gazının daha da korosif olması demektir. Bu yüzden de daha fazla sayıda ve pahalı işlemlerle klor temizlenmesini gerektirir.

Civa hücresi ile potasyum hidroksit elde edilirken, tuzlu suda bulunabilen vanadyum ve molibden ve amalgamda bağlanan sodyum, sud kostik üretimine kıyasla daha fazla sorun yaratır. Membran hücre sisteminde daha eski tesisler bir dönem farklı membran ile çalışmış olsalar bile, günümüzde aynı membranlar kullanılmaktadır. Aynı tesisite NaCl ve KCl ile çalışan elektroliz hücreleri isteğe bağlı olarak NaOH ve KOH üretimi dönüşümü yaptırılmaz. Bunun için önemli bir ön temizlik yapılması istenir.

2.6. HCl ve Hidroklorik Asit Üretimi

HCl renksiz bir gazdır, sulu çözeltisi hidroklorik asit olarak bilinir. Endüstriyel kullanım alanı çok geniş olan HCl, birkaç farklı yöntemle imal edilir, bunlardan en yaygın olanı plastik hammaddeleri (vinil klorür monomeri gibi) elde etmek üzere parçalanmış klorlanmış hidrokarbonlardır (etilen diklorür gibi). Bu hidrokarbonlar klorlanma (klorinasyon) reaksiyonu sırasında yan ürün olarak HCl elde edilir. Ancak PVC üretim sektöründe HCl esas yan ürün olduğu halde neredeyse tamamı yeniden kullanılır ve dışarıya satılmaz.

Temiz HCl elde etmek için ise H₂ ve Cl₂ gazları birlikte yakılır. Klor-alkali tesis ürünleri (yan ürünleri) olan hidrojen ve klor gazları:



reaksiyonuyla gaz halde hidrojen klorüre dönüşür. Şiddetli ve ısı veren bu reaksiyonu kontrol edebilmek için gaz debileri kontrollü verilir. İsteğe göre HCl gaz veya su içerisine absorplandıktan sonra hidroklorik asit olarak (genellikle %30'luk konsantre asit) satılır.

Üretim metoduna da bağlı olmakla beraber, HCl proses emisyonları HCl temizleme sisteminde meydana gelir. Bu gaz çıkışlarını nihai sulu yıkama sistemlerinde yıkayarak HCl'den arındırmak mümkündür. Bu yolla nihai yıkama olmadan 0,9 kg/ton asit ürün olan HCl emisyonu, 0,08 kg/ton değerine kadar düşürülebilir.

TASLAK

3. EMİSYON KAYNAKLARI

Klor-alkali endüstrisi çok fazla enerji tüketen bir faaliyet dalıdır. Elektroliz işlemi elektrik tüketiminde başlarda yer aldığı gibi, ayrıca buhar tüketimi de önemlidir. Elektroliz ile üretilen hidrojenin kimya sektörlerinde veya yakıt olarak kullanılması söz konusu olsa da, kullanılamayan bir bölümü atılıyor olabilir. Hidrojen doğrudan atmosferde kirletici sayılmasa bile dolaylı bir sera gazı etkisi yapar. Elektroliz yöntemlerinin hepsinden klor gazı emisyonu veya kaçakları olabilir. Depolama, transfer, sevkiyat vb. işlemlerden de klor gazı emisyonu riski vardır.

Civa emisyon ve kaçakları, civa hücreli teknolojilerde görülür.

Diyafram hücreli eski tesislerden bir bölümü asbest elyaflı diyaframlarla çalışmaktadır. Bu tesislerde diyafram değiştirme veya eski tesis sökme işlemleri asbest kirliliği yarattığı için risklidir.

3.1. Elektroliz Hücresi Kaynaklı Emisyonlar

Klor alkali tesislerinin hava emisyon durumu, elektroliz teknolojisiyle ilgilidir. Ayrıca ürün içerisindeki O₂ ve CO₂ gibi gaz safsızlıklara, giren tuzlu suyun temizlik derecesine de bağlı farklı tür ve miktarda emisyonlar olabilir.

Emisyonlarla havaya verilen başlıca kirleticiler

- klor
- civa (civa hücreli sistemlere özgü)
- asbest (diyafram hücrelere özgü)
- hidrojen

olabilir.

Ton klor gazı ürünü başına 0,3'ten daha az miktarlardan başlayıp 14kg'lara ulaşabilen hidrojen emisyonu görülebilir. Hatta, bir yan ürün olan hidrojenin kullanım ve pazarlama durumu iyi değilse toplam üretimin yarıya yakın kısmı bile havaya gidebilir. Klor emisyonları ton başına 0,01-15 gramı bulabilir.

Civa ise sadece civa hücreli tesislerden havaya verilir, 0,11-1,78 gram/ton-klor ürünü seviyelerinde civanın benzer bir miktarı atık suya ve 0-98 gram ise katı atık olarak çevreye karışabilir. Bu son iki değer tesisin yıllık klor üretim tonajı esas alınarak ortalama ton başına bulunmuş sayılardır. Atıksu ve atıkların civa içermesi halinde bunların atmosfere açık olması yüzeylerinden civa buharlaşması da olabilir. Civanın yenilenmesi ve amalgam parçalayıcılar olası civa emisyon noktalarıdır.

Hava emisyonlarının kaynakları;

- Geri döndürülemeyecek kadar kirlenmiş (tükenmiş) tuzlu suyun arıtılması
- Elektrolizden çıkan klorun ileri işlemleri,
- Elektrolizden çıkan klorun sevki,
- Klorun sıvılaştırılması,
- sıvı klor halinde depolama ve yükleme/transfer

Yukarıdaki sayılan işlemler sırasında oluşan emisyonları ve kaçakların da toplanarak gönderildiği klor absorpsiyon ünitesi çıkış gazı bacası ana emisyon kaynağıdır. Varsa klor absorpsiyon ünitesinden çıkan atık gaz akımında serbest klor ve onun oksitlenme ürünü olan klor dioksit bulunur.

Bunlardan ilki olan tuzlu su çevriminden Cl_2 ve CO_2 kaçak emisyonları görülür. Miktarları; kullanılan elektroliz tekniğine ve ayrıca gelen tuzlu sudaki safsızlıklara, çevrimde kirlenen suyun temizlenme yöntemine veya arıtılıp tekrar kullanılamıyorsa atıksu halinde bertaraf şekline bağlıdır. Özellikle klorun tehlikeli bir gaz olması dolayısı ile elektroliz binasının uygun yerlerinde sürekli klor gazı ölçümü yapılmalı ve alarm sistemi kurulmalıdır.

Elektroliz odaları bir miktar vakum altında çalıştırılır. Ama havada koku eşiğinin altındaki konsantrasyonlarında bile olsalar, elektroliz binasından atmosfere kloroform ($CHCl_3$), diklorometan (CH_2Cl_2), karbon tetraklorür (CCl_4) ve tetrakloroetilen (C_2Cl_4) vb. şeklinde kaçaklar ortaya çıkar. Tükenmiş tuzlu suda sayılan bu halojenlenmiş organik maddeler bulunabilir. Bunlar klorlu organik maddeler (AOX) su kirletici olarak sınıflandırılmaktadır. Eğer tuzlu su geri devrediyorsa, elektroliz işlemleri sırasında oluşarak, sudan klorun ayrılması sırasında gaz faza geçebilir. Bu emisyonların önemi, grafit anotlar yerini metal anotlara terkettiğinden beri azalmıştır. Çünkü zaten giren tuzlu suda organik madde bulunmaması (mesela membranlı) yeni tekniklerin en önemli talebidir.

3.2. Klorun Proses Edilmesi, Transfer, Depolama ve Sevkiyatı

Klor gazının fiziksel ve kimyasal işlemleri Cl_2 ve CO_2 kaçakları ve düzenli emisyonlara yol açar. Sistemde kullanılmışsa CCl_4 emisyonu olabilir. Klor absorpsiyon ünitesinden de kalıntı klor ve CO_2 çıkar. Sıvılaştırıcılar soğutmalı olup, eğer kloroflora karbonla soğutma yapılıyorsa az miktarda bu gazlar da kaçabilir. Anot bölmesinden gelen klor gazı akımında az miktarlarda CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 bulunabilir. Bunlar klorun sıvılaştırılması sonrasında gaz olarak kalır ve havaya verilir. Bir miktar klor gazı da bu atık gaz akımında bulunduğu için, bacaya verilmeden önce seyreltik HCl ile absorpsiyon ünitesine girer. Eğer tesiste hidroklorik asit üretiliyorsa bu gaz akımı onun absorpsiyon ünitesine gönderilir.

Gaz halinde klor ölçümünde, yöntem gereği diğer oksitleyici gazlar da sonuca eklenerek sonucu etkiler. Bu teorik nedenlere bağlı bir analiz kusuru olup, hem çekilen gaz örneğinin yaş kimyasal analizinde, hem de elektrokimyasal hücrelerle çalışan elektronik ölçüm aletleri için doğrudur. Aslında ClO_2 hariç diğer oksitleyici gazlar klorlu gaz emisyonlarında kloru göre

çok daha önemsiz miktarda bulunduğundan, bu pek büyük bir kusur sayılmaz. Ama bir miktar klor dioksit (ClO_2) emisyonu, klorlu atık gaz yıkama ünitesinden dolayı meydana gelebilir. Ölçüm yöntemleri bu miktarı, klor gazından ayırmaya elverişli değildir. Bu nedenle sonuçlarda ClO_2 Cl_2 gibi görünür. Gerçekte ise $2\text{-}40\text{ mg/m}^3$ konsantrasyonlarda olabilir. ClO_2 emisyon kontrolü hidrojen peroksitle yapılabilir; bu takdirde konsantrasyonu $0,4\text{ mg/m}^3$ 'ün altına inebilir.

Bazı tesisler iki amaçla kuyruk gazında karbon tetraklorür (CCl_4) ile arıtma yapmaktadır.

- NCl_3 giderimi
- Kuyruk gazından Cl_2 atılmasını engelleyip, kloru geri kazanmak.

Aslında CCl_4 bu işlemde kapalı devrede çalışır. Ama kaçak şeklinde emisyonlar olabilmektedir. Benzer şekilde soğutucu kloroflorokarbon gazları da Cl_2 sıvılaştırma sırasında kapalı soğutma devresindedir. Ancak her iki grup için kaçak emisyonlar da yok değildir. CFC-22 yasaklanmış bir soğutucu gazdır. Ama eski tesislerde halen kapalı çevrimde çalışır halde bulunduğu bilinmektedir.

Kirletici türleri ve bunların emisyon kaynakları olarak verilen sürekli kirlilik noktaları dışında,

- kaza ve yangın halleri
- gaz kaçaqları
- eski tesislerin sökölme ve imhası

gibi durumlarda da önemli hava kirlenmesi meydana gelir. Bu emisyonlar arasında eski tip diyafram hücreli elektroliz sistemlerinden gelen asbest, civa hücreli sistemlerden gelen civa (doğrudan havaya veya su/katı atık yoluyla havaya), soğutucu kloroflorokarbon boşalması gibi çevresel endişeler sıralanabilir.

Diğer yandan arıtma tesisine giden tükenmiş tuzlu sudan havaya kaçan çeşitli kirletici gazlar önemlidir.

Civa emisyon ve hava kirletici ölçümleri elle periyodik, ana bacada elektronik cihazlarla sürekli otomatik ve tesis çevresinde dış havada yapılacak tarama ölçümleri şeklinde planlanmalıdır. Civa kullanan klor-alkali tesislerinin civa denklik hesapları ve civa yönetim planı (ölçüm programları dahil) idare tarafından onaylanarak devreye girer. Civa arıtmalı iyi çalıştırılan bir tesiste baca gazı emisyon konsantrasyonu 30 mg/Nm^3 ve dış havada herhangi bir yakın noktada 20 mg/Nm^3 değerini aşmaz. Özellikle temizlik, bakım veya tesisin sökölüp imhası/taşınması sırasında bu 20 mg/Nm^3 değerinin aşılması gözlenmelidir.

Asbestli (eski tip) diyafram hücresi kullanan klor-alkali fabrikalarında asbest ölçümü yapılır. Tesisin asbest denklik hesapları hazırlanır ve asbest yönetim planı (ölçüm ve izleme programı dahil) idare tarafından onaylanarak devreye girer.

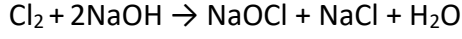
3.3. Hidrojen Tesisleri

Hidrojen yakma tesislerinde yakıt olarak tüketimi kimyasal reaktif olarak kullanımı (amonyak, hidrojen peroksit, hidroklorik asit, metanol, proaniklerin hidrojenlendirilerek indirgenmesi, petrolün hidrodeshülfürizasyonu, yağ hidrojenlendirilmesi, poliolefin üretimi gibi) veya yakıt hücrelerinde elektrığe (veya ışık) dönüştürülmesi sırasında hava emisyon kaynaklarında ölçümler yapılır.

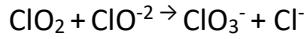
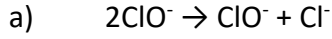
TASLAK

4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ

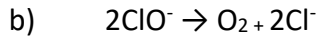
Klor ile kirlenmiş olan bütün atık gaz akımlarının atmosfere verilmeden önce NaOH'li ıslak yıkama ünitelerinde temizlenmesi şarttır. Buradaki reaksiyonlar sonrası sodyum hipoklorit (NaClO) oluşur.



Sodyum hipoklorit ise yıkayıcıda gerçekleşen iki yan reaksiyonla parçalanır.



Toplamda $3\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^-$ uyarınca kloratlar meydana gelir.



Yıkayıcıda oluşan NaOCl çok seyreltik olsa bile ticari olarak ağartıcı ve dezenfektan olarak kullanıma uygundur. Mesela tesis içinde soğutma suyu veya tuzlu su hazırlama işlemlerinde kullanılabilir. Bu mümkün değilse sülfite kullanılarak veya parçalama ile (katalitik veya katalitik olmayan) ile yok edilir. Bu işlemlerden oksijen ve klorürler (reaksiyon b) veya asit ortamdaki parçalanma sonunda yüksek sıcaklıklarda klorat ve klorürler (reaksiyon a)'nın 2.adımı) meydana gelir.

Yukarıda gösterilen a ve b'deki reaksiyonların tamamı önemli miktarda ısı üretir. (b)'deki reaksiyon ise düşük pH ortamında, metal iyonları varken ve sıcakta hızlanır. Böylece (a) ve (b) ile gösterilen reaksiyonlar, hem kendilerini, hem birbirlerini hızlandırırlar. Yıkayıcıya verilen NaOH tükendikten sonra ortama gelen Cl_2 gazı olursa, bu yıkama sıvısında çözünmüş gaz olarak doygunluk değerine kadar birikmeye başlar. Daha sonra da atık gaz ile çıkmaya başlar. Böylece Cl_2 gazı kaçıışı da hızlanır.

Yıkayıcı sıvıda görülebilen başka sakıncalı reaksiyonlar ise, bir miktar NaCl ve varsa CO_2 ile NaOH arasında olan reaksiyon sonunda Na_2CO_3 tuzları oluşumudur. Na_2CO_3 yıkayıcı içinde çökme eğilimindedir. Sıvının pH'ı (b) reaksiyonu ile veya CO_2 fazla ise pH düştüğünde bu kez Na_2CO_3 'tan NaHCO_3 oluşmaya başlar, bu da yıkama sisteminde çökerek tıkanmalara yol açar.

5. ÖLÇÜM VE İZLEME

Klor-alkali üretim tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Klor-alkali üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme ¹
Buhar Kazanı Bacası ²	Yakıt ve ısı gücüne göre belirlenir.		
Proses Bacaları	Cl, HCl ³	İzin + Periyodik	

¹ EK-4’deki hükümlere de bakılmalıdır.

² EK-1A hükümleri uygulanır.

³ Üretilen ürünlere ve prosese göre belirlenir

6.KAYNAKLAR

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- TA LUFT, 2002. “Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit”, Almanya Hava Kirliliği Kontrolü Teknik Talimatnamesi - TA Luft.
- IPCC, 2014. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali. EUR 26844 EN.
- Enorganic Chemical Industry
- Hydrochloric Acid (www3.epa.gov)
- The Essential Chemical Industry
- online <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrog>
- Buonicore,A.J.; Davis, W.T AWMA, Air Pollution Engineering Manuel p.416-422, Van Nostrand Reinhold , New York,1992